

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DO PORTO

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUIMICA

Estudo electroquímico de compostos naturais e semicondutores com possível utilização em
células foto voltaicas

Dissertação

Manuel Joaquim Vilarça

Mestrado em Engenharia Química

Ramo Optimização de Energia na Indústria Química

Agradecimentos

Agradeço ao Dr. Gerardo Aguilar por todo o apoio prestado;

Agradeço sr^a Engenheira Paula Tafulo

Agradeço sr^a Engenheira Raquel.

Resumo

As células foto voltaicas orgânicas ou células de Grätzel (depois do seu descobridor) são aparelhos para a colecta de energia solar que utilizam um semiconductor inorgânico e uma molécula orgânica. Dita molécula orgânica é capaz de excitar-se na presença de radiação electromagnética e ceder esta energia através da doação de electrões a este semiconductor.

Embora estas estruturas e o seu processo de fabrico sejam relativamente pouco onerosas, o aproveitamento da energia solar é ainda muito baixo. Para além desta deficiência, os corantes sintéticos sofrem de “bleaching” ou então são reduzidos ou oxidados facilmente quando não conseguem transferir a energia que foi absorvida ou quando é difícil voltar ao estado original por dificuldades no completamento de circulação de electrões.

Neste trabalho pretende-se então estudar o comportamento de moléculas e misturas complexas de moléculas com capacidade para serem excitadas pela luz solar. Como a dita excitação promove a transferência de um electrão, este processo será seguido pela técnica de Voltametria cíclica. Como substâncias absorventes de luz utilizaremos compostos naturais (principalmente flavonóides) puros, ou então na forma de complexos naturais extraídos de algumas plantas. Estas misturas de corantes serão extractos aquosos (infusões) de casca de laranja e limão assim como extractos de folhas de cerejeira, com o objectivo de proporcionar alternativas aos flavonóides utilizados neste estudo. A caracterização voltamétrica desta célula é feita em diferentes formas de iluminação. Sobre a célula assim formada faz-se incidir primeiro luz de lâmpadas fluorescentes, depois luz ultra violeta e por fim sem qualquer tipo de luz incidente.

Na base do fabrico da variante mais clássica destas células está o semiconductor óxido de titânio (TiO_2), por ser uma substância muito comum e barata e com propriedades semiconductoras notáveis. Uma forma comum de melhorar a eficiência deste material é introduzir dopantes com o intuito de melhorar a eficiência do processo de transferência electrónica.

Um segundo objectivo deste trabalho é o estudo de sistemas semiconductor/molécula foto activa. Semicondutores como ZnO , TiO_2 e TiO_2 dopado serão então estudados. Os gels de TiO_2 ou o TiO_2 dopado serão depositados sobre lâminas de vidro comum, nas quais foi anteriormente depositado uma película de alumínio que serve de condutor (eléctrodo negativo). Uma outra variante será a utilização de óxido de zinco, um semiconductor de baixo custo que por sua vez vai ser depositado em lâminas de alumínio comercial.

A nossa célula foto electroquímica será então formada por moléculas de corante, uma lâmina de um semiconductor (que funcionará como eléctrodo de trabalho), com ou sem electrólito/catalizador (solução de iodo/iodeto), e eléctrodos de referência de Ag/AgCl, e outro auxiliar de grafite.

Um outro objectivo é fazer um pequeno estudo sobre influencia do catalizador I_2 /etilenodiamina no comportamento electroquímico da célula, de forma a poder utilizar o solvente (etilenodiamina) com menor volatilidade do que a água, que é empregada no par I_2/I_3^- . A importância deste facto prende-se com a limitada vida destas células quando o electrólito/solvente é evaporado pelas altas temperaturas da radiação incidente.

Abstract

The organic photovoltaic cells or Graëtzel cells (after its discoverer) are devices for collecting solar energy using an inorganic semiconductor and an organic molecule. That organic molecule must be able to be excited by electromagnetic radiations and transfer this energy through the donation of electrons in this semiconductor.

Although these structures and their manufacturing process are relatively inexpensive, the use of solar energy is still very low. In addition to this deficiency, synthetic dyes suffer from "bleaching" or they are reduced or oxidized easily when they cannot transfer the energy that was absorbed or when it is difficult to return to its original state by difficulties in completing the movement of electrons.

This work intends to study the behavior of molecules and complex mixtures of molecules capable of being excited by sunlight. As the photonic excitation promotes the transfer of an electron, this process will be followed by cyclic voltammetry technique. As light-absorbing substances here were utilized natural compounds (mainly flavonoids), in pure form or as natural complexes extracted from some plants. These dyes are mixtures of aqueous extracts (infusions) of orange peel and lemon as well as extracts from leaves of cherry, with the aim of providing alternatives to the flavonoids used in this study. The voltammetric characterization of this cell is made in different forms of lighting. Thus formed on the cell it is focused first light of fluorescent lamps, ultraviolet light and then finally without any incident light.

On the basis of production of the classic variant of these cells the semiconductor titanium oxide (TiO_2) is used. This oxide is very common and inexpensive and with outstanding semiconducting properties. A common way to improve efficiency is to introduce dopants in order to improve the efficiency of electron transfer.

A second objective of this work is the study of semiconductor systems / photo active molecule. Semiconductors such as ZnO, TiO_2 doped TiO_2 and will then be studied. TiO_2 or TiO_2 doped gels will be deposited on ordinary glass slides. In these slides were previously deposited aluminum films as conductor (electrode negative). Another variant is the use of zinc oxide, a semiconductor low cost which in turn was deposited in commercial aluminum sheets.

Our photo-electrochemical cell is then formed by dye molecules, a semiconductor film (which act as working electrode), with or without electrolyte / catalyst (solution of iodine / iodide), and reference electrodes of Ag / AgCl and other auxiliary graphite.

Another objective is to make a short study on the influence of catalyst I₂/ethylenediamine on the electrochemical behavior of the cell. This solvent (ethylenediamine) has lower volatility than water, which is used in pair I₂/I₃⁻. The importance of this study relates to the limited life of these cells when the electrolyte / solvent is evaporated by the heat of the incident radiation.

Contents

Abstract	vii
Abreviaturas	xiv
1 Introdução	1
1.1 <i>Corantes</i>	2
1.2 <i>Semicondutores</i>	3
1.2.1 Óxido de titânio (TiO ₂).....	3
1.2.2 Óxido de Zinco (ZnO)	4
1.3 Funcionamento de uma <i>célula</i> foto voltaica	5
1.4 Voltametria.....	8
2 Método Experimental	13
2.1 Preparação de material e soluções	13
2.1.1 O processo de spin-coating	13
2.1.2 Preparação das lâminas de vidro	13
2.1.3 Preparação da solução precursora e deposição de Oxido de Titânio (TiO ₂).	14
2.1.4 Preparação de solução de iodo (electrólito)	15
2.1.5 Preparação de solução de substancias foto activas	15
2.1.6 Mistura de substancias foto activas	15
2.1.7 Substancias foto activas extraídas de vegetais	15
2.2 A Voltametria cíclica.....	16
3 Estudo Electroquímico dos corantes.....	18
3.1 <i>Ftalocianina</i> de cobre (II).....	18
3.2 3,4-Etilenedioxitiofeno	20
3.3 7-Hidroxiflavona	23
3.4 7– Metoxiflavona 99%.....	25
3.5 3,7-Dihidroxiflavona hidratada 97%.....	26
3.6 Mistura de substancias.....	28
3.7 Estudos em sistemas obtidos de infusão de plantas.....	29
3.7.1 Infusão casca limão verde	30
3.7.2 Infusão de casca de limão e laranja.....	31
3.7.3 Folha de limoeiro.....	32
3.7.4 Infusão de folha de silveira.....	33

3.7.5	Infusão de folha da cerejeira.....	35
4	Estudo de sistemas semicondutor – corante	37
4.1	Ftalocianina de cobre (II).....	37
4.1.1	Utilização de lâminas de alumínio cobertas por oxido de zinco	37
4.1.2	Laminas de óxido de titânio obtidas pelo método de spin	37
4.1.3	Estudo com lâminas de TiO ₂ dopadas.	38
4.1.3.1	TiO₂ dopado com cálcio	38
4.1.4	TiO ₂ obtido por spin-coating e sinterizado a 525°C	39
4.2	3,4 – Etilenedioxitifeno	40
4.2.1	Utilização de lâminas de alumínio com oxido de zinco.....	40
4.2.2	Estudo com lâminas de TiO ₂ dopadas	41
4.2.2.1	TiO₂ dopado com cálcio	41
4.3	Corante 7-Hidroxiflavona	43
4.3.1	Utilização de laminas de alumínio com oxido de zinco.....	43
4.3.2	Estudo com filmes de TiO ₂ dopados.....	44
4.4	7-Methoxyflavona	47
4.4.1	Utilização de lâminas alumínio com oxido de zinco.....	47
4.4.2	Laminas de óxido de titânio obtidas pelo método de spin-coating.....	48
4.4.2	Estudo com lâminas de TiO ₂ dopadas	49
4.5	3,7-Dihidroxiflavona hidratada 97%.....	52
4.5.1	Utilização de lâminas de oxido de zinco.....	52
4.5.2	Lâminas de óxido de titânio.	53
4.6	Lâminas de óxido de titânio dopadas.....	54
5	Utilização do electrólito (N-eth/I ₂)	58
6	Conclusões.....	63
7	Recomendações e Trabalho Futuro	64
	Referencias bibliográficas.....	65

Tabela de Figuras

Figura 1.1 Estrutura básica dos flavonóides.....	3
Figura 1.2 Esquema representativo das interações para o sistema ferrocianeto-TiO ₂	4
Figura 1.3 Esquema de um circuito eléctrico de um potenciostato simples.	9
Figura 1.4 Diferentes técnicas voltamétricas.	10
Figura 1.5 Voltamogramas cíclicos para a) reacção reversível; b) reacção quase reversível; c) reacção irreversível.....	11
Figura 2.1 Esquema representativo do processo spin-coating.	13
Figura 2.2 Curvas de Voltamogramas cíclicos de azul de metileno obtidas com o aparelho aqui utilizado.....	16
Figura 3.1 Estrutura Ftalocianina de cobre (II).	18
Figura 3.2 Voltametria cíclica do sistema Ftalocianina de cobre (II); Eref SCE, eléctrodo de trabalho e auxiliar carbono vítreo, velocidade de varrimento 0.003 V/s. Electrólito suporte NaClO ₄	19
Figura 3.3 Voltametria cíclica para o sistema Ftalocianina de cobre (II) com as mesmas condições da Figura 3.2 mas com adição de 0.5 ml de solução iodo/iodeto. (A menos que se especifique outras coisas todas as medições foram feitas baixo as mesmas condições)	19
Figura 3.4 Curvas de Corrente/Voltagem para o sistema iodeto/iodo para diferentes pHs (tomado da referência ⁴⁵)	20
Figura 3.5 Estrutura do Etilenedioxítiofeno.	20
Figura 3.6 Voltametria cíclica do monómero 3,4-Etilenedioxítiofeno, sem iodo.....	21
Figura 3.7 Voltametria cíclica do monómero 3,4-Etilenedioxítiofeno com 0.5 ml de solução de iodo.	21
Figura 3.8 Voltametria cíclica do 3,4-Etilenedioxítiofeno com 1 ml de solução de iodo.	22
Figura 3.9 Voltamogramas cíclicos feitos com velocidade de varrimento de 50 mV/s. EDOT directamente num eléctrodo Au (111) (linha pontuada) e num eléctrodo de Au (111) modificado com EDOT (linha contínua) em solução 0.10 M de HCL (tomado de referencia ⁴⁸).....	22
Figura 3.10 Estrutura da 7-Hidroxiflavona.	23
Figura 3.11 Voltametria cíclica para o flavonóide 7-Hidroxiflavona sem iodo.....	24
Figura 3.12 Voltametria cíclica do 7-Hidroxiflavona com 0.5 ml de iodo.	24
Figura 3.13 Voltametria cíclica do sistema Ru(bpy) em presença de luz(acima) e foto resposta (foto corrente e foto voltagem) (em baixo), (tomado da referênci ⁴⁹).....	25
Figura 3.14 Voltametria cíclica de 7-Methoxyflavona 99% sem iodo.	26
Figura 3.15 Voltametria cíclica para a 7-Methoxyflavona 99% com 1 ml de iodo.	26
Figura 3.16 Estrutura da 3,7-Dihidroxiflavona.	27
Figura 3.17 Voltametria cíclica da 3,7-Dihidroxiflavona hidratada 97% sem iodo.....	27
Figura 3.18 Voltametria cíclica de 3,7-Dihidroxiflavona hidratada 97% com 0.5 ml de iodo.	28
Figura 3.19 Voltametria cíclica para a mistura de 3,7-Dihidroxí + 7-Methoxyflavona sem iodo.	29
Figura 3.20 Voltametria cíclica para a mistura de 3,7-Dihidroxí + 7 Methoxyflavona com 0.5 ml de iodo.....	29
Figura 3.21 Voltametria cíclica para o sistema casca de limão verde sem iodo.	30
Figura 3.22 Voltametria cíclica para a mistura casca de limão verde com 0.5 ml de iodo.	30

Figura 3.23	Voltametria cíclica para a mistura de casca de limão e laranja sem iodo.	31
Figura 3.24	Voltametria cíclica para a mistura de casca de limão e laranja com 1 ml de iodo.	32
Figura 3.25	Voltametria cíclica para a substancia extraída da folha de limoeiro com 0.5 ml de iodo. .	32
Figura 3.26	Voltametria cíclica para a substancia extraída da folha de limoeiro com 1 ml de iodo.	33
Figura 3.27	Voltametria cíclica para a substancia extraída da folha de silveira sem iodo.	34
Figura 3.28	Voltametria cíclica para a substancia extraída da folha da silveira com 0.5 ml de iodo.	34
Figura 3.29	Voltametria cíclica para a substancia extraída da folha da cerejeira sem iodo.	35
Figura 3.30	Voltametria cíclica para a substancia extraída da folha de cerejeira com 1 ml de iodo.	36
Figura 4-1	Voltametria cíclica da Ftalocianina de cobre (II), nas mesmas condições anteriores, mas com eléctrodo de ZnO, e adição de 0.5 ml de iodo.	37
Figura 4-2	Voltametria cíclica para o sistema Ftalocianina de cobre (II) sem adição de iodo.	38
Figura 4-3	Voltametria cíclica da Ftalocianina de cobre (II) com adição de 0.5 ml de iodo.	39
Figura 4-4	Voltametria cíclica da Ftalocianina de cobre (II), cátodo TiO ₂ sinterizado a 525°C, sem adição de iodo.	39
Figura 4-5	Voltametria cíclica da Ftalocianina de cobre (II), cátodo TiO ₂ sinterizado a 525°C, com adição de 0.5 ml de iodo.	40
Figura 4-6	Voltametria cíclica para 3,4-Etilenedioxítiofeno com electrodo de ZnO e adição de 0,5 ml de iodo.	40
Figura 4-7	Voltametria cíclica para a substancia 3,4-Etilenedioxítiofeno sem adição de iodo.	41
Figura 4-8	Voltametria cíclica para 3,4-Etilenedioxítiofeno com adição de 0.5 ml de iodo.	42
Figura 4-9	Voltametria cíclica para 3,4-Etilenedioxítiofeno sem adição de iodo.	43
Figura 4-10	Voltametria cíclica para 3,4-Etilenedioxítiofeno com adição de 0.5 ml de iodo.	43
Figura 4-11	Voltametria cíclica para a substancia 7-Hidroxiflavona sem adição de iodo aplicada em electrodo de ZnO.	44
Figura 4-12	Voltametria cíclica para a substancia 7-Hidroxiflavona com adição de 0.5 ml de iodo.	44
Figura 4-13	Voltametria cíclica para 7-Hidroxiflavona com electrodo de Ca-TiO ₂ sem adição de iodo.	45
Figura 4-14	Voltametria cíclica para a substancia 7-Hidroxiflavona com adição de 0.5 ml de iodo.	45
Figura 4-15	Voltametria cíclica para a substancia 7-Hidroxiflavona sem adição de iodo.	46
Figura 4-16	Voltametria cíclica para a substancia 7-Hidroxiflavona com adição de 0.5 ml de iodo.	46
Figura 4-17	Voltametria cíclica para a substancia 7-Methoxyflavona sem adição de iodo aplicada em laminas de alumínio dopadas com ZnO.	47
Figura 4-18	Voltametria cíclica para a substancia 7-Methoxyflavona com adição de 0.5 ml de iodo.	48
Figura 4-19	Voltametria cíclica para a 7-Methoxyflavona sem adição de iodo.	48
Figura 4-20	Voltametria cíclica para a 7-Methoxyflavona com adição de 0.5 ml de iodo.	49
Figura 4-21	Voltametria cíclica para a 7-Methoxyflavona sem adição de iodo.	50
Figura 4-22	Voltametria cíclica para a 7-Methoxyflavona com adição de 0.5 ml de iodo.	50
Figura 4-23	Voltametria cíclica para a 7-Methoxyflavona sem adição de iodo.	51
Figura 4-24	Voltametria cíclica para a 7-Methoxyflavona com adição de 0.5 ml de iodo.	51
Figura 4-25	Voltametria cíclica para a 3,7-Dihidroxiflavone hidratada 97% sem iodo.	52
Figura 4-26	Voltametria cíclica para a 3,7-Dihidroxiflavona hidratada 97% com 0.5 ml de iodo.	53
Figura 4-27	Voltametria cíclica para a 3,7-Dihidroxiflavona hidratada 97% sem iodo.	53
Figura 4-28	Voltametria cíclica para a 3,7-Dihidroxiflavona hidratada 97% com 0.5 ml de iodo.	54
Figura 4-29	Voltametria cíclica para a 3,7-Dihidroxiflavona hidratada 97% sem iodo.	55
Figura 4-30	Voltametria cíclica para a 3,7-Dihidroxiflavona hidratada 97% com 0.5 ml de iodo.	55

Figura 4-31	Voltametria cíclica para a 3,7-Dihidroxi flavona hidratada sem iodo.	56
Figura 4-32	Voltametria cíclica para a 3,7-Dihidroxi flavona hidratada 97% com 0.5 ml de iodo.	56
Figura 4-33	Voltametria cíclica para a 3,7-Dihidroxi flavona hidratada 97% sem iodo	57
Figura 4-34	Voltametria cíclica para a 3,7-Dihidroxi flavona hidratada 97% com 0.5 ml de iodo.	57
Figura 5-1	Voltametria cíclica para o sistema Ftalocianina de cobre (II) com adição de 2 ml de N-eth/I2.....	58
Figura 5-2	Voltametria cíclica para o sistema Ftalocianina de cobre (II) com adição de 3 ml N-eth/I2.....	59
Figura 5-3	Voltametria cíclica para o sistema 7-Hidroxi flavona com adição de 3 ml de N-eth/I2.....	59
Figura 5-4	Voltametria cíclica para o sistema 7-Hidroxi flavona com adição de 2 ml de N-eth/I2.....	60
Figura 5-5	Voltametria cíclica para o sistema 7-Methoxy flavona 99% com adição de 1 ml de N-eth/I2.	61
Figura 5-6	Voltametria cíclica para o sistema 7-Methoxy flavona 99% com adição de 2 ml de N-eth/I2.	61
Figura 5-7	Voltametria cíclica para o sistema 3,7-Dihidroxi flavona hidratada 97% com 3 ml de N-eth/I2.....	62

Abreviaturas

Bc	Banda de Condução
Bg	Bandgap ou banda proibida de energia
Bv	Banda de valência
CACT	Caminhada aleatória em tempo continuo
CSCF	Célula solar foto excitável com corante
EDOT	Ethilenedioxitiofeo
Esc	Escuro
eV	Electrão-Volt
HOMO	Orbital molecular ocupado mais alto (Highest occupied molecular orbital)
LUMO	Orbital molecular ocupado mais baixo (Lowest unoccupied molecular orbital)
Luz_amb	Luz ambiente UV/vis
N-eth	N-Ethydiisopropillamina
UV/vis	Ultra violeta/visible

1 Introdução

Portugal, ao estar situado no sul de Europa usufrui de energia solar abundante e gratuita. O seu aproveitamento nas mais diversas formas, contribui de forma significativa para reduzir a nossa dependência energética. Não basta apenas utilizá-la para produzir bio massa através da fotossíntese e nem, para de forma indirecta, encher as albufeiras que alimentam as hidroeléctricas. O seu uso para aquecimento directo está cada vez mais a ser utilizado na forma de painéis solares. Ainda o seu uso na forma de células solares, utilizando o silício já é uma realidade¹. Porém, esta tecnologia além de ser um processo caro, ainda é bastante restrito. Actualmente, novas tecnologias estão sendo utilizadas na concepção das chamadas “células foto voltaicas do século XXI”^{2,3}.

Dentro destas tecnologias destacam-se dois caminhos fundamentais: a fabricação de células que contêm chalcogenetos de metais divalentes (CdTe, $Cd_xZn_{1-x}Se$, CdS), assim como a combinação de elementos dos grupos III e V da Tabela Periódica (GaAs, $Ga_xIn_{1-x}P$, InP, etc)^{4,5}, ou o empilhamento de vários destes.

O segundo caminho é o desenvolvimento de células orgânicas ou de Grätzel^{2,7}. Neste tipo de células, uma molécula orgânica capaz de excitar-se na presença de radiação electromagnética, cede este excesso de energia através da doação de electrões a um semiconductor

Divulgada pela primeira vez em 1991 com eficiência de 7,1%, a célula de Grätzel, já em 2001 apresentou uma eficiência superior a 10% certificada pelo Laboratório de Calibração PV, NREL, Colorado, EUA. Estas células conseguem ter uma eficiência similar à da célula convencional, podendo chegar, teoricamente, a um rendimento aproximado dos 27%⁷⁻¹⁰.

Alguns laboratórios, têm-se dedicado à construção de células foto voltaicas sensibilizadas por corantes naturais, visto que estes corantes são muito mais baratos, têm impacto reduzido sobre o meio ambiente e não são tóxicos. Uma das grandes vantagens destas células é poder converter energia mesmo sem a incidência directa da luz, como em dias nublados ou em luz difusa, além de que a sua aparência pode ser transparente/translúcida. Isso possibilita e amplia a aplicação da tecnologia em fins diversos como janelas, vidro decorativo, tectos solares etc¹¹⁻¹⁷.

1.1 Corantes

Os corantes foto excitáveis são os componentes essenciais deste tipo de células solares (de aqui em diante chamadas CSCF), a partir dos quais se baseiam os princípios das células foto voltaicas. Eles determinam a sua absorção característica e a resposta espectral. Estas substâncias, sob certas condições, apresentam o efeito fotoelétrico, isto é, libertam electrões com facilidade pela absorção de fotões, característica fundamental para o uso em . Contudo, estudos electroquímicos caracterizando os estados oxidados destes complexos ainda estão por surgir. A utilização de corantes sintéticos tem sido largamente experimentada. Os corantes sintéticos apresentam vários problemas na sua utilização, destacando-se a dificuldade na sua síntese, purificação e uso^{8,18-23}.

Um avanço nesta área foi a ideia de usar produtos naturais como corantes para estas células. A família de compostos naturais, conhecidos como flavonóides, estão presentes nas folhas, frutos e flores de uma grande variedade de vegetais e plantas, que funcionam na protecção das mesmas contra os efeitos da luz Ultravioleta e como atracção de insectos para a polinização, entre outras funções. Estes compostos existem há biliões de anos, e são responsáveis pelo aspecto colorido das folhas e das flores^{5,11,14,17,24}.

Existem mais de 4000 flavonóides distintos, que apresentam diversas actividades bioquímicas e farmacológicas, tais como acção antioxidante, anti inflamatória, anti alérgica, antiviral e anticarcinogénica. Para além disso, os diferentes padrões de substituição nos diferentes anéis propicia uma grande variedade de respostas à luz.

Os flavonóides são classificados em diversas subclasses, incluindo as antocianinas, as antocianidinas, os flavonóis, as flavononas, as flavonas, as catequinas. Os flavonóis e seus precursores metabólicos são conhecidos como chalconas. A estrutura geral destes compostos é constituída por dois anéis de benzeno ligados por uma ponte de três carbonos. Todos os flavonóides encontrados nos alimentos com excepção das chalconas, possuem um anel pirânico (um anel de seis átomos contendo um heteroátomo de oxigénio, anel C), que é formado pela adição do oxigénio à posição 2 das chalconas e subsequente ciclização com a cadeia de três átomos de carbono e o anel "A" (Fig.1.1)²⁵⁻²⁸.

Um das principais fontes de flavonóides são as frutas cítricas tais como o limão e a laranja. Podem ser encontrados em maior quantidade na polpa do sumo de uva, ameixa, pêra e maçã. Repolho roxo, cebola e tomate também são excelentes fontes de flavonóides^{25,26,29}.

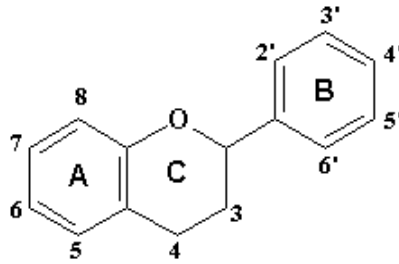


Figura 1.1 Estrutura básica dos flavonóides

Devido ao facto de apresentarem efeito fotoeléctrico, os flavonóides, e especificamente as antocianidinas, já estão sendo utilizados na preparação das . Estes compostos naturais podem ser facilmente obtidos por processos extractivos convencionais e utilizados na construção de diminuindo ainda mais o seu custo de produção.

1.2 Semicondutores

O funcionamento de uma célula solar baseia-se no efeito foto voltaico que ocorre em materiais semicondutores. Um semicondutor caracteriza-se pela presença de electrões com energias distintas na banda de valência (BV) e na banda de condução (BC). Entre essas duas bandas existe uma banda proibida de energia ou bandgap (BG). A grandeza desta energia é aproximadamente da ordem de grandeza da energia do espectro de luz UV/vis

Os semicondutores têm como função transportar os electrões transferidos desde o corante até ao condutor, que é o responsável de os transportar pelo circuito. Os semicondutores usados neste processo têm por sua vez uma dopagem tipo **n** (ou seja com electrões desemparelhados). A presença destes electrões permite a sua condução, desde o corante, até à fronteira com o eléctrodo metálico. Em outras ocasiões são utilizados semicondutores tipo **p** com o intuito de alterar as bandas de valência e/ou condução destes materiais^{4,30-36}.

1.2.1 Óxido de titânio (TiO₂)

O semicondutor mais utilizado na construção de células foto voltaicas é sem dúvida o óxido de titânio. Este é um material semicondutor de baixo custo, abundante, quimicamente inerte, que pode ser encontrado em vários produtos, como por exemplo pasta dos dentes, etc. tendo as suas propriedades sido estudadas exaustivamente. O óxido de titânio pode ser encontrado

em duas formas cristalinas fundamentais: a chamada fase rutilo, muito duro (ou rijo) e inerte, e a forma anatase. O bandgap da rutilo é de 3.0 eV, enquanto que o bandgap da anatase é de 3.2 eV, sendo esta última a forma cristalina com melhores características para ser utilizada como catalisador e foto catalizador. A modificação do bandgap do TiO_2 representa a chave, quando se pretende colocar em funcionamento o par semiconductor-corante.

Na Figura 1.2 é mostrado como acontecem estas interações para o sistema ferricianeto- TiO_2 ³¹. Quando a luz incide sobre o corante, um electrão é excitado desde a última orbital ocupada (HOMO) até à primeira orbital vazia (LUMO). No caso da interacção do ião ferricianuro, o seu HOMO (à esquerda na Figura) é muito similar ao HOMO do complexo ferricianuro- TiO_2 (centro da Figura). Enquanto que o LUMO destes complexos tem similaridades muito grandes com o LUMO do TiO_2 (à direita) os cálculos mecânicos quânticos neste sistema mostram uma transferência directa de carga desde as orbitais ocupadas do corante (localizados fundamentalmente no átomo de ferro) até às orbitais deslocadas no TiO_2 .

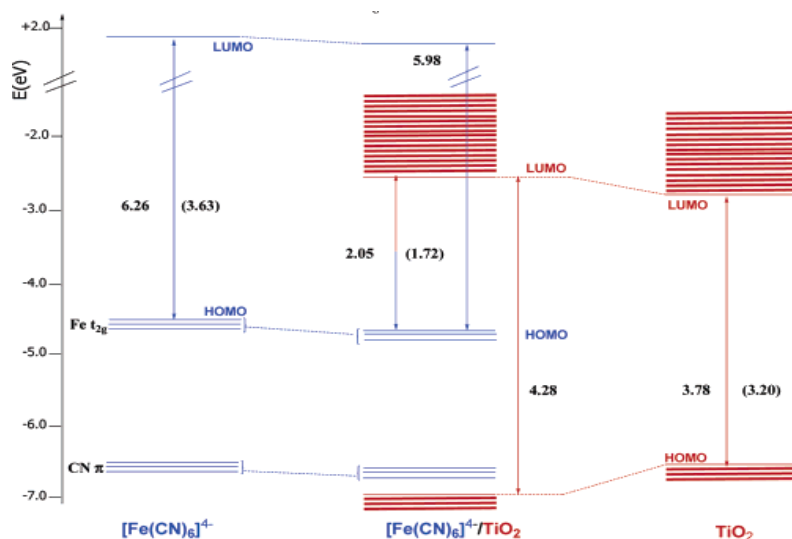


Figura 1.2 Esquema representativo das interações para o sistema ferrocianeto- TiO_2

1.2.2 Óxido de Zinco (ZnO)

Na ciência dos materiais, ZnO é muitas vezes chamado de semiconductor II-VI, porque o zinco e o oxigénio pertencem aos grupos 2-B e 6-A da tabela periódica, respectivamente. Este semiconductor tem várias propriedades favoráveis, tais como, boa transparência, alta mobilidade dos electrões, bandgap largo, luminescência à temperatura ambiente forte, etc. Essas propriedades já são utilizados em aplicações emergentes de eléctrodos transparentes nos monitores de cristal líquido e na poupança de energia ou calor, protecção de janelas, e

aplicações em electrónica com ZnO, tais como, transístores com estrutura de filmes finos e díodos emissores de luz, já sendo possível encontrar a partir de 2009.

O ZnO tem uma gap directa relativamente grande de $\approx 3,3$ eV à temperatura ambiente [13], o que faz com que o ZnO puro seja incolor e transparente. As vantagens associadas a uma gap grande podem incluir maior desagregação, melhor capacidade de sustentar grandes campos eléctricos, menor ruído electrónico, melhor resistência a alta temperatura e funcionamento com alta potência. O bandgap de ZnO pode ainda ser ajustado a $\approx 3-4$ eV quando utilizado na forma de liga com óxido de magnésio ou óxido de cádmio.

1.3 Funcionamento de uma *célula* foto voltaica

No desenvolvimento de uma célula foto voltaica o corante deve estar em contacto com a superfície do semiconductor. Quanto maior for esta superfície, mais pontos de interacção do corante com o semiconductor podem ser encontrados. Desta forma, a construção da estrutura do semiconductor privilegia a formação de grandes áreas de superfície. Dados os avanços observados no conhecimento actual da síntese de sólidos, é possível a fabricação de partículas de semicondutores de tamanho nanométrico (15 – 30nm) e portanto com uma grande área superficial, que podem ser utilizadas na construção de células foto voltaicas. Uma outra vantagem da utilização de nanoestruturas tem a ver com o facto de que o confinamento electrónico dentro destas nanoestruturas alterar o posicionamento dos níveis energéticos electrónicos acabando por favorecer as transições corante-semiconductor de que se falava anteriormente^{10,14,23,37-41}.

Como foi dito anteriormente, os semicondutores devem ser substâncias transparentes à luz visível e possuir uma banda de energia proibida (BG) de 3. eV que necessitam de luz para gerar “buracos” e “electrões” que possibilitem a condução electrónica.

Para facilitar esse processo utilizamos um corante que absorve a luz na sua cor específica (podendo variar de incolor até preto). Assim o semiconductor e o corante possuem o mesmo nível de energia de Fermi. Os electrões que estão no nível de valência do corante orgânico podem ser excitados e injectados na banda de condução do semiconductor. Neste processo ocorre uma descompensação do estado base do corante provocado pela perda de um electrão. O processo inverso ocorre no eléctrodo positivo, onde o corante devia receber electrões que completam o ciclo através do circuito externo. No entanto a diferença de níveis energéticos entre os corantes e os metais, dificultam esse processo. Para ultrapassar esta dificuldade, os iões de iodo, I^- , juntam-se para preencher estas diferenças energéticas. Estes

iões, cedem então um electrão ao corante num processo em que por sua vez são convertidos em I_3^- na superfície nanoporosa do semiconductor. Este processo acontece numa escala de tempo na ordem dos femtosegundos.

O movimento de cargas em CSCF pode ser estudado de forma teórica. O modelo da caminhada aleatória em tempo contínuo (CATC), que descreve o comportamento aleatório no TiO_2 foi sugerido por J.Nelson⁹. Nesse modelo os electrões desempenham movimento browniano em uma rede de estados aprisionados e cada nano cristal de TiO_2 pode conter centenas de armadilhas. Cada electrão move-se depois de esperar um certo tempo aleatório que é determinado pela energia de activação da armadilha ocupada. Os estados estão sob uma distribuição de densidade exponencial, enquanto que o tempo de espera e a foto corrente gerada obedecem a leis da potência. O tempo de espera representa também a desordem energética, cujas configurações se tornam importantes quando os movimentos dos electrões são causados por excitações térmicas, causando tunelamento ou salto entre estados localizados. Esse efeito também é conhecido por transição de Anderson¹⁰, e por ocorrer principalmente na superfície do TiO_2 , tem elevada importância para um melhor entendimento no processo de recombinação das cargas em CSCF.

Os processos mais relevantes no funcionamento de uma CSCF são: (i) separação de cargas, e (ii) recombinação de cargas:

i -Separação de cargas

Quando a luz atinge a superfície da CSCF ela encontra uma grande área de absorção, o que faz com que se obtenha uma alta eficiência na injeção de electrões dos corantes, que estão na superfície para a BC do TiO_2 . A carga negativa (electrão) é então separada da carga positiva no corante

A quantidade de energia necessária para injectar um electrão directamente da BV do TiO_2 para a sua BC é de ≈ 3.2 eV, que é o limite que diferencia um semiconductor de um isolante. A energia em função do comprimento de onda é calculada por:

$$E = hv = h \cdot c / \lambda$$

onde h é a constante de Plank, c a velocidade da luz, e λ é o comprimento de onda. Portanto para que o electrão ultrapasse a barreira dos ≈ 3.2 eV da banda proibida é necessário um comprimento de onda máximo λ_m tal que $\lambda_m = 415$ nm. No espectro electromagnético, esse comprimento de onda, representa luz com cor violeta, o que significa que se torna difícil fazer com que um electrão seja ejectado e ultrapasse uma BG tão extensa. Para contornar esse

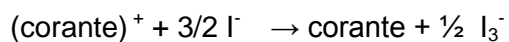
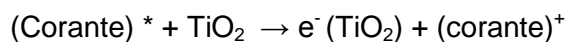
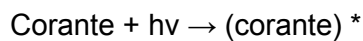
problema o semiconductor é introduzido num composto orgânico (corante), O corante absorve fótons na zona do visível, pois o mesmo contém níveis de energia na banda proibida, entre a BV e a BC do TiO₂.

Assim um electrão do corante pode ser injectado na BC com uma quantidade de energia menor que o BG do TiO₂.

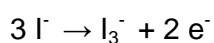
A injeção de electrões é feita em escalas de tempo de picosegundos. Ao saltar para a BC, cada electrão deixa um “buraco” no corante que é imediatamente preenchido pelos electrões existente no electrólito. Com isso os iões de iodo, I⁻ doam electrões ao corante oxidando-se para I₃⁻.

No contra eléctrodo os electrões, depois de percorrerem um circuito externo onde libertam energia, provocam a redução em sentido inverso. I₃⁻ é convertido 3I⁻ completando assim o ciclo de oxi-redução do electrólito e do ciclo electrão da CSCF.

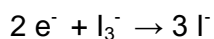
Dentro do electrólito o processo de oxidação redução pode ser representado pelas seguintes reacções:



A equação de oxi-redução pode ser representada de modo mais simplificada. No eléctrodo negativo ou semiconductor temos:



Para o eléctrodo positivo ou catalítico, o que temos é a reacção inversa, ou seja:



A injeção de electrões na BC do semiconductor também está relacionada com a corrente de curto-circuito (J_{cc}), que caracteriza uma CSCF. Assim sob uma taxa de iluminação constante, comparando duas CSCF feitas do mesmo material, deve apresentar maior J_{cc} aquela que possuir maior área superficial.

ii – Recombinação de cargas

Um dos factores limitante na eficiência numa CSCF é a recombinação dos portadores de carga. Este processo ocorre principalmente entre os portadores que estão na superfície nanoporosa no TiO_2 e os iões de triiodeto, I_3^- , antes mesmo desses portadores deixarem o semiconductor. Podemos também considerar a existência de recombinação de cargas entre os electrões injectados na BC do TiO_2 , com as moléculas de corante oxidadas. No entanto, o tempo que os electrões de iodo levam para preencher os níveis nas moléculas de corante é muito curto, fazendo com que esse tempo de perda seja desprezável. Em analogia a um processo mecânico, podemos interpretar a recombinação de cargas em CSCF como o atrito que dissipa a energia gerada.

Um importante factor que merece destaque no processo de recombinação de cargas é a rugosidade da superfície nanoporosa. Quando a luz incide no semiconductor, tem início o processo de injeção de electrões que provoca a separação de cargas. O corante é oxidado e adquire assim um buraco que é imediatamente preenchido pelos electrões do electrólito. A seguir os electrões entram em difusão entre os pequenos cristais do TiO_2 . Por se tratar de partículas muito pequenas, e como a variação do campo eléctrico é insignificante dentro do cristal, os electrões ficam aprisionados dentro dos cristais por um pequeno intervalo de tempo aleatório, devido a fenómenos de localização da função de onda. O electrão pode sair por um circuito externo, ou pode ser recombinado (aniquilado) na superfície com iões de I_3^- , havendo neste caso, libertação de calor.

1.4 Voltametria

O comportamento fotoeléctrico dos componentes de uma célula foto voltaica pode ser estudado por métodos electroquímicos. A maior ou menor capacidade de ceder electrões pode ser evidenciada no seu comportamento eléctrico em solução.

A Voltametria baseia-se na conhecida lei de Faraday,

$$q = \int i dt$$

onde a intensidade de corrente que passa durante um período t , permite determinar a carga que entra o sai do eléctrodo. Esta carga é proporcional à concentração das espécies químicas electroactivas da solução que estão a ceder ou ganhar electrões. Os sistemas volta

métricos assentam na utilização de potenciostatos que servem para controlar a potência aplicada ao eléctrodo de trabalho e permitem a medição de intensidade de corrente que se estabelece numa célula electroquímica constituída por três eléctrodos: o de trabalho, o auxiliar e o de referência.

O circuito eléctrico de um potenciostato simples é mostrado na Figura (1.3). Na Figura pode ver-se que entre o gerador do sinal e os eléctrodos de referência e de trabalho a existência de dois amplificadores operacionais para evitar os possíveis efeitos de sobre voltagem provocados pela não homogeneidade da solução. De ma maneira geral, esta parte do circuito garante que a diferença de potencial entre o eléctrodo de trabalho e o auxiliar seja aquela que se pretende na experiência a decorrer.

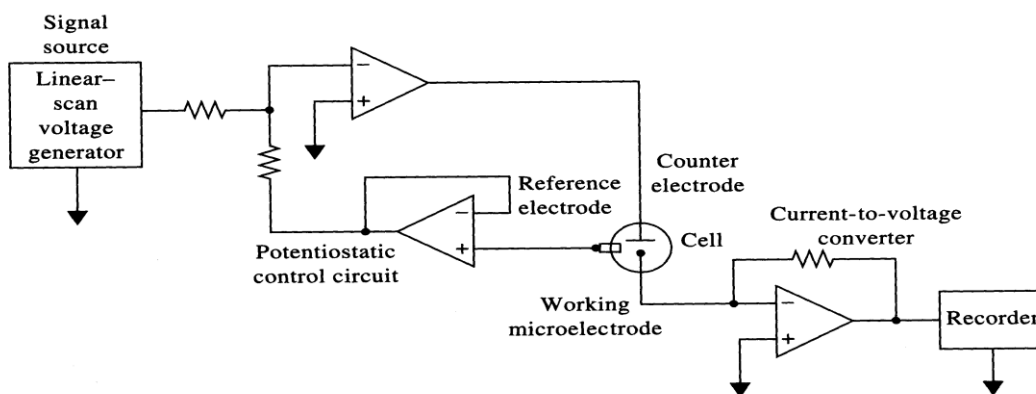


Figura 1.3 Esquema de um circuito eléctrico de um potenciostato simples.

No eléctrodo de trabalho é onde ocorrem os fenómenos electroquímicos que se pretendem estudar. O eléctrodo de carbono é o mais utilizado para monitorizar reacções de oxidação química. O intervalo de actividade electroquímica é dependente do electrólito de suporte e do estado da sua superfície. É comum observar-se um intervalo de 3 V direccionado para a zona de oxidação. O eléctrodo de referência é usado para controlar com rigor o potencial imposto ao eléctrodo de trabalho. Para completar o circuito eléctrico por onde circula a intensidade da corrente resultante utiliza-se o eléctrodo auxiliar, habitualmente constituído por material inerte.

Existem várias técnicas de Voltametria que se distinguem pelas formas do potencial de excitação aplicado. Cada uma destas técnicas alcança diferentes limites de detecção, sendo apropriados para a determinação de altas e baixas concentrações de espécies electroactivas, e também pelo tipo de material utilizado no eléctrodo de trabalho. A selectividade dos métodos volta métricos depende então, da forma e natureza do eléctrodo de trabalho e da forma da variação do potencial eléctrico aplicado.

Exemplo destas técnicas, são a Voltametria de impulso diferencial, a Voltametria cíclica, a Voltametria de onda quadrada, a Voltametria de duplo pulso diferencial e Voltametria de pulso normal, sendo as 3 primeiras as mais usadas para fins analíticos. As formas do sinal de excitação destas técnicas são apresentadas na seguinte Figura (1.4) (adaptado de ⁴²).

Voltametria pode ser usada em substâncias muito oxidáveis ou reduzíveis que possam ser dissolvidas num solvente apropriado e usando estas também em condições apropriadas. Esta técnica é geralmente usada no estudo de problemas de cinética química ou electroquímica. O tempo de escala pode ser facilmente alterado, fazendo variar a velocidade de varrimento de potencial desde alguns mV/s até centenas de V/s por segundo. O potencial varia linearmente entre os valores de potencial inicial e final, a uma velocidade de varrimento constante.

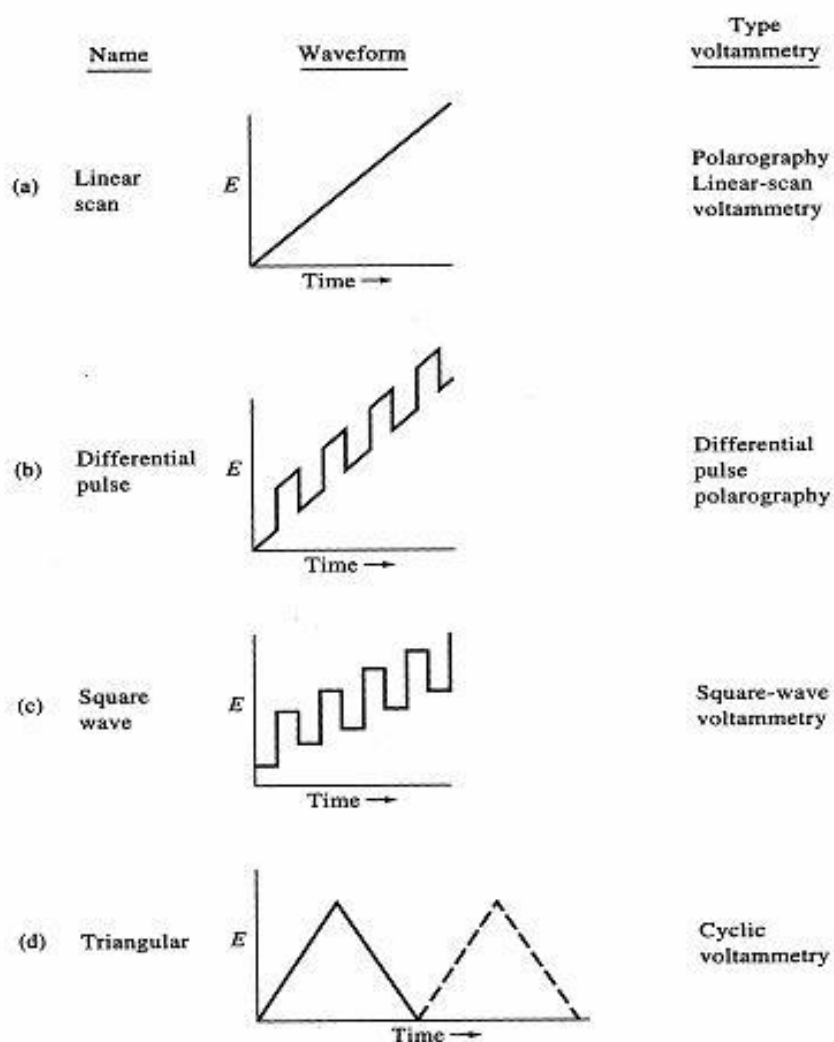


Figura 1.4 Diferentes técnicas voltamétricas.

A partir do voltamograma traçado, recolhem-se diversas informações, quanto aos potenciais em que ocorrem os processos de transferência de electrões, a identificação de fenómenos de absorção, determinação de constantes de velocidade, estudo da reversibilidade das reacções redox e o número de electrões transferidos numa reacção.

As reacções químicas podem ser classificadas de acordo com a sua reversibilidade, sendo que uma reacção é considerada como reversível quando o produto inicial de oxidação ou redução formado durante o varrimento directo é respectivamente oxidado ou reduzido no varrimento inverso. Reacções não reversíveis são aquelas reacções que só se realizam num sentido.

Podem também ocorrer reacções quase reversíveis quando a velocidade relativa da transferência electrónica comparada com a correspondente ao transporte de massa é insuficiente para manter o equilíbrio à superfície do eléctrodo, ou seja a corrente é controlada simultaneamente por difusão e cinética de transferência de carga.

Na Figura 1.5 apresentam-se os Voltamogramas cíclicos típicos para estes três casos. Os parâmetros que caracterizam um voltamograma são os seguintes:

Intensidade de pico anódico (**I_{pa}**);

Intensidade de pico catódico (**I_{pc}**);

Potencial de pico anódico (**E_{pa}**);

Potencial de pico catódico (**E_{pc}**);

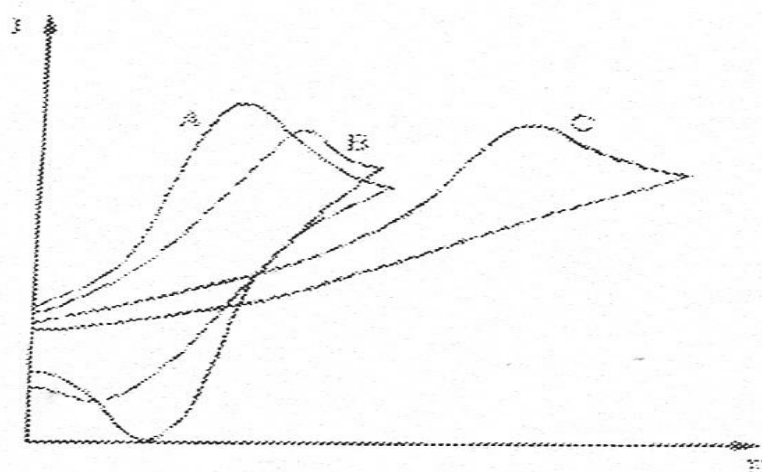


Figura 1.5 Voltamogramas cíclicos para a) reacção reversível; b) reacção quase reversível; c) reacção irreversível.

A intensidade de corrente de pico para um sistema reversível (a 25 °C) é dada pela equação de Randles- Sevcik:

$$I_p = (2,69 \cdot 10^5) \cdot n^{3/2} A c D^{1/2} v^{1/2}$$

Onde:

n – nº de electrões,

A – área do eléctrodo (cm²),

c – concentração (mol/dm³),

D – coeficiente de difusão (cm²/s), e

v – velocidade de varrimento do potencial(V/s)

O potencial formal para um par redox reversível está centrado entre E_{pa} e E_{pc}.

Esta equação pode ser usada para calcular a concentração de espécies dissolvidas quando todas as outras quantidades são conhecidas. Do ponto de vista analítico é preferível seguir um método de calibração. Tem boa sensibilidade entre 10⁻³ e 10⁻⁶ mol/dm³. A sensibilidade pode ser aumentada através da variação da velocidade de varrimento.

2 Método Experimental

2.1 Preparação de material e soluções

2.1.1 O processo de spin-coating

O processo de spin-coating consiste na revestimento de um substrato com uma camada muito fina do material de interesse com recurso à utilização das forças centrífugas, ou seja, coloca-se o substrato de forma horizontal num eixo de rotação conectado a um motor eléctrico. Este eixo segura por vácuo o respectivo substrato. Aplicam-se então umas gotas do material ao seu precursor e faz-se rodar o substrato a altas velocidades. As forças centrífugas propiciam a formação de uma camada muito fina e homogénea por competição entre as forças atractivas substrato/ material e as força centrífugas que tendem a eliminar o material de acima do substrato. Uma representação gráfica deste processo pode observar-se na Figura 2.1

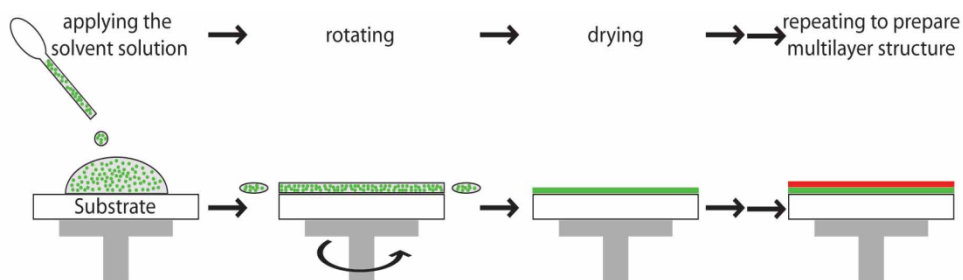


Figura 2.1 Esquema representativo do processo spin-coating.

2.1.2 Preparação das lâminas de vidro

Para uma correcta deposição, uma lâmina deve estar limpa de sujidade e gordura. Para isso, várias lâminas de vidro são colocadas num recipiente no qual adicionamos três partes de ácido nítrico (HNO_3) com uma parte de H_2O_2 . Deixamos repousar nesta mistura durante 1 hora. Em seguida passamos as lâminas por água desionizada e adicionamos etanol/acetona (1:1) e colocamos no aparelho ultra sons durante 1 hora. Retiramos e passamos por água destilada e secamos com ar comprimido.

Após as lâminas estarem bem secas, depositam-se eléctrodos de alumínio. Para isso utilizamos um evaporador Diffstak III que deposita camadas de metal por evaporação a alto vácuo. Para evitar problemas de contaminação pelas micropartículas existentes no ar, este processo é feito numa sala limpa. Esta sala limpa tem filtros de ar e pressão positiva (maior que a pressão atmosférica no local onde está situada) de forma a evitar a entrada de ar contaminado.

2.1.3 Preparação da solução precursora e deposição de Óxido de Titânio (TiO₂).

0.5 g de TiO₂ (Merck) são dissolvidos em 5 ml de água e 15 ml de etanol (PanReac). A esta solução adiciona-se 1 ml de tetraetóxido de Titânio (Merck) e 10 a 15 % de tetraisopropóxido de titânio (Sigma). A solução deixa-se hidrolisar durante alguns minutos e deposita-se por spin – coating nas lamelas acima referidas.

Para estudar as alterações da densidade electrónica nas propriedades do óxido de titânio, a solução precursora foi dopada de variadas formas:

Amostra 1 (Lamina 1)

A 1 ml da solução precursora preparada anteriormente, adiciona-se 0.015 g de nitrato de cálcio (BDH). Faz-se então passar uma corrente eléctrica utilizando uma tensão de 30 V, durante 15 minutos. O cátodo era uma lâmina de vidro preparada segundo explicado na **secção 2.1.3**, enquanto que o ânodo era um eléctrodo de carbono vítreo

Amostra 2 (Lamina 3)

Neste caso a solução é dopada com 0.015 g de nitrato de alumínio [Al(NO₃)₃ 9H₂O] (BDH). De igual forma, faz-se então passar uma corrente eléctrica utilizando uma tensão de 30 V, durante 10 minutos, utilizando a mesma configuração explicada anteriormente.

Amostra 3 (Lâmina 2):

Esta lâmina foi preparada pelo método de spin-coating. Neste processo foram depositadas 5 camadas de solução precursora numa lâmina de vidro como anteriormente explicado. Entre cada uma das camadas a lâmina de vidro foi deixada secar durante alguns segundos. Colocou-se a lâmina assim preparada no forno a 425 °C durante 15 minutos.

Amostra 4 (Lamina 4):

O processo de preparação é o mesmo que o da lâmina 2 (amostra 3), sendo depois colocada no forno a 525 °C durante 15 minutos.

2.1.4 Preparação de solução de iodo (electrólito)

Num matraz volumétrico são transferidos 0.166 g de KI e 0.0254 de I₂ (BDH) os quais são dissolvidos em 20 ml de água.

Preparação da solução electrolítica de N-Ethydiisopropilamina.

Um 1 ml de N-Ethydiisopropilamina e 0.1 g de I₂, são dissolvidos em 25 ml de etanol

2.1.5 Preparação de solução de substancias foto activas

Foram usados os seguintes substâncias foto activas: 7-Methoxyflavona, 3,7-Dihydroxiflavona, 7-Hydroxiflavona, Ftalocianina de cobre (II), todos os produtos foram obtidos da Sigma-Aldrich, além disso utilizou-se um precursor de polímero o 3,4-Etilenedioxitiofeno (Sigma-Aldrich), pelas características dadoras de electrões.

Numa preparação típica, 0.05 g de corante são dissolvidas numa mistura de 5 ml de etanol e 15 ml de água. Para aumentar a cinética de dissolução foram utilizados ultras sons.

2.1.6 Mistura de substancias foto activas

Foi feita uma mistura de substâncias foto activas a partir de 0.05 g de 7-Methoxyflavona e a mesma quantidade de 3,7-Dihydroxiflavona, também dissolvidos em 5 ml de etanol e 10 ml de água.

2.1.7 Substancias foto activas extraídas de vegetais

O processo de extracção foi a infusão: para isso é preciso ferver durante 5 minutos \pm 4 g de material vegetal em 200 ml de água destilada. Deixar esfriar e de seguida filtrar. O filtrado é utilizado no estudo das . O processo atrás descrito foi utilizado para extrair compostos foto

activos da folha da silveira, da casca de limão, laranja, folha de limoeiro e da folha de cerejeira.

Para cada solução de corante retiramos uma amostra de 5 ml à qual adicionamos 15 ml de água mais 5 ml de etanol. Esta nova solução é então usada nos respectivos ensaios. Também se adiciona solução de iodo, quando se pretende fazer o estudo na presença deste.

2.2 A Voltametria cíclica.

O voltâmetro cíclico utilizado neste trabalho foi feito no INESC-Porto, O circuito utilizado foi o idêntico ao mostrado na Figura 1.1. Foi caracterizado por comparação com voltâmetro cíclico comercial GAMRY 500. O comportamento de este voltâmetro era idêntico ao do referido equipamento comercial⁴³. A Voltametria cíclica do Ferricianeto de Potássio com diferentes parâmetros de trabalho é mostrada na próxima Figura. A voltametria cíclica foi feita usando sempre um eléctrodo de referência secundário de calomelano (SCE) e um eléctrodo auxiliar de carbono vítreo. O electrólito de suporte foi NaClO_4 0.05M.

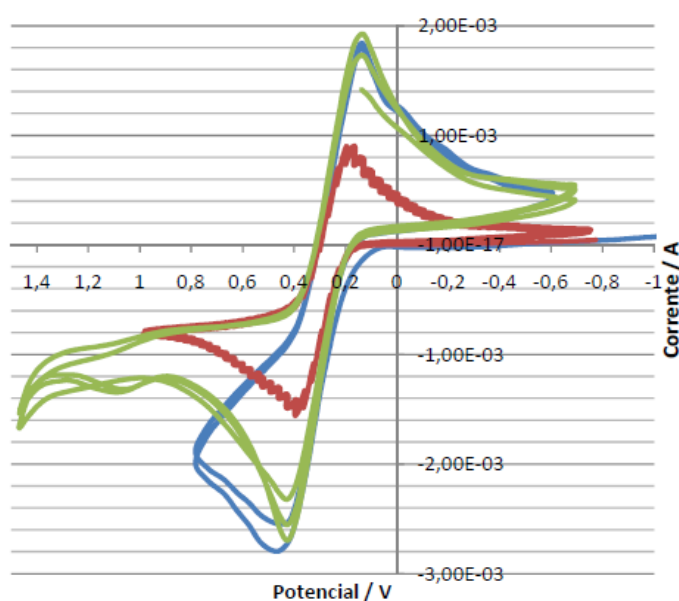


Figura 2.2 Curvas de Voltamogramas cíclicos de azul de metileno obtidas com o aparelho aqui utilizado.

Resultados e Discussão

3 Estudo Electroquímico dos corantes

Queremos salientar que muitas das reacções electroquímicas aqui estudadas são de natureza irreversível, motivo pelo qual todos os Voltamogramas aqui representados têm curvas que não são exactamente coincidentes. Isto é o reflexo em parte da diminuição das concentrações das substâncias iniciais, e segundo devido ao aparecimento de outras espécies que alteram o potencial de eléctrodo da célula de trabalho. No entanto temos de tornar claro que o processo fotoquímico resulta reversível e esta reversibilidade mantém-se por longos períodos de tempo.

3.1 Ftalocianina de cobre (II)

A Ftalocianina de cobre (II) foi o nosso primeiro modelo de trabalho. A Ftalocianina tem sido estudada como corantes para células foto voltaicas por diferentes autores^{11,12,24,44}, daí a nossa eleição deste composto como referência. Este composto pela alta quantidade de duplas ligações (Figura 3.1) e pela presença de cobre, elemento central com dois estados de oxidação relativamente estáveis, pode deslocar cargas o que possibilita estabilidade suficiente para garantir a sua transferência ao semiconductor.

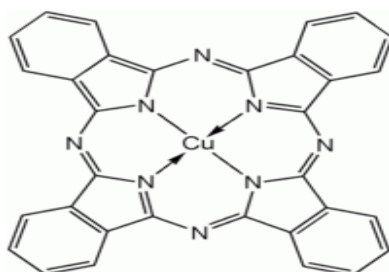


Figura 3.1 Estrutura Ftalocianina de cobre (II).

A diferença de corrente que passa pelo sistema no processo electrolítico directo e inverso (Figura 3.2), na ausência do par (I_2/I^-) mostra que o sistema é capaz de oscilar entre dois estados electroquimicamente diferentes. O alargamento desta diferença quando adição de 0.5ml de solução 0.005M do I_2/KI_3 (Figura 3.3) é uma forte evidência de que o processo inverso (redução) é catalizado pelo par (I_2/I^-). No entanto chama-se a atenção para o facto de haver pouca diferença entre os processos obtidos com as diferentes iluminações.

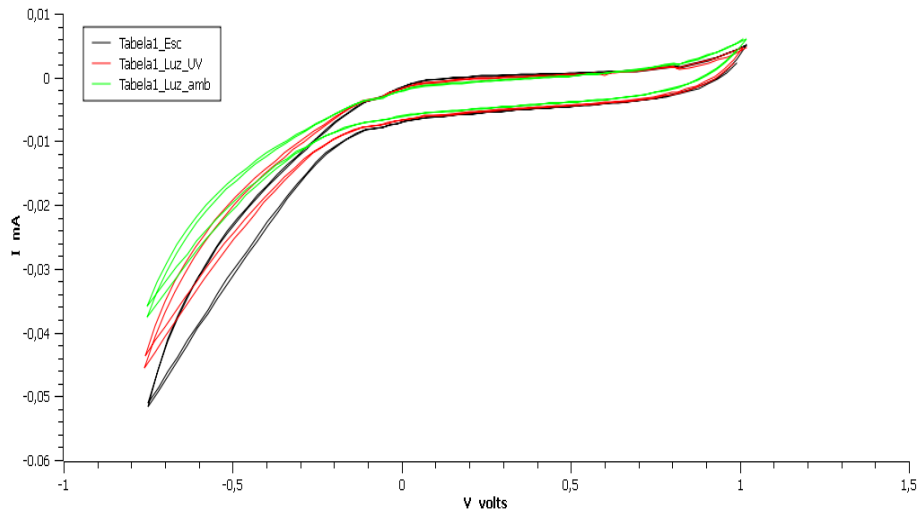


Figura 3.2 Voltametria cíclica do sistema Ftalocianina de cobre (II); Eref SCE, eléctrodo de trabalho e auxiliar carbono vítreo, velocidade de varrimento 0.003 V/s. Electrólito suporte NaClO_4 .

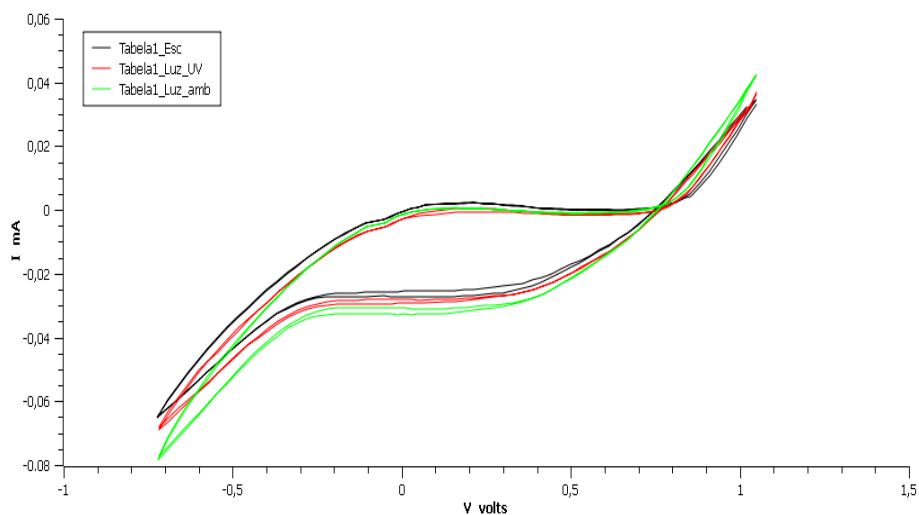


Figura 3.3 Voltametria cíclica para o sistema Ftalocianina de cobre (II) com as mesmas condições da Figura 3.2 mas com adição de 0.5 ml de solução iodo/iodeto. (A menos que se especifique outras coisas todas as medições foram feitas baixo as mesmas condições)

Podia ser argumentado que a razão desta mudança é devida exclusivamente ao sistema iodo/iodeto, mas como demonstrado por Kolthoff and Jordan⁴⁵, este sistema tem transições a campos maiores de 0.5V vs eléctrodo de calomel (ver Figura 3.4).

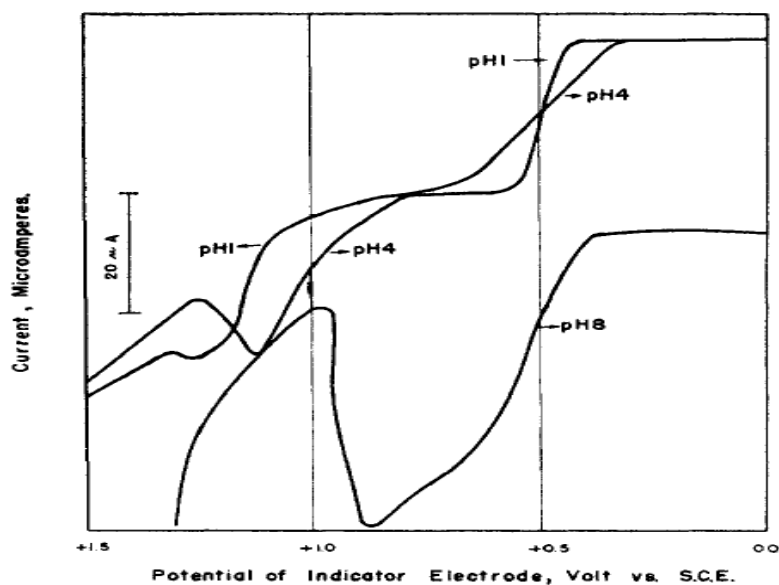


Figura 3.4 Curvas de Corrente/Voltagem para o sistema iodeto/iodo para diferentes pHs (tomado da referência⁴⁵)

3.2 3,4-Etilenedioxitiofeno

O Etilenedioxythiophene (Figura 3.4) é outra substância na qual os processos radicálicos influenciam o seu comportamento químico. Basta lembrar aqui que esta substancia quando submetida a campos eléctricos moderados polimeriza dando como resultado um polímero condutor. Os sítios que suportam a polimerização radical são as posições 2 e 5 do anel tiofeno.

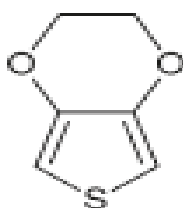


Figura 3.5 Estrutura do Etilenedioxitiofeno.

Observando as Figuras 3.6 e 3.7, verificamos que o comportamento do 3,4-Etilenedioxitiofeno na ausência de iodo é muito diferente do que na presença de iodo/iodeto (de aqui em diante chamada também solução de iodo). Podemos também verificar que quando aumentamos a concentração do electrólito de iodo de 0.5 para 1 ml há diferença de comportamento do composto para as diferentes situações de iluminação.

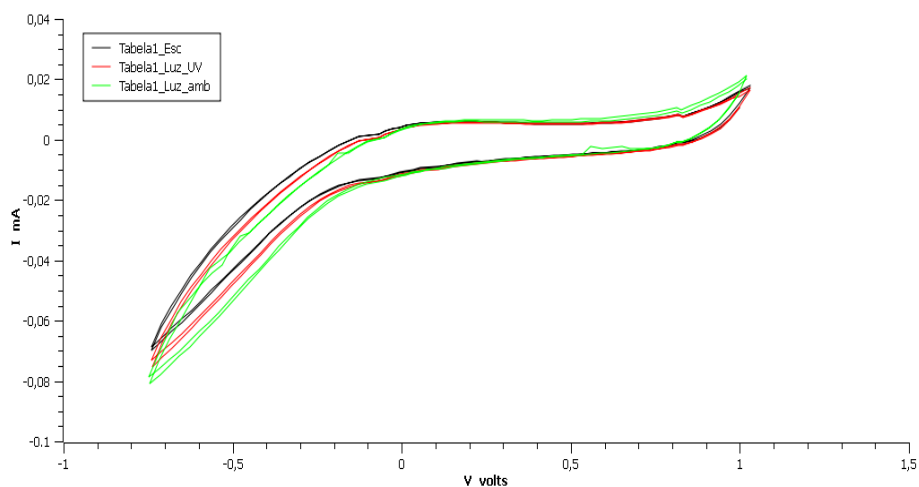


Figura 3.6 Voltametria cíclica do monómero 3,4-Etilenedioxítiofeno, sem iodo.

Na Figura 3.7 podemos ainda verificar que no sentido inverso (redução), para um potencial de 0.15 V, a intensidade da corrente é bastante significativa (≈ -0.026 mA). Este facto evidencia proceddos de transferencia electrónica quando a concentração de catalizador ultrapassa certos níveis.

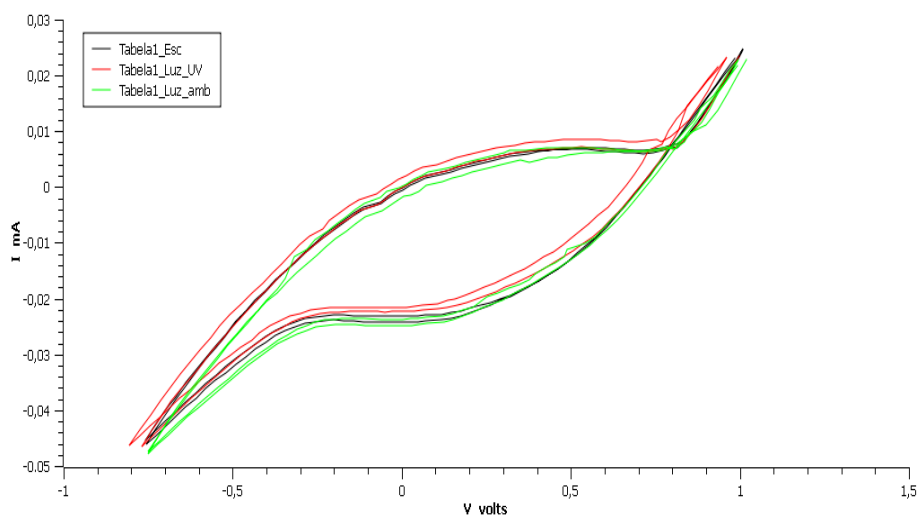


Figura 3.7 Voltametria cíclica do monómero 3,4-Etilenedioxítiofeno com 0.5 ml de solução de iodo.

Quando aumentamos a concentração de iodo (Figura 3.8), o comportamento da substancia em estudo é muito idêntico ao anterior, o que permite concluir que esta substancia é uma forte dadora de electrões, mesmo na ausência de electrólito, podendo ser muito vantajoso para a produção de CSCF. Da mesma forma comprova-se que o efeito observado não está

originado pela presença de iodo/iodeto unicamente, porque ao aumentar a quantidade de estas substancias o efeito não aumenta.

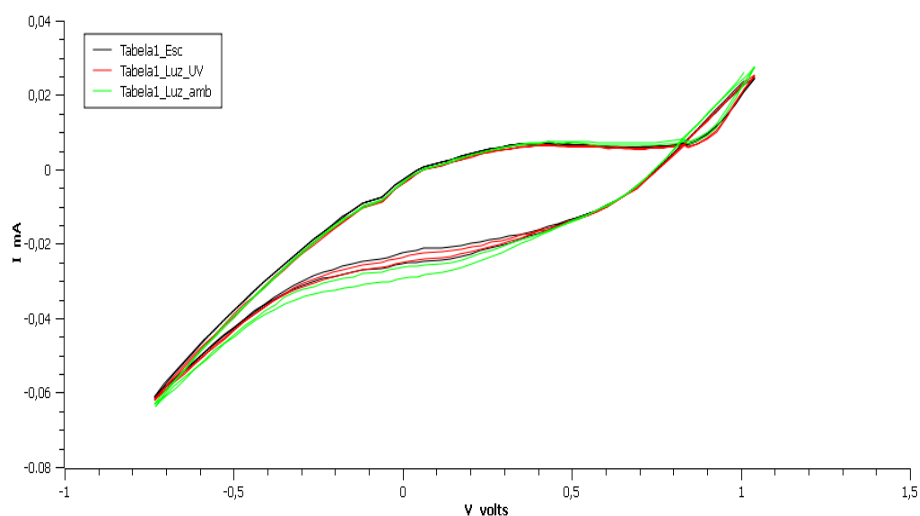


Figura 3.8 Voltametria cíclica do 3,4-Etilenedioxitiofeno com 1 ml desolução de iodo.

Este comportamento do 3,4-Etilenedioxitiofeno é similar ao descrito na referência⁴⁶, e mostrado na Figura 3.9. Neste trabalho foi observado um comportamento reversível da oxidação do EDOT em eléctrodo de Au (111), não acontecendo o mesmo quando o eléctrodo era previamente modificado com EDOT.

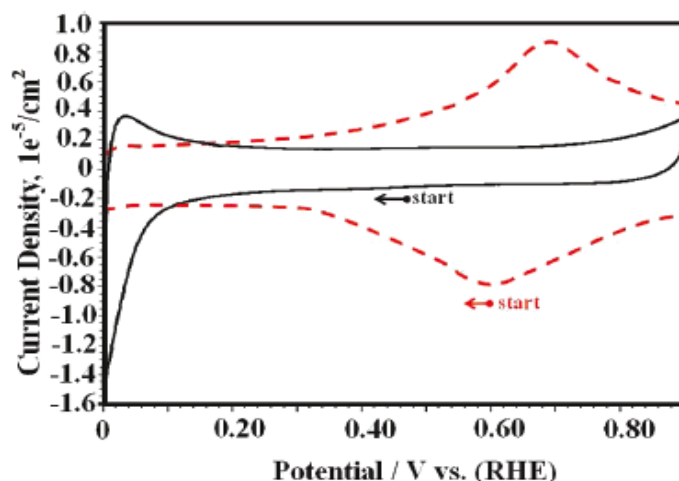


Figura 3.9 Voltamogramas cíclicos feitos com velocidade de varrimento de 50 mV/s. EDOT directamente num eléctrodo Au (111) (linha pontuada) e num eléctrodo de Au (111) modificado com EDOT (linha contínua) em solução 0.10 M de HCL (tomado de referencia⁴⁸).

Observa-se que as correntes obtidas nas nossas experiências na ausência de iodo são aproximadamente iguais com estas (Fig. 3.6) Enquanto que na presença de I_3/I^- os valores

obtidos neste trabalho são 10 vezes maiores ($\sim 2 \cdot 10^{-4}$) quando comparados com o trabalho supracitado (comparar com Fig. 3.7).

3.3 7-Hidroxiflavona

A estrutura da 7-Hidroxiflavona (Figura 3-10), mesmo sendo um dos flavonóides mais simples, mostra as funcionalidades capazes de deslocar cargas. Em particular, o grupo hidroxilo do Anel A e o grupo carboxilo do anel C ao ionizar-se podem alterar a estrutura electrónica de ambos os anéis A e C, gerando uma configuração que mesmo não sendo estável, pode existir durante o tempo suficiente para permitir a passagem do electrão ao semiconductor.

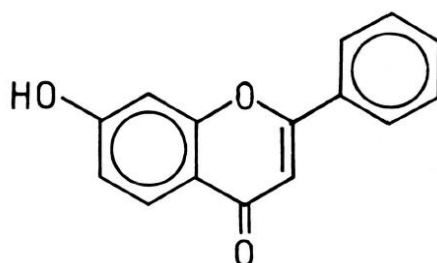


Figura 3.10 Estrutura da 7-Hidroxiflavona.

A Voltametria cíclica da 7-Hidroxiflavona com eléctrodo de carbono vítreo mostra o comportamento típico de como estas substâncias são capazes de efeito fotoeléctrico como visto anteriormente. A separação entre os valores de intensidade, entre os varrimentos directa e inverso do potencial eléctrico (Fig. 3.11), evidencia uma certa actividade electroquímica, sendo observado o passo de electrões.

Quando é acoplado um sistema que pode actuar no processo de transferência de electrões (I_2/KI), os valores da corrente eléctrica que passa pelo sistema aumenta (Fig. 3.12). Este aumento é de diferente magnitude quando sobre o sistema incide luz, evidenciando uma maior facilidade para a transição HOMO-LUMO neste flavonóide em situação de aumento da luminosidade. O sistema 7-Hidroxiflavona/ (I_2/I^-) é então um sistema susceptível de ser utilizado numa célula foto voltaica.

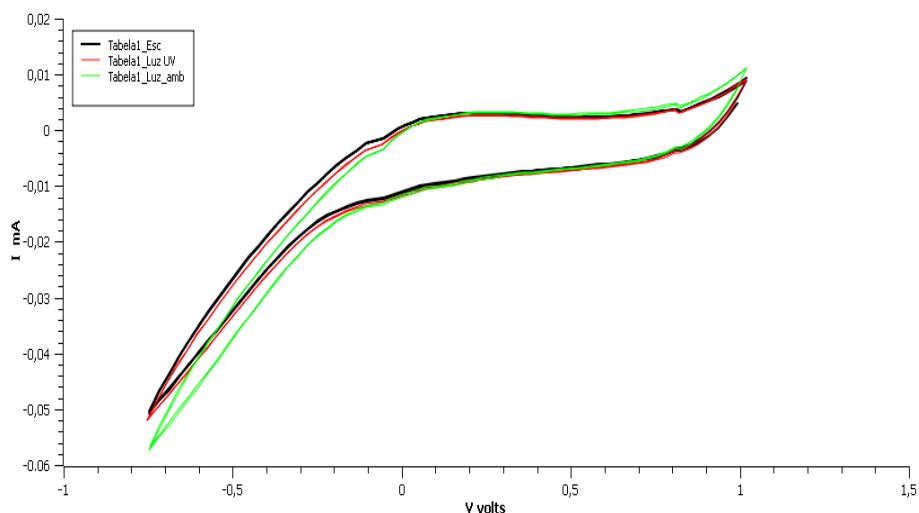


Figura 3.11 Voltametria cíclica para o flavonóide 7-Hidroxiflavona sem iodo.

Analisando a Figura 3.12, verifica-se que durante o varrimento inverso a transferência electrónica é razoável, estando próximo dos 0.1 mA, para um potencial de 0.4 V sobretudo quando incidimos luz UV.

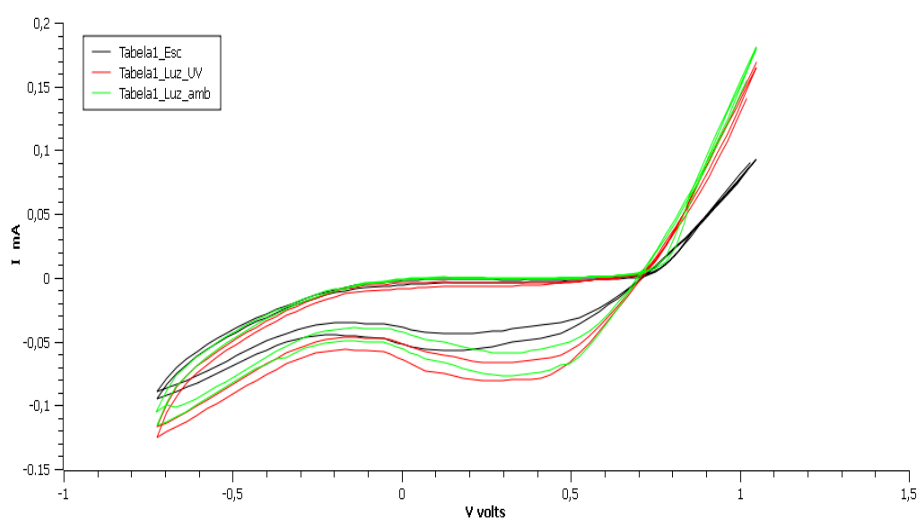


Figura 3.12 Voltametria cíclica do 7-Hidroxiflavona com 0.5 ml de iodo.

O comportamento aqui observado é típico dos compostos utilizados na absorção da luz, e a transferência dessa energia luminosa através dos electrões até aos semicondutores, normalmente evidenciam um comportamento semelhante ao mostrado na Figura 3.13 (abaixo). Pode observar-se a ausência de picos de oxidação e redução do sistema $\text{Ru}(\text{bpy})_3$, quando exposto à luz. Só se evidencia uma diferença quando as direcções de varrimento são

na direcção positiva ou negativa, facto que pode ser atribuído às propriedades rectificadoras do corante.

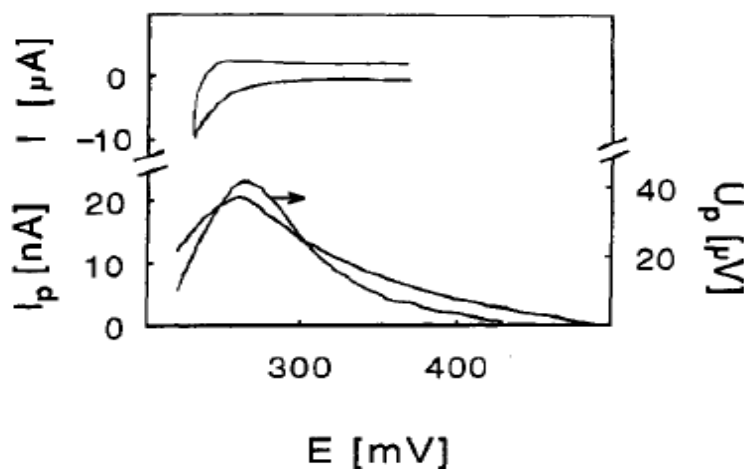


Figura 3.13 Voltametria cíclica do sistema Ru(bpy) em presença de luz(acima) e foto resposta (foto corrente e foto voltagem) (em baixo), (tomado da refererência⁴⁹)

3.4 7- Metoxiflavona 99%

No caso da 7 – Metoxiflavona, em que o protão do grupo hidroxilo na posição 7 é substituído por um grupo metilo, esta estabilidade é ainda maior, o que proporciona um maior rendimento dos processos electroquímicos, sendo a separação entre as curvas maior. Podemos ver (Fig. 3.14) que na presença de luz (ambiente ou ultravioleta), mas na ausência de I_2/KI , é visível o aumento de intensidade do pico que aparece aos 0.3 V, o que significa que estamos perante uma reacção quase reversível no sentido directo em que o processo de oxidação é predominante.

. Na presença de I_2/KI , a diferença de intensidade da corrente que passa pelo eléctrodo resulta maior em ambos os casos de iluminação, mas nota-se uma maior facilidade para a conversão fotoeléctrica da luz UV. Estamos, portanto perante uma substância fotoactiva, que pode transferir electrões tanto no processo de oxidação como no de redução (Fig. 3.15), com ou sem electrólito. Será portanto vantajoso utilizar esta substância em possíveis células

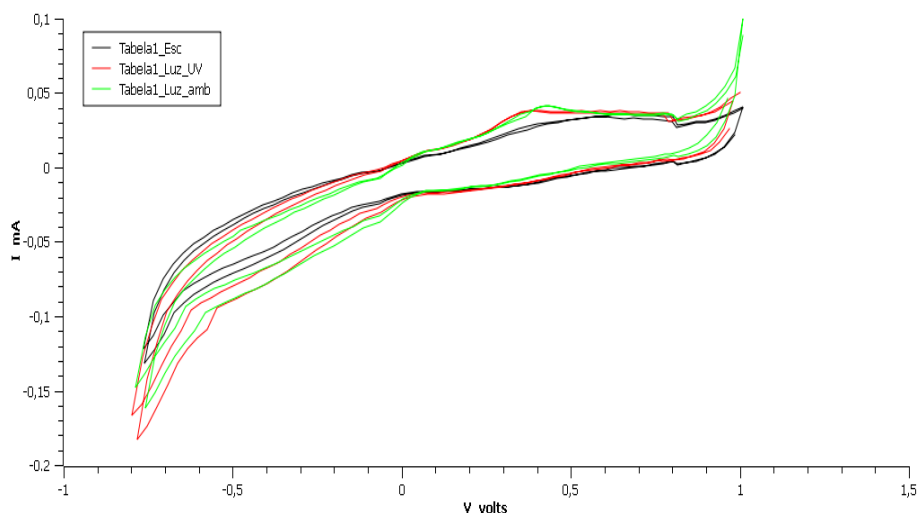


Figura 3.14 Voltametria cíclica de 7-Methoxyflavona 99% sem iodo.

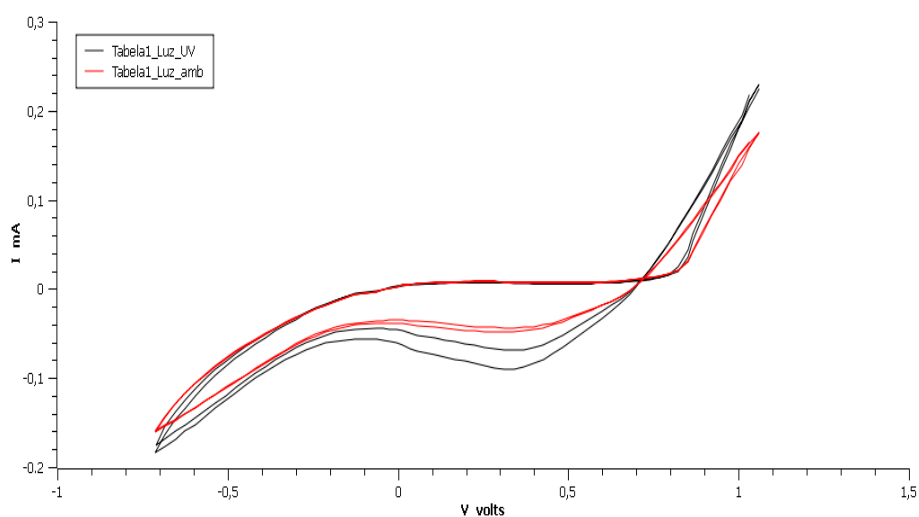


Figura 3.15 Voltametria cíclica para a 7-Methoxyflavona 99% com 1 ml de iodo.

3.5 3,7-Dihidroxi flavona hidratada 97%

O corante estudado a seguir foi a 3,7-Dihidroxi flavona (Figura 3.16). Neste caso aumenta a quantidade de grupos hidroxilos à volta dos anéis A e C pelo que é de esperar uma maior facilidade nas reacções de transferência electrónica. De facto é possível observar um aumento de cerca de 20 vezes quando ao sistema adicionamos I_3^-/I^- (Figura 3.18) e quando comparado com o obtido na ausência do catalizador (Figura 3.17).

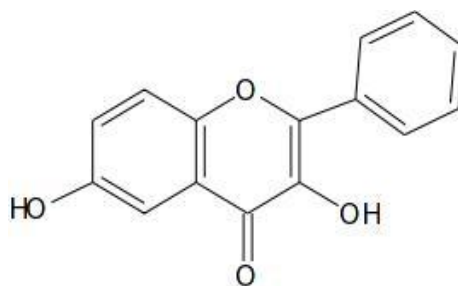


Figura 3.16 Estrutura da 3,7-Dihidroxi flavona.

Para a 3,7-Dihidroxi flavona observamos um comportamento em todo similar ao que se tinha verificado com a 7-hidroxi e 7-metoxiflavona quando a solução não contém iodo. No comportamento electroquímico volta a apresentar um certo efeito rectificador. Na presença de iodo observa-se o aparecimento de picos intensos, é de notar o deslocamento máximo dos picos durante a redução, até valores mais negativos na sequência: sem luz – luz ambiente – luz UV. Probablemente este facto está associado a uma maior facilidade de transferência do electrão do HOMO ao LUMO devido a energia suministrada pela luz.

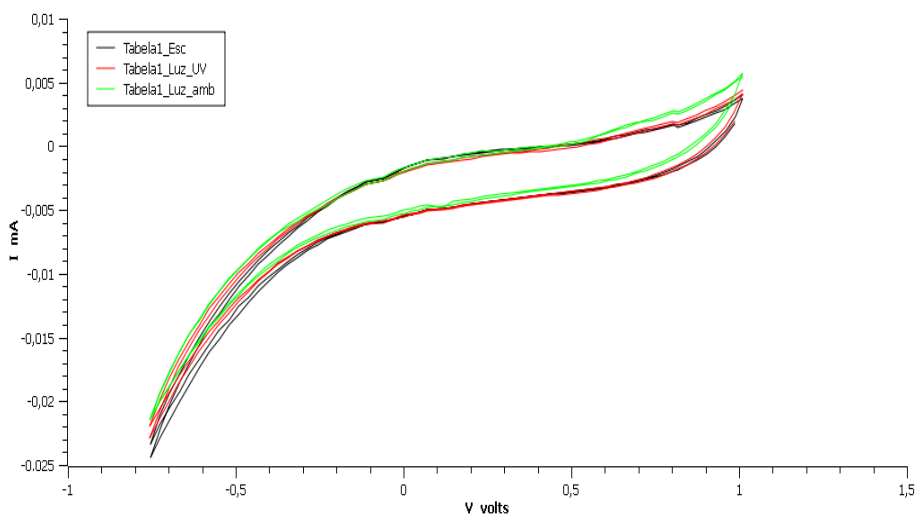


Figura 3.17 Voltametria cíclica da 3,7-Dihidroxi flavona hidratada 97% sem iodo.

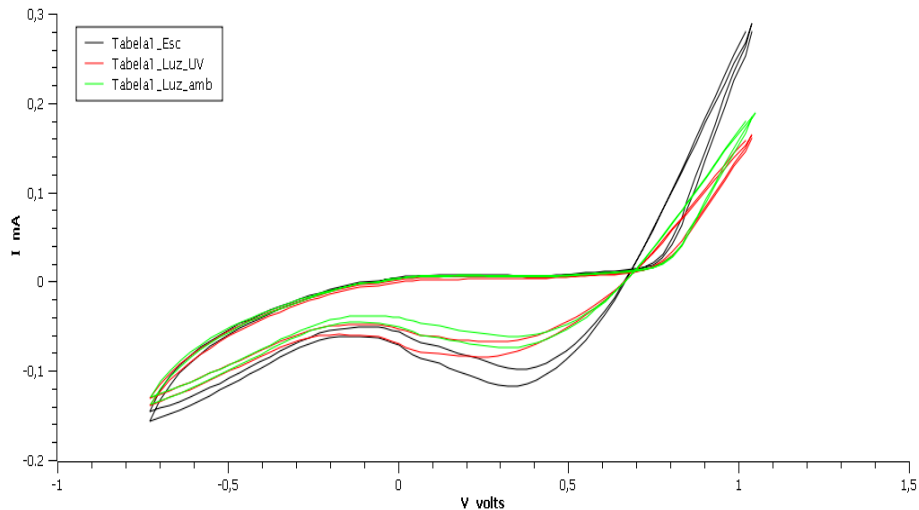


Figura 3.18 Voltametria cíclica de 3,7-Dihydroxyflavona hidratada 97% com 0.5 ml de iodo.

3.6 Mistura de substancias

Para tentar melhorar as propriedades de absorção da luz, foi feita uma mistura de 7-methoxyflavona e 3,7-dihydroxyflavona, como explicado anteriormente. Na Figura 3.19 pode ver-se o comportamento dessa mistura aqui experimentada. A nossa predição foi cumprida, uma vez que houve um incremento da corrente ao passar pelo circuito, que evidencia um maior aproveitamento de absorção da luz e uma possível “reutilização” da energia que é perdida nos processos de relaxação. Quando na ausência de iodo verificamos que o comportamento do sistema é sempre o mesmo para os diferentes tipos de iluminação utilizados. Este sistema terá uma grande vantagem porque mesmo na ausência de luz podemos ter transferência electrónica, significando que o sistema pode produzir corrente durante dias escuros, mas com a lógica diminuição do seu rendimento.

Quando adicionamos o catalizador à base de iodo verificamos (Figura 3.20) que há um aumento de corrente eléctrica, sobretudo quando incidimos a luz ultravioleta, sendo esta luz, aquela que rentabilizará o sistema. Também se pode verificar que na ausência de luz directa o sistema também tem o mesmo rendimento que na ausência do par iodo/iodeto, que nos permite comprovar mais uma vez que o sistema iodo/iodeto não é responsável directo pelos processos observados. Em relação à luz normal o sistema comporta-se praticamente como uma resistência, pelo que a corrente eléctrica que circula no circuito é baixa.

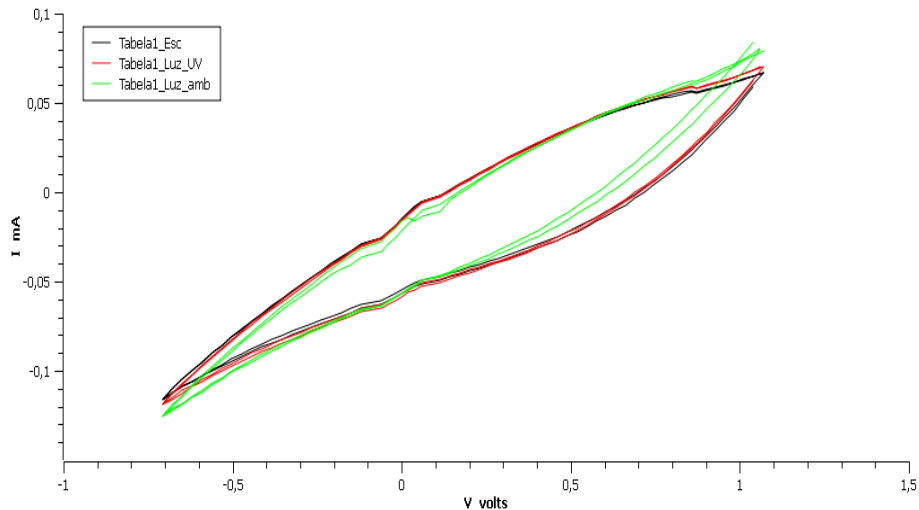


Figura 3.19 Voltametria cíclica para a mistura de 3,7-Dihidroxi + 7-Metoxiflavona sem iodo.

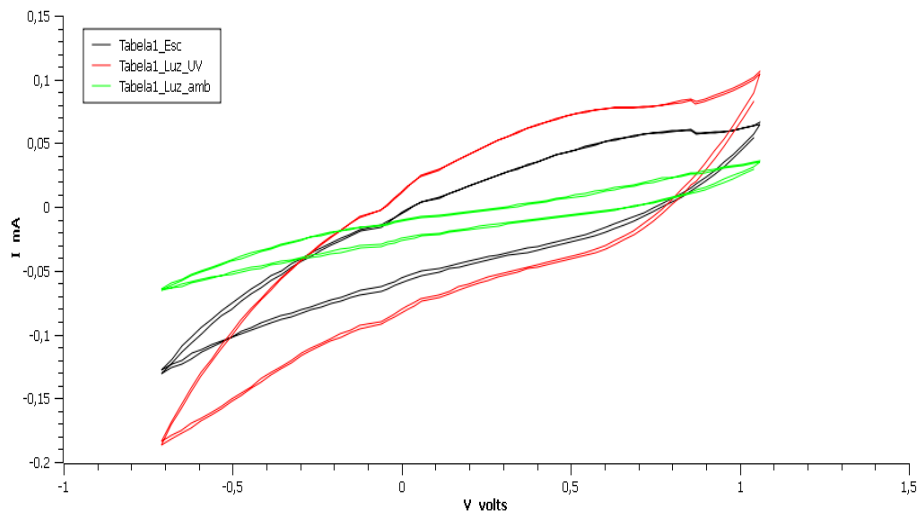


Figura 3.20 Voltametria cíclica para a mistura de 3,7-Dihidroxi + 7 Methoxyflavona com 0.5 ml de iodo.

3.7 Estudos em sistemas obtidos de infusão de plantas.

A seguir foram estudadas misturas de compostos, entre eles, flavonóides obtidos de partes de citrino, em particular, foram estudadas as infusões feitas de casca de laranja e de limão. As cascas destas frutas, para além de flavonóides tais como C-Glucosylflavona, 4'-(9'-ethylene-16'-methylnon-9',15'-dien-7',11'-oate)-5,7-dimethoxyflavona e 4'-(9'-ethylene-16'-methylnon-9',15'-dien-7',11'-oate)-5,7,3'-trimethoxyflavona^{47,48} contêm terpenoides como geraniol, α -terpineol, linalool, α -pineno e β -pineno entre outros⁴⁹, que podem deslocar cargas e influir na foto resposta da preparação.

3.7.1 Infusão casca limão verde

Nas medições feitas com infusão de casca de limão verde, verifica-se um processo de redução notável à volta de -0,55V (ver Figura 3.21). Este processo mantém-se quando é introduzido o par iodo/iodeto (Figura 3.22), com excepção do ensaio feito em presença da luz ambiente. Nesse caso o processo foi inibido.

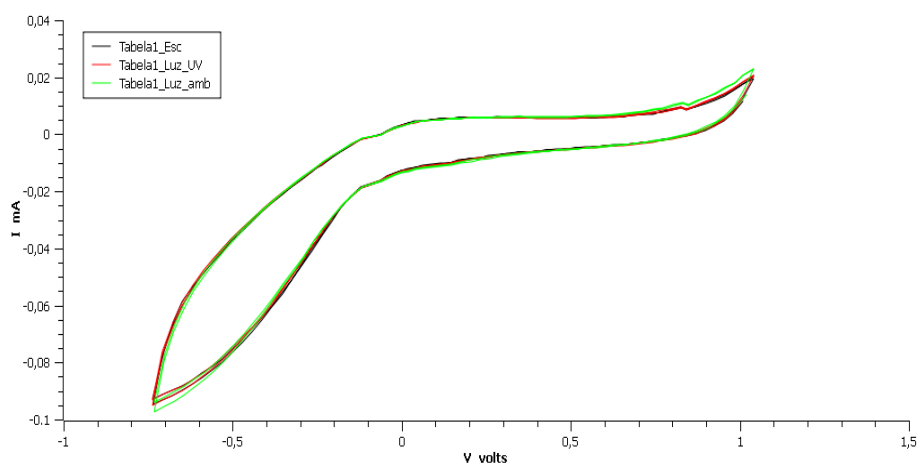


Figura 3.21 Voltametria cíclica para o sistema casca de limão verde sem iodo.

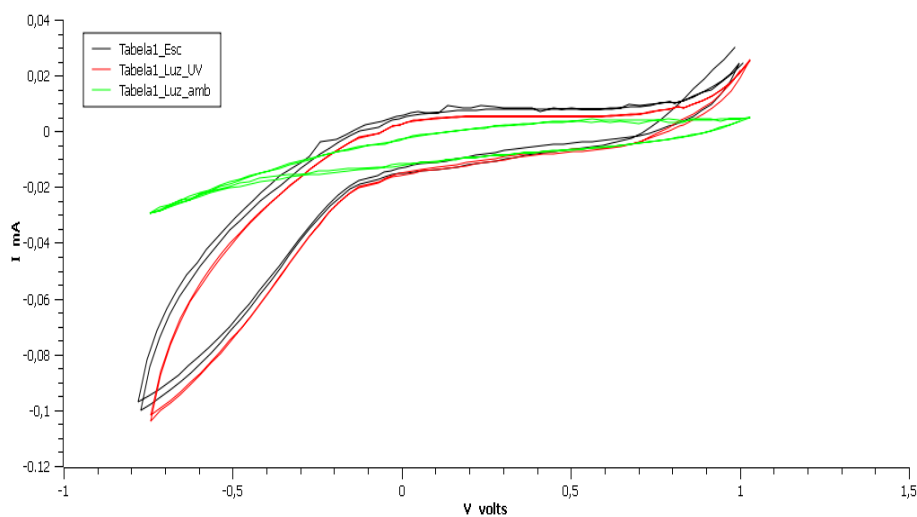


Figura 3.22 Voltametria cíclica para a mistura casca de limão verde com 0,5 ml de iodo.

Dos resultados do ensaio na ausência de iodo depreende-se a complementaridade da função dos compostos extraídos: uma parte deles consegue absorver a luz, enquanto outros conseguem servir de catalizador da absorção dos electrões fechando o circuito. Este

resultado nunca foi testado e num futuro a nossa atenção deve estar virada para estes compostos que interferem nestes processos. Num hipotético processo de extracção de substâncias foto activas deste material deverá passar pela eliminação selectiva destes “catalizadores” ou extraídos selectivamente para serem utilizados como substitutos de I_3^-/I^- .

3.7.2 Infusão de casca de limão e laranja

Os resultados para as infusões de laranja não foram suficientemente bons, as curvas resultavam com muito ruídos e muitos pontos “outsiders” e por isso as curvas não estão aqui representados. No entanto, a mistura limão-laranja apresentava um comportamento diferente pelo que é objecto de discussão que iremos tratar a seguir.

O estreitamento do pico a $-0,5$ V observado neste caso e não observado no caso da infusão feita só de limão, parece ser uma característica dada pela introdução da laranja. Há uma diferença notável entre as medidas com e sem iodo/iodeto (Figuras 3.23 e 3.24), assim como diferencias das medidas sem iodo/iodeto no caso de limão só e de a mistura limão-laranja o que leva a pensar que algum composto presente na infusão de laranja exerce um papel semelhante ao de I^2/I^- .

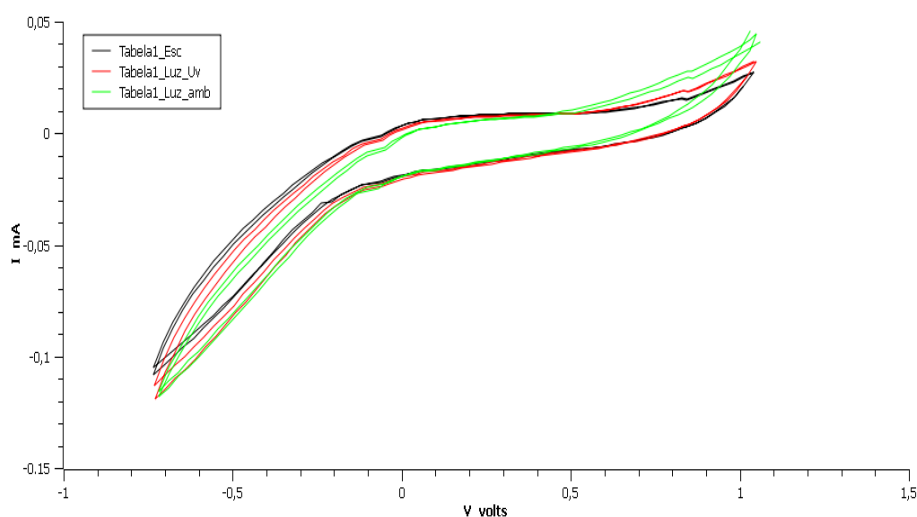


Figura 3.23 Voltametria cíclica para a mistura de casca de limão e laranja sem iodo.

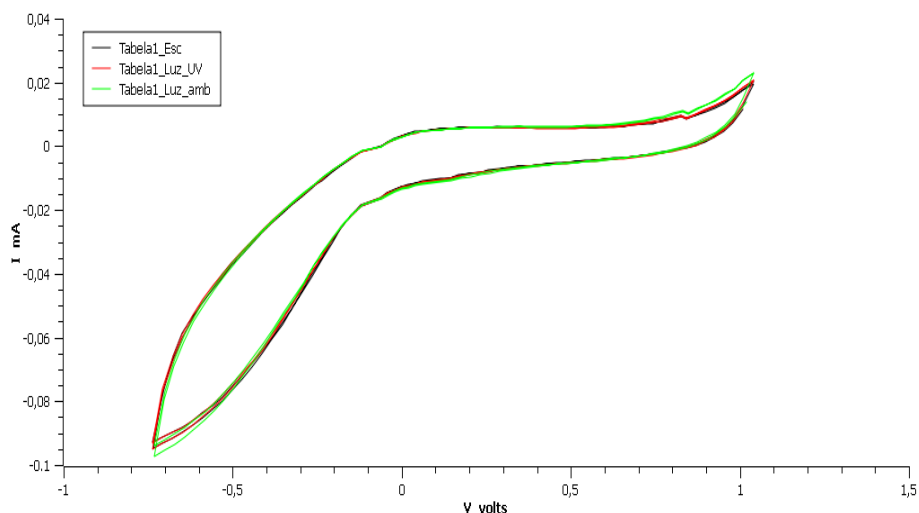


Figura 3.24 Voltametria cíclica para a mistura de casca de limão e laranja com 1 ml de iodo.

3.7.3 Folha de limoeiro

No caso da infusão feita com as folhas de limoeiro, a resposta ao potencial eléctrico aplicado, até -0.4 V, mostra um sistema é isolante. A partir daqui estamos perante uma reacção redox reversível, em que a transferência de electrões entre corante e semiconductor é elevada fazendo aparecer no circuito do sistema uma diferença de intensidade de corrente eléctrica entre os sentidos de varrimento directo e inverso que, como podemos ver na Figura 3.25 é quase 0.5 mA. As propriedades foto excitáveis deste corante natural estão bem visível neste sistema.

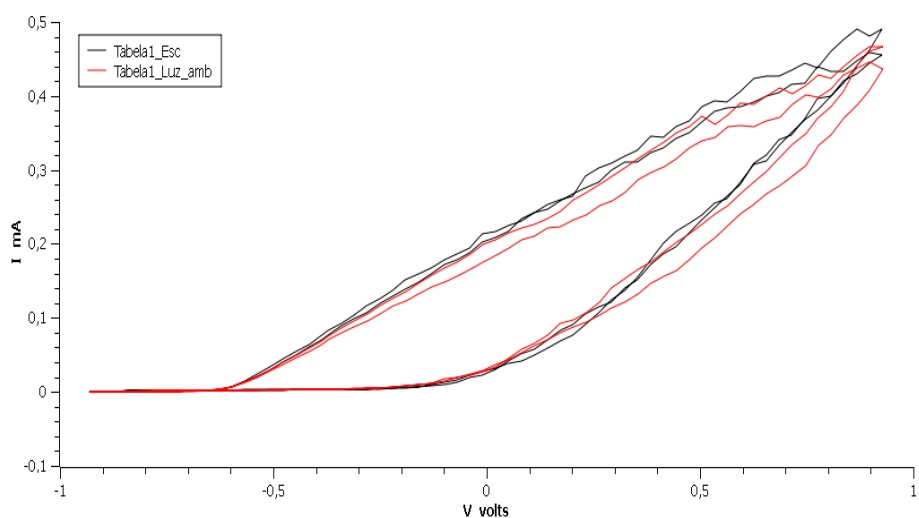


Figura 3.25 Voltametria cíclica para a substancia extraída da folha de limoeiro com 0.5 ml de iodo.

Quando aumentamos a concentração de iodo (Figura 3.26), verificamos a mesma reacção que no caso anterior, mas a transferência electrónica tem um aumento ainda maior. Podemos ainda considerar o facto de que o sistema tem o mesmo comportamento tanto na presença como na ausência de luz. Isto significa que os processos observados não são de natureza fotovoltaica.

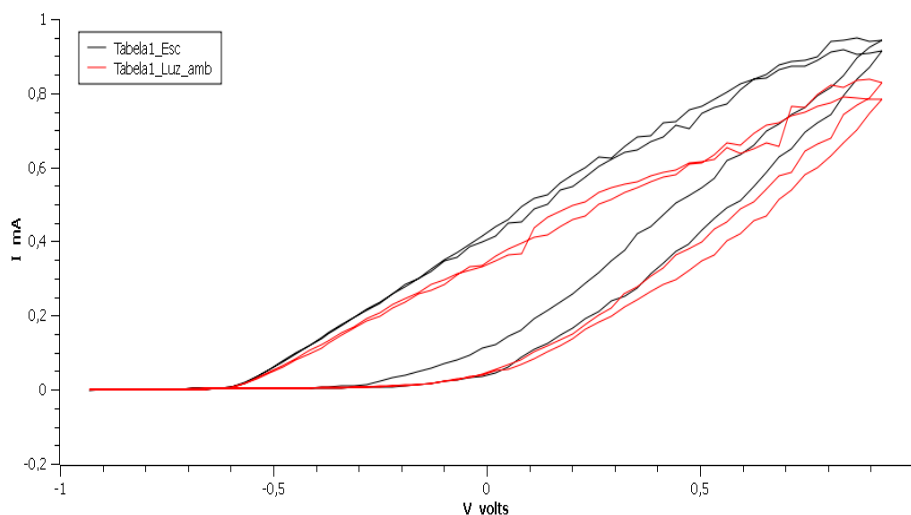


Figura 3.26 Voltametria cíclica para a substancia extraída da folha de limoeiro com 1 ml de iodo.

3.7.4 Infusão de folha de silveira

Na Figura 3.27 estamos perante uma situação de reacção química quase reversível, em que a corrente é controlada em simultâneo por difusão e cinética de transferência da carga. Podemos considerar uma melhor transferência de electrões no sistema, nos casos em que incidimos luz violeta e quando está ausente qualquer luz. No caso de iluminação com luz ambiente verifica-se uma diminuição desta transferência de carga, possivelmente esta diminuição deve-se a processos de relaxação por transferência de electrões entre as espécies químicas que constituem a infusão, estas transferências fazem diminuir o rendimento do sistema.

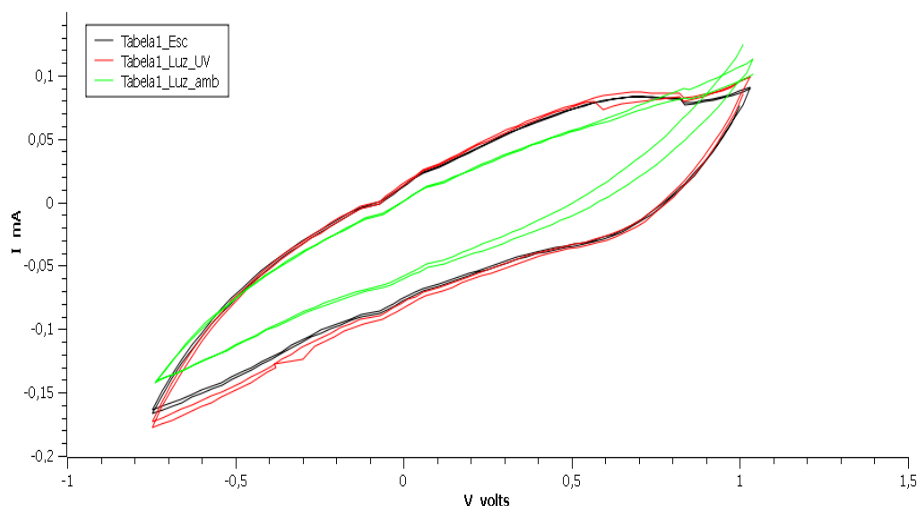


Figura 3.27 Voltametria cíclica para a substancia extraída da folha de silveira sem iodo.

Quando adicionamos o catalizador I_2/I^- (Figura 3.28), o sistema na presença de luz violeta e na ausência de luz tem reacção irreversível, em que no varrimento directo a corrente é quase nula, mas no varrimento oposto verifica-se o passo de electrões até o corante. Na presença de luz ambiente o sistema quase não conduz, a semelhança do que acontecia em casos anteriores. Isto prende-se com a pouca intensidade das lampadas que iluminam o laboratorio e as discontinuidades do seu espectro de luz.

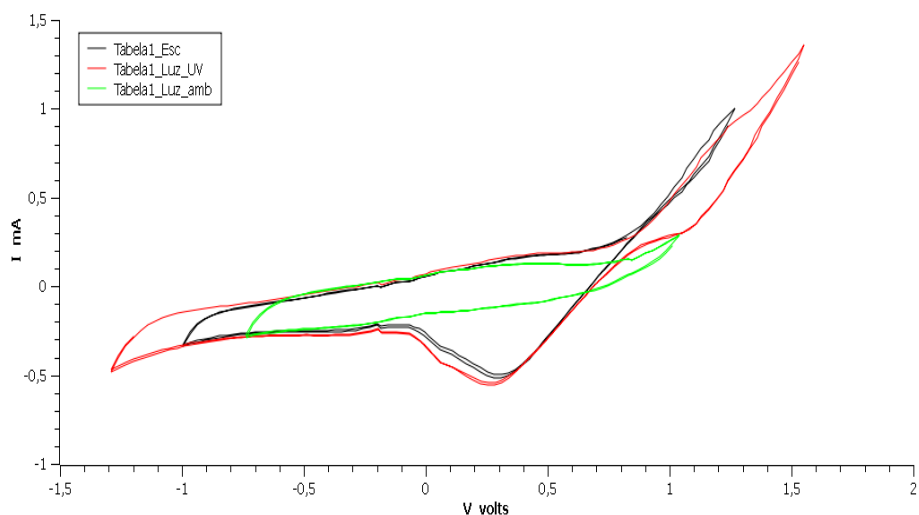


Figura 3.28 Voltametria cíclica para a substancia extraída da folha da silveira com 0.5 ml de iodo.

3.7.5 Infusão de folha da cerejeira

Com esta mistura conseguimos obter uma elevada transferência de electrões para o circuito mesmo sem electrólito, o que significa que esta mistura de compostos são facilmente oxidáveis. Esta transformação verifica-se a partir dos -0.4V, em que a curva durante o varrimento directo a corrente sobe até 1 mA e depois no varrimento inverso ela cai a zero. Na ausência de luz o sistema segue o mesmo padrão simplesmente a doação de electrões é inferior, o que faz com que a corrente que circula no circuito seja inferior, Figura 3.29

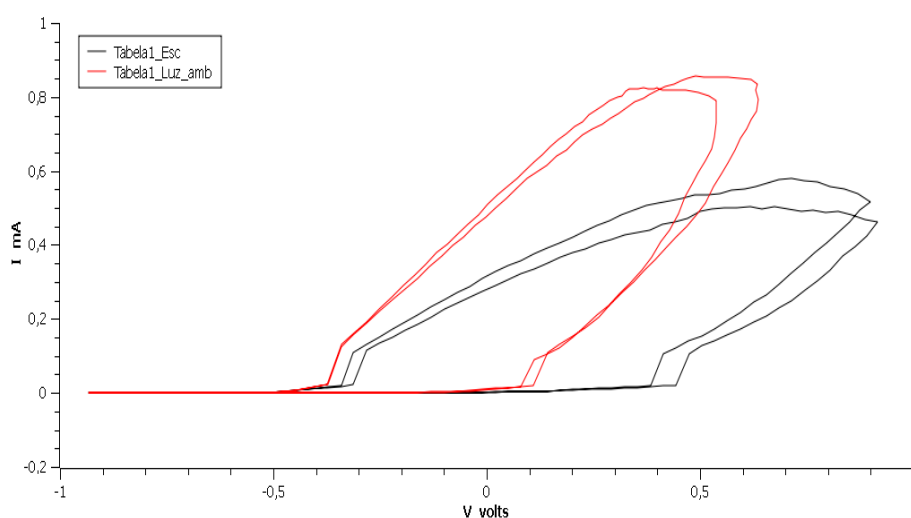


Figura 3.29 Voltametria cíclica para a substância extraída da folha da cerejeira sem iodo.

A adição do electrólito de iodo (Figura 3.30) não veio influenciar muito a transferência de electrões, a não ser, quando em situação de ausência de luz o corante consegue aumentar a transferência electrónica de modo a ser igual na presença de luz.

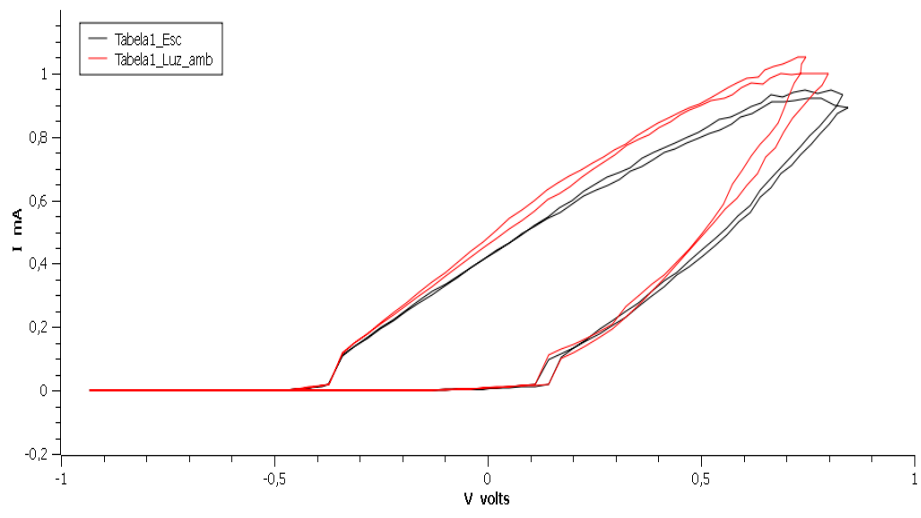


Figura 3.30 Voltametria cíclica para a substância extraída da folha de cerejeira com 1 ml de iodo.

4 Estudo de sistemas semicondutor – corante

4.1 Ftalocianina de cobre (II)

4.1.1 Utilização de lâminas de alumínio cobertas por óxido de zinco

Pela Figura 4.1, quando utilizamos lâminas alumínio cobertas por óxido de zinco, verifica-se uma diferença de comportamento do corante quando a célula é iluminada quando comparada com a célula na ausência de luz. No primeiro caso a corrente ao passar pelo sistema é muito maior que no segundo. As diferenças entre o varrimento directo e inverso também são maiores no caso da experiência com luz.

Também podemos observar pelo gráfico o carácter rectificador do ZnO que faz as curvas de oxidação e redução coincidirem a aproximadamente zero amperes (corte da corrente eléctrica) quando o campo aplicado é negativo. Este comportamento é típico dos semicondutores.

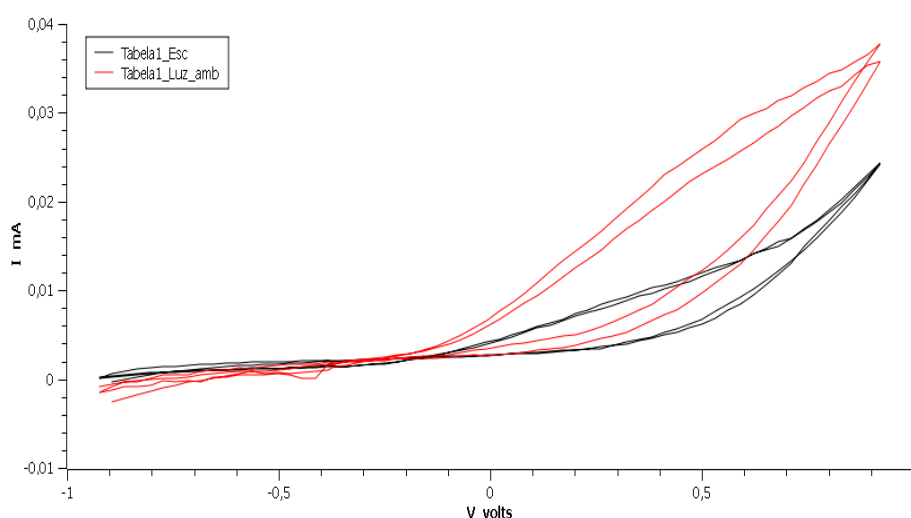


Figura 4-1 Voltametria cíclica da Ftalocianina de cobre (II), nas mesmas condições anteriores, mas com eléctrodo de ZnO, e adição de 0.5 ml de iodo.

4.1.2 Laminas de óxido de titânio obtidas pelo método de spin

Neste caso o aumento da corrente eléctrica é muito menor que quando foi usado o ZnO. Aqui, como no caso anterior vê-se o carácter rectificador do óxido de titânio tal como no caso

anterior. Neste caso o processo de oxidação redução não é tão evidente. Mesmo verificando que a corrente eléctrica seja baixa não podemos deixar de salientar que este sistema assim formado pode ter utilidade sempre que seja melhorado. O crescimento exponencial da intensidade de corrente acima dos 0V dá esperança de que assim seja.

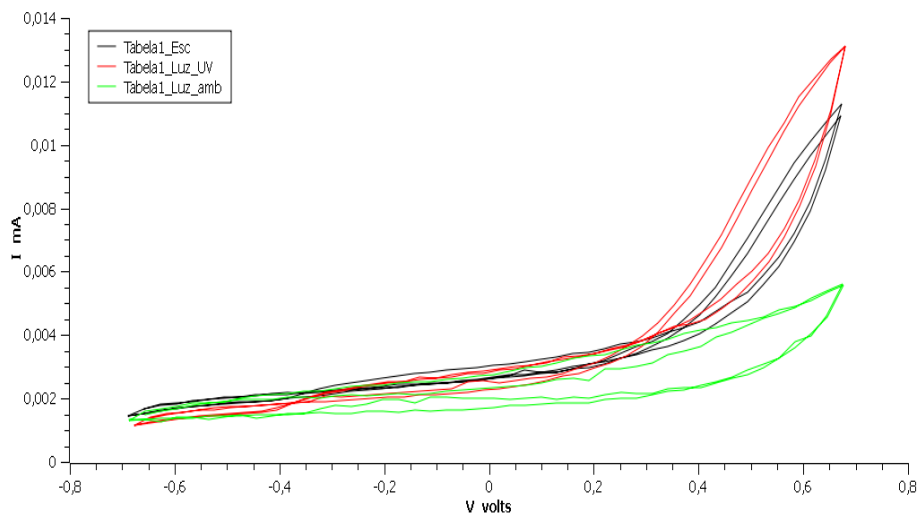


Figura 4-2 Voltametria cíclica para o sistema Ftalocianina de cobre (II) sem adição de iodo.

4.1.3 Estudo com lâminas de TiO_2 dopadas.

4.1.3.1 TiO_2 dopado com cálcio.

Neste sistema, (Figura 4.3), em que as laminas foram impregnadas com nitrato de cálcio, verifica-se uma baixa transferência de corrente, assim como um mau comportamento do sistema devido ao facto de haver muitos ruído, tanto na curva de oxidação como na de redução. Este comportamento poderá ser devido a falta de agitação, mau contacto dos eléctrodos com a solução, etc. No entanto, pode acontecer que a dopagem com cálcio faça com que as diferenças energéticas entre os orbitais, que seria suposto interactuar, sejam tão grandes que esta interacção fica muito dificultada. O sistema tem um comportamento resistivo, mas a separação das curvas indicam um processo de transferência de electrões.

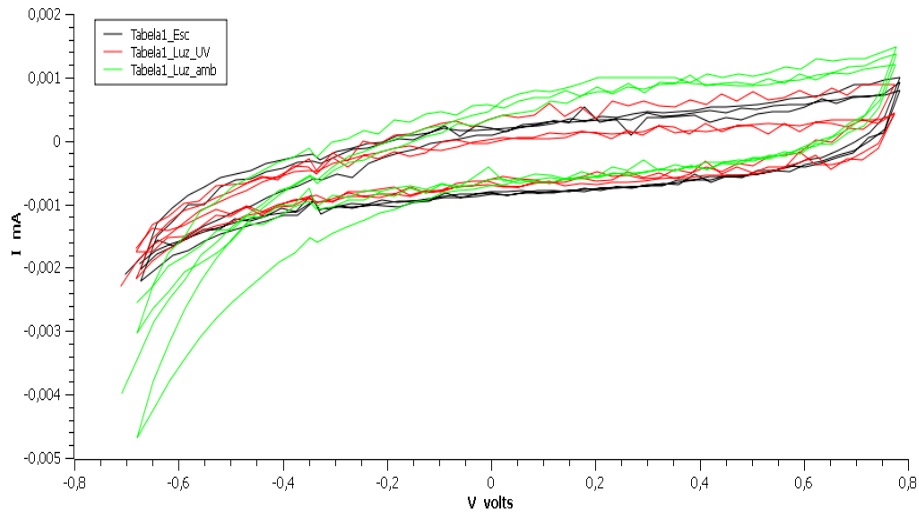


Figura 4-3 Voltametria cíclica da Ftalocianina de cobre (II) com adição de 0.5 ml de iodo.

4.1.4 TiO₂ obtido por spin-coating e sinterizado a 525°C

Na Figura 4.4, o baixo valor da corrente eléctrica (aqui nos limites de detecção do equipamento) indica-nos praticamente não há cedência de electrões entre o corante e o semiconductor. Vemos por este gráfico que a ausência de iodo permite que as curvas de oxidação /redução sejam mais coincidentes para cada um dos casos, ainda que na presença de luz violeta a curva esteja abaixo das outras duas. Este sistema tal como o anterior deixa uma indicação de processo de transferência de cargas, mas de pouca relevância.

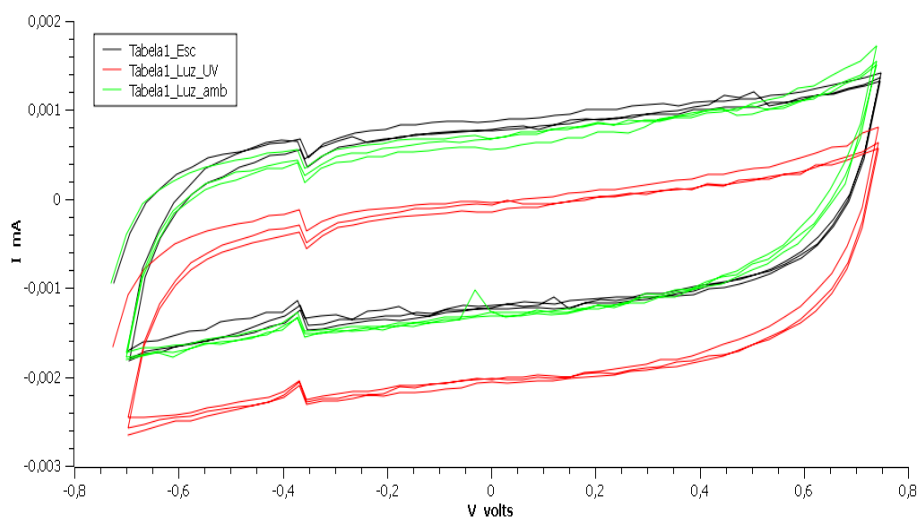


Figura 4-4 Voltametria cíclica da Ftalocianina de cobre (II), cátodo TiO₂ sinterizado a 525°C, sem adição de iodo.

Com a adição de iodo o sistema melhorou, mesmo que o baixo valor de corrente eléctrica esteja no limite de detecção do aparelho. No entanto ainda não gera carga suficiente para ser considerado de utilidade.

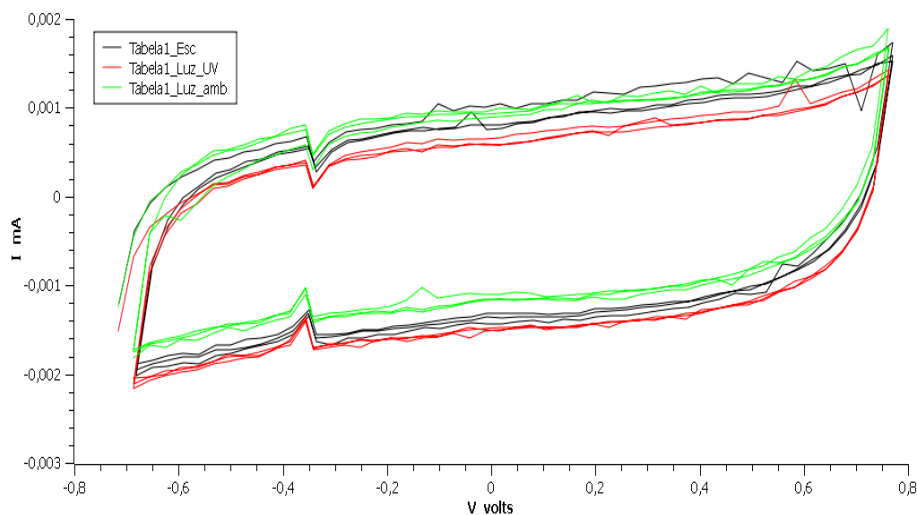


Figura 4-5 Voltametria cíclica da Ftalocianina de cobre (II), cátodo TiO₂ sinterizado a 525°C, com adição de 0.5 ml de iodo.

4.2 3,4 - Etilenedioxitiofeno

4.2.1 Utilização de lâminas de alumínio com oxido de zinco

É possível verificar também que com o corante 3,4-Etilenedioxitiofeno utilizando lâminas com ZnO (Figura 4.6), tem o mesmo comportamento de semiconductor.

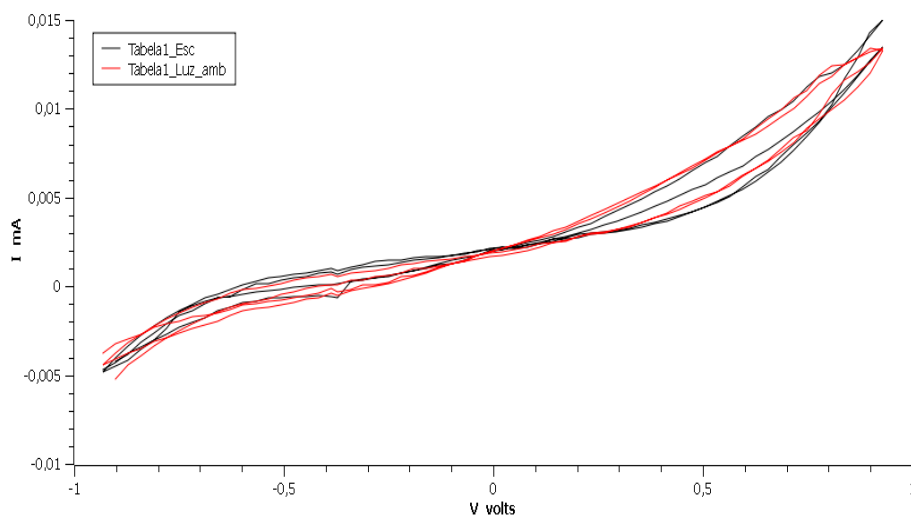


Figura 4-6 Voltametria cíclica para 3,4-Etilenedioxitiofeno com electrodo de ZnO e adição de 0,5 ml de iodo.

Embora neste caso haja alguns vestígios de processos redox na região de -0,5 V, assim como alguma separação dos processos de transferência de carga acima de 0,4V manifestando também um certo comportamento redox. Os gráficos de este sistema na ausência de luz foram muito semelhantes à Figura 4.5, o que evidenciou uma falta total de conductividade entre a solução e o electrodo.

4.2.2 Estudo com lâminas de TiO₂ dopadas

4.2.2.1- TiO₂ dopado com cálcio

Tal como no caso da Ftalocianina de cobre (II), pela Figura 4.7 também não parece haver transferência de electrões entre corante e semiconductor. Mais uma vez a diferença entre os níveis electrónicos resultou grandes demais para ser possível a transferência directa de electrões entre o LUMO e a banda condutora do óxido de titânio.

No caso do sistema com adição de I₂/I₃⁻, o comportamento não foi melhor, o que confirma que neste caso a transferência electrónica está impossibilitada.

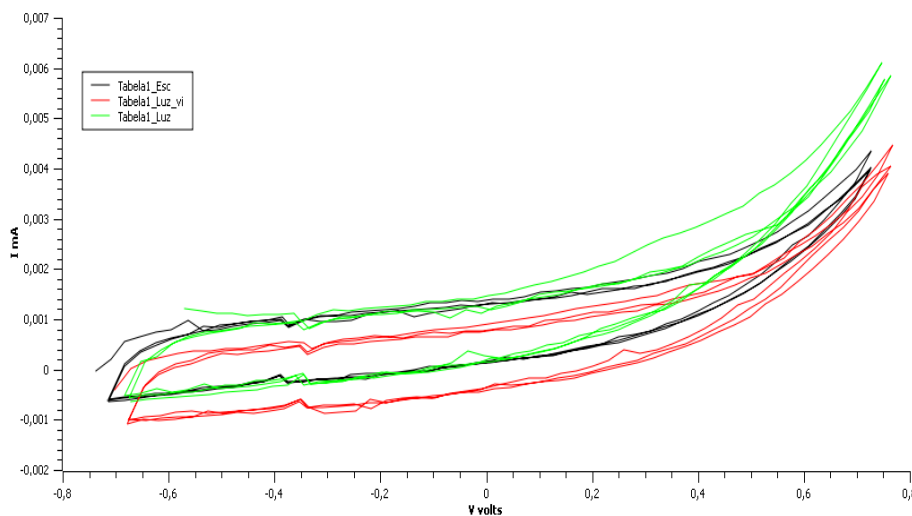


Figura 4-7 Voltametria cíclica para a substância 3,4-Etilenedioxitiofeno sem adição de iodo.

4.2.2.1 TiO₂ dopado com alumínio

Analisando a Figura 4.8, pode-se observar o aparecimento de certa condutividade, pelo que podemos afirmar que é devido à transferência de electrões entre corante e semiconductor.

Este sistema tem características de rectificador porque por exemplo para no caso em que fazemos incidir luz ambiente quando a tensão passa de 0.4 V para 0.6 V a corrente 0.002 mA passa para 0.008 mA, ou seja, para pequenas variações de tensão temos elevados aumentos de correntes. Na presença de luz violeta também o sistema se comporta como um rectificador

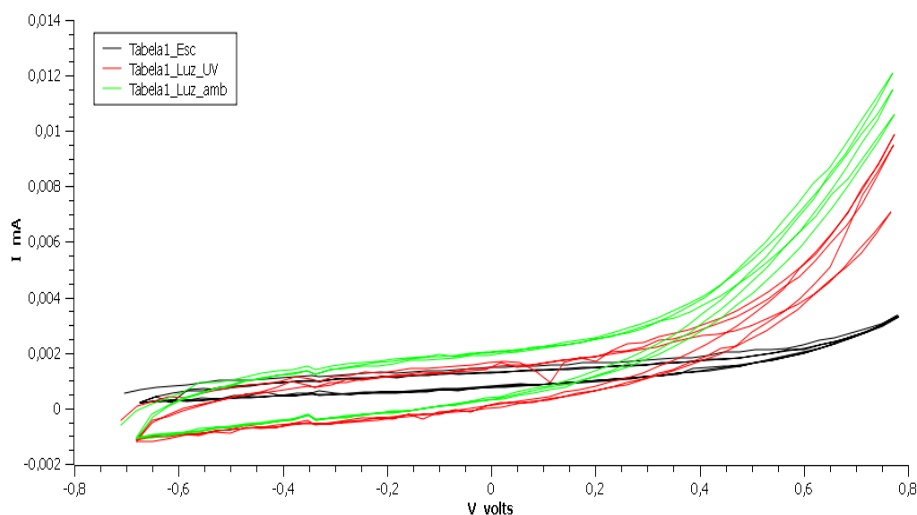


Figura 4-8 Voltametria cíclica para 3,4-Etilenedioxitiofeno com adição de 0.5 ml de iodo.

4.2.2.2 TiO_2 obtido por spin-coating e sinterizado a 525°C

Na Figura 4.9 temos um caso semelhante ao da Ftalocianina de cobre (II), pois a lâmina de TiO_2 aquecida a 525 °C não permite a passagem de corrente pelo sistema. Além das curvas estarem separadas o processo redox não funciona porque a transferência electrónica corante/semicondutor é muito pequena. O sistema na ausência do electrólito de iodo tem o mesmo comportamento para qualquer das situações estudadas.

Quando adicionamos iodo/iodeto ao sistema (Fig.4.10), para permitir uma melhor transferência electrónica verificamos que o comportamento é muito idêntico ao sistema sem adição de iodo. Neste caso o sobreaquecimento a 525°C não trouxe vantagem.

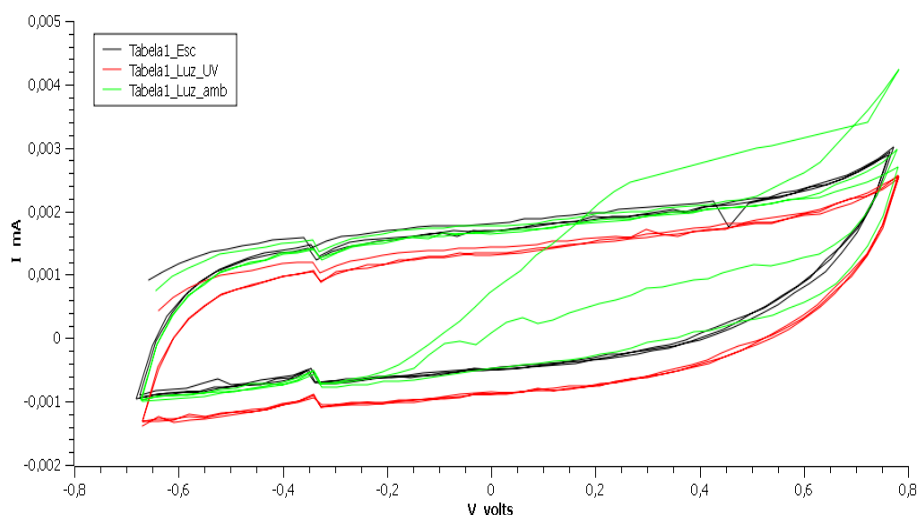


Figura 4-9 Voltametria cíclica para 3,4-Etilenedioxítiofeno sem adição de iodo.

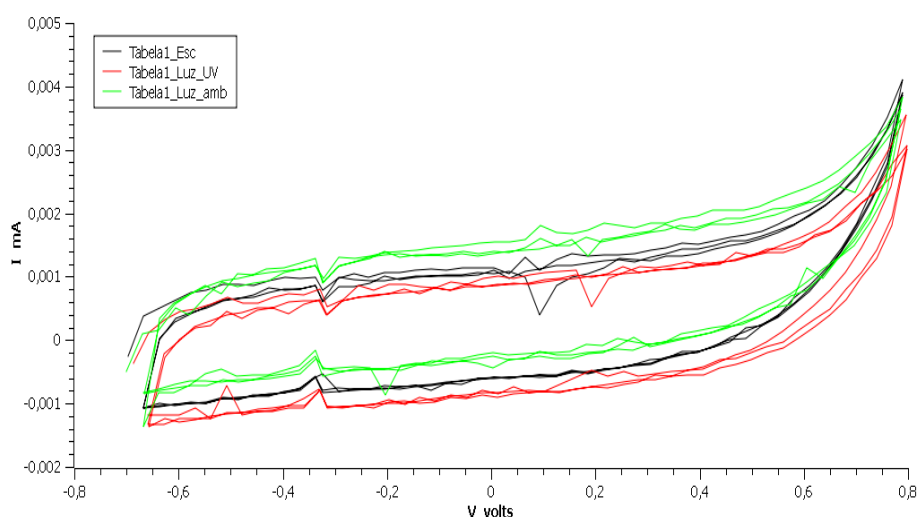


Figura 4-10 Voltametria cíclica para 3,4-Etilenedioxítiofeno com adição de 0.5 ml de iodo.

4.3 Corante 7-Hidroxi flavona

4.3.1 Utilização de lamina de alumínio com oxido de zinco

Nestas duas Figuras estamos perante mais um caso de efeito fotoeléctrico na conjugação de um corante com o ZnO. No caso do corante 7 – Hidroxiflavona não há muita diferença entre a e a não utilização do electrólito de iodo. Pode verificar-se inicialmente que até -0.5 V não há passagem de corrente pela célula, mas a partir deste valor podemos considerar um voltamograma de reacção reversível.

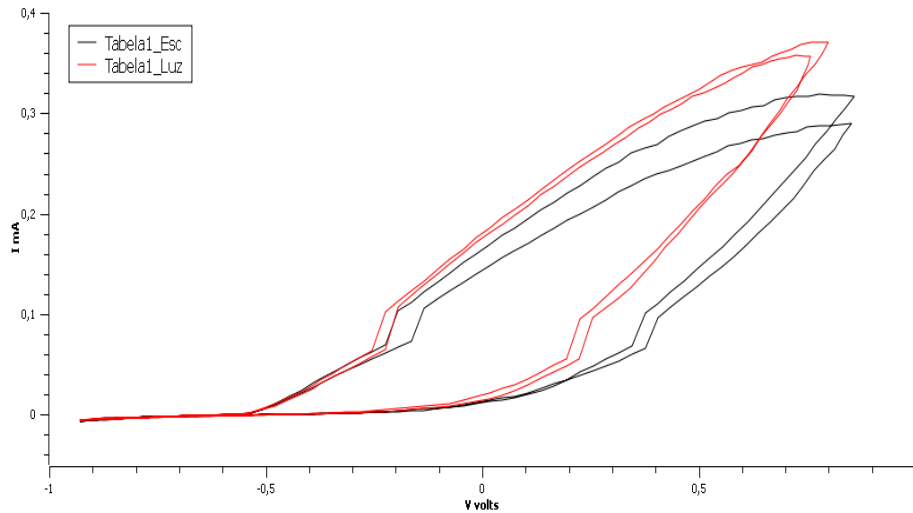


Figura 4-11 Voltametria cíclica para a substancia 7-Hidroxiflavona sem adição de iodo aplicada em electrodo de ZnO.

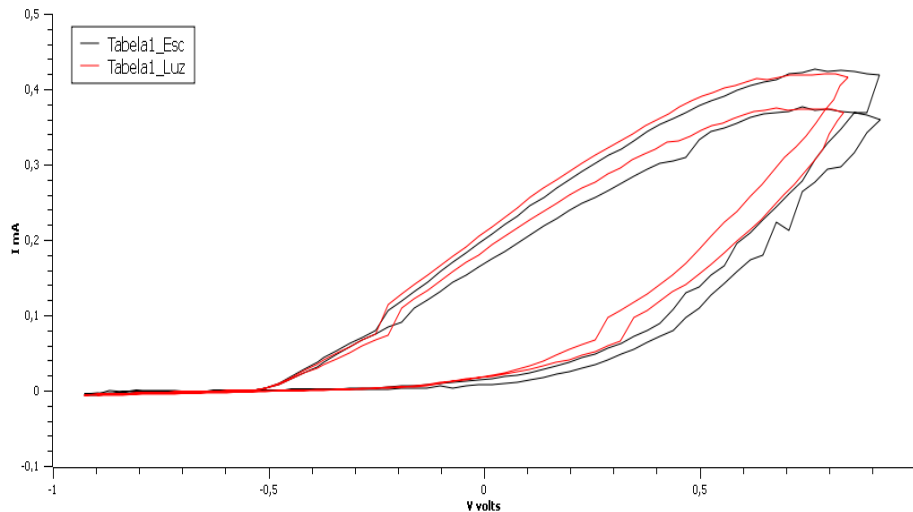


Figura 4-12 Voltametria cíclica para a substancia 7-Hidroxiflavona com adição de 0.5 ml de iodo.

4.3.2 Estudo com filmes de TiO₂ dopados

4.3.2.1 TiO₂ dopado com Cálcio

No caso do TiO₂ dopado com cálcio como semicondutor e associado ao corante 7-Hidroxiflavona, a ausência de I₂/I⁻ elimina a passagem de corrente no sistema (Fig.4.13). Pode também observar-se um forte efeito rectificador nas experiências feitas com iodo e na presença de luz (Figura 4.14). Na mesma Figura pode-se salientar o caso da incidência da luz

violeta que não tem qualquer efeito sobre o corante já que não se verifica passagem de corrente. Neste caso também não se verificam processos fotovoltaicos.

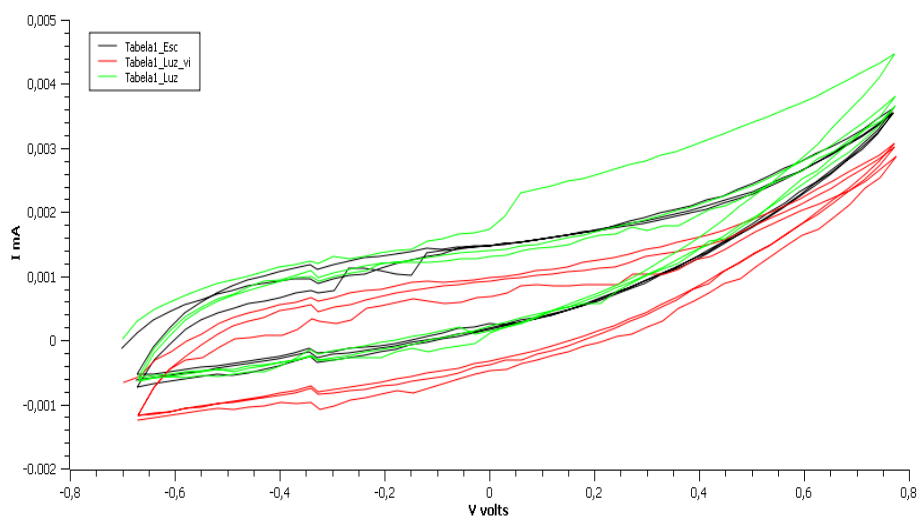


Figura 4-13 Voltametria cíclica para 7-Hidroxi flavona com electrodo de Ca-TiO₂ sem adição de iodo.

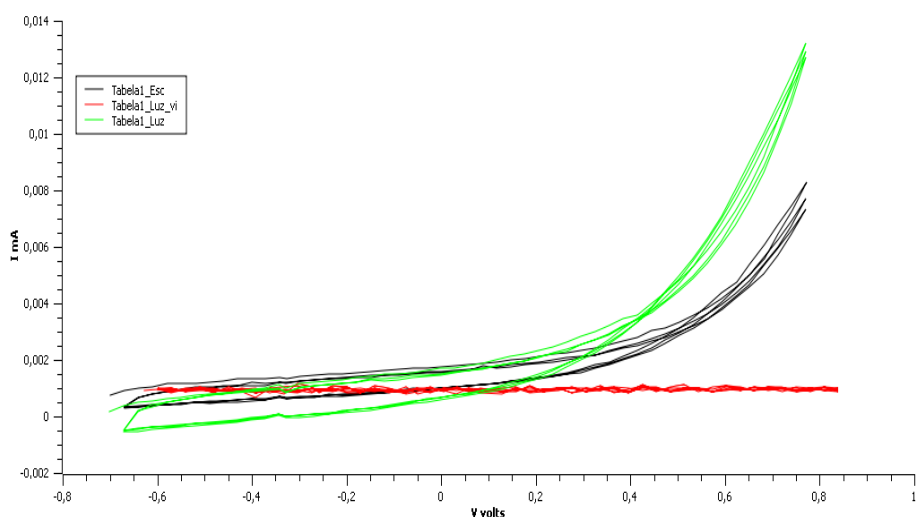


Figura 4-14 Voltametria cíclica para a substancia 7-Hidroxi flavona com adição de 0.5 ml de iodo.

4.3.2.2 TiO₂ dopado com Alumínio

O mesmo comportamento observa-se para o caso das lâminas com TiO₂ sinterizadas a 525 °C, ou seja, não temos passagem de corrente na ausência de iodo/iodeto. Contudo, na presença de aquele catalisador temos uma forte componente rectificadora para potenciais eléctricos abaixo dos 0.2 V, ou seja, abaixo deste valor o óxido de titânio não deixa passar a corrente eléctrica, opondo-se à transferência de electrões do corante para o sistema (Fig. 4.15).

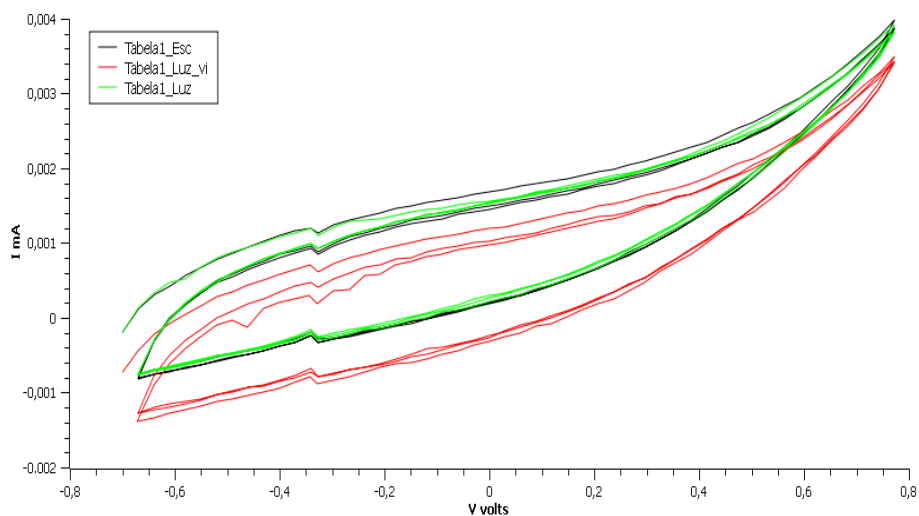


Figura 4-15 Voltametria cíclica para a substancia 7-Hidroxi flavona sem adição de iodo.

A presença de iodo/iodeto aumenta a transferência electrónica no sistema em cerca de 5 vezes (Fig. 4.16). Como descrito antes, na ausência de luz o sistema comporta-se como uma resistência, enquanto que as outras duas condições verificam um carácter rectificador, pois para um potencial entre 0.4 V e 0.7 V a corrente passa de 0.005 mA para 0.2 mA.

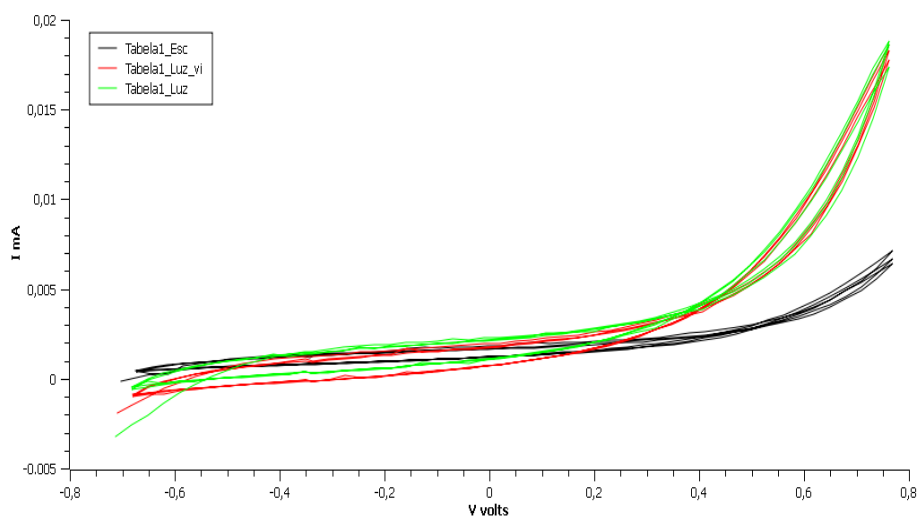


Figura 4-16 Voltametria cíclica para a substancia 7-Hidroxi flavona com adição de 0.5 ml de iodo

4.4 7-Methoxyflavona

4.4.1 Utilização de lâminas alumínio com óxido de zinco

Para a 7-Methoxyflavona observa-se comportamento rectificativo a potenciais inferiores a 0 V, tanto na presença como na ausência de iodo/iodeto (Figs. 4.17 e 4.18). No entanto na presença deste catalizador observa-se o aparecimento de processos foto electroquímicos na presença de luz.

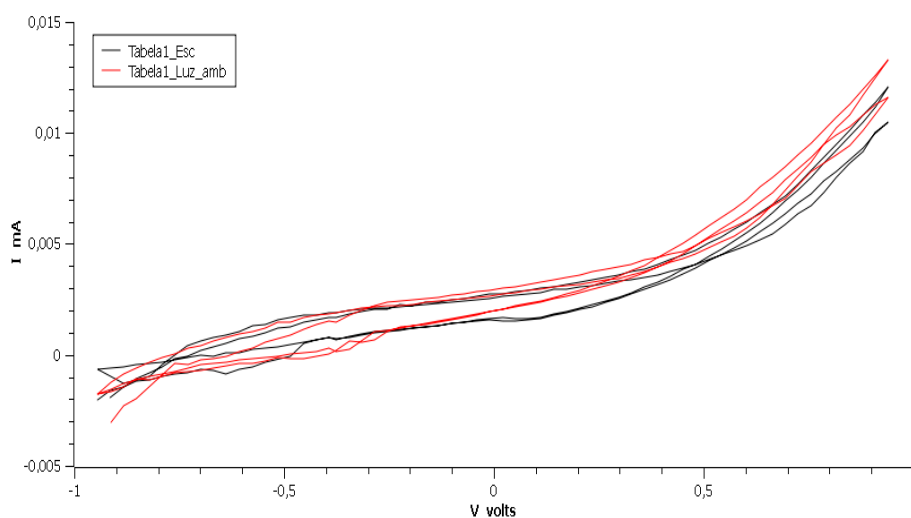


Figura 4-17 Voltametria cíclica para a substancia 7–Methoxyflavona sem adição de iodo aplicada em lamínas de alumínio dopadas com ZnO.

Neste caso (Figura 4.18), verifica-se que tanto no sentido directo como no inverso (entre -1 e 0 V) o sistema não transfere qualquer electrão. A partir dos 0,05 V verifica-se transferência electrónica pelo processo de oxidação, sendo esta a predominante. No sentido inverso essa transferência é pequena. Podemos então considerar que estamos perante uma reacção irreversível. Esta irreversibilidade é mais visível quando fazemos incidir luz ambiente no processo.

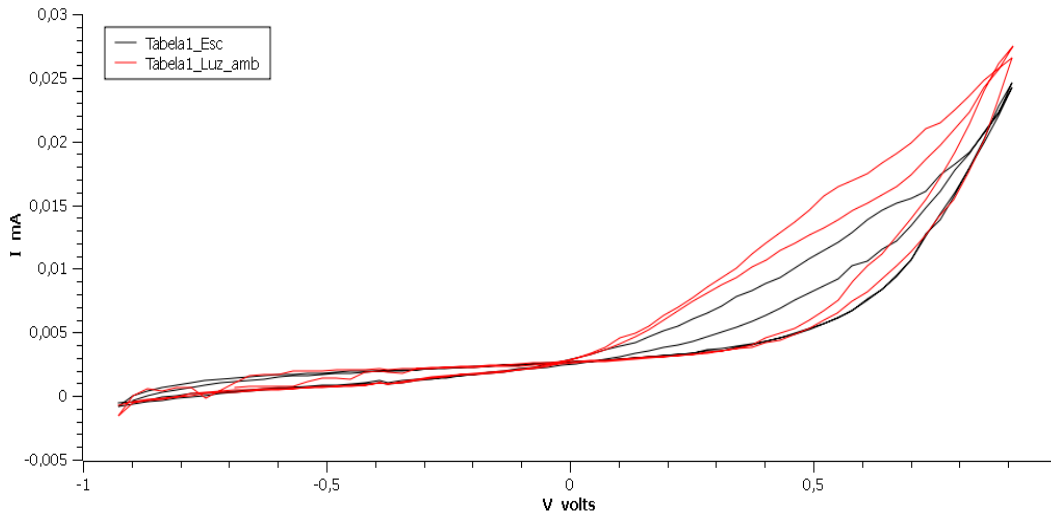


Figura 4-18 Voltametria cíclica para a substancia 7-Methoxyflavona com adição de 0.5 ml de iodo.

4.4.2- Laminas de óxido de titânio obtidas pelo método de spin-coating

Neste caso Figura 4.19 podemos considerar estar perante uma reacção química irreversível em que a reacção de oxidação é bem patente durante a exposição à luz. Contudo a transferência de electrões não é muito elevada na ausência de iodo, segundo mostra esta experiência feita com uma lâmina de TiO_2 obtida por spin-coating e aquecida a 425°C . A presença da luz violeta origina também uma reacção irreversível em que a transferência electrónica é bem visível.

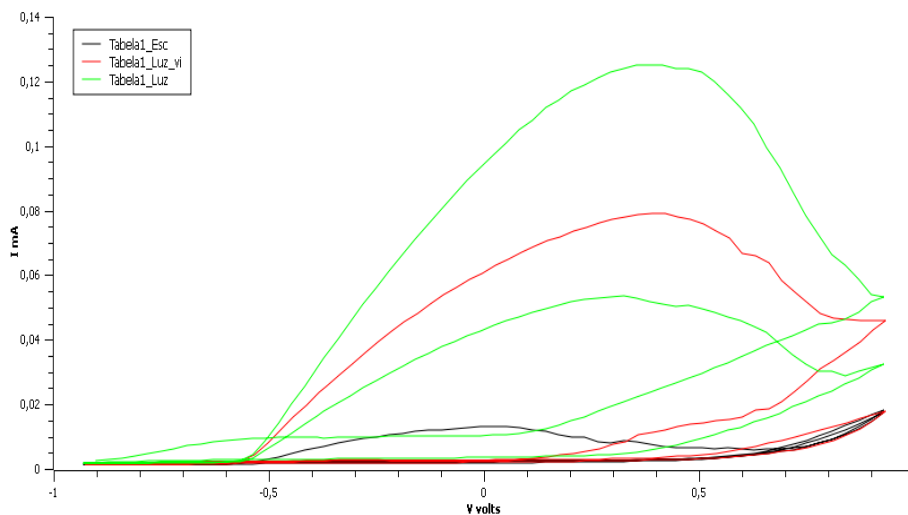


Figura 4-19 Voltametria cíclica para a 7-Methoxyflavona sem adição de iodo.

Quando adicionamos iodo, a transferência electrónica aumenta substancialmente sobretudo com a luz violeta (compare-se com a Figura 4.20), de modo que a interface lamina/flavonóide parece ter óptimas características para o aproveitamento dos fotões incidentes. Na ausência de luz o sistema não reage.

Podemos ver no gráfico da Figura 4.20 o valor absoluto da corrente que atravessa o circuito (maior que 0.12 mA) estando presente o catalizador iodo/iodeto e em presença da luz ambiente. Esta experiência mostra um voltamograma cíclico com características de reacção irreversível na presença de luz ambiente. Nos outros dois casos o sistema tem um comportamento altamente resistivo.

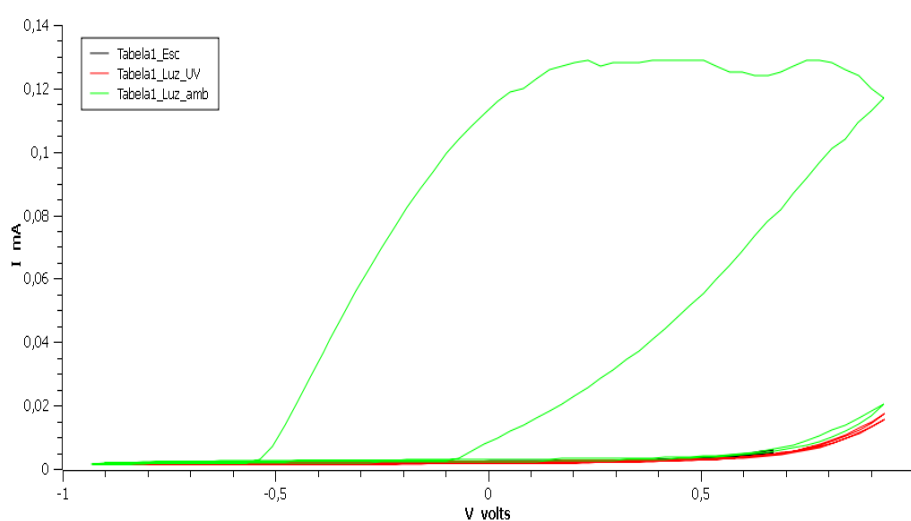


Figura 4-20 Voltametria cíclica para a 7-Methoxyflavona com adição de 0.5 ml de iodo.

4.4.2 Estudo com lâminas de TiO_2 dopadas

4.4.2.1 TiO_2 dopado com Cálcio

Observando o gráfico da Figura 4.21, estamos perante um comportamento típico de uma resistência tanto na presença como na ausência de luz. Quando fazemos incidir luz violeta o sistema comporta-se como um isolante, sendo impossível a sua utilização num sistema foto voltaico.

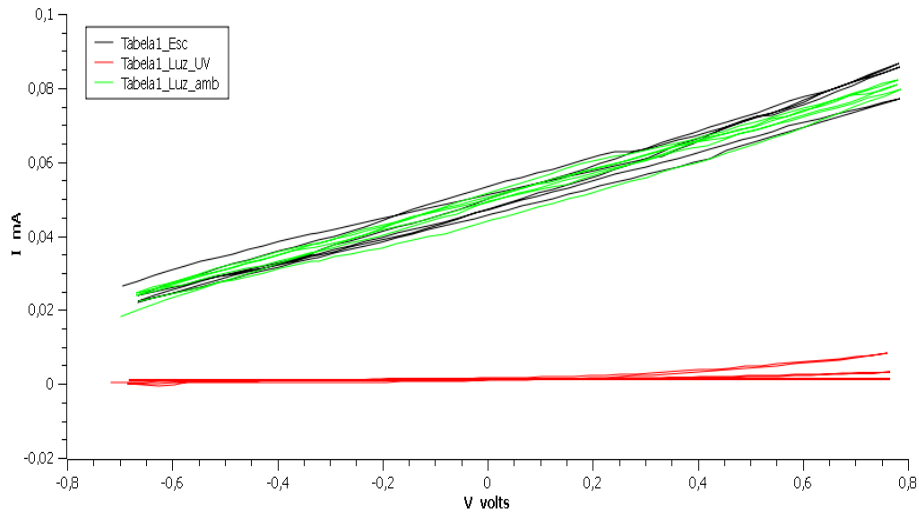


Figura 4-21 Voltametria cíclica para a 7-Methoxyflavona sem adição de iodo.

Na presença do catalizador iodo/iodeto (Figura 4.22), o sistema comporta-se como um semicondutor tipo p rectificando a corrente acima dos 0.2 V na presença de luz ambiente. Pode especular-se que os níveis energéticos neste caso mudam. Quando incidimos luz violeta ou na ausência de luz, não há passagem de corrente.

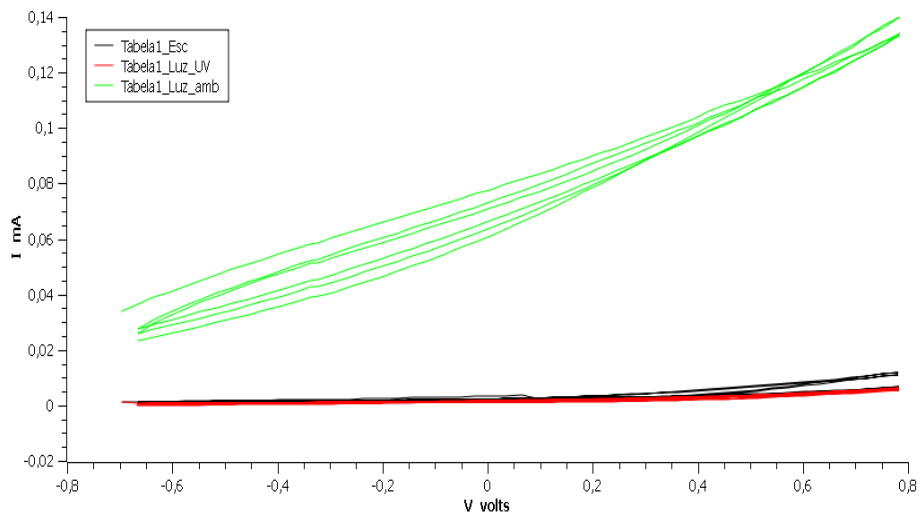


Figura 4-22 Voltametria cíclica para a 7-Methoxyflavona com adição de 0.5 ml de iodo.

4.4.2.2 *TiO₂ dopado com Alumínio*

Na dopagem de TiO₂ por alumínio, Figura 4.23, o sistema tem um comportamento de rectificador abaixo dos -0.2 V. Acima desse valor podemos observar uma reacção irreversível

com predominância para uma reacção de redução durante o varrimento inverso. O facto de as curvas sucessivas não coincidirem pode dever-se às dificuldades de uma adequada difusão na célula utilizada. Qualquer que seja o tipo de luminosidade incidente o sistema reage praticamente da mesma maneira.

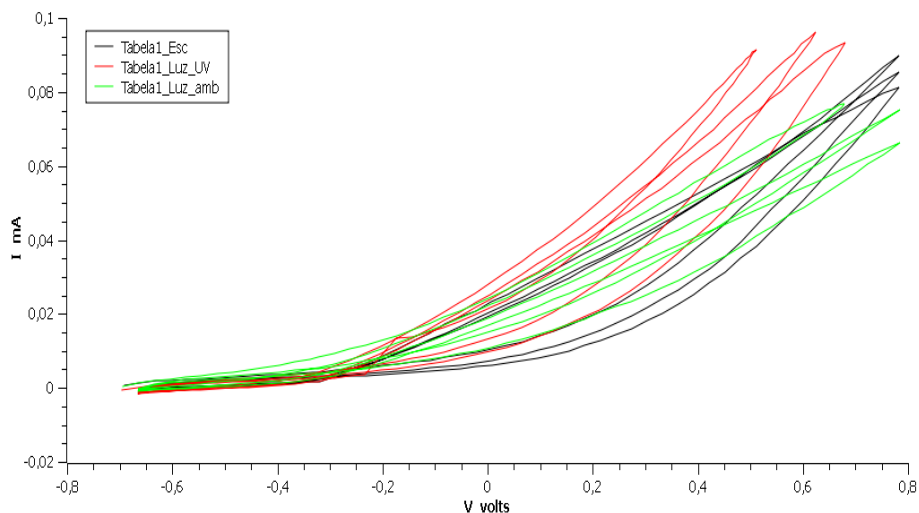


Figura 4-23 Voltametria cíclica para a 7-Methoxyflavona sem adição de iodo.

Quando adicionamos iodo, Figura 4.24, nota-se a catálise da reacção que fecha o circuito na amplitude do pico de oxidação. Verificamos que quando incide luz ambiente o sistema tem uma menor transferência electrónica do que nos outro dois casos, em que os processos foto electroquímicos são evidente a partir de 0.2V.

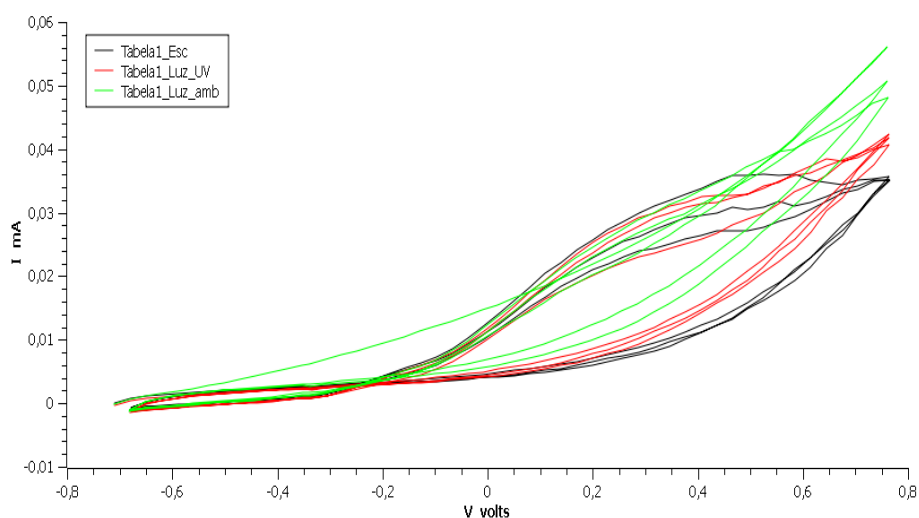


Figura 4-24 Voltametria cíclica para a 7-Methoxyflavona com adição de 0.5 ml de iodo.

4.5 3,7-Dihidroxi flavona hidratada 97%

4.5.1 Utilização de lâminas de óxido de zinco

A Figura 4.25 mostra a voltametria cíclica da 3,7-dihidroxi flavona num electrodo de óxido de zinco. Mais uma vez verificamos o comportamento rectificador abaixo dos 0.2/0.3 V. Sem evidências de processos foto electroquímicos de importância. Novamente devido possivelmente a diferenças grandes nos sistemas HOMO-LUMO dos constituintes.

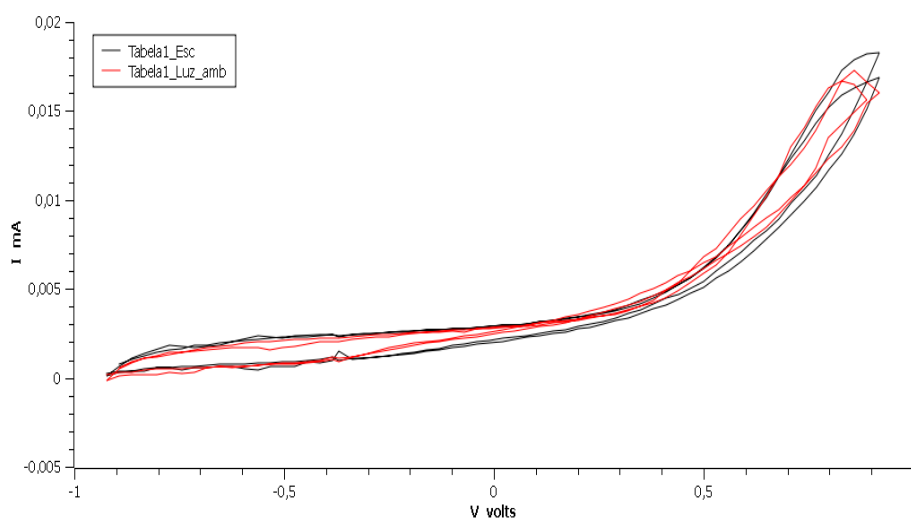


Figura 4-25 Voltametria cíclica para a 3,7-Dihidroxi flavone hidratada 97% sem iodo.

Quando adicionamos iodo/iodeto ao sistema (Figura 4.26), verificamos novamente diferença entre potenciais crescentes e decrescentes que indicam um processo electroquímico de transferência de electrões. Para potenciais abaixo dos -0.5 V temos comportamento rectificativo. Convém aqui salientar que temos uma reacção irreversível, em que a partir dos -0.5 V a oxidação se faz sentir obtendo-se assim uma considerável corrente eléctrica.

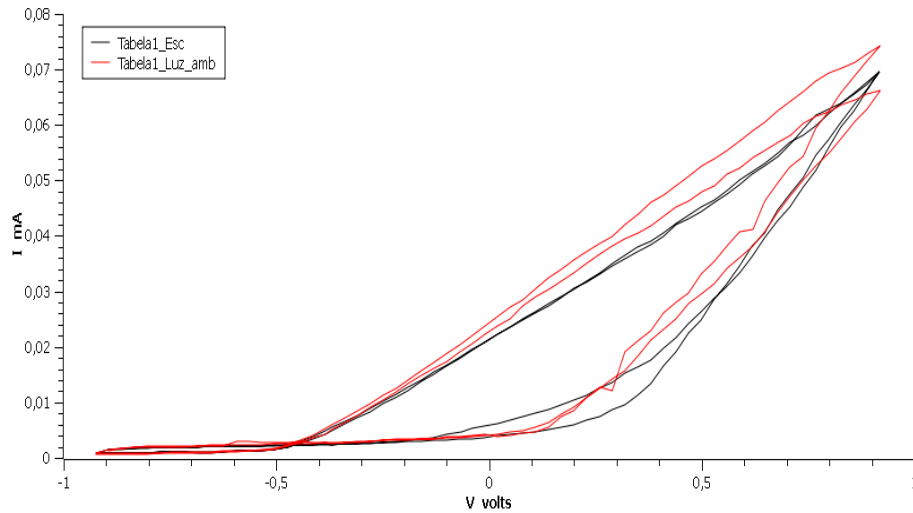


Figura 4-26 Voltametria cíclica para a 3,7-Dihidroxi flavona hidratada 97% com 0.5 ml de iodo.

4.5.2 Lâminas de óxido de titânio.

A Figura 4.27 mostra a experiência feita no sistema $\text{TiO}_2/3,7\text{-Dihidroxi flavona}$, neste caso temos um comportamento resistivo abaixo dos -0.5 V. Quando se incide luz ambiente verificamos processos de oxidação. Na incidência dos outros tipos de luminosidade observamos o comportamento próprio de um sistema isolador.

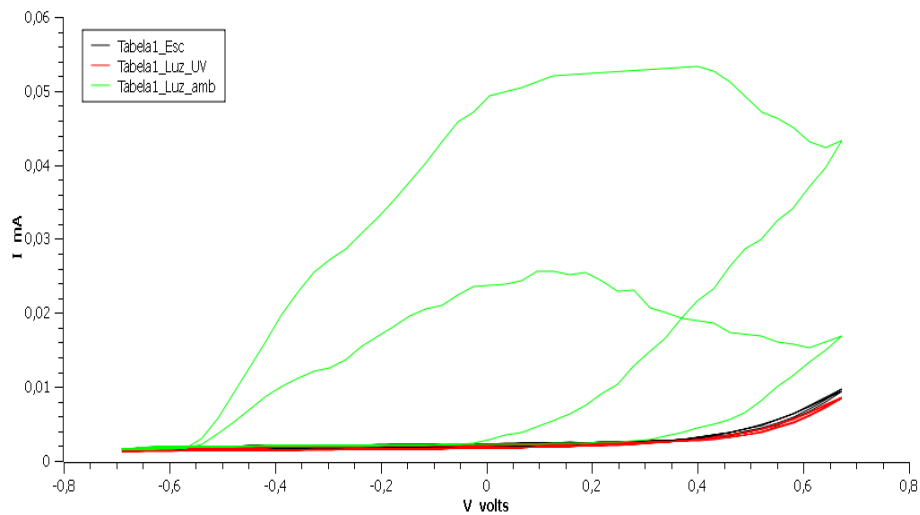


Figura 4-27 Voltametria cíclica para a 3,7-Dihidroxi flavona hidratada 97% sem iodo.

Quando adicionamos o catalizador de iodo (Fig.4.28), verifica-se que o sistema tem um comportamento muito diferente do anterior. Além de no início e até -0,5 V ambos serem

rectificadores, a partir desse momento o sistema na ausência de luz, consegue transferir electrões para o semiconductor, o que faz aparecer uma corrente eléctrica no circuito bastante elevada (0.24 mA). Nas outras situações de luz verifica-se uma ligeira reacção redox mas que não contribuem para um aumento da densidade electrónica para o circuito.

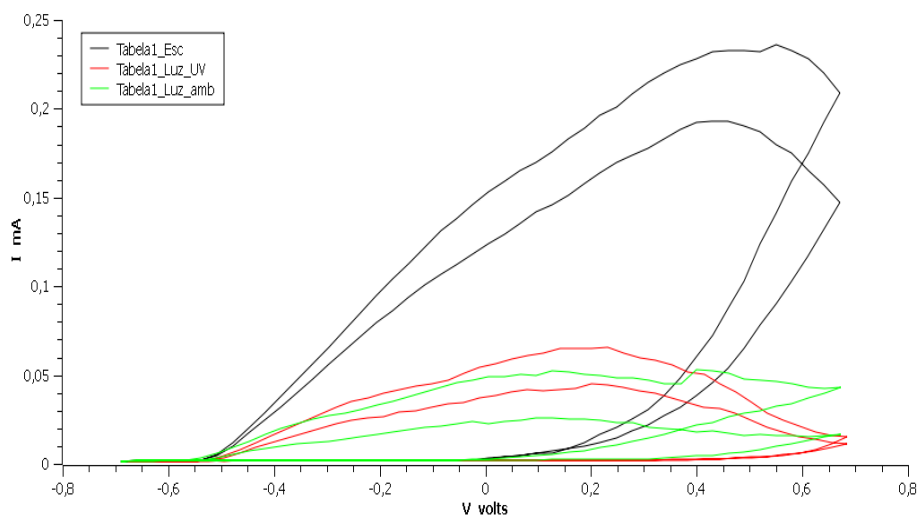


Figura 4-28 Voltametria cíclica para a 3,7-Dihidroxi flavona hidratada 97% com 0.5 ml de iodo.

4.6 Lâminas de óxido de titânio dopadas.

4.6.1.1 *TiO₂ dopado com Cálcio*

No caso da voltametria cíclica da 3,7-dihidroxi flavona com eléctrodo de cálcio (Figura 4.29), observamos novamente um outro sistema em que a dopagem com cálcio propicia um comportamento rectificador bem visível. A separação das curvas na zona dos potenciais negativos indica um processo de transferência electrónica do condutor até a solução.

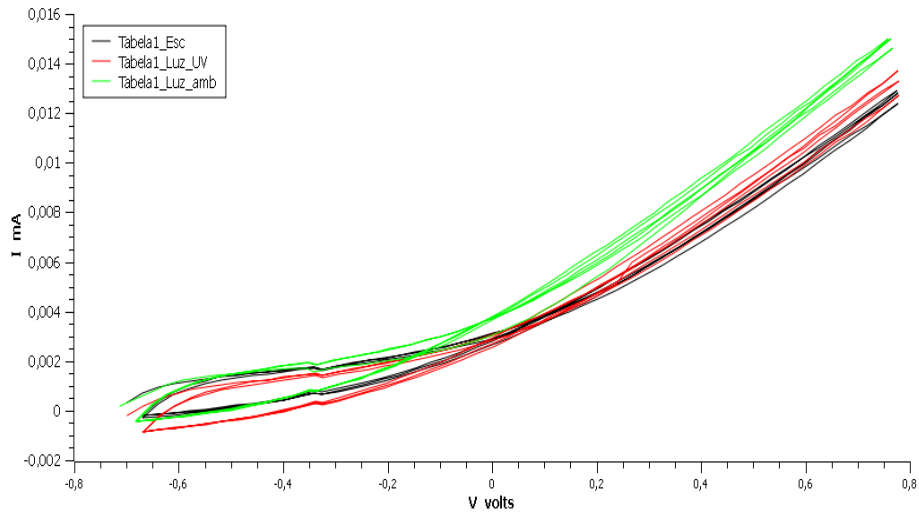


Figura 4-29 Voltametria cíclica para a 3,7-Dihidroxi flavona hidratada 97% sem iodo.

Quando ao mesmo sistema se adiciona iodo/iodeto (Figura 4.30), o sistema comporta-se como um retificador típico.

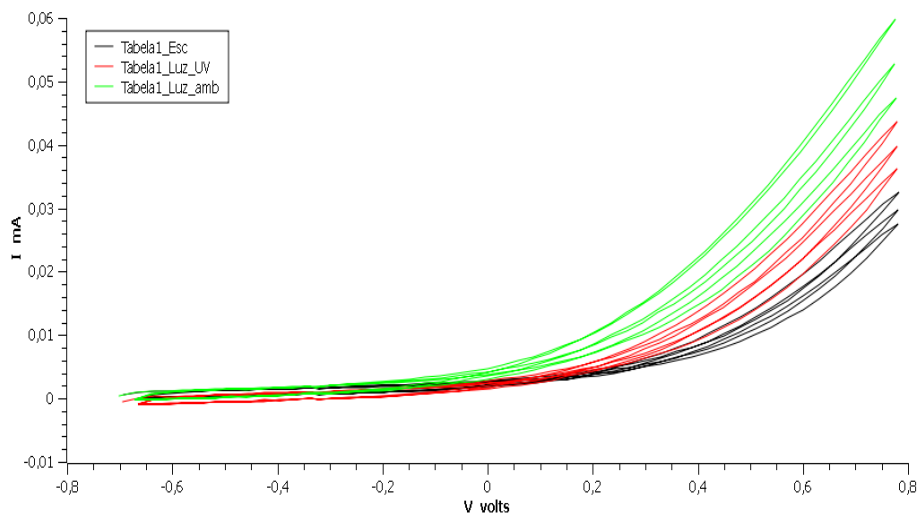


Figura 4-30 Voltametria cíclica para a 3,7-Dihidroxi flavona hidratada 97% com 0.5 ml de iodo.

4.6.1.2 *TiO₂ dopado com Alumínio*

No caso da dopagem com alumínio (Figura 4.31, 4.32) nota-se efeito retificador em ambos os sistemas com ou sem iodo/iodeto. Neste último caso a intensidade da corrente que passa pelo sistema é maior, mas não significativa.

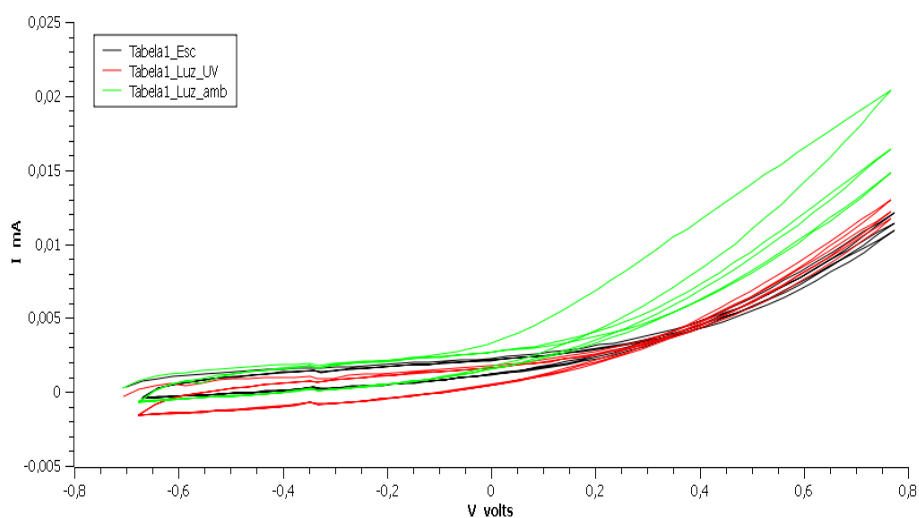


Figura 4-31 Voltametria cíclica para a 3,7-Dihidroxi flavona hidratada sem iodo.

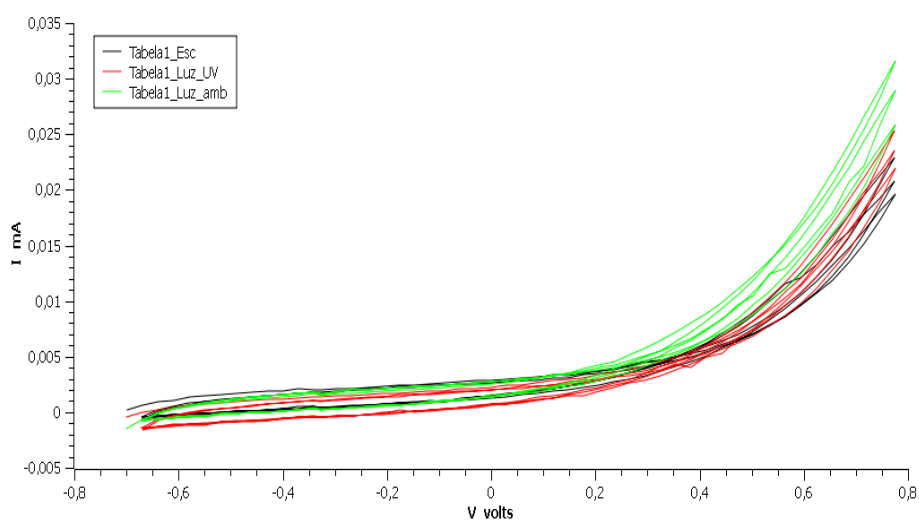


Figura 4-32 Voltametria cíclica para a 3,7-Dihidroxi flavona hidratada 97% com 0.5 ml de iodo.

4.6.1.3 *TiO₂ obtido por spin coating sinterizado a 525°C*

No caso da 3,7-dihidroxi flavona com eléctrodo de óxido de titânio dopado com cálcio (Figura 4.33), a intensidade da corrente circulante é muito baixa. No entanto verifica-se abertura das curvas dando a ideia de que existe um processo de transferência de carga embora como dissemos a circulação de corrente é quase nula.

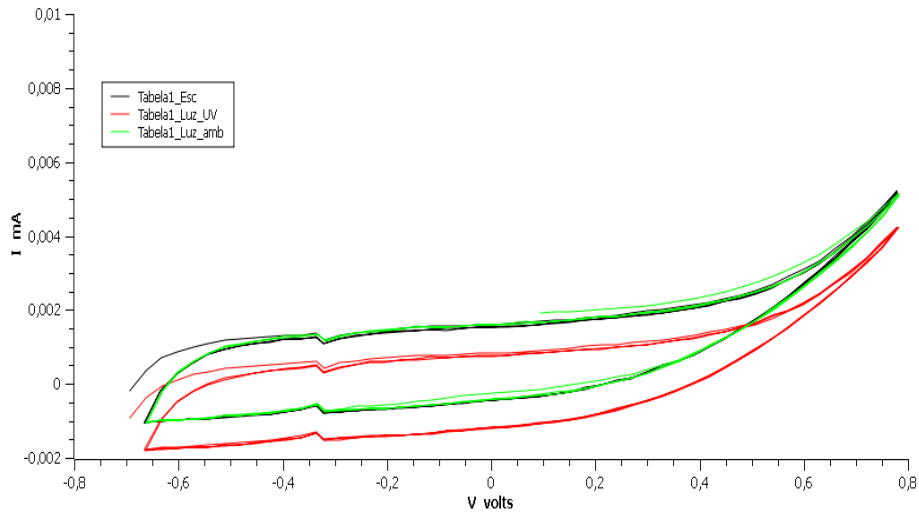


Figura 4-33 Voltametria cíclica para a 3,7-Dihidroxi flavona hidratada 97% sem iodo

Quando adicionamos iodo/iodeto (Figura 4.34) a situação continua como no caso anterior salientando apenas o facto de as curvas serem praticamente coincidentes quer iluminada quer não iluminada.

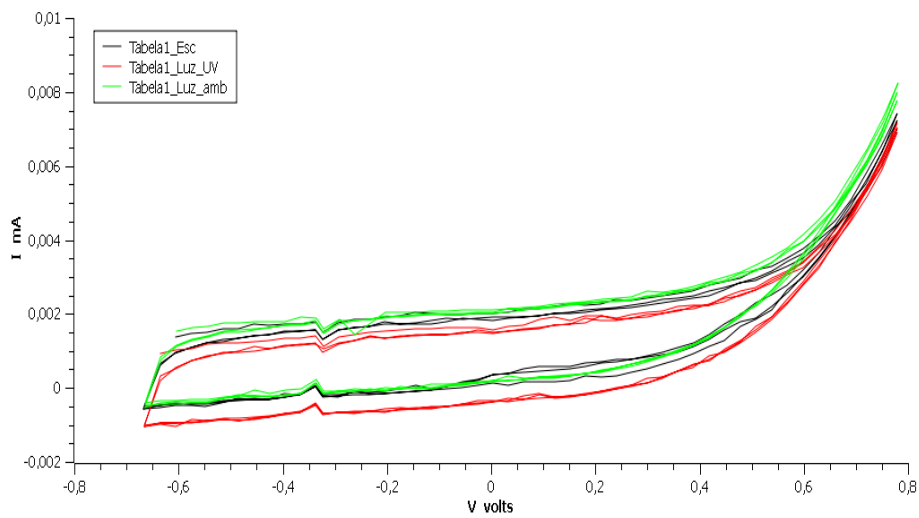


Figura 4-34 Voltametria cíclica para a 3,7-Dihidroxi flavona hidratada 97% com 0.5 ml de iodo.

5 Utilização do electrólito (N-eth/I₂)

Como foi dito, antes um sistema que contém água, tem a desvantagem de evaporar com o tempo, é por isso que tentamos um pequeno estudo de mudança de electrólito. Nestes ensaios foi utilizado novamente um eléctrodo de trabalho de carbono vítreo, para garantir que se estava a estudar os processos de transferência electrónica só no corante. Com a mudança do electrólito não observamos diferenças significativas no comportamento dos corantes na presença deste. Por exemplo, na Figura 5.1, abaixo, a corrente eléctrica que circula no sistema ftalocianina de cobre/amina-iodo, é baixa, dentro do limite de detecção do aparelho. Contudo apresenta abaixo dos -0,3 V uma reacção reversível.

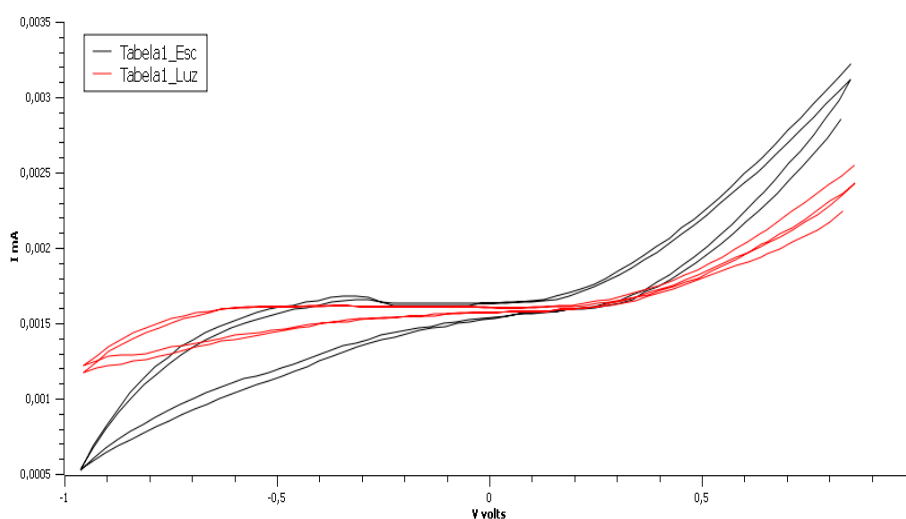


Figura 5-1 Voltametria cíclica para o sistema Ftalocianina de cobre (II) com adição de 2 ml de N-eth/I₂.

Quando aumentamos a concentração do electrólito, verifica-se neste caso, (Figura 5.2), que o sistema se comporta apenas como rectificador, não trazendo nada de novo, a não ser que o efeito rectificador é mais significativo na presença de luz ambiente. A transferência electrónica é muito baixa, sendo quase nula na ausência de luz.

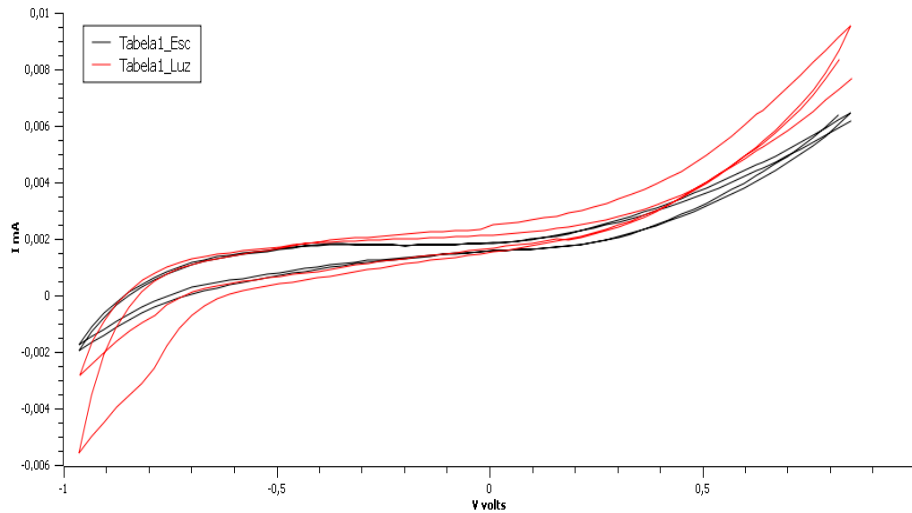


Figura 5-2 Voltametria cíclica para o sistema Ftalocianina de cobre (II) com adição de 3 ml N-eth/I2.

Na Figura 5.3, vemos que a 7-hidroxiflavona, com concentração elevada de electrólito tem apenas efeito rectificador para os três tipos de luminosidade. Este sistema comporta-se como uma resistência até aos 0.7 V. A partir daqui basta uma pequena variação na tensão para que a intensidade de corrente aumente. Esta substância nesta situação pode ser utilizada por exemplo no fabrico de díodos, muito utilizados em electrónica, que são caros, e que se puderem ser substituídos por outros idênticos e mais baratos poderão diminuir o preço dos aparelhos.

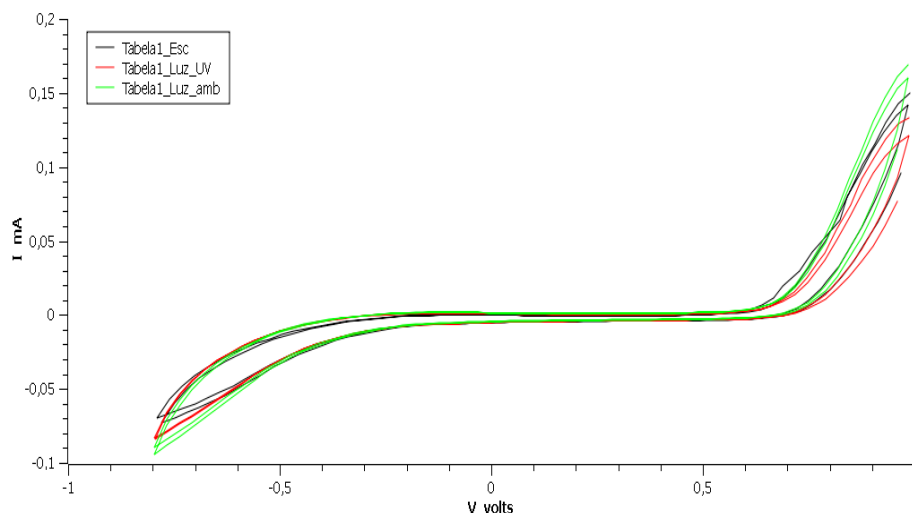


Figura 5-3 Voltametria cíclica para o sistema 7-Hidroxiflavona com adição de 3 ml de N-eth/I2.

Com a diminuição do electrólito na ausência de luz o sistema (Fig.5.4) é um isolante. Na presença da luz temos reacção reversível, havendo presença de corrente eléctrica no circuito.

Esta corrente, podemos considera-la razoável durante o processo inverso, pois as curvas alargam a partir 0.3 V mantendo-se quase constante ate aos -0.9 V

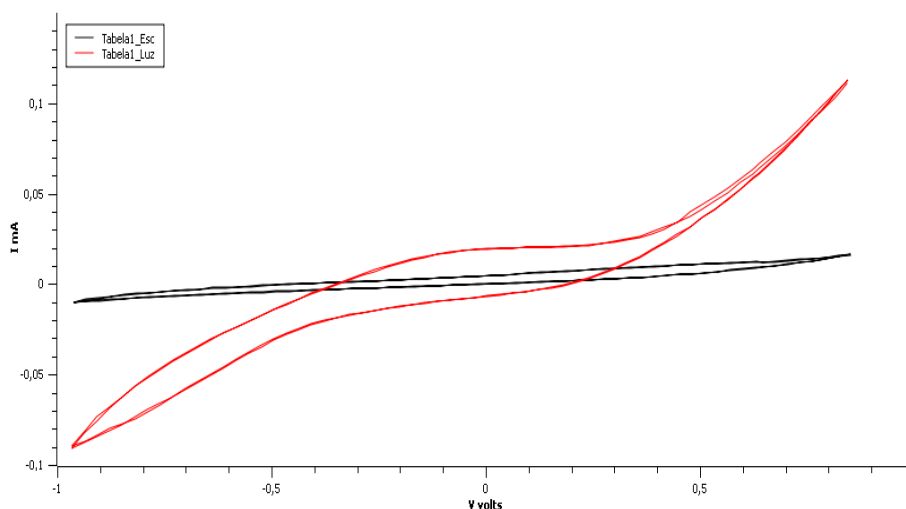


Figura 5-4 Voltametria cíclica para o sistema 7-Hidroxiflavona com adição de 2 ml de N-eth/I₂.

Com a 7-Methoxyflavona, Figura 5.5, com baixa concentração de electrólito, temos uma forte presença de corrente no circuito devido à transferência electrónica entre corante e electrólito. Este comportamento é praticamente semelhante para os três tipos de luminosidade.

A influência do electrólito, neste caso não é muito significativa, o que demonstra que o corante consegue ceder e receber electrões de uma maneira sustentável. Isto, porque a 7-Methoxyflavona devido à sua grande estabilidade pode proporcionar um grande rendimento nos processos electroquímicos.

Quando aumentamos a concentração do electrólito verificamos mais uma vez apenas efeito rectificador do sistema (Figuras 5.6). Contrariamente ao que foi dito anteriormente o aumento do electrólito provocou inibição na transferência electrónica do corante para o semiconductor, possivelmente pelo facto deste par N-eth/I₂ absorverem os electrões por recombinação de cargas.

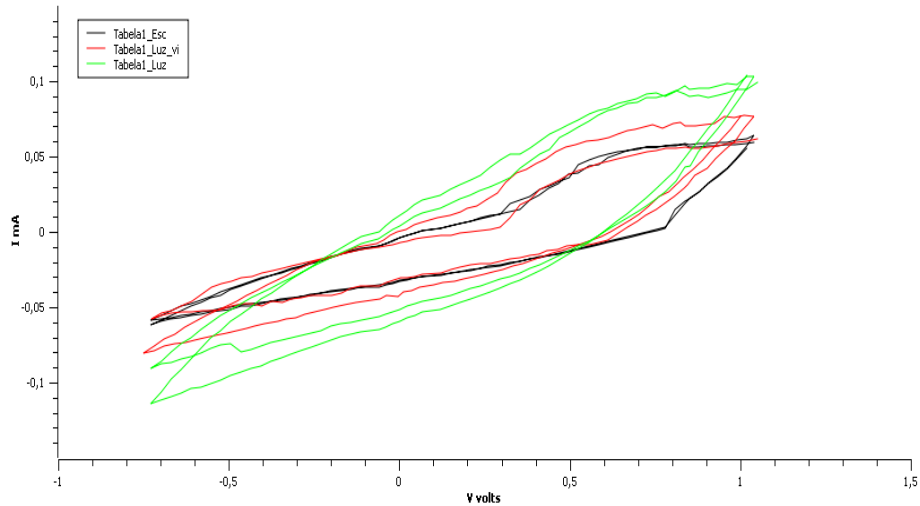


Figura 5-5 Voltametria cíclica para o sistema 7-Methoxyflavona 99% com adição de 1 ml de N-eth/I2.

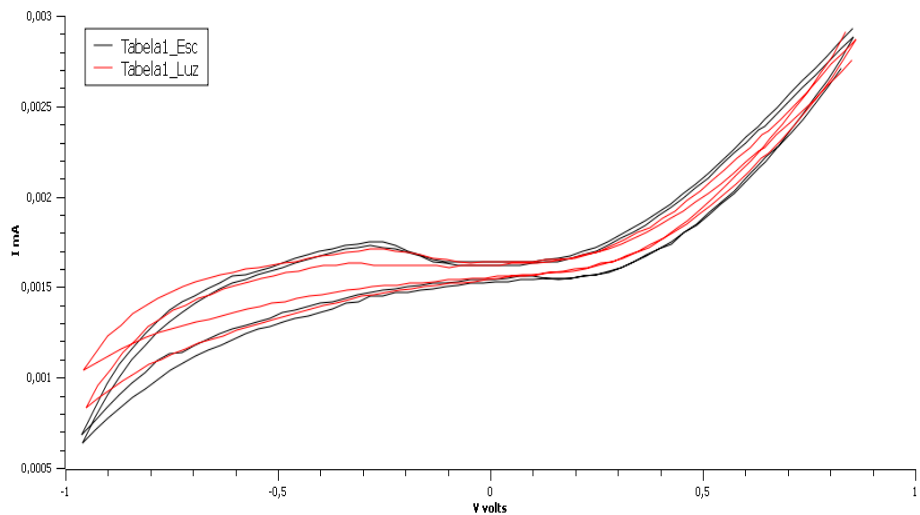


Figura 5-6 Voltametria cíclica para o sistema 7-Methoxyflavona 99% com adição de 2 ml de N-eth/I2.

Nas Figuras 5.7 em baixo temos mais um casos em que o processo rectificador também é evidente nos três tipos de luminosidade. Podemos aqui considerar que o efeito de rectificador de corrente é óptimo, pois que circuito começa a conduzir a partir dos 0.5 V, ou seja, até aos 0.5 V o sistema funciona como uma resistência, mas basta uma pequena variação na tensão a partir deste valor que a intensidade de corrente passa a ser elevada.

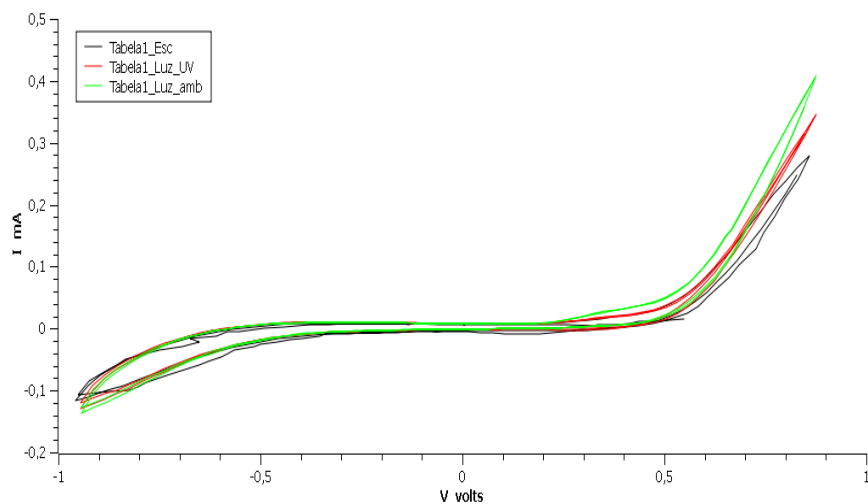


Figura 5-7 Voltametria cíclica para o sistema 3,7-Dihidroxi flavona hidratada 97% com 3 ml de N-eth/12.

Sistemas como este podem ser utilizados por exemplo em retificador de corrente alterna de meia onda ou de onda completa. Podemos usa-lo para num circuito deixar passar apenas a corrente num sentido, etc.

6 Conclusões

Pelo estudo realizado com as diferentes substâncias foto activas, utilizando como eléctrodo de trabalho o carbono vítreo, concluímos que numa situação em que não se adiciona iodo, a 7-Methoxyflavona 99% consegue obter intensidades de corrente de ≈ 0.05 mA (pag.43), para as diferentes situações de luminosidade.

Na mistura de substâncias, obtivemos uma elevada transferência electrónica, tanto no sentido directo como inverso do varrimento.

Com substâncias naturais (limão, laranja, etc),s resultados também são favoráveis pois conseguimos uma óptima transferência electrónica.

Quando aos sistemas adicionamos o par I_2/KI , a 7-Methoxyflavona continua a ser aquela que melhores resultados apresenta, sobretudo no sentido inverso, obtendo-se mesmo um pico de -0.1 mA, para uma voltagem de 0.35 V. A 7-hidroxiflavona e a 3,7-hidroxiflavona também evidenciam processos electroquímicos promissores para a fabricação de CSCF.

Podemos ainda concluir que a mistura de corantes apresenta um funcionamento excelente na presença de iodo quando incidimos U.V. e quando não incidimos qualquer luz.

As lâminas de ZnO de forma geral comportam-se melhor como semiconductor que nos casos de TiO_2 , o motivo pode ser devido a um melhor contacto semiconductor eléctrodo.

Os sistemas ZnO/7-hidroxiflavona, TiO_2 -dopado com alumínio/7-metoxiflavona, ZnO/Ftalocianina de cobre, TiO_2 /7-Metoxiflavona 99% tiveram um comportamento interessante desde o ponto de vista foto electroquímico, o que podem ser utilizados na fabricação de células foto voltaicas.

Em geral os sistemas que continham 7-Methoxiflavona 99% convertem melhor a luz UV que a visível, no resto dos sistemas o comportamento era semelhante.

Nos sistemas no quais foi substituído o par I_2/I_3^- pelo par N,N-dietilamina/ I_2 verificou-se um comportamento rectificador na maioria dos casos analisados, contudo, os sistemas 7-hidroxiflavona e 3,7-dihidroxiflavona apresentavam comportamentos fotoelectroquímicos interessantes.

7 Recomendações e Trabalho Futuro

Deve ser continuado o estudo dos sistemas ZnO/7-hidroxi-flavona, TiO₂-dopado com alumínio/7-metoxi-flavona, ZnO/Ftalocianina de cobre, TiO₂/7-Metoxi-flavona 99%.

A introdução de N,N-dietilamina/I₂ em sistemas mais complexos, nomeadamente semicondutores como ZnO e TiO₂ podem ser de interesse futuro, razão pela qual devem ser estudados.

Referencias bibliográficas

1. **Green, M. et al.** Characterization of 23-percent efficient silicon solar cells. *Electron Devices, IEEE Transactions on* **37**, 331-336 (1990).
2. **O'Regan, B. & Gratzel, M.** A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature* **353**, 737-740 (1991).
3. **Grätzel, M.** Sol-Gel Processed TiO₂ Films for Photovoltaic Applications. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **22**, 7-13 (2001).
4. **Beach, J.D., Collins, R.T. & Turner, J.A.** Band-Edge Potentials of n-Type and p-Type GaN. *J. Electrochem. Soc.* **150**, A899-A904 (2003).
5. **Gregg, B.A. & Hanna, M.C.** Comparing organic to inorganic photovoltaic cells: Theory, experiment, and simulation. *J. Appl. Phys.* **93**, 3605-3614 (2003).
6. **Meier, A. et al.** Electron Transfer Rate Constants for Majority Electrons at GaAs and GaInP₂ Semiconductor–Liquid Interfaces. *The Journal of Physical Chemistry B* **101**, 7038-7042 (1997).
7. **Gratzel M.** Solar Energy Conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells. (2005).at <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ic0508371>>
8. **Hagfeldt, A. et al.** A system approach to molecular solar cells. *Coordination Chemistry Reviews* **248**, 1501-1509 (2004).
9. **Nazeeruddin, M. & Grätzel, M.** Conversion and Storage of Solar Energy using Dye-sensitized Nanocrystalline TiO₂ Cells. *CCC II - Comprehensive Coordination Chemistry-II* **9**, 719-758 (2004).
10. **Kumara, G.R.R.A. et al.** Efficient dye-sensitized photoelectrochemical cells made from nanocrystalline tin(IV) oxide–zinc oxide composite films. *Semiconductor Science and Technology* **18**, 312-318 (2003).
11. **Singh, V. et al.** Characterization of high-photovoltage CuPc-based solar cell structures. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **90**, 798-812 (2006).
12. **Sharma, G., Kumar, R., Sharma, S.K. & Roy, M.** Charge generation and photovoltaic properties of hybrid solar cells based on ZnO and copper phthalocyanines (CuPc). *Solar Energy Materials and Solar Cells* **90**, 933-943 (2006).
13. **Alstrum-Acevedo, J.H., Brennaman, M. K., Meyer, T.J.** Chemical Approaches to Artificial Photosynthesis. 2. (2005).
14. **Meng, S., Ren, J., Kaxiras, E.** Natural Dyes Adsorbed on TiO₂ Nanowire for Photovoltaic Applications: Enhanced Light Absorption and Ultrafast Electron Injection. *Nano Letters* **8**, 3266-3272 (2008).

15. **Güllü, Ö. & Türüt, A.** Photovoltaic and electronic properties of quercetin/p-InP solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **92**, 1205-1210 (2008).
16. **Kato, K., Takahashi, F., Shinbo, K., Kaneko, F. & Wakamatsu, T.** Photoelectric cells of copper Pthalocyanine thin films utilizing surface plasmon excitation. *Properties and Applications of Dielectric Materials, 2003. Proceedings of the 7th International Conference on* **3**, 1092-1095 vol.3 (2003).
17. **Yamazaki, E. et al.** Utilization of natural carotenoids as photosensitizers for dye-sensitized solar cells. *Solar Energy* **81**, 512-516 (2007).
18. **De Angelis, F., Tilocca, A. & Selloni, A.** Time-Dependent DFT Study of [Fe(CN)₆]⁴⁻ Sensitization of TiO₂ Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society* **126**, 15024-15025 (2004).
19. **Duxbury, D.F.** The photochemistry and photophysics of triphenylmethane dyes in solid and liquid media. (2002).
20. **Sakata, T., Hashimoto, K., Hiramoto, M.** New aspects of electron transfer on semiconductor surface: dye-sensitization system. *The Journal of Physical Chemistry* **94**, 3040-3045 (1990).
21. **Nazeeruddin, M.K. et al.** Combined Experimental and DFT-TDDFT Computational Study of Photoelectrochemical Cell Ruthenium Sensitizers. *Journal of the American Chemical Society* **127**, 16835-16847 (2005).
22. **Kusama, H., Konishi, Y. & Sugihara, H.** Data mining assisted by theoretical calculations for improving dye-sensitized solar cell performance. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **91**, 76-78 (2007).
23. **Lundqvist, M.J., Nilsing, M., Persson, P. & Lunell, S.** DFT study of bare and dye-sensitized TiO₂ clusters and nanocrystals. *International Journal of Quantum Chemistry* **106**, 3214-3234 (2006).
24. **Salzman, R.F. et al.** The effects of copper phthalocyanine purity on organic solar cell performance. *Organic Electronics* **6**, 242-246 (2005).
25. General structures of flavonoids and anthocyanins - Secondary products derived from aromatic amino acids - HORT640 - Metabolic Plant Physiology - Department of Horticulture and Landscape Architecture - Purdue University. at <<http://www.hort.purdue.edu/rhodcv/hort640c/secprod/se00012.htm>>
26. **Es-Safi, N.-E, Ghidouche, S., Ducrot, P.** Flavonoids: Hemisynthesis, Reactivity, Characterization and Free Radical Scavenging Activity. (2007).at <<http://www.mdpi.com/1420-3049/12/9/2228>>
27. **Cai, Z., Li, X., Katsumura, Y.** Interaction of hydrated electron with dietary flavonoids and phenolic acids:: Rate constants and transient spectra studied by pulse radiolysis. *Free Radical Biology and Medicine* **27**, 822-829 (1999).
28. **Weber, G.** HPLC with electrochemical detection of metal-flavonoid-complexes isolated from food. *Chromatographia* **26**, 133-138 (1988).
29. **Seyoum, A., Asres, K., El-Fiky, F.K.** Structure-radical scavenging activity relationships of flavonoids.

Phytochemistry **67**, 2058-2070 (2006).

30. **Katayama, J. Ito, I., Matsuoka, M., Tamaki, J.** Performance of Cu₂O/ZnO Solar Cell Prepared By Two-Step Electrodeposition. *Journal of Applied Electrochemistry* **34**, 687-692 (2004).
31. **Sheng, X., Zhao, Y., Zhai, J., Jiang, L., Zhu, D.** Electro-hydrodynamic fabrication of ZnO-based dye sensitized solar cells. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **87**, 715-719 (2007).
32. **Kusama, H., Orita, H., Sugihara, H.** DFT investigation of the TiO₂ band shift by nitrogen-containing heterocycle adsorption and implications on dye-sensitized solar cell performance. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **92**, 84-87 (2008).
33. **Yoon, K.Y.** Electron- and charge-transfer reactions within zeolites. *Chemical Reviews* **93** (1) 321–339 (1993).
34. **Hoertz, P. G., Mallouk, T.E.** Light-to-Chemical Energy Conversion in Lamellar Solids and Thin Films. *Inorganic Chemistry* **44** (20), 6828–6840 (2005).
35. **Kumara, G.R.R.A. et al.** Suppression of recombinations in a dye-sensitized photoelectrochemical cell made from a film of tin IV oxide crystallites coated with a thin layer of aluminium oxide. *Journal of Physics D: Applied Physics* **34**, 868-873 (2001).
36. **Kamat, P.V.** Photochemistry on nonreactive and reactive (semiconductor) surfaces. *Chemical Reviews* **93** (1), pp 267–300 (1993).
37. **Schlichthorl, G., Huang, S.Y., Sprague, J., Frank, A. J.** Band Edge Movement and Recombination Kinetics in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells: A Study by Intensity Modulated Photovoltage Spectroscopy. *Physical Chemistry B* **101** (41), 8141-8155 (1997).
38. **Zhang, L. et al.** Dye-sensitized solar cells made from BaTiO₃-coated TiO₂ nanoporous electrodes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **197**, 260-265 (2008).
39. **Rensmo, H. et al.** High Light-to-Energy Conversion Efficiencies for Solar Cells Based on Nanostructured ZnO Electrodes. *The Journal of Physical Chemistry B* **101**, 2598-2601 (1997).
40. **Barnard, A.S., Erdin, S., Lin, Y., Zapol, P., Halley, J.W.** Modeling the structure and electronic properties of TiO₂ nanoparticles. *Physical Reviews B* **73**, 205405-8 (2006).
41. **Chou, Ch.-Y., Huang, J.-S., Lee, Ch.-Y., Lin, Ch.-F.** ZnO nanorod-based polymer solar cells with optimized electrodes. *Optical MEMs and Nanophotonics, 2008 IEEE/LEOS International Conference on* 100-101 (2008).doi:10.1109/OMEMS.2008.4607848
42. **Barek, J., Fogg, A.G., Muck, A., Zima, J.** Polarography and Voltammetry at Mercury Electrodes. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* **31**, 291 (2001).
43. **Mota, F.** Plataforma de medição para sensores electroquímicos. at <http://paginas.fe.up.pt/~ee02089/paginas/dissertacao/paginas/documentos.html>
44. **Puigdollers, J. et al.** Copper phthalocyanine thin-film transistors with polymeric gate dielectric. *Journal of Non-Crystalline Solids* **352**, 1778-1782 (2006).

45. **Kolthoff, I.M., Jordan, J.** Voltammetry of Iodine and Iodide at Rotated Platinum Wire Electrodes. *Journal of the American Chemical Society* **75**, 1571-1575 (1953).
46. **Lapitan, L.D.S., Tongol, B.J.V., Yau, S.** Molecular Assembly and Electropolymerization of 3,4-Etilenedioxitiofeno on Au(111) Single Crystal Electrode as Probed by In Situ Electrochemical STM in 0.10 M HClO₄. *Langmuir* **0**,
47. **Miyake, Y., Yamamoto, K., Morimitsu, Y., Osawa, T.** Isolation of C-Glucosylflavone from Lemon Peel and Antioxidative Activity of Flavonoid Compounds in Lemon Fruit. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **45**, 4619-4623 (1997).
48. **Sultana, S., Ali, M., Ansari, S.H., Bagri, P.** New 4'-substituted flavones from the fruit peels of Citrus limon (L.) Burm.f. *Journal of Asian Natural Products Research* **10**, 1123 (2008).
49. **Salvatore, A., Borkosky, S., Willink, E., Bardón, A.** Toxic Effects of Lemon Peel Constituents on *Ceratitis capitata*. *Journal of Chemical Ecology* **30**, 323-333 (2004).