

# Células Solares Cossensibilizadas por Pontos Quânticos: Contextualização e Perspectivas

## Quantum Dots Co-Sensitized Solar Cells: Contextualization and Perspectives

Tereza I. Rodrigues de Souza,<sup>a</sup> José A. Carvalho Junior,<sup>a</sup> Marco A. Schiavon<sup>\*a</sup>

<sup>a</sup> Universidade Federal de São João del-Rei, Departamento de Ciências Naturais, Grupo de Pesquisa em Química de Materiais (GPQM), Campus Dom Bosco, Praça Dom Helvécio 74, CEP 36301-160, São João del-Rei-MG, Brasil

\*E-mail: [schiavon@ufsj.edu.br](mailto:schiavon@ufsj.edu.br)

Recebido: 26 de Maio de 2023

Aceito: 12 de Abril de 2024

Publicado online: 17 de Abril de 2024

The use of semiconducting quantum dots (QDs) is largely widespread, mostly due to its good optical features such as high photoluminescence quantum yield, elevated molar absorption coefficient in addition to a wide and adjustable spectral absorption. Its use for the sensitization of solar cell photoanodes has increased in the literature: creating solar cells with good energy conversion efficiency, with a high potential for expansion shortly. Quantum dots have been associated with other materials such carbon dots and organic dyes and another QDs, generating co-sensitized solar cells, making possible to visualize the electronic conduction cascade effect, which usually leads to an increase in cell efficiency when compared to those systems without the co-sensitizer. The cascade effect enhances the spectral range of solar cell light absorption, making possible not only the absorption within the visible spectrum but also within the near-UV and the infrared, depending on the materials used in the co-sensitization process. This work aims to make a literature review surrounding co-sensitized QDs solar cells, from the point of view of its contextualization between solar cells and quantum dots highlighting the beneficial effect of this arrangement as well the development prospects of this area.

**Keywords:** Co-sensitized solar cells; quantum dots; semiconductor; solar cells; energy conversion.

## 1. Introdução

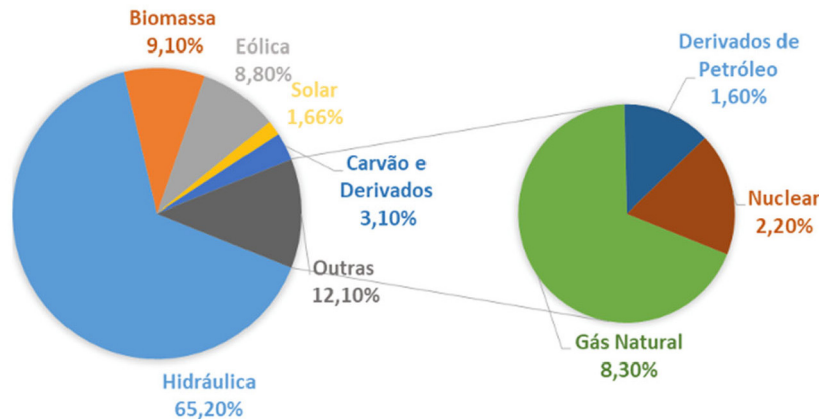
### 1.1. Matriz energética brasileira

O panorama energético mundial baseia-se principalmente em fontes não renováveis e fósseis como o petróleo e seus derivados. As consequências da utilização de fontes de energia poluentes relacionam-se à ocorrência cada vez mais frequente de mudanças drásticas no clima do planeta, entre outros riscos ao meio ambiente.<sup>1,2</sup> Diferentemente deste panorama, o Brasil ao longo dos anos de seu desenvolvimento, utiliza de fontes energéticas renováveis, paralelamente ao petróleo, para suprir as necessidades energéticas do país.<sup>3,4</sup>

A matriz energética no Brasil no final da década de 60 era baseada em três fontes principais de energia: o petróleo, as hidrelétricas e o carvão. Em 1966, 66% da composição da matriz energética brasileira era proveniente do petróleo que liderava como fonte de energia primária mais utilizada no país, seguido por 29% de hidrelétricas e 7% de carvão.<sup>5</sup> Com o passar das décadas, pôde-se observar o aumento da diversidade da matriz energética do país principalmente devido a exploração do gás natural e da implementação de biocombustíveis, energia eólica, energia nuclear, entre outras.<sup>5</sup>

Atualmente, a matriz elétrica do país, é baseada em cerca de 84,8% de sua composição oriundas de fontes renováveis. A fonte de energia hídrica lidera o ranking correspondendo a 65,2% da composição da oferta de eletricidade no país. A Biomassa colabora com 9,1% e energia eólica com 8,8%. A energia solar corresponde a cerca de 1,66% de participação na matriz elétrica brasileira. Os dados acima são relacionados à soma da produção nacional e importação de energia e estão apresentados na Figura 1.<sup>3</sup>

A energia hídrica, principal fonte geradora de energia renovável no Brasil, possui implementação favorável em consequência da extensão territorial e disposição de bacias hidrográficas. Por outro lado, as consequências da implementação de usinas hidroelétricas se relacionam diretamente a devastação de grande parte do ecossistema e do meio ambiente ao seu entorno, resultando também na liberação de gases com efeito estufa na atmosfera.<sup>6,7</sup> Também se relaciona ao deslocamento de milhares de famílias ribeirinhas e indígenas de seu lugar de origem para que as usinas possam ser construídas ou por motivo de rompimento pelas cheias.<sup>1,5,8-10</sup>



**Figura 1.** Oferta Interna de Energia Elétrica por fonte referente ao ano de 2020, considerando a produção nacional e importações de energias (adaptado da referência 3)

Além das graves consequências ditas, o baixo fluxo de abastecimento em épocas de seca inviabiliza o prosseguimento da utilização da energia hidroelétrica como fonte de energia principal do país. Como alternativa às dificuldades advindas deste tipo de energia, observou-se o surgimento e desenvolvimento de outras energias renováveis, mais vantajosas do ponto de vista ambiental.

As energias renováveis e limpas mais promissoras no país para o abastecimento elétrico são as energias solar, eólica e de biomassa, tendo relação direta a disponibilidade dos recursos energéticos do país.<sup>11-13</sup> Na Tabela 1 observa-se um comparativo dos dados disponibilizados nos últimos cinco anos no Balanço Nacional Energético publicado em 2021, relatório anual publicado pela Empresa de Pesquisa Energética (EPE) com apoio do Ministério de Minas e Energia, que se relacionam ao crescimento das energias renováveis alternativas em paralelo a energia das hidroelétricas, atualmente cerca de 48,4% da matriz energética brasileira.<sup>3</sup>

A grande extensão territorial do Brasil resulta também na desigualdade do desenvolvimento energético em certas regiões, principalmente aquelas mais afastadas de centros industriais. A população de áreas preservadas que não possibilitam a implementação de usinas hidrelétricas, como em zonas rurais, comunidades indígenas e áreas ribeirinhas isoladas, enfrentam dificuldades de acesso à energia elétrica,

e, conseqüentemente, à recursos básicos.<sup>6,7</sup> Fontes renováveis como a energia solar, eólica e de sistemas híbridos isolados, possibilitam o fornecimento de energia elétrica e/ou energia térmica em centros isolados dessas regiões.<sup>9,14</sup>

O aproveitamento das fontes de energias renováveis e limpas, com ênfase na energia solar, tem alto potencial em todas as regiões do país, uma vez que o índice de irradiação solar é grande e propício em toda sua extensão, tendo potencial de geração de energia de 1100 à 1800 kWh/kWp (quilowatt/pico)\* em todo seu território.<sup>10,15,16</sup> O Brasil tem maior capacidade de irradiação solar quando comparado a países desenvolvidos que possuem esse tipo de energia como uma das principais de suas matrizes energéticas.

A utilização de energias renováveis como energia solar e eólica cresceram cerca de 40 e 16%, respectivamente, em contexto global, contra um crescimento de 3% de sistemas hídricos, entre os anos de 2010 e 2016.<sup>17</sup> Observa-se na Tabela 1 o aumento considerável destas energias nos anos de 2018, 2019 e 2020 na matriz energética brasileira e sua oferta de energia.<sup>3</sup>

O crescimento da utilização de energia solar ao longo dos anos não só em âmbito global, mas também nacional, é relacionado ao grande aumento da sua utilização em áreas tecnológicas, como em sistemas de satélites, carros, sistemas remotos para carregamento de aparelhos eletrônicos e utilização em residências, usos que se tornam cada vez

**Tabela 1.** Oferta Interna de Energia Primária Renovável em relação aos últimos 5 anos de publicações do Balanço Nacional Energético 2021. Os dados consideram importação de energia (adaptada da referência 3).

Energia Renovável (%)	2016	2017	2018	2019	2020
Hidrúlica	12,6	11,9	12,6	12,4	12,6
Lenha e Carvão Vegetal	8,0	8,3	8,8	8,8	8,9
Derivados de Cana	17,5	17,0	17,3	18,0	19,1
Eólica	1,0	1,2	1,4	1,6	1,7
Solar	0,0	0,0	0,1	0,2	0,3
Outras Renováveis	4,5	4,7	5,3	5,2	5,7
<b>Total</b>	<b>43,5</b>	<b>43,2</b>	<b>45,5</b>	<b>46,1</b>	<b>48,4</b>

\*KWh/kWp se refere à unidade da energia produzida pelo gerador fotovoltaico por capacidade de energia máxima.

mais comuns. Com o aumento na implementação da energia solar houve também o início de um olhar mais atento para pesquisas que produzem dispositivos fotovoltaicos mais eficientes, melhora na distribuição de energia, aumento da viabilidade econômica<sup>18</sup> e um maior apoio de políticas públicas para o uso deste tipo de energia.<sup>15,16</sup>

Dentre os dispositivos fotovoltaicos mais eficientes, as células solares alternativas tem tido papel importante nas pesquisas da área e dentre elas, as Células Solares de Pontos Quânticos tem destacado papel na última década.<sup>19</sup> Assim, este trabalho teve como objetivo a realização de uma revisão bibliográfica sobre Células Solares Cossensibilizadas por Pontos Quânticos, de sua contextualização entre as classes de células solares, destacando-se o efeito benéfico deste arranjo, bem como em relação às perspectivas de desenvolvimento desta área.

## 1.2. Sistemas fotovoltaicos

O início de pesquisas relacionadas a transformação da energia solar em energia elétrica se deu no século XIX, com início em 1839 quando o pesquisador francês Edmond Becquerel observou tal fenômeno em uma de suas práticas.<sup>20</sup> Em um de seus experimentos, Becquerel observou a transformação de energia solar em energia elétrica. O experimento se deu quando dois eletrodos foram imersos em uma solução ácida e iluminadas por luz solar. O pesquisador observou uma diferença de potencial e a presença de uma corrente elétrica contínua quando iluminadas. Isto foi possível porque a luz solar possibilita a criação de elétrons e buracos na superfície do semicondutor. Esse dado fenômeno ficou então conhecido como efeito fotovoltaico.<sup>20</sup> O efeito fotovoltaico pode ser definido então, como o fenômeno que ocorre quando a luz solar incide num material semicondutor, criando portadores de carga que produzem corrente elétrica.<sup>20</sup>

Charles Fritts, em 1883, meio século depois da descoberta de Becquerel, utilizou folhas de selênio para construir a primeira bateria solar, onde obteve uma eficiência de conversão elétrica de 1%.<sup>18,20</sup>

As primeiras células solares de silício monocristalino foram montadas por Chapin *et al.* em 1954 e tiveram uma eficiência de conversão de energia (ECE) inicial de 6%. A eficiência de conversão de energia se relaciona a quantidade de fótons emitidos que são absorvidos e convertidos em energia elétrica pelo dispositivo fotovoltaico. Os mesmos pesquisadores conseguiram uma ECE de 15% nos anos seguintes, para aplicação em sistemas de satélites.<sup>20</sup>

A partir de 1973, com o início do crescimento do mercado de dispositivos fotovoltaicos, houve modificações nas placas de silício para se tornarem mais resistentes ao clima, tendo-se investido também em precursores de menor custo, juntamente com a evolução das configurações das células solares e dos módulos.<sup>21</sup> Assim, com o desenvolvimento das pesquisas e evoluções nesta área, criou-se ao longo dos anos a categorização destes dispositivos, em que as células solares

puderam ser classificadas em primeira, segunda e terceira gerações, sendo as de primeira geração as células solares de silício. A diferenciação entre as gerações de células solares se relaciona à natureza do material precursor utilizado para sua construção, seu sistema de funcionamento, a eficiência de conversão de energia solar e o custo da produção de energia.<sup>18,20</sup>

As células solares de primeira geração são constituídas de silício com morfologia monocristalina e multicristalina, ambas possuindo junção *p-n*. As células formadas por silício monocristalino tem como precursor um único cristal e tem maior eficiência de conversão de energia do que as células solares de silício multicristalino.

O Laboratório Nacional de Energias Alternativas dos Estados Unidos (NREL), órgão que passou não só a pesquisar, mas também a certificar os rendimentos de conversão de energia solar, publicou em um quadro geral recente, em que apresenta em paralelo diferentes classes de células solares e suas eficiências de conversão de energia ao longo dos anos. O último dado referente as células solares de silício monocristalino mostraram uma ECE de 26,1% no ano de 2018, publicado pelo *Institute for Solar Energy Research Hamelin*.<sup>22</sup> Já as células de silício multicristalino, pelos dados obtidos pelo mesmo laboratório, a maior eficiência encontrada foi de 23,3% no ano de 2020, obtido pela empresa Jinko Solar.<sup>22</sup>

O silício destes tipos de célula, principalmente dos módulos que utilizam apenas a morfologia monocristalina, necessita do material em alta pureza e de processos a altas temperaturas, isto ocasiona um alto custo de produção, o que desfavorece a implementação deste tipo de célula em larga escala. Ocasionando então o investimento em pesquisas em materiais que mantivessem uma boa ECE, mas também um baixo custo de produção.<sup>18,22,23</sup>

As células solares de segunda geração são constituídas de filmes finos, onde sua preparação consiste principalmente em técnicas como eletrodeposição e deposição à vapor. As principais células solares de filmes finos presentes no mercado hoje são as constituídas por silício amorfo com ECE de 14%, telureto de cádmio (CdTe) com ECE 22,1% e as de disseleneto de cobre, índio de Gálio (CIGS) e disseleneto de índio e cobre (CIS). Em laboratório, as CIGS chegaram à eficiência de conversão de energia igual à 23,4%.<sup>22-24</sup> A principal vantagem das células solares de segunda geração é o fato do filme fino poder ser depositado em uma grande quantidade de tipos de materiais, como plástico, vidro e metais, o que diminui o custo dessas células. A principal desvantagem se relaciona as menores eficiências de conversão de energia, quando relacionadas com as células solares de primeira geração.<sup>18</sup>

Células solares de terceira geração, são aquelas que podem ultrapassar o Limite de Shokley-Quesser, dentre as quais estão aquelas descritas por Gratzel em 1991, que são baseadas em filmes de semicondutores nanocristalinos, de *bandgap* largo, sensibilizados por corantes, também conhecidas como Células Solares Sensibilizadas por

Corantes (CSSCs).<sup>25</sup> A diferença marcante desta classe de células solares se refere a possibilidade de superação do limite de Shokley-Quesser, também chamado de limite termodinâmico. Este limite foi calculado em relação a eficiência de conversão de energia solar de uma célula de silício de única junção *p-n*. Considera que fótons com energia menor que o *bandgap* do material não são absorvidos e a energia necessária para os fótons serem excitados à banda de condução deve ser maior que o *bandgap* do material e o excesso de energia é liberado na forma de energia térmica.<sup>25-27</sup>

Um importante parâmetro estrutural das células solares está relacionado à utilização de materiais líquidos, géis ou sólidos como eletrólitos. Nas CSSCs o eletrólito geralmente usado é um líquido, facilitando o contato do semiconductor do fotoanodo, transformando-a em uma célula fotoeletroquímica. Derivadas das CSSCs, surgiram as Células Solares Sensibilizadas por Pontos Quânticos (CSSPQ), Células Solares de Perovskitas (CSP) e Células Solares Orgânicas, dentre outras.<sup>25,28-32</sup> Nesta revisão, somente serão consideradas as Células Solares Sensibilizadas por Pontos Quânticos (CSSPQ), em que PQs se referem a semicondutores nanocristalinos coloidais, como será abordado à frente.

### 1.3. Parâmetros de funcionamento de células solares

O funcionamento das Células Solares, de uma maneira geral, é dependente de diferentes fatores para que seja obtida uma boa performance. Assim, é necessário considerar quatro parâmetros importantes para o seu desenvolvimento: o fator de preenchimento (FF), o potencial de circuito aberto ( $V_{oc}$ ), a densidade de corrente ( $J_{sc}$ ) e a Eficiência da célula ( $\eta$ ).<sup>33,34</sup>

O potencial de circuito aberto ( $V_{oc}$ ) se relaciona principalmente a adequação do eletrólito à célula solar. Por definição, é a diferença de potencial dos contatos da célula solar quando a corrente é zero. Considera-se o  $V_{oc}$  como a máxima voltagem da célula. A densidade de corrente ( $J_{sc}$ ) faz a medida relacionada a adequação do fotoanodo na célula solar, também em relação ao funcionamento do sensibilizador ou cossensibilizador aplicado. A medida acontece quando se considera a máxima corrente que percorre pela célula solar, considerando a diferença de potencial nula. A eficiência  $\eta$  se relaciona a capacidade da célula solar em realizar a conversão de energia solar em energia elétrica – conversão de fótons em elétrons – e é medida em porcentagem, quanto mais próximo à 100%, maior a conversão de luz. O fator de preenchimento (FF) relaciona-se a medida de resistência da célula solar quando há passagem de elétrons, e se dá em porcentagem. Quanto mais próximo FF está de 100%, menor a resistência. É definido pela equação 1, que considera a potência máxima,  $V_{oc}$  e  $J_{sc}$ .<sup>34</sup>

$$FF = \frac{V_{m\acute{a}x} \times I_{m\acute{a}x}}{V_{oc} \times J_{sc}} = \frac{\eta}{V_{oc} \times J_{sc}} \quad (1)$$

Os parâmetros acima, podem ser obtidos por meio de uma curva de corrente versus tensão (curva IV), apresentada na Figura 2.

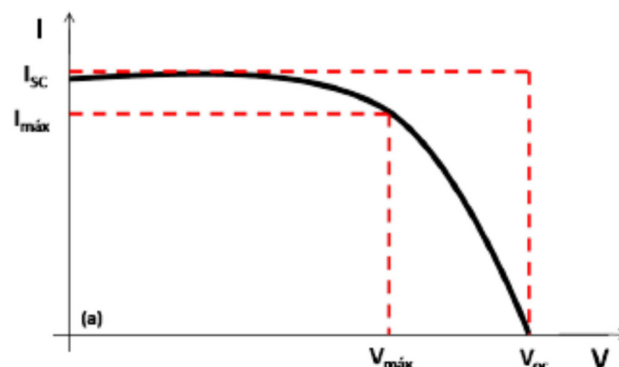


Figura 2. Gráfico da curva corrente versus tensão (curva IV) usado na caracterização das Células Solares<sup>34</sup>

Estes parâmetros estão interligados, influenciando ativamente uns aos outros na performance das Células Solares, e, por isso, é importante que todos estejam otimizados para o mecanismo de funcionamento da célula, para se obter bons resultados em relação a eficiência e estabilidade desejados.

## 2. Células Solares Sensibilizadas: Uma Breve Revisão

O desenvolvimento de células solares sensibilizadas trouxe uma solução para a faixa de absorção de semicondutores como o óxido de titânio, que absorve majoritariamente no ultravioleta. A utilização de um sensibilizador em conjunto com esse semiconductor, modifica a faixa de absorção de luz dessas células solares, trazendo a absorção para a região do visível, sendo assim possível a absorção da luz solar. Esses sensibilizadores, normalmente moléculas de corantes ou nanopartículas que absorvem luz visível e próximo ao ultravioleta, são responsáveis pela transferência de elétrons absorvidos na faixa visível do espectro e injetam portadores de carga através da junção semiconductor-eletrólito. É necessário também que a banda de condução do sensibilizador seja mais alta em energia que a banda de condução do semiconductor, para que haja a injeção de elétrons no semiconductor.<sup>35,36</sup> A configuração de trabalho de uma célula solar sensibilizada está apresentada na Figura 3.

As primeiras células solares utilizando corantes como sensibilizador foram descritas em 1991 por Gratzel e O'Reagan,<sup>37</sup> chegando à eficiência de conversão de energia entre 7,2-7,9% em um simulador de luz solar. O semiconductor de largo *bandgap* utilizado foi o  $TiO_2$ , obtido pelo processo sol-gel, com fase cristalina anatase e, conseqüentemente absorção no ultravioleta. O tamanho reduzido do material ocasionou o aumento da área superficial e de contato para a sensibilização do corante,



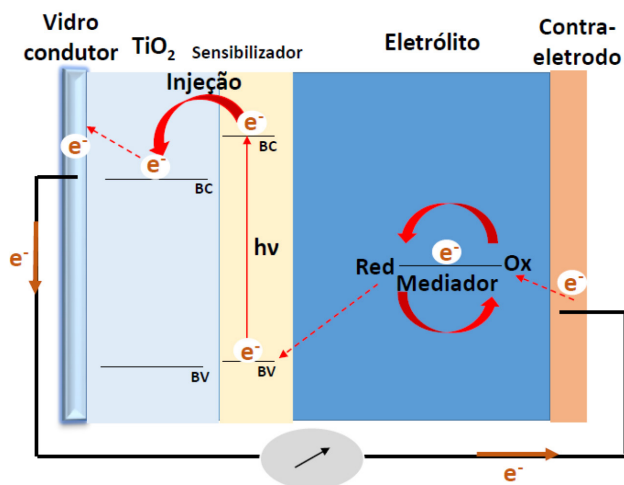


Figura 3. Esquema do princípio de funcionamento de uma célula solar sensibilizada (adaptada da referência 34)

tendo como resultado um aumento considerável da absorção do espectro visível pela célula solar. Os corantes utilizados foram inicialmente complexos de rutênio(II), tendo grande influência a boa adsorção do corante ao semiconductor de largo *bandgap*. As interações químicas e eletrostáticas entre ambos, também são fatores importantes para a adsorção e consequentemente para a eficiência da célula solar.<sup>35,38</sup> O principal eletrólito utilizado nas primeiras CSSCs são os mediadores redox iodeto/triiodeto ( $I/I_3^-$ ) que colaboram para haja recombinação mais lenta no  $TiO_2$  e uma regeneração eficiente do sensibilizador. A principal dificuldade relacionada a este tipo de eletrólito obtida ao longo dos anos é de estar no estado líquido, diminuindo a estabilidade da célula a longo prazo. Além disso, pode colaborar com a fotodegradação de sensibilizadores e corrosão dos eletrodos.

Além da grande classe de corantes utilizados como sensibilizadores, pode-se destacar outros materiais amplamente pesquisados e aplicados como os Pontos Quânticos e Pontos de Carbono.<sup>19,39,40</sup>

No ano de 2021, Gratzel publicou um novo estudo relacionado a células solares sensibilizadas por corantes, revelando as mudanças obtidas ao longo dos anos no mecanismo das CSSCs e como isso colaborou com o aumento da eficiência da célula, melhor estabilidade e diferentes aplicações. O valor obtido para esta célula foi de ECE igual à 7,1%.<sup>41</sup> A principal mudança se relaciona a estrutura da célula, que é de estado sólido, e, consequentemente, houve uma mudança dos transportadores de cargas, os quais foram baseados em polímeros como condutores de buracos. A maior ECE certificada para células solares sensibilizadas por corantes em estado sólido é de 11%, e o rendimento máximo das CSSCs utilizando eletrólitos líquidos certificado pelo NREL é de 13%.<sup>23,42</sup>

Após o estudo com corantes como sensibilizadores, a partir de 2010 houve um grande crescimento na pesquisa e utilização de Pontos Quânticos para o mesmo fim, devido às suas características ópticas e eletrônicas. A seguir será apresentada uma descrição dos pontos quânticos de

semicondutores nanocristalinos coloidais, e, posteriormente, uma breve revisão sobre Células Solares Sensibilizadas por estes Pontos Quânticos.

## 2.1. Pontos Quânticos de semicondutores nanocristalinos

Os Pontos Quânticos (PQs) aqui considerados são partículas semiconductoras nanocristalinas que possuem seus portadores de carga (pares elétron/buraco) confinados nas três dimensões do espaço. Também são considerados como zero dimensionais por possuírem crescimento em todas as direções sem preferência específica, resultando em um espectro de energia quantizado e discreto, como os dos átomos e são localizados na tabela periódica como a conjunção dos grupos II-IV, III-V, IV-IV.<sup>43-45</sup>

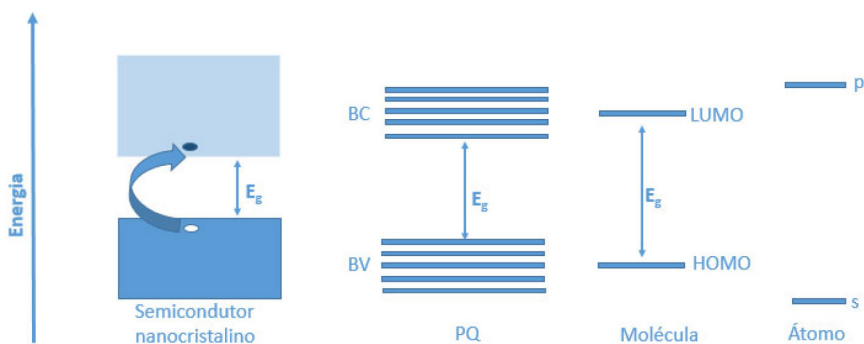
Dentre as características principais dessas nanoestruturas semiconductoras está seu tamanho reduzido, que pode variar entre 2-10 nm, ocasionando um forte confinamento quântico. Este efeito, relacionado ao crescimento das nanoestruturas e ao confinamento de portadores de carga nas três dimensões do espaço, resulta na dependência entre o tamanho do material e seu *bandgap*, e, consequentemente, as propriedades ópticas dos PQs podem ser controladas através do seu tamanho.<sup>19,43,45,46</sup>

O raio de Bohr do éxciton (par elétron-buraco ligado) em nanopartículas podem ser maiores que o próprio cristal, e, desta forma, para reverter esta condição, os portadores de carga assumem valores de energia de confinamento quântico, e, consequentemente há a quantização dos níveis de energia dos PQs, que se comportam em valores discretos que podem ser observados na Figura 4.<sup>46,47</sup> Como resultado temos para uma mesma composição, nanopartículas de diferentes tamanhos emitindo em diferentes comprimentos de onda no espectros visível.

A utilização de ligantes de superfície em PQs se tornou fundamental para se garantir estabilidade coloidal evitando assim que haja aglomeração das nanopartículas. A fim de eliminar estados de armadilhas de elétrons na superfície dos PQs e promover passivação eletrônica, os ligantes são coordenados por ligações na superfície dos nanocristais, o que causa um aumento do rendimento quântico de fotoluminescência.<sup>48</sup> De modo geral, os ligantes de superfície possuem em sua estrutura grupos apolares e polares. Os grupos polares estão relacionados a eficiência de ligação e os grupos apolares as propriedades de difusão das moléculas.<sup>49</sup>

Quando se trata da constituição elementar dos PQs, pode haver diferentes tipos de estruturas, como PQs binários, estruturas do tipo *Core/Shell* (caroço/casca), ternários e quaternários. Os PQs binários e estrutura do tipo *Core/Shell* possuem uma vasta literatura para aplicação em dispositivos eletrônicos e ópticos. Já os PQs ternários e quaternários atualmente são estudados como alternativas amigáveis ao meio ambiente para aplicações ópticas, eletrônicas e biológicas.

As características que fazem os PQs serem bons



**Figura 4.** Comparação dos níveis de energia de PQs, semicondutor *bulk* (corpo massivo), molécula e átomo (Adaptado da referência 19)

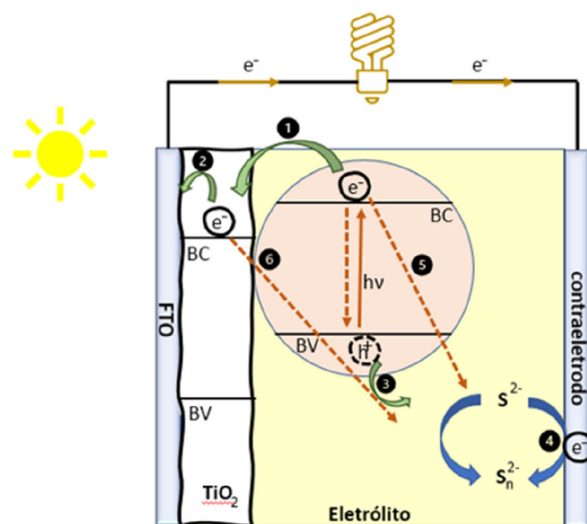
sensibilizadores para células solares são: sua ampla faixa de absorção no espectro eletromagnético, principalmente no visível; seu elevado rendimento quântico de fotoluminescência, sua resistência à fotodegradação e alto coeficiente de absorvidade molar, o que tornam os PQs interessantes para aplicação em dispositivos eletrônicos. Outro ponto favorável à utilização dos nanomateriais se relaciona as suas temperaturas de sínteses baixas e baixo custo de produção.<sup>46,50</sup>

Assim, a seguir é apresentada uma breve revisão sobre Células Solares Sensibilizadas por Pontos Quânticos e o seu desenvolvimento a partir das Células Solares Sensibilizadas por Corantes, utilizando mecanismos parecidos para o funcionamento da célula, com diferenças consideráveis, como a troca de sensibilizadores, eletrólitos e contraeletrodos.<sup>19,25</sup>

## 2.2. Células solares sensibilizadas por Pontos Quânticos (CSSPQ)

O desenvolvimento das CSSPQ utilizando PQs como semicondutores sensibilizadores de fotoanodos, principalmente baseados em  $\text{TiO}_2$ , ocorreu principalmente pelas suas características ópticas adequadas, abordadas anteriormente. A possibilidade do controle da posição das bandas no espectro de absorção e emissão de PQs em função do tamanho das nanopartículas contribuíram para que este fosse uma das classes de materiais mais estudados na literatura, e, muito embora, haja várias configurações para as células solares envolvendo PQs, as CSSPQ são as mais estudadas, por apresentarem mecanismo de funcionamento similar às CSSCs. A Figura 5 apresenta um esquema de funcionamento desta configuração de uma célula solar sensibilizada por ponto quântico.

É possível observar que elas operam de modo semelhante a uma célula CSSC. Em sua constituição, possuem um fotoanodo, composto por vidro com tratamento com um óxido semiconductor transparente, uma camada de semiconductor, sendo o mais utilizado o dióxido de Titânio ( $\text{TiO}_2$ ), por apresentar maior estabilidade à luz solar. Adsorvido a este semiconductor está uma camada de nanopartículas de pontos quânticos, além de um eletrólito



**Figura 5.** Esquema de uma célula solar sensibilizada por pontos quânticos, contendo setas indicando os processos de transferência de cargas (Adaptado da referência 19)

redox, geralmente um polissulfeto, e um contraeletrodo.<sup>51</sup> Para que o dispositivo funcione, inicialmente é necessário que haja absorção da radiação solar pelo PQ, impulsionando a transferência do elétron da banda de condução do Ponto Quântico para a banda de condução do semiconductor de largo *bandgap*, o  $\text{TiO}_2$ . Então o elétron segue para o substrato de vidro condutor e, conseqüentemente, gera corrente elétrica no circuito. O buraco formado nos pontos quânticos será regenerado por meio de reações do par redox, de maneira análoga as células solares sensibilizadas por corantes, no qual dependerá do contraeletrodo, que tem função de regenerar esse eletrólito, para assim o processo continuar cíclico.<sup>52</sup>

Na Figura 5 também está ilustrado o processo simultâneo de transferência de cargas em células solares sensibilizadas por pontos quânticos (marcadas em verde na Figura 5). O processo ocorre da seguinte maneira: (1) Injeção de elétrons: parte do sensibilizador (Ponto Quântico) em estado excitado para as nanopartículas do semiconductor ( $\text{TiO}_2$ ). Ocorre em um processo rápido, na ordem de pico segundos, em taxa constante. Neste momento, a etapa lenta de transferência de buracos é fator limitante da cinética de transferência de

cargas global do processo; (2) Transferência de elétrons: parte do semiconductor ( $\text{TiO}_2$ ) para a superfície do eletrodo; (3) Transferência de buracos para o eletrólito: o eletrólito (par redox) tem como função regenerar o semiconductor; (4) Regeneração do eletrólito no contraeletrodo: colabora para o melhoramento do desempenho das células solares sensibilizadas por pontos quânticos, sendo necessário que haja uma rápida descarga de elétrons no contraeletrodo; (5) e (6) estão relacionados ao processo de recombinação do éxciton (par elétron/buraco), do PQ para o eletrólito e da área de interação do semiconductor e o eletrólito, respectivamente.<sup>53,54</sup> Tais processos colaboram para desativação da célula solar, reduzindo a eficiência de conversão energética.

Devido à sua importância e versatilidade, as CSSPQs também tem sido estudadas em função da presença de outras espécies, chamadas cossensibilizadores, visando o aumento da eficiência de conversão de energia. Assim, a seguir será apresentado as características dessas células cossensibilizadas.

### 3. Células Solares Cossensibilizadas: Princípio de Funcionamento

Células solares cossensibilizadas são classificadas como células solares de terceira geração e possuem a combinação de dois diferentes sensibilizadores com objetivo de aumentar a faixa espectral de absorção de luz da célula solar, e, conseqüentemente, sua eficiência de conversão de energia.

O princípio de funcionamento das células solares cossensibilizadas segue, de modo geral, o mesmo mecanismo das células sensibilizadas, já abordadas anteriormente. O grande diferencial deste tipo de célula solar é a possibilidade de se usar diversos materiais em conjunto, gerando assim diferentes configurações das células. Como exemplos de cossensibilização do fotoanodo temos as seguintes principais combinações: Corantes/Corantes, PQs/PQs, PQs/Corantes etc. O uso de dois ou mais materiais diferentes na sensibilização do fotoanodo facilita a injeção de elétrons no semiconductor de largo *bandgap* num processo conhecido como “Efeito Cascata”.<sup>55</sup>

Para que esse efeito ocorra o orbital LUMO ou banda de condução (BC) do cossensibilizador deve ser maior em energia que o orbital LUMO ou BC do sensibilizador, para haja a injeção de elétrons. Os elétrons excitados a partir da absorção de um fóton, se posicionam na BC ou LUMO do cossensibilizador e são transferidos para a BC ou LUMO do sensibilizador. Acontece assim um aumento do fluxo de elétrons injetados na BC do  $\text{TiO}_2$ , que são então difundidos por sua rede porosa e levados até o vidro condutor. Neste processo, ocorre conseqüentemente a oxidação dos materiais sensibilizantes, que através do eletrólito voltam ao seu estado original reduzido. A Figura 6 apresenta o esquema do princípio de Funcionamento das células solares cossensibilizadas, descrito acima.

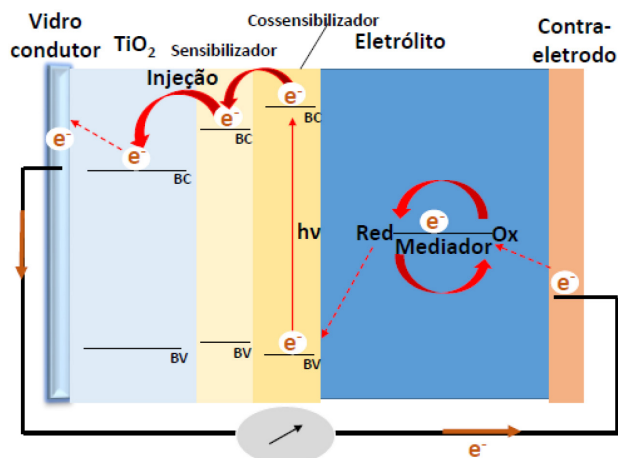


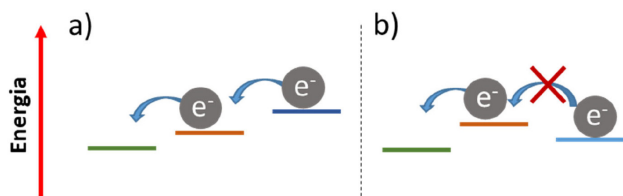
Figura 6. Esquema do princípio de funcionamento de Células Solares Cossensibilizadas (Adaptada da Referência 54)

Uma condição importante de montagem e configuração dos fotoanodos de células solares cossensibilizadas e que influenciam diretamente nos parâmetros da célula, e, conseqüentemente, no seu desempenho, se relaciona ao alinhamento em energia das bandas de condução para transferência de carga entre  $\text{TiO}_2$ , sensibilizador e cossensibilizador.

O acoplamento de dois ou mais semicondutores com diferentes níveis de energia colabora para um aumento de elétrons gerados e melhora a densidade de corrente ( $J_{sc}$ ) da célula. Isto se dá quando há foto geração dos elétrons, que são injetados e se acumulam na banda de condução do semiconductor com mais baixa energia, conseqüentemente os buracos formados se acumulam na banda de valência do semiconductor que injetou elétrons. O processo de separação de carga é rápido, o que colabora para o melhoramento da eficiência de conversão de energia.<sup>56</sup>

No mecanismo de uma célula solar cossensibilizada, existem no mínimo três materiais semicondutores acoplados, que colaboram entre si para que haja o chamado “Efeito Cascata”, que nada mais é que a injeção múltipla de elétrons no semiconductor. O fotoanodo deve ter configuração de tal modo que o alinhamento de bandas colabore para injeção de elétrons. Assim a BC do cossensibilizador deve estar em maior energia que o sensibilizador, esta característica é imprescindível para que haja injeção de elétrons, caso não ocorra, não há injeção, como pode ser observado no esquema da Figura 7.<sup>57,58</sup>

As Células Solares Cossensibilizadas têm sido estudadas há mais de duas décadas, porém, apenas corantes eram utilizados como sensibilizadores. Os primeiros trabalhos abordando PQs neste tipo de célula foram realizados em 2002, e, posteriormente em 2008.<sup>59,60</sup> Ambos trabalhos serão abordados com mais detalhes a seguir. O crescimento de trabalhos científicos na área se deu nos últimos dez anos juntamente com o desenvolvimento de outros materiais para cossensibilização das CSSPQs. As eficiências de conversão de energia para células solares contendo PQs como cossensibilizadores ainda é menor do que as células solares



**Figura 7.** Esquema de alinhamento de bandas de condução entre cossensibilizador, sensibilizador e semiconductor. (a) Alinhamento eficiente entre bandas de condução promovendo injeção de elétrons; (b) Alinhamento de bandas de condução ineficiente, que não promove injeção de elétrons entre todos os materiais (Adaptado da referência 57)

de silício disponíveis no mercado, porém seu baixo custo, a necessidade de menor grau de rigor de preparação, quando comparada com materiais de silício, e sua estabilidade à fotodegradação fazem com que eles sejam ainda opções interessantes para serem desenvolvidas.

Antes de passar à contextualização da cossensibilização em CSSPQs, é importante destacar que além da cossensibilização, outras estratégias também têm sido usadas para aumentar a eficiência de células solares envolvendo pontos quânticos, principalmente aquelas envolvendo a incorporação de materiais orgânicos, como destacado em um artigo de revisão recente.<sup>61</sup> É importante destacar, entretanto, que a utilização de compostos orgânicos, como fulerenos e derivados (como o PCMB), nanotubos de carbono e outros materiais carbonosos, geralmente funcionam como estratégias para melhorar a condução eletrônica na interface entre o PQ e o semiconductor de largo *bandgap*, não sendo necessariamente absorvedores de luz, e, portanto, não se trata propriamente de uma cossensibilização, mas sim de formação de nanocompósitos. Além disso, esses compostos orgânicos são usados preferencialmente em arranjos de CSs sólidas. Um exemplo interessante dessa estratégia na literatura envolveu o uso de uma camada de PCBM ([6,6]-phenyl-C61-butiric acid methyl ester) introduzida na interface dos filmes finos de  $\text{TiO}_2$  e os PQs de PbS, gerando uma interface heterogênea, que aumentou o ECE da célula solar sólida em cerca de 20%.<sup>62</sup>

### 3.1. Contextualização, desenvolvimento e perspectivas

Os primeiros materiais sensibilizadores aplicados em Células Solares Cossensibilizadas foram os corantes. Em 1997, Deng *et al.* realizaram a cossensibilização de um eletrodo de  $\text{TiO}_2$  utilizando dois corantes GaTsPc e ZnTsPP e reportaram um aumento da faixa do espectro visível de trabalho do eletrodo, e, conseqüentemente, um aumento de sua captação de luz, relacionado a maior quantidade de fótons incididos que são absorvidos pelos materiais.<sup>63</sup> Os autores demonstraram que o eletrodo de  $\text{TiO}_2$  sensibilizado apenas com um dos corantes resultava em uma captação de luz menos eficiente ao eletrodo cossensibilizado. Isto ocorreu principalmente pelo fato de que os corantes absorviam em diferentes comprimentos de onda do espectro visível, o que possibilitou quando em conjunto um aumento da faixa espectral de captação de luz.<sup>63,64</sup>

Yang *et al.*, em 2002, realizou uma deposição com sulfeto ternário PbS/CdS/ZnS na superfície de filmes de  $\text{TiO}_2$  nanocrystalinos a partir da imersão sucessiva da placa de  $\text{TiO}_2$  em soluções concentradas dos íons de interesse. Este foi o primeiro trabalho encontrado na literatura relacionado a Células Solares Cossensibilizadas por Pontos Quânticos. O resultado obtido para o fotoanodo cossensibilizado foi um aumento da absorção e um alongamento da faixa espectral da luz absorvida. Uma maior eficiência de conversão fotoelétrica comparado a sensibilização apenas por PbS foi obtida, a ECE máxima obtida pela CS foi de 1,6%.<sup>59</sup>

Em 2008, Lee e colaboradores utilizaram um sensibilizador de CdSe, em dois diferentes tamanhos das nanopartículas, 2,6 e 3,0 nm. O eletrólito utilizado foi o polissulfeto, mais comumente usado em CSSPQs. Observou-se um ECE de 0,91% para CdSe 2,6 nm e 0,86% para CdSe 3,0 nm. Após a cossensibilização com ambas as partículas, a ECE obtido foi de 1,20%, o que demonstra o aumento da eficiência de conversão de energia através da cossensibilização do fotoanodo.<sup>60</sup> Em 2009, Lee e Lo,<sup>55</sup> encontraram um maior valor de ECE para a cossensibilização envolvendo PQs de CdS e CdSe. O resultado da eficiência da célula foi maior que as células solares dos pontos quânticos isolados, sendo cerca de 4,22%.<sup>55</sup>

Liu e Yang desenvolveram um estudo em 2010 em que utilizaram o corante N719 e PQs de PbS para cossensibilização de um fotoanodo de  $\text{TiO}_2$ . O fotoanodo foi sensibilizado através de banho químico *in situ* com soluções concentradas de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  e  $\text{Na}_2\text{S}$ , sendo que o controle de tamanho dos PQs foi realizado por meio do tempo de imersão do substrato nas soluções, sendo que após quatro dias de secagem foram submersos em uma solução do corante N719, por 44 horas. O eletrólito utilizado foi o iodeto/triiodeto ( $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ ) típico para CSSCs. Foram medidas quatro variações de células solares: apenas com o corante N719; PbS imerso por 10 segundos/N719; PbS imerso por 60 segundos/N719; PbS imerso por 5 segundos/N719. A ECE para a CS sensibilizada com N719 foi de 5,95%. Os PQs de PbS que obtiveram maior rendimento foi aquele com imersão em 60 segundos, que alcançou uma ECE de 6,35%, mostrando que este tipo de combinação de materiais costuma ser a mais promissora para cossensibilização e geração de maiores valores de conversão energética.<sup>56</sup>

Pontos Quânticos de CdS e de  $\text{CuInS}_2$ , foram utilizados em 2011 para cossensibilizar um fotoanodo de  $\text{TiO}_2$  desenvolvidos por Chen *et al.*, para aumento da eficiência da célula solar e também para a adição de uma barreira de energia. Os PQs  $\text{CuInS}_2$  foram depositados pelo método de reação de adsorção de camada iônica sucessiva (SILAR) em uma matriz de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  e a camada de CdS foi depositada por deposição em banho químico (CBD), obtendo uma configuração do fotoanodo do tipo  $\text{CdS}(n)\text{CuInS}_2(m)\text{TiO}_2$ , onde n e m são o número de ciclos depositados de cada PQ. O melhor resultado desenvolvido pelos autores foi a cossensibilização  $\text{CdS}(10)\text{CuInS}_2(2)\text{TiO}_2$



que obteve uma eficiência de 7,3%, um valor alto quando considerado o uso de CdS em células solares.<sup>65</sup>

Ainda em 2011, Chi *et al.* desenvolveram uma célula solar de estado sólido contendo PQs de CdSe e CdS como cossensibilizadores. CdSe e CdS foram depositados no fotoanodo de TiO<sub>2</sub> através do método SILAR. Foi utilizado como eletrólito sólido o polímero spiro-OMeTAD, o qual é um transportador de buracos (HTM) amplamente utilizado em células solares em estado sólido. Este tipo de célula tem a vantagem de propor maior estabilidade ao dispositivo, por não utilizar eletrólitos líquidos, sendo o resultado obtido de 0,68%. A eficiência foi considerada baixa em relação às células solares que utilizam eletrólitos líquidos, porém o trabalho é inovador pela mudança da estrutura e configuração das células solares cossensibilizadas.<sup>66</sup>

Em 2012, Yuekun e colaboradores utilizaram PQs de CdS e CdSe para cossensibilização de fotoanodos de TiO<sub>2</sub> a fim de aumentar a ECE da CS. PQs de CdS foram adsorvidos a partir do método SILAR, através de vários ciclos de adsorção com 2 minutos de duração cada. A fim de aumentar a estabilidade das camadas dos PQs foi depositado uma camada de PQ CdSe por banho de deposição química (CBD). Observou-se uma maior absorção de luz no TiO<sub>2</sub>/CdS/CdSe quando comparado às medidas de TiO<sub>2</sub> isolado e TiO<sub>2</sub>/CdS. A escolha para medida das células solares foram aquelas envolvendo fotoanodos sensibilizados por CdS com cinco ciclos de deposição, em que se variou o tempo de banho em CdSe. A configuração que gerou o maior ECE foi TiO<sub>2</sub>/CdS/CdSe 30 horas, com 2,20%. Nesta CS, o eletrólito utilizado foi o polissulfeto, o qual é típico para CSSPQs.<sup>67</sup>

No mesmo ano, Zhang e colaboradores publicaram um estudo utilizando os mesmos PQs de CdS e CdSe para cossensibilização de TiO<sub>2</sub> e obtiveram uma ECE máxima de 2,26%. O método SILAR também foi utilizado neste estudo para sensibilização do fotoanodo, as principais diferenças foram o aumento do tempo de adsorção dos PQs para 5 minutos, o aumento dos ciclos e uma camada de ZnS para passivação e melhora da estabilidade dos PQs. A CS com maior eficiência foi a TiO<sub>2</sub>/CdS(7 ciclos)/CdSe(4 ciclos).<sup>68</sup>

Um estudo de 2013, demonstrou muito bem as dificuldades da cossensibilização de diferentes tipos de materiais, como corantes e PQs, quando se leva em consideração qual eletrólito utilizar para realizar a mediação redox na CS. Normalmente, como pode-se observar também na Tabela 2, as células solares sensibilizadas ou cossensibilizadas apenas por pontos quânticos utilizam o eletrólito polissulfeto (S<sub>2</sub>/S<sub>n</sub><sup>2-</sup>) em sua configuração devido a boa regeneração dos PQs e a não degradação destes materiais. Já o eletrólito Iodo/Iodeto (I/I<sub>3</sub><sup>-</sup>) é mais indicado para corantes e quando em contato com PQs causa a fotodegradação do material. Neste trabalho, foi feito a cossensibilização de PQs de CdSe com o corante N719 e obteve 0,68% de eficiência, exatamente por utilizar o eletrólito S<sub>2</sub>/S<sub>n</sub><sup>2-</sup> típico para PQs. Normalmente células solares sensibilizadas somente por N719 possuem

eficiências superiores a 5% utilizando o eletrólito padrão I/I<sub>3</sub><sup>-</sup>.<sup>69</sup>

Outro estudo de células solares cossensibilizadas por corantes e PQs foi feita no mesmo ano, utilizando PQs Ag<sub>2</sub>S e corante N3, o eletrólito utilizado foi o par redox I/I<sub>3</sub><sup>-</sup> em que se obteve um rendimento de conversão solar de 4,4 contra 3,64% para a CS sensibilizada apenas com corante. O principal motivo do aumento da eficiência pode ser pelo fato da configuração da célula solar, em que o corante, quando depositado, contribui como uma camada de proteção que pode diminuir o risco de fotodegradação do PQ pelo eletrólito. Porém não foram apresentados dados, como a fotocronoamperometria, medida fotoeletroquímica a potencial constante, que demonstra a estabilidade de uma célula em relação ao tempo, com alternância entre medidas no claro e escuro, e cujos resultados permitir inferir sobre a estabilidade da CS.<sup>70</sup>

Dois trabalhos de 2014 se destacam por envolverem a cossensibilização de fotoanodos por PQs de CdSe e CdS, utilizando dois métodos diferentes de deposição. O primeiro trabalho, utilizou eletrodeposição e obteve um valor de ECE máxima de 4,20%. O segundo método foi a partir de deposição de ciclos dos PQs a partir do método SILAR, sendo o valor de eficiência máxima obtida de 4,65%. Além da variação dos métodos de deposição, variou-se em ambos os trabalhos, a estrutura morfológica do semicondutor TiO<sub>2</sub>.<sup>71,72</sup>

Em 2015 o corante N719 foi abordado em dois trabalhos com dois tipos de PQs, CdS e PbS. A configuração TiO<sub>2</sub>/PbS/N719 obteve um valor de ECE de 4,18% com o eletrólito de tiolato-dissulfeto (T/T<sub>2</sub>). A configuração TiO<sub>2</sub>/CdS/N719 forneceu um valor de ECE de 5,43% quando o eletrólito I/I<sub>3</sub><sup>-</sup> foi usado.<sup>73,74</sup>

Li e colaboradores realizaram em 2016 um estudo utilizando PQs de Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> e Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> na cossensibilização de fotoanodos de TiO<sub>2</sub>. A célula solar gerou um valor de ECE de 0,67% após a eletrodeposição de 40 ciclos dos PQs. O trabalho gerou uma eficiência inferior em comparação as células solares cossensibilizadas anteriormente com outros PQs, porém o diferencial da investigação foi a utilização de diferentes materiais e diferentes configurações da célula.<sup>75</sup>

Células Solares Cossensibilizadas com configuração em estado sólido foram desenvolvidas em 2017 a partir de PQs de Ag<sub>2</sub>Se e N719, utilizando um polímero baseado em agarose como HTM, obtendo um valor de ECE de 3,23%.<sup>76</sup> Em paralelo, em 2018, foram pesquisadas células solares também de estado sólido, utilizando Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> e CdS como PQs e um polímero baseado em iodo como HTM, obtendo valor de ECE de 1,61%.<sup>77</sup> Células solares em estado sólido baseadas em PbS/CdS e N719 também foram construídas em 2021 tendo sido obtido um valor máximo de ECE de 4,41%.<sup>78</sup>

As CSSPQs comumente utilizam como o semicondutor de *bandgap* largo, o TiO<sub>2</sub>. Porém, outros semicondutores são pesquisados e desenvolvidos, a fim de aumentar a eficiência e melhorar os parâmetros das células como um

todo, por meio do ajuste do posicionamento das BV dos semicondutores usados. Um exemplo disso é o semicondutor ZnO, abordado por Rocha e colaboradores em 2018.<sup>79</sup> PQs de CdSe e CdS foram depositados a partir do método SILAR em um eletrodo de ZnO, através da variação de ciclos em ambos os PQs. O melhor resultado se deu com a configuração ZnO/CdS(16 ciclos)/CdSe(8 ciclos), obtendo um aumento considerável da densidade de corrente da célula ( $J_{sc}$ ) e um valor de ECE de 1,24%. Este trabalho demonstra que não apenas as variações nas configurações dos sensibilizadores e cossensibilizadores é importante, mas também a do semicondutor de largo *bandgap*.<sup>79</sup> O maior valor de ECE encontrado para Células Solares Cossensibilizadas por Pontos Quânticos foi de 12,65%, a partir da configuração ZCISe/CdSe descrita por Wang e colaboradores em 2018.<sup>80</sup>

Nos últimos anos, o desenvolvimento das Células Solares Cossensibilizadas por Pontos Quânticos passou por diversas variações, sendo que diversos materiais foram abordados. O valor máximo de ECE obtido nestas células

solares, que em sua grande maioria seguem a configuração das CSSCs abordadas por Gratzel, foi de 7,13%, através da combinação de PQs de Grafeno e  $Sb_2S_3$ .<sup>79-90</sup> A Tabela 2 apresenta dados referentes aos principais trabalhos de CS envolvendo cossensibilização reportados na literatura, envolvendo os acima descritos, bem como outros trabalhos, considerando o período de pesquisa nesta área.

A partir do levantamento bibliográfico realizado, observou-se que os PQs mais pesquisados e aplicados em células solares cossensibilizadas são CdSe, CdS e PbS, além do ZnS comumente utilizado como uma camada de proteção à fotodegradação e impedimento de processos de recombinação 5 e 6 apresentados na Figura 5. Na Tabela 2, é possível também observar uma perspectiva histórica, ao longo destes 20 anos da evolução destas células solares baseadas nestes PQs em específico. Pelos dados obtidos na pesquisa, as células solares cossensibilizadas que possuem melhores perspectivas e que mais crescem ao longo dos anos são aquelas que possuem uma alternativa amigável ao meio ambiente e que aplicam PQs livres

**Tabela 2.** Dados referentes a diferentes configurações de Células Solares cossensibilizadas por Pontos Quânticos ao longo dos anos considerando fotoanodos à base de  $TiO_2$ .

Ano	Material	Cossensibilizador	Eletrólito	Detalhe/ Configuração	Eficiência de Conversão (%)
2002 <sup>59</sup>	PbS	-	$S^2/S_n^{2-}$	Gratzel	0,80
		CdS/ZnS			1,60
2008 <sup>60</sup>	CdS (~2,6nm)	-	$S^2/S_n^{2-}$	Gratzel	0,91
		CdS (~3,0 nm)			1,20
2009 <sup>55</sup>	CdS	-	$S^2/S_n^{2-}$	Gratzel	1,15
		CdS			4,22
2010 <sup>56</sup>	N719	-	$I/I_3^-$	Gratzel	5,95
		PbS			6,35
2011 <sup>65,66</sup>	CdS	-	HTM (spiro- OMeTAD)	Sólida	0,13
		CdSe			0,61
		-			3,3
2012 <sup>67,81</sup>	CdS	$CuInS_2$	$S^2/S_n^{2-}$	Gratzel	7,3
		-			1,15
		CdS			3,82
2012 <sup>67,81</sup>	CdSe	-	$S^2/S_n^{2-}$	Gratzel	0,093
		CdS			2,20
		-			1,12
2013 <sup>69,70,82</sup>	CdS	PbS	$S^2/S_n^{2-}$	Gratzel	2,02
		-			3,64
		$Ag_2S$			4,40
2013 <sup>69,70,82</sup>	CdSe	-	$S^2/S_n^{2-}$	Gratzel	0,76
		N719			0,68
		-			-
2014 <sup>71,72,83</sup>	CdS	CdSe	$S^2/S_n^{2-}$	Gratzel	4,20
		-			-
		CdSe			4,65
2014 <sup>71,72,83</sup>	CdSe	-	$S^2/S_n^{2-}$	Gratzel	0,73
		CdS			2,31

**Tabela 2.** Dados referentes a diferentes configurações de Células Solares cossensibilizadas por Pontos Quânticos ao longo dos anos considerando fotoanodos à base de TiO<sub>2</sub>. (cont.)

Ano	Material	Cossensibilizador	Eletrólito	Detalhe/ Configuração	Eficiência de Conversão (%)
2015 <sup>73,74</sup>	CdS	-	I/I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Gratzel	3,06
		N719			5,43
	N719	-	T/T <sub>2</sub>	Gratzel	3,10
2016 <sup>57,75,84</sup>	CuInS <sub>2</sub>	-	S <sup>2-</sup> /S <sub>n</sub> <sup>2-</sup>	Gratzel	Não foi citado
		CdS			1,17
	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	-	S <sup>2-</sup> /S <sub>n</sub> <sup>2-</sup>	Gratzel	0,19
		Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>			0,67
	CdS	-	I/I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Gratzel	Não foi citado
2017 <sup>76,85,86</sup>	CdS/CdSe	-	S <sup>2-</sup> /S <sub>n</sub> <sup>2-</sup>	Gratzel	4,17
		PbS			5,11
	N719	-	Polímero Agarose	Sólida	1,32
		Ag <sub>2</sub> Se			3,23
	CuInSe <sub>2</sub>	-	S <sup>2-</sup> /S <sub>n</sub> <sup>2-</sup>	Gratzel	1,35
2018 <sup>77,87,88</sup>	AgInS <sub>2</sub>	-	Não foi citado	Gratzel	~2,10
		In <sub>2</sub> S <sub>3</sub>			~5,50
	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	-	Polímero	Sólida	1,06
		CdS			1,61
	ZCISE	-	S <sup>2-</sup> /S <sub>n</sub> <sup>2-</sup>	Gratzel	9,76
2019 <sup>89,90</sup>	CdS/ZnS	-	S <sup>2-</sup> /S <sub>n</sub> <sup>2-</sup>	Gratzel	12,65
		CdTe-CdS			2,20
	CdS	-	S <sup>2-</sup> /S <sub>n</sub> <sup>2-</sup>	Gratzel	3,04
2020 <sup>91,92</sup>	CdS	-	S <sup>2-</sup> /S <sub>n</sub> <sup>2-</sup>	Gratzel	0,48
		Cu <sub>2</sub> S			1,21
	PQs de Grafeno	-	Não foi citado	Gratzel	2,45
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	5,35				
2021 <sup>93,94</sup>	CdS	-	S <sup>2-</sup> /S <sub>n</sub> <sup>2-</sup>	Gratzel	5,6
		PbS			7,13
	PbS/CdS	-	PEO Sólido	Sólida	-
2022 <sup>95</sup>	CuInSe <sub>2</sub>	-	Não foi citado	Gratzel	4,41
		Mg- CdS			1,71
					4,65

Em que: <sup>2-</sup>/S<sub>n</sub><sup>2-</sup> – Polissulfeto; I/I<sub>3</sub><sup>-</sup> – Iodo/Iodeto; T/T<sub>2</sub> – Tiolato-Dissulfeto; HTM – Transportador de buracos

de metais pesados. Além disso, há uma crescente perspectiva de utilização crescente de configurações de células solares no estado sólido, principalmente para solucionar o problema de adaptação do eletrólito líquido e a consequente degradação dos fotoanodos das células. Para ambas as categorias de células, usando eletrólitos líquidos ou sólidos, os valores de eficiência de conversão podem ser considerados promissores, principalmente por ainda ser uma área relativamente nova de pesquisas e pelas

poucas variações feitas em relação as suas configurações e cossensibilizadores, confirmando a necessidade do desenvolvimento dos materiais e outras configurações para aplicação. Além disso, todas as células solares cossensibilizadas neste trabalho obtiveram valores de ECE maiores que as células solares sensibilizadas apenas por um dos materiais, utilizadas como referências, indicando que a cossensibilização é uma importante estratégia para o desenvolvimento de CS alternativas. Outra consideração

importante é a constatação de melhores eficiências em células solares cossensibilizadas com corantes e PQs, o que também demonstra que há grande potencial de permanência e crescimento de pesquisas nesta área em específico. O principal desafio se relaciona a adequação do eletrólito para estas células solares, como anteriormente descrito.

#### 4. Considerações Finais

Nos últimos vinte anos, pesquisas envolvendo células solares cossensibilizadas utilizando diferentes configurações e materiais cossensibilizadores, como corantes e em especial, nos últimos dez anos, utilizando Pontos Quânticos aumentaram substancialmente. O avanço nas pesquisas se relaciona principalmente ao aumento da eficiência de absorção de energia da célula solar em regiões visíveis do espectro e pelas boas características ópticas e de estabilidade dos corantes e PQs.

O presente trabalho teve intenção de abordar um panorama geral desde a utilização de energia solar no país, o princípio de funcionamento das células solares em geral e especificamente as Células Solares de Terceira Geração. Dentro desta classe de células, o objetivo deste texto foi construir uma revisão bibliográfica, em marcos cronológicos, do desenvolvimento das Células Solares Cossensibilizadas por Pontos Quânticos, sua contextualização e perspectivas de desenvolvimento. Os principais resultados obtidos, mostraram-se promissores, quando se observa que as Células Solares Cossensibilizadas por Pontos Quânticos e seu princípio de funcionamento, também conhecido como “Efeito Cascata” que colabora para o aumento da eficiência de conversão de energia quando comparado às Células Solares Sensibilizadas por Pontos Quânticos. Por fim, ainda é recente a pesquisa em Células Solares Cossensibilizadas por Pontos Quânticos, e, conseqüentemente, o número de trabalhos relacionados a área não é extensa, porém cresce continuamente ao longo dos anos, devido as boas configurações, resultados e vantagens no qual a técnica apresenta.

#### Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001, além das agências: CNPq, FINEP e FAPEMIG.

#### Referências Bibliográficas

- Bermann, C.; Crise ambiental e as energias renováveis. *Ciência e Cultura* **2008**, *60*, 20. [[link](#)]
- Carvalho, J. F.; Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, **2009**. [[link](#)]
- Sítio do *Balanco Energético Nacional da Empresa de Pesquisa Energética*. Disponível em: <<https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/balanco-energetico-nacional-2021>>. Acesso em: 10 de abril de 2024.
- Pereira, E. B.; Martins, F. R.; Gonçalves, A. R.; Costa, R. S.; de Lima, F. J. L.; Rütther, R.; de Abreu, S. L.; Tiepolo, G. M.; Pereira, S. V.; de Souza, J. G.; *Atlas Brasileiro de Energia Solar*, 2a. ed, INPE: São José dos Campos, 2017.
- Toledo, T.; Carneiro, P.; Dados da Matriz Energética. Disponível em: <<https://fgvenergia.fgv.br/dados-matriz-energetica>>. Acesso em: 10 abril 2024.
- Mendonça, A. K. de S.; Bornia, A. C.; Oportunidades para a Difusão da Energia Eólica e Solar em Sistemas Isolados no Brasil: Barreiras e Facilidades Evidenciados na Literatura. *MIX Sustentável* **2019**, *5*, 81. [[Crossref](#)]
- Silva, A. S.; Rampazo, A. V.; *Energia, Organização e Sociedade* Massangana: Recife: Fundação Joaquim Nabuco, Editora Massangana, 2017.
- Goldemberg, J.; Energia e desenvolvimento. *Estudos Avançados* **1998**, *12*, 7. [[link](#)]
- Morais, L. C.; Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, 2015. [[Link](#)]
- Dutra, J. C. D. N.; Boff, V. Â.; Silveira, J. S. T. da; Ávila, L. V.; Uma Análise do Panorama das Regiões Missões e Noroeste do Estado do Rio Grande do Sul sob o Prisma da Energia Eólica e Solar Fotovoltaica como Fontes Alternativas de Energia. *Revista Paranaense de Desenvolvimento - RPD* **2013**, *34*, 225. [[link](#)]
- Bermann, C.; *Crise ambiental e as energias renováveis*, 3a. ed, Ciência e Cultura: Campinas, 2008.
- Sítio da Agência Nacional de Energia Elétrica – ANEEL. Disponível em: <<https://www.gov.br/aneel/pt-br/assuntos/noticias/brasil-ultrapassa-os-185-gw-de-potencia-instalada>>. Acesso em: 10 abril 2024.
- Bronzatti, F. L.; Neto, A. I. Resumos do *XXVIII Encontro Nacional de Engenharia de Produção*, Rio de Janeiro, Brasil, 2008.
- Martins, F. R.; Pereira, E. B.; Gonçalves, A. R.; Costa, R. S.; Lima, F. J. L. de; Rütther, R.; Abreu, S. L.; Tiepolo, G. M.; Pereira, S. V.; Souza, J. G. De; *Atlas brasileiro de energia solar*, 2a. ed, INPE: São José dos Campos, 2017.
- Rosa, A. R. O. da; Gasparin, F. P.; Panorama da energia solar fotovoltaica no Brasil. *Revista Brasileira de Energia Solar* **2016**, *7*, 140. [[Crossref](#)].
- Pereira, N. X.; Desafios e perspectivas da energia solar fotovoltaica no Brasil: geração distribuída vs geração centralizada, Dissertação, Universidade Estadual Paulista, 2019. [[Link](#)]
- Sítio da *Renewables 2016 Global status report* REN21. Disponível em: <[https://www.ren21.net/wp-content/uploads/2019/05/REN21\\_GSR2016\\_FullReport\\_en\\_11.pdf](https://www.ren21.net/wp-content/uploads/2019/05/REN21_GSR2016_FullReport_en_11.pdf)>. Acesso em: 10 abril 2024
- Machado, C. T.; Miranda, F. S.; Energia solar fotovoltaica: Uma breve revisão. *Revista Virtual de Química* **2015**, *7*, 126. [[Crossref](#)]
- Vitoreti, A. B. F.; Corrêa, L. B.; Raphael, E.; Patrocínio, A. O. T.;



- Nogueira, A. F.; Schiavon, A. S.; Células solares sensibilizadas por pontos quânticos. *Química Nova* **2017**, *40*, 436. [Crossref]
20. Frass, L.; Partain, L.; *Solar cells and their applications*, 2nd ed, John Wiley & Sons: New Jersey, 2010.
21. Chapin, D. M.; Fuller, C. S.; Pearson, G. L.; A New Silicon *p-n* Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power. *Journal of Applied Physics* **2004**, *25*, 676. [Crossref]
22. Sítio do NREL Best research-cell efficiency chart. Disponível em: <<https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>>. Acesso em: 10 de abril 2024.
23. Green, M. A.; Emery, K.; Solar cell efficiency tables. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **1993**, *1*, 25. [Crossref]
24. Lima, R. de M. C.; Medeiro, R. A. de; Fonseca, M. G.; Dhere, N. G.; Shinde, O.; Schneller, E.; Pinheiro, W. A.; Ferreira, C. L.; Cruz, L. R.; Caracterização de células solares de filmes finos de CIGS. *Matéria (Rio de Janeiro)* **2018**, *22*, 1. [Crossref]
25. Grätzel, M.; Dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2003**, *4*, 145. [Crossref]
26. Shockley, W.; Queisser, H. J.; Detailed Balance Limit of Efficiency of *p-n* Junction Solar Cells. *Journal of Applied Physics* **2004**, *32*, 510. [Crossref]
27. Kalyanasundaram, K.; *Dye-sensitized solar cells*, 1st ed, EPFL PRESS: New York, 2010.
28. Snaith, H. J.; Perovskites: The Emergence of a New Era for Low-Cost, High-Efficiency Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2013**, *4*, 3623. [Crossref]
29. Dharmadasa, I. M.; Roberts, J. S.; Hill, G.; Third generation multi-layer graded band gap solar cells for achieving high conversion efficiencies—II: Experimental results. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2005**, *88*, 413. [Crossref]
30. Rühle, S.; Shalom, M.; Zaban, A.; Quantum-Dot-Sensitized Solar Cells. *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 2290. [Crossref]
31. Yamaguchi, M.; Multi-junction solar cells and novel structures for solar cell applications. *Physica E: Low-dimensional systems and Nanostructures* **2002**, *14*, 84. [Crossref]
32. Fang, X.; Li, M.; Guo, K.; Li, J.; Pan, M.; Bai, L.; Luoshan, M.; Zhao, X.; Graphene quantum dots optimization of dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta* **2014**, *137*, 634. [Crossref]
33. Chegaar, M.; Hamzaoui, A.; Namoda, A.; Petit, P.; Aillerie, M.; Herguth, A.; Effect of Illumination Intensity on Solar Cells Parameters. *Energy Procedia* **2013**, *36*, 722. [Crossref]
34. Tartuci, L. G.; Tese de Doutorado, Universidade Federal de São João del-Rei, 2018.
35. Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Pettersson, H.; Dye-Sensitized Solar Cells. *Chemical Review* **2010**, *110*, 6595. [Crossref]
36. Grätzel, M.; Photoelectrochemical cells. *Nature* **2001**, *414*, 338. [Crossref]
37. O'Regan, B.; Grätzel, M.; A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films. *Nature* **1991**, *353*, 737. [Crossref]
38. Hwang, K.-J.; Shim, W.-G.; Jung, S.-H.; Yoo, S.-J.; Lee, J.-W.; Analysis of adsorption properties of N719 dye molecules on nanoporous TiO<sub>2</sub> surface for dye-sensitized solar cell. *Applied Surface Science* **2010**, *256*, 5428. [Crossref]
39. Wang, H.; Sun, P.; Cong, S.; Wu, J.; Gao, L.; Wang, Y.; Dai, X.; Yi, Q.; Zou, G.; Nitrogen-Doped Carbon Dots for “green” Quantum Dot Solar Cells. *Nanoscale Research Letters* **2016**, *11*, 27. [Crossref]
40. Koster, L. J. A.; Mihailetschi, V. D.; Ramaker, R.; Blom, P. W. M.; Light intensity dependence of open-circuit voltage of polymer: fullerene solar cells. *Applied Physics Letters* **2005**, *86*, 123509. [Crossref]
41. Vlachopoulos, N.; Grätzel, M.; Hagfeldt, A.; Solid-state dye-sensitized solar cells using polymeric hole conductors. *RSC Advances* **2021**, *11*, 39570. [Crossref]
42. Freitag, M.; Teuscher, J.; saygili, Y.; Zhang, X.; Giordano, F.; Liska, P.; Hua, J.; Zakeeruddin, S. M.; Moser, J.-E.; Grätzel, M.; Hagfeldt, A.; Dye-sensitized solar cells for efficient power generation under ambient lighting. *Nature Photonics* **2017**, *11*, 372. [Crossref]
43. Silva, F. O.; Viol, L. C. de S.; Ferreira, D. L.; Alves, J. L. A.; Schiavon, M. A.; O estado da arte da síntese de semicondutores nanocristalinos coloidais. *Química Nova* **2010**, *33*, 1933. [Crossref]
44. Gerischer, H.; Electrochemical Behavior of Semiconductors under Illumination. *Journal of the Electrochemical Society* **1966**, *113*, 1174. [Crossref]
45. Wu, J.; Wang, Z. M.; *Quantum dot molecules*, 14a Springer: New York, 2013.
46. Klimov, V. I.; *Nanocrystal quantum dots*, 2nd ed, CRC Press: Boca Raton, 2010.
47. Reiss, P.; Em *Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots: Synthesis, Assembly, Spectroscopy and Applications*; Rogach, A. L.; Springer Vienna: Vienna, 2008.
48. Vale, B. R. C.; Vieira, K. O.; Sousa, J. C. L.; Ferrari, J. L.; Schiavon, M. A.; Effect of the Molecular Structure of Surface Ligands on Water-Soluble CdTe Quantum Dots. *Química Nova* **2014**, *38*, 22. [Crossref]
49. Kudera, S.; Carbone, L.; Manna, L.; Parak, W. J.; Em *Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots: Synthesis, Assembly, Spectroscopy and Applications*; Rogach, A. L.; Springer Vienna: Vienna, 2008.
50. Rogach, A. L.; *Semiconductor nanocrystal quantum dots*, 1a ed, Springer, 2008.
51. Ayala-Sánchez, M. I.; Escorcía-García, J.; Alonso-Lemus, I. L.; Effect of Sb doping and polyvinylpyrrolidone on the mesoporous TiO<sub>2</sub> photoanodes for Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> sensitized solar cells. *MRS Advances* **2020**, *5*, 2477. [Crossref]
52. Markna, J. H.; Rathod, P. K.; Review on the efficiency of quantum dot sensitized solar cell: Insights into photoanodes and QD sensitizers. *Dyes and Pigments* **2022**, *199*, 110094. [Crossref]
53. Kamat, P. V.; Boosting the Efficiency of Quantum Dot Sensitized Solar Cells through Modulation of Interfacial Charge Transfer. *Accounts of Chemical Research* **2012**, *45*, 1906. [Crossref]
54. Hotchandani, S.; Kamat, P. V.; Charge-transfer processes in coupled semiconductor systems. Photochemistry and photoelectrochemistry of the colloidal cadmium sulfide-zinc oxide system. *The Journal of Physical Chemistry* **1992**, *96*, 6834. [Crossref]

55. Lee, Y.-L.; Lo, Y.-S.; Highly Efficient Quantum-Dot-Sensitized Solar Cell Based on Co-Sensitization of CdS/CdSe. *Advanced Functional Materials* **2009**, *19*, 604. [[Crossref](#)]
56. Liu, Y.; Wang, J.; Co-sensitization of TiO<sub>2</sub> by PbS quantum dots and dye N719 in dye-sensitized solar cells. *Thin Solid Films* **2010**, *518*, e54. [[Crossref](#)]
57. Liu, B.; Xue, Y.; Zhang, J.; Wang, D.; Xie, T.; Suo, X.; Mu, L.; Shi, H.; Study on photo-induced charge transfer in the heterointerfaces of CuInS<sub>2</sub>/CdS co-sensitized mesoporous TiO<sub>2</sub> photoelectrode. *Electrochimica Acta* **2016**, *192*, 370. [[Crossref](#)]
58. Ruland, A.; Schulz-Drost, C.; Sgobba, V.; Guldi, D. M.; Enhancing Photocurrent Efficiencies by Resonance Energy Transfer in CdTe Quantum Dot Multilayers: Towards Rainbow Solar Cells. *Advanced Materials* **2011**, *23*, 4573. [[Crossref](#)]
59. Yang, S.; Huang, C.; Zhai, J.; Wang, Z.; Jiang, L.; High photostability and quantum yield of nanoporous TiO<sub>2</sub> thin film electrodes co-sensitized with capped sulfides. *Journal of Materials Chemistry* **2002**, *12*, 1459. [[Crossref](#)]
60. Lee, W.; Kang, S. H.; Min, S. K.; Sung, Y.-E.; Han, S.-H.; Co-sensitization of vertically aligned TiO<sub>2</sub> nanotubes with two different sizes of CdSe quantum dots for broad spectrum. *Electrochemistry communications* **2008**, *10*, 1579. [[Crossref](#)]
61. Liu, J.; Wang, J.; Liu, Y.; Xian, K.; Zhou, K.; Wu, J.; Li, S.; Zhao, W.; Zhou, Z.; Ye, L.; Toward efficient hybrid solar cells comprising quantum dots and organic materials: progress, strategies, and perspectives. *Journal of Materials Chemistry A* **2023**, *11*, 1013. [[Crossref](#)]
62. Yuan, M.; Voznyy, O.; Zhitomirsky, D.; Kanjanaboos, P.; Sargent, E. H.; Synergistic Doping of Fullerene Electron Transport Layer and Colloidal Quantum Dot Solids Enhances Solar Cell Performance. *Advanced Materials* **2015**, *27*, 917. [[Crossref](#)]
63. Deng, H.; Mao, H.; Lu, Z.; Li, J.; Xu, H.; Cosensitization of a nanostructured TiO<sub>2</sub> electrode with tetrasulfonated gallium phthalocyanine and tetrasulfonated zinc porphyrin. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1997**, *110*, 47. [[Crossref](#)]
64. Deng, H.; Zhou, Y.; Mao, H.; Lu, Z.; The mixed effect of phthalocyanine and porphyrin on the photoelectric conversion of a nanostructured TiO<sub>2</sub> electrode. *Synthetic Metals* **1998**, *92*, 269. [[Crossref](#)]
65. Chen, C.; Ali, G.; Yoo, S. H.; Kum, J. M.; Cho, S. O.; Improved conversion efficiency of CdS quantum dot-sensitized TiO<sub>2</sub> nanotube-arrays using CuInS<sub>2</sub> as a co-sensitizer and an energy barrier layer. *Journal of Material Chemistry* **2011**, *21*, 16430. [[Crossref](#)]
66. Chi, C.-F.; Chen, P.; Lee, Y.-L.; Liu, I.-P.; Chou, S.-C.; Zhang, X.-L.; Bach, U.; Surface modifications of CdS/CdSe co-sensitized TiO<sub>2</sub> photoelectrodes for solid-state quantum-dot-sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 17534. [[Crossref](#)]
67. Lai, Y.; Lin, Z.; Zheng, D.; Chi, L.; Du, R.; Lin, C.; CdSe/CdS quantum dots co-sensitized TiO<sub>2</sub> nanotube array photoelectrode for highly efficient solar cells. *Electrochimica Acta* **2012**, *79*, 175. [[Crossref](#)]
68. Zhang, Y.; Zhu, J.; Yu, X.; Wei, J.; Hu, L.; Dai, S.; The optical and electrochemical properties of CdS/CdSe co-sensitized TiO<sub>2</sub> solar cells prepared by successive ionic layer adsorption and reaction processes. *Solar Energy* **2012**, *86*, 964. [[Crossref](#)]
69. González-Pedro, V.; Shen, Q.; Jovanovski, V.; Giménez, S.; Tena-Zaera, R.; Toyoda, T.; Mora-Seró, I.; Ultrafast characterization of the electron injection from CdSe quantum dots and dye N719 co-sensitizers into TiO<sub>2</sub> using sulfide based ionic liquid for enhanced long term stability. *Electrochimica Acta* **2013**, *100*, 35. [[Crossref](#)]
70. Ji, G.; Liu, Z.; Guan, D.; Yang, Y.; Ag<sub>2</sub>S quantum dots and N3 dye co-sensitized TiO<sub>2</sub> nanotube arrays for a solar cell. *Applied Surface Science* **2013**, *282*, 695. [[Crossref](#)]
71. Zhou, R.; Zhang, Q.; Uchaker, E.; Yang, L.; Yin, N.; Chen, Y.; Yin, M.; Cao, G.; Photoanodes with mesoporous TiO<sub>2</sub> beads and nanoparticles for enhanced performance of CdS/CdSe quantum dot co-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta* **2014**, *135*, 284. [[Crossref](#)]
72. Rao, H.-S.; Wu, W.-Q.; Liu, Y.; Xu, Y.-F.; Chen, B.-X.; Chen, H.-Y.; Kuang, D.-B.; Su, C.-Y.; CdS/CdSe co-sensitized vertically aligned anatase TiO<sub>2</sub> nanowire arrays for efficient solar cells. *Nano Energy* **2014**, *8*, 1. [[Crossref](#)]
73. Cui, C.; Qiu, Y.; Zhao, J.; Lu, B.; Hu, H.; Yang, Y.; Ma, N.; Xu, S.; Xu, L.; Li, X.; A comparative study on the quantum-dot-sensitized, dye-sensitized and co-sensitized solar cells based on hollow spheres embedded porous TiO<sub>2</sub> photoanodes. *Electrochimica Acta* **2015**, *173*, 551. [[Crossref](#)]
74. Meng, K.; Surolia, P. K.; Byrne, O.; Thampi, K. R.; Quantum dot and quantum dot-dye co-sensitized solar cells containing organic thiolate-disulfide redox electrolyte. *Journal of Power Sources* **2015**, *275*, 681. [[Crossref](#)]
75. Li, W.; Yang, J.; Jiang, Q.; Luo, Y.; Hou, Y.; Zhou, S.; Xiao, Y.; Fu, L.; Zhou, Z.; Electrochemical atomic layer deposition of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> quantum dots co-sensitized TiO<sub>2</sub> nanorods solar cells. *Journal of Power Sources* **2016**, *307*, 690. [[Crossref](#)]
76. Tian, Q.; Deng, D.; Zhang, Z.; Li, Y.; Yang, Y.; Guo, X.; Facile synthesis of Ag<sub>2</sub>Se quantum dots and their application in Dye/Ag<sub>2</sub>Se co-sensitized solar cells. *Journal of Material Science* **2017**, *52*, 12131. [[Crossref](#)]
77. Liang, Y.; Zhong, X.; Song, H.; Zhang, Y.; Zhang, D.; Zhang, Y.; Wang, J.; Study of photovoltaic performance of Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/CdS quantum dot co-sensitized solar cells fabricated using iodine-based gel polymer electrolytes. *Applied Physics A* **2018**, *124*, 537. [[Crossref](#)]
78. Dissanayake, M. A. K. L.; Jaseetharan, T.; Senadeera, G. K. R.; Mellander, B.-E.; Albinsson, I.; Furlani, M.; Kumari, J. M. K. W.; Solid-state solar cells co-sensitized with PbS/CdS quantum dots and N719 dye and based on solid polymer electrolyte with binary cations and nanofillers. *Journal of Photochemical and Photobiology A: Chemistry* **2021**, *405*, 112915. [[Crossref](#)]
79. Rocha, I. de C. C. L.; Fonseca, A. F. V. da; Siqueira, R. L.; Ferrari, J. L.; Raphael, E.; Schiavon, M. A.; Optimization of CdS/CdSe quantum dots solar cells based on electrochemically grown ZnO nanorods. *Journal of Photonics for Energy* **2018**, *8*, 044001. [[Crossref](#)]
80. Wang, W.; Feng, W.; Du, J.; Xue, W.; Zhang, L.; Zhao, L.; Li, Y.; Zhong, X.; Cosensitized Quantum Dot Solar Cells with

- Conversion Efficiency over 12%. *Advanced Materials* **2018**, *30*, 1705746. [[Crossref](#)]
- 81 Zhou, N.; Chen, G.; Zhang, X.; Cheng, L.; Luo, Y.; Li, D.; Meng, Q.; Highly efficient PbS/CdS co-sensitized solar cells based on photoanodes with hierarchical pore distribution. *Electrochemistry communications* **2012**, *20*, 97. [[Crossref](#)]
82. Jiao, J.; Zhou, Z.-J.; Zhou, W.-H.; Wu, S.-X.; CdS and PbS quantum dots co-sensitized TiO<sub>2</sub> nanorod arrays with improved performance for solar cells application. *Materials Science in Semiconductor Processing* **2013**, *16*, 435. [[Crossref](#)]
83. Yu, L.; Li, Z.; Liu, Y.; Cheng, F.; Sun, S.; Synthesis of hierarchical TiO<sub>2</sub> flower-rod and application in CdSe/CdS co-sensitized solar cell. *Journal of Power Sources* **2014**, *270*, 42. [[Crossref](#)]
84. Luo, S.; Shen, H.; Zhang, Y.; Li, J.; Oron, D.; Lin, H.; Inhibition of charge transfer and recombination processes in CdS/N719 co-sensitized solar cell with high conversion efficiency. *Electrochimica Acta* **2016**, *191*, 16. [[Crossref](#)]
85. Peng, Z.; Liu, Y.; Chen, W.; Chen, K.; Chen, J.; Chen, J.; Long wavelength optical absorption and photovoltaic performance enhancement on CuInS<sub>2</sub> and PbS quantum dot co-sensitized solar cells. *Journal of Alloys and Compounds* **2017**, *701*, 131. [[Crossref](#)]
86. Zhang, X.; Lin, Y.; Wu, J.; Jing, J.; Fang, B.; Improved performance of CdSe/CdS/PbS co-sensitized solar cell with double-layered TiO<sub>2</sub> films as photoanode. *Optics Communications* **2017**, *395*, 117. [[Crossref](#)]
87. Wang, W.; Feng, W.; Du, J.; Xue, W.; Zhang, L.; Zhao, L.; Li, Y.; Zhong, X.; Cosensitized Quantum Dot Solar Cells with Conversion Efficiency over 12%. *Advanced Materials* **2018**, *30*, 1705746. [[Crossref](#)]
88. Sun, M.; Chen, Z.; Li, J.; Hou, J.; Xu, F.; Xu, L.; Zeng, R.; Enhanced visible light-driven activity of TiO<sub>2</sub> nanotube array photoanode co-sensitized by “green” AgInS<sub>2</sub> photosensitizer and In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> buffer layer. *Electrochimica Acta* **2018**, *269*, 429. [[Crossref](#)]
89. Khalid, A.; Easawi, K.; Abdallah, S.; El-Shaarawy, M. G.; Negm, S.; Talaat, H.; The Photovoltaic Performance of CdS/Cu<sub>2</sub>S (QD) Co-Sensitized Solar Cell. *American Scientific Research Journal for Engineering, Technology, and Sciences* **2019**, *56*, 62. [[Link](#)]
90. Marandi, M.; Mirahmadi, F. S.; Aqueous synthesis of CdTe-CdS core shell nanocrystals and effect of shell-formation process on the efficiency of quantum dot sensitized solar cells. *Solar Energy* **2019**, *188*, 35. [[Crossref](#)]
91. Teymourinia, H.; Hossein Darvishnejad, M.; Amiri, O.; Salavati-Niasari, M.; Reisi-Vanani, A.; Ghanbari, E.; Moayedi, H.; GQDs/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> as a co-sensitized in DSSs: Improve the power conversion efficiency of DSSs through increasing light harvesting by using as-synthesized nanocomposite and mirror. *Applied Surface Science* **2020**, *512*, 145638. [[Crossref](#)]
92. Zheng, X.; Das, S.; Gu, Y.; Liu, S.; Zhao, J.; Optimal engineering of CdS/PbS co-sensitized TiO<sub>2</sub> nanotube arrays for enhanced photoelectrochemical performance. *Ceramics International* **2020**, *46*, 12050. [[Crossref](#)]
93. Dissanayake, M. A. K. L.; Jaseetharan, T.; Senadeera, G. K. R.; Mellander, B.-E.; Albinsson, I.; Furlani, M.; Kumari, J. M. K. W.; Solid-state solar cells co-sensitized with PbS/CdS quantum dots and N719 dye and based on solid polymer electrolyte with binary cations and nanofillers. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2021**, *405*, 112915. [[Crossref](#)]
94. Sotodeian, M.; Marandi, M.; Effects of PbS quantum dots layer and different light scattering films on the photovoltaic performance of double passivated PbS, CdS and CdSe quantum dots sensitized solar cells. *Solar Energy* **2021**, *221*, 418. [[Crossref](#)]
95. Mehmood, I.; Shah, A. H.; Khan, S. A.; Kiani, M.; Khan, N. Z.; Saeed, A.; Ayub, A.; Khan, F.; Jincheng, H.; Muhammad, S.; Jiang, L.; Guijun, L.; Agathopoulos, S.; Effect of Mg-doped CdS co-sensitization on performance of CuInSe<sub>2</sub> quantum dot sensitized solar cells. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2022**, *162*, 110502. [[Crossref](#)]