

Energia Solar: Um passado, um presente... um futuro auspicioso

Carvalho, E. F. A.; Calvete, M. J. F.*

Rev. Virtual Quim., 2010, 2 (3), 192-203. Data de publicação na Web: 5 de dezembro de 2010

<http://www.uff.br/rvq>

Solar energy: Past, present... a whole future

Abstract: Since remote times we try to “use” the sun for something more than just a passive enjoying of its warmth and light. Mankind evolution allow us today to have the ability to produce photovoltaic cells, materials capable of directly convert solar light into electrical energy, which are some of the more promising systems in the search for clean and sustainable energy sources, still regarding the economical accessibility to many. In this short review, last technologic developments are considered, emphasizing research in the area of Dye Sensitized Solar Cells (DSSC).

Keywords: photovoltaic cells; solar energy; dye solar cells.

Resumo

Desde tempos idos que sentimos necessidade de “usar” o sol para algo mais que apenas usufruir do seu calor e luz diretos. A evolução da humanidade permite-nos hoje a possibilidade de produzir células fotovoltaicas, materiais capazes de converter diretamente a luz solar em energia elétrica, sendo este um dos sistemas mais promissores na busca de fontes sustentáveis e renováveis de energia limpa, com custos relativamente acessíveis a uma maioria da população. Nesta revisão são considerados alguns dos últimos desenvolvimentos tecnológicos, enfatizando resultados obtidos na área das Células Solares Sensibilizadas por Corantes (CSSC).

palavras-chave: células fotovoltaicas; energia solar; células solares corantes.

* Departamento de Química, Universidade de Aveiro, Campus de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal.

✉ mario.calvete@ua.pt

DOI: [10.5935/1984-6835.20100018](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20100018)

Energia Solar: Um passado, um presente... um futuro auspicioso

Eliana F. A. Carvalho, Mário J. F. Calvete*

Unidade de Química Orgânica, Produtos Naturais e Agroalimentares (QOPNA), Departamento de Química,
Universidade de Aveiro, Campus de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal.

*mario.calvete@ua.pt

Recebido em 16 de novembro de 2009. Aceito para publicação em 5 de dezembro de 2010

1. Resenha histórica sobre células solares
2. O mercado global do fotovoltaico
3. Gerações de células fotovoltaicas
4. Últimos desenvolvimentos
5. Considerações finais

1. Resenha histórica sobre células solares

O sentimento desconfortável de queimar a pele após exposição solar, o poder tremendo de um tornado, a evaporação de um lago em poucos dias, são fatos que testemunham a quantidade imensa de energia transmitida pelo sol. Em apenas uma hora o astro-rei oferece-nos a quantidade de energia necessária consumida pela humanidade durante um ano – cerca de 5×10^{20} J – e, mais fantástico ainda: em 40 horas libera a energia equivalente às reservas estimadas de petróleo existentes na Terra. É meritório fazer uma pequena pergunta: porque desperdiçamos tanto?

É de salientar que, já desde os tempos antigos sentimos necessidade de “usar” o sol para algo mais que apenas usufruir do seu calor e luz diretos. Desde os tempos da arquitetura Greco-Romana até a produção em série de placas finas fotovoltaicas da atualidade há um hiato de tempo de dois milênios, que se faz acompanhar de forma indissociável de um princípio básico igual, de usar os raios solares para ir ao encontro das necessidades energéticas, com um pressuposto incontornável: esta fonte energética é inesgotável, não poluidora e acessível a quase toda a humanidade.

Romanos e Gregos, na antiguidade, conseguiram

eficientemente usar a arquitetura num design solar passivo para usufruir da capacidade de aquecer e iluminar espaços arquitetônicos interiores, construindo a parte da casa mais importante voltada para o sul. Dir-se-á que a necessidade aguça o engenho humano, e neste âmbito os Romanos foram mais audazes, ao cobrir partes abertas dos edifícios com mica ou vidro para reter o calor do sol invernal. Desta forma, eficiente e simplificada, conseguir-se-ia ter uma poupança importante de madeira, usada para aquecimento interior, que seria um bem escasso e dispendioso.¹

Já no século dezenove, Auguste Mouchot, o inventor francês do primeiro motor solar ativo, que transformava energia solar em energia de vapor, questionou quase profeticamente o fato de se pensar que os combustíveis fósseis usados na data, especialmente o carvão, nunca se esgotariam: “Eventualmente, a Indústria deixará de encontrar na Europa os recursos para satisfazer suas necessidades prodigiosas. O carvão extinguir-se-á inquestionavelmente. Que fará a Indústria nesse momento então?”² A sua investigação acabou, todavia, de forma abrupta. O corte nas exportações inglesas de carvão para França levou o monarca inglês a renegociar um acordo mais econômico para os franceses para a obtenção de carvão, fazendo com

que este primeiro admirável avanço tecnológico da energia solar sucumbisse quase após o seu início (sem dúvida algo premonitório e atual). O monarca francês deixou então de considerar esta alternativa como sendo prioritária, com consequente corte de fundos para continuar o aperfeiçoamento da tecnologia.

Desde então o espaço temporal da investigação na área da energia solar teve os seus avanços e recuos, sempre partindo dos mesmos pressupostos, bem como da sua finalidade.³ As células fotovoltaicas, capazes de conversão direta da luz solar em energia elétrica, são dos sistemas mais promissores na busca de fontes sustentáveis e renováveis de energia limpa.^{4,5}

No início deste século, o grande mercado do fotovoltaico teve um crescimento muito robusto, impulsionado pelas políticas iniciadas em países como o Japão e a Alemanha. Em 2002, a título de exemplo, o Japão instalou 25.000 painéis solares em habitações. Tal crescimento originou finalmente uma diminuição dos custos de produção, criando economias de escala e forçando um crescimento do fotovoltaico em 30 por cento anuais a nível global, embora com um continuado apoio estatal em vários países.¹

2. O mercado global do fotovoltaico

Esta fonte de energia tem tido entraves à sua generalização, devido aos custos ainda pouco cativantes. Em 2007, a eletricidade produzida por células solares (ou fotovoltaicas) custava cerca de

0,030 dólares por kilowatt hora (kWh), enquanto que a derivada dos ventos custava 0.005 dólares por kWh e a do gás natural cerca de 0,003 dólares por kWh.⁶

Alguns economistas estimam que, de qualquer forma, o uso generalizado de células fotovoltaicas acontecerá assim que os físicos e químicos consigam aperfeiçoar uma nova geração de materiais e aparelhos, construídos usando nanotecnologia. Isto inclui células baseadas em sistemas nanocristalinos que poderão ser duplamente mais eficientes e economicamente viáveis que as células existentes. De fato, o governo alemão prevê que em 2050 a energia fotovoltaica possa satisfazer 25% das necessidades globais.⁷

As vendas de painéis de energia solar totalizaram 5,6 Gigawatts (GW) em 2008, representando uma subida de 48% em relação a 2007. A produção destes equipamentos é predominantemente feita na Ásia. Por exemplo, em 2008 3,3 GW foram aí produzidos, 1,5 GW na Europa, 0,75 GW nos Estados Unidos da América e apenas 0,05 GW no resto do mundo.⁷ Contudo, a crise econômica global forçará a um crescimento menor em 2009, para 7,1 GW, representando um aumento de 26%, ainda assim respeitável, sendo esperada uma nova retomada do crescimento rápido em 2010, para 10,5 GW de novas instalações de sistemas fotovoltaicos. O incremento registrado nestes últimos anos pode ser verificado pela análise do gráfico de produção de células fotovoltaicas a nível global, de acordo com dados fornecidos pelo relatório da “European Commission-Joint Research Centre- Institute for Energy” (Figura 1).⁸

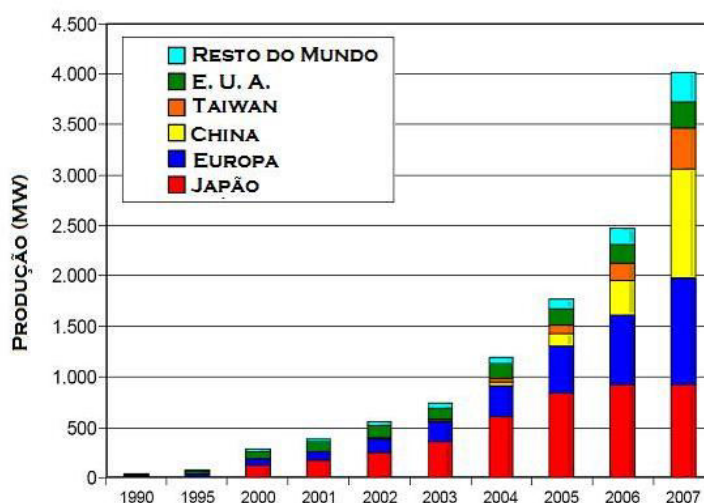


Figura 1. Produção mundial de células solares de 1990 a 2007 (Fonte: Adaptado do relatório da European Commission- Joint Research Centre- Institute for Energy)⁸

É óbvio que se poderá afirmar que o sol quando nasce não é para todos, apenas pelo fato de que certos países serem considerados ideais para a produção deste tipo de energia, enquanto que outros não possuem condições adequadas para a produção de energia solar. A título de exemplo, os países do sul da Europa, nomeadamente Portugal, Espanha e Itália têm feito esforços consideráveis no desenvolvimento destas energias renováveis, todavia sempre imbuídos pela necessidade, não por verdadeira opção energética (intenções mais concretas surgem sempre em tempos de aumentos dos preços dos combustíveis fósseis). Ainda assim, a título de exemplo, em

Portugal foi recentemente inaugurada em março de 2008 a maior central fotovoltaica do mundo à data, com uma capacidade máxima de cerca de 50 megawatt (MW), o equivalente para o abastecimento contínuo de 30.000 habitações, sendo meses depois ultrapassada em capacidade por uma construída na Espanha. É importante frisar que as maiores centrais fotovoltaicas do mundo encontram-se na península ibérica,⁹ e são, neste momento, os países europeus com o maior número de instalações de células fotovoltaicas em absoluto (Figura 2a)¹⁰ e *per capita* (Figura 2b).¹⁰

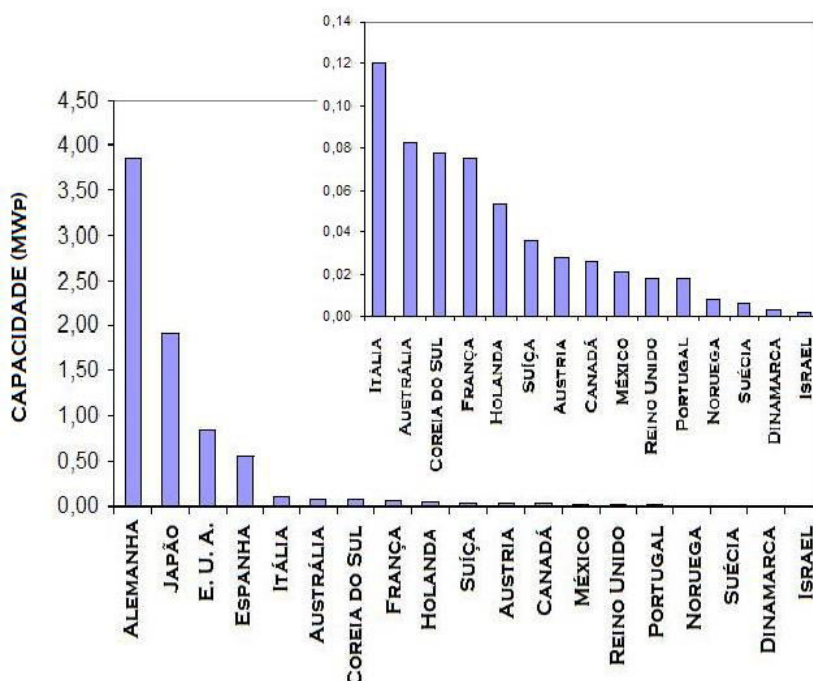


Figura 2a. Capacidade total instalada (MW) nos 15 maiores produtores mundiais de energia fotovoltaica. Fonte: Adaptado do relatório da International Energy Agency¹⁰

O caso sul-americano, com mais ênfase para o Brasil, quer pela sua capacidade teórica na utilização desta fonte energética, quer pelo seu potencial econômico, possui as principais condições para se tornar um país proeminente nesta área. No mapa-mundi de radiação solar, o Brasil (além de alguns países africanos) ocupa o primeiro lugar, especialmente as regiões nordeste e central, que dispõem de energia por área de 5,5 – 6 kWh/m²/dia, o que representa o dobro da capacidade da energia

solar na Europa, ou seja, uma capacidade para ter custos energéticos por kW no Brasil 50% mais barato que na Europa. Enquanto que a tecnologia fotovoltaica já se tornou viável economicamente com taxas de crescimento de 30-40% por ano nos Estados Unidos e na Europa, no Brasil até hoje, só existem instalações de 2 Megawatts, apesar do país ter um potencial para 10.000 MW. Recentemente, alguns autores traçaram de uma forma muito clara o panorama brasileiro acerca desta área.¹¹

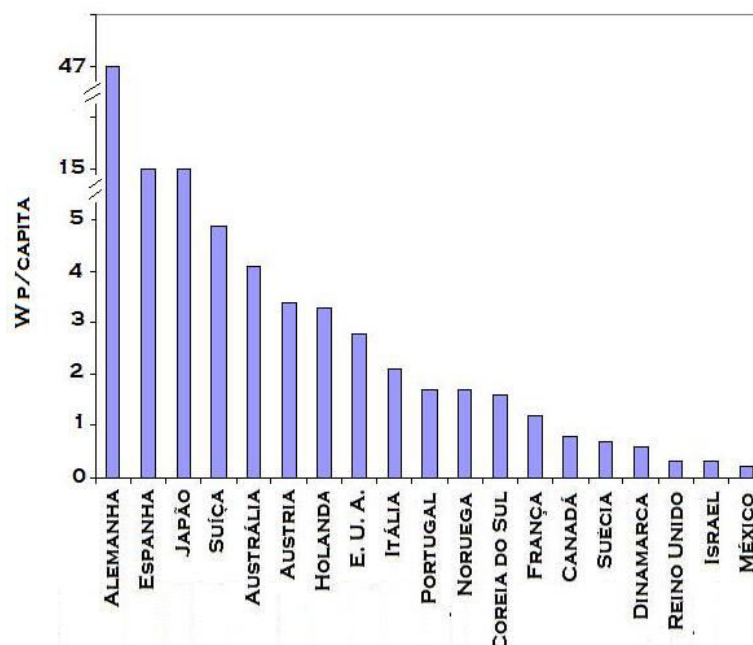


Figura 2b. Capacidade fotovoltaica instalada *per capita* no top 15 mundial de países (Fonte: Adaptado do relatório da International Energy Agency)¹⁰

3. Gerações de células fotovoltaicas

Uma célula solar é basicamente um aparelho que converte luz solar em corrente elétrica usando o efeito fotoelétrico. A primeira célula solar foi criada em 1883, por Charles Fritts, que revestiu um

semicondutor de selênio com uma camada muito fina de ouro para formar as junções, atingindo 1% de eficiência.¹² Desde essa primeira abordagem, muita informação já foi processada, sendo inacreditavelmente mais simplificada a forma de produzir células solares hoje em dia (Figura 3).¹³

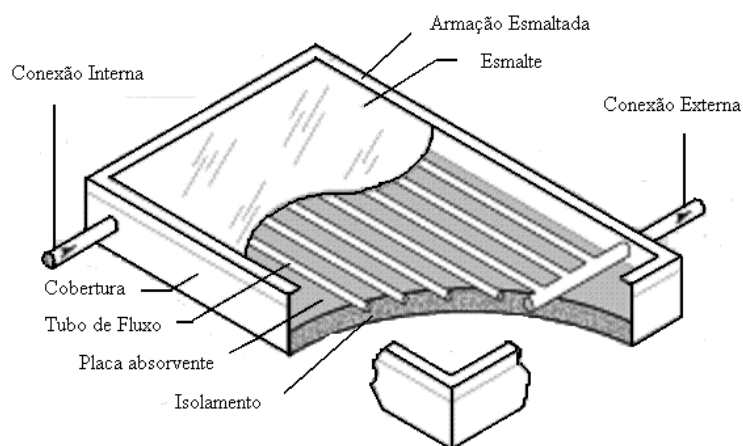


Figura 3. Placa colectora para fins fotovoltaicos¹³

As células solares estão divididas em 3 categorias, sendo chamadas de primeira, segunda e terceira geração. As células de primeira geração, como o nome indica, foram as primeiras a serem desenvolvidas, e eram constituídas por sistemas que

ocupavam uma grande área, apesar da alta qualidade. O tipo de tecnologia usada nestas células solares requeria a utilização de uma grande quantidade de energia para transformação da energia solar em elétrica, implicando custos elevados, impedindo assim

qualquer progresso na tentativa de redução de custos. Contudo verifica-se a aproximação a um valor de eficiência de 33%.¹⁴ Estas células fotovoltaicas são baseadas em silício cristalino e construídas por

deposição a vácuo, um processo usado para depositar camadas de átomos por átomos ou moléculas por moléculas a uma pressão inferior à atmosférica em uma superfície sólida (Figura 4).

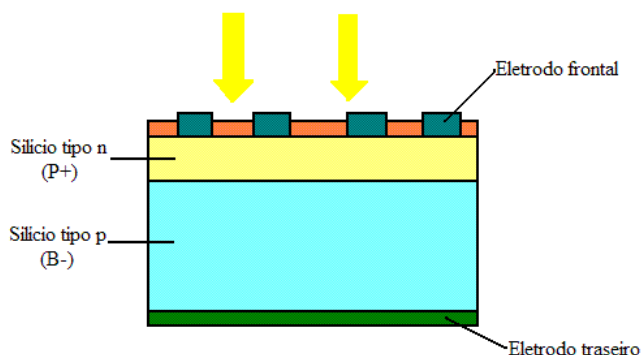


Figura 4. Célula solar de primeira geração

Células de segunda geração já foram desenvolvidas para otimizar a redução dos custos de produção, considerados elevados até então. As mais bem sucedidas são as de cádmio telúrio (CdTe), cobre-

índio-gálio-selênio ou silício amorfo produzidas por técnicas alternativas como a de deposição de vapor ou eletrodeposição (Figura 5).¹⁴

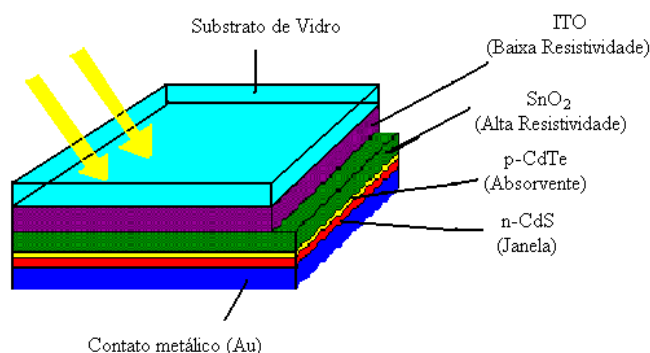


Figura 5. Célula solar de segunda geração

Em contrapartida, as células de terceira geração surgiram com o intuito de melhorar o pobre desempenho elétrico das células de segunda geração de filmes finos, embora mantendo custos de produção baixos.

Para atingir altas eficiências são utilizadas células fotovoltaicas com camadas múltiplas, com aumento da concentração dos componentes, para além destes componentes absorverem também na região espectral de infravermelho. As duas primeiras opções supõem-se mais exequíveis, como, por exemplo, a opção de acomodar células múltiplas com diferentes

capacidades semicondutoras umas sobre as outras. Este arranjo permite ao aparelho gerar uma corrente mais potente que aquela produzida numa célula de silício de primeira geração. A outra opção seria concentrar a luz solar usando espelhos e lentes. A corrente de uma célula é proporcional à quantidade de fótons que chegam a essa célula. Por si só não seria este fato que aumentaria a eficiência, mas a voltagem de saída deste tipo de junções (camadas) aumenta com a corrente, aumentando assim a eficiência da célula (Figura 6).

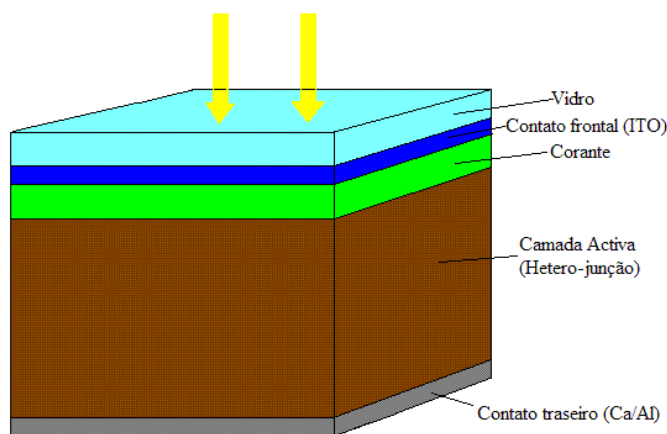


Figura 6. Célula solar de terceira geração

As investigações superiores, quer em universidades ou institutos dedicados a esta área científica estão focalizadas no estudo deste último tipo de células solares, envolvendo Química Orgânica, Física Aplicada e Química - Física dos Materiais.^{15,16}

Embora esta área das células solares tenha sido dominada nos últimos anos pela tecnologia baseada em células de primeira e segunda geração¹⁷ uma nova geração do fotovoltaico está a emergir. As várias incursões incluem células híbridas orgânicas/inorgânicas,¹⁸ células fotovoltaicas orgânicas baseadas em hetero-junções entre materiais poliméricos,¹⁹ ou entre materiais orgânicos de baixo peso molecular.²⁰ De qualquer forma, o sub-campo de investigação ao qual mais cientistas têm-se dedicado engloba as Células Solares Sensibilizadas por Corantes (CSSC) (Figura 7), ou facilmente reconhecidas pela sua sigla inglesa-DSSC,²¹ inventadas por Michael Graetzel em 1991.²²

As CSSCs conseguem separar as duas funções fornecidas pelo silício numa célula tradicional. Normalmente o silício age tanto como fonte de fotoelétrons bem como fornecedor do campo elétrico para separar as cargas e criar uma corrente. Nas

CSSCs, o semiconductor é apenas usado para transporte de cargas e os fotoelétrons são fornecidos pelo corante fotossensível. A separação de carga ocorre então na superfície entre o corante, o semiconductor e o eletrólito.

As mais bem sucedidas CSSCs são as conhecidas células de Graetzel, que utilizam corantes baseados em polipiridil-rutenatos **1** and **2** (Figura 7), adsorvidos em filmes nanocristalinos de dióxido de titânio (TiO₂).²³ Num ponto de vista otimizado, um corante deverá absorver o mais possível em todo o espectro visível, ligar-se fortemente à superfície semicondutora, ter um adequado potencial redox regenerativo e ser estável por vários anos de exposição solar. Estes complexos de rutênio encontram-se muito próximos de possuir estas características, embora não sejam passíveis de serem sensibilizados a vários comprimentos de onda. Um outro problema, este de origem financeira, seria o fato da generalização deste tipo de sistemas provocar uma alta demanda para a utilização de matérias-primas de rutênio, o que faria aumentar o preço de um aparelho baseado nestes corantes, visto o preço ser elevado para este tipo de matérias-primas.

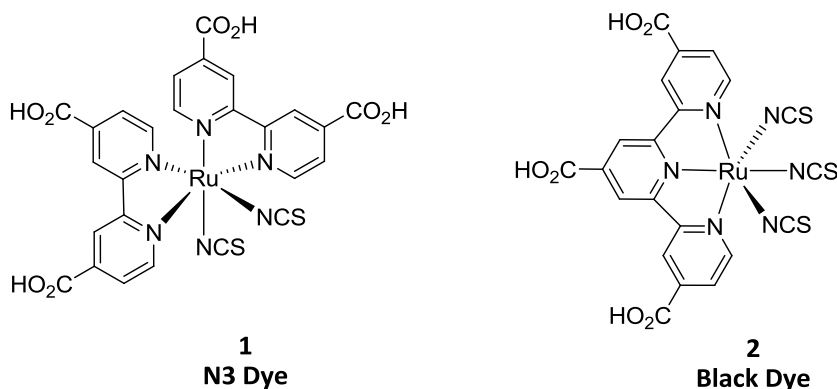


Figura 7. Fotossensibilizadores de polipiridino-rutênio usados por Graetzel

A ligação covalente à camada de TiO_2 pode ser conseguida através de uma variedade de grupos funcionais como o ácido carboxílico, ácido fosfônico, ácido sulfônico e derivados de acetilacetato, sendo que o ácido carboxílico demonstra ser o mais indicado para essa ligação. Vários tipos de compostos têm sido investigados nos últimos anos, com ênfase para porfirinas (composto **3**, figura 8),²⁴ ftalocianinas

(composto **4**, figura 8),^{24,25} cumarinas (composto **5**, figura 8),²⁶ xantenos (composto **7**, figura 8),²⁷ poliacenos (composto **9**, figura 8),²⁸ polienos (composto **8**, figura 8)²⁹ e perilenos (composto **6**, figura 8).³⁰ A Figura 8 apresenta exemplos dos variados tipos de corantes utilizados recentemente na produção de CSSC.

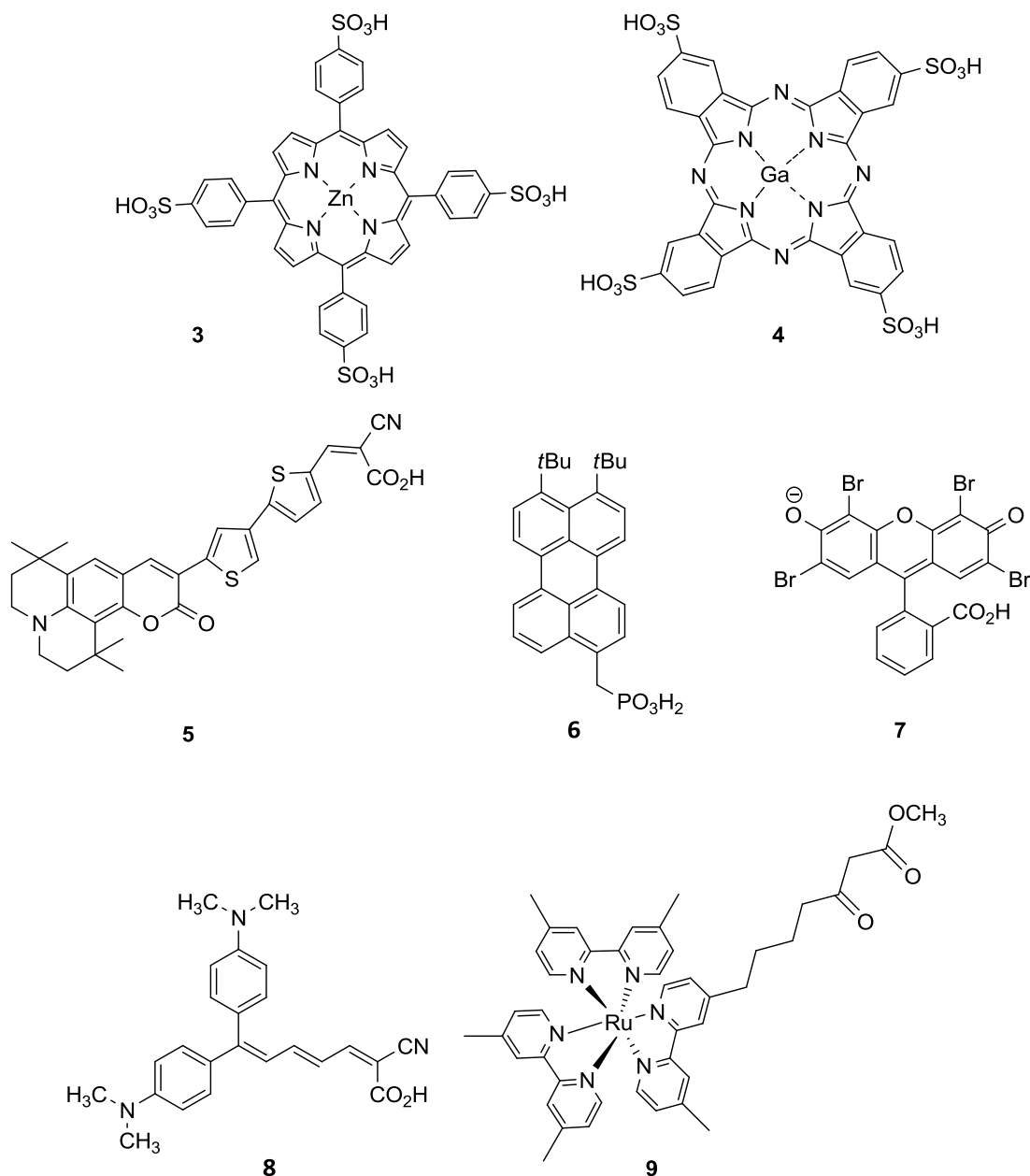


Figura 8. Corantes utilizados mais frequentemente na produção de CSSC

sendo os corantes **1** e **2** considerados os mais eficientes até à data, e observando os corantes já usados (Figura 8), as porfirinas e ftalocianinas têm despertado algum interesse, devido ao fato de possuírem um espectro de absorção bastante

abrangente por toda a região do visível, para além de serem consideradas moléculas que mimetizam a realização da fotossíntese pelas plantas, visto serem compostos relacionados com a clorofila (Figura 9).

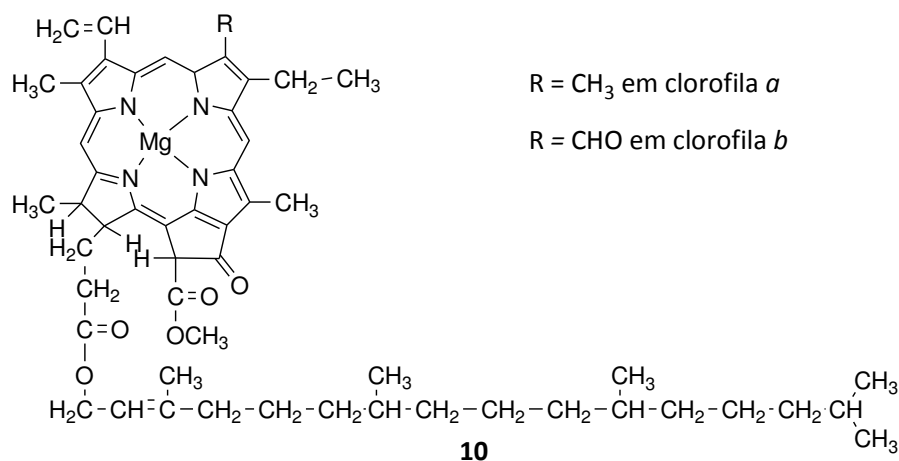


Figura 9. Estrutura da clorofila

A relativa facilidade de ancoragem destes materiais ao TiO_2 torna-os também atrativos, para além da facilidade em preparar conjugações oligoméricas ou poliméricas de porfirinas que por sua vez origina um enorme aumento da concentração do corante à superfície do sistema aumentando a sua eficiência. Várias porfirinas já foram usadas para a fotossensibilização de células solares como óxido de níquel, óxido de zinco ou dióxido de titânio, sendo as mais comuns as porfirinas livres ou com zinco como metal coordenante derivadas das porfirinas *meso* fenil-substituídas com grupos ácido (Figura 10).^{24a, 31}

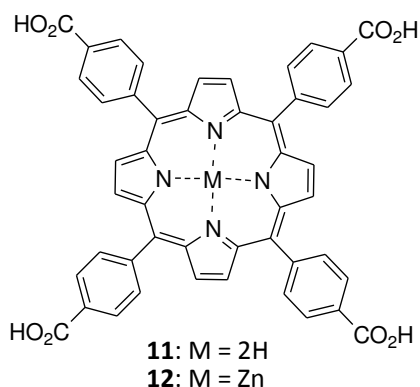


Figura 10. Tetrakis(4-carboxifenil)porfirinas estudadas

4. Últimos desenvolvimentos

Recentemente, vários artigos científicos foram publicados acrescentando mais informação no sentido da possibilidade de um futuro muito próximo na comercialização deste tipo de células solares.³²

De qualquer forma, e apesar da evolução sentida nesta área, vários problemas necessitam de ser

colmatados, como por exemplo a eliminação ou diminuição de perdas devido à recombinação dos elétrons injetados na célula e ineficiente regeneração do corante oxidado pelo eletrólito. Normalmente os eletrólitos usados até agora eram líquidos baseados em iodo/triodato, provocando esse tipo de instabilidade, por ser um par oxidante demasiado potente. Uma proposta para minimizar este problema foi recentemente reportada, envolvendo a utilização de materiais transportadores de lacunas sólidas.³³ Estes incluem líquidos iônicos, materiais inorgânicos de tipo-p, moléculas orgânicas tipo-p e polímeros condutores em lacunas.³⁴ Ainda assim, um dos problemas advém da necessidade de garantir uma perfeita umidificação do material lacunar condutor através dos poros do filme de TiO_2 , fundamental para garantir a estabilidade do aparelho.³⁵ Para ultrapassar esse possível problema, a polimerização *in situ* desse mesmo material lacunar condutor torna-se então um método para superar esta dificuldade.³⁶

A transferência reversível eletrônica devido à fraca difusão eletrônica é outro obstáculo a uma alta eficiência, pelo que a redução da recombinação de elétrons, sem afetar a eficiência de geração da corrente eletrônica requer uma adicional engenharia interfacial, estudos esses que ainda se encontram em fase embrionária.³⁷

Outro tipo de abordagem consiste no conversor solar baseado em efeitos termoelétricos. Neste caso existe a necessidade de utilização de um material com baixa condutividade térmica e alta capacidade eletromotora, de maneira a obter uma alta voltagem.³⁸ Em termos práticos, para fazer esta tecnologia viável para aplicações tendencialmente comerciais é necessário aumentar a performance dos materiais termoelétricos, por exemplo pela deposição de uma rede de multicamadas deste material termoelétrico.³⁹ Recentes publicações demonstraram

que efeitos quânticos conseguem aumentar o fator de performance termoelétrico de alguns materiais conhecidos, como o silício,⁴⁰ mas também a utilização de materiais novos, como a perovskite, fazendo dos óxidos, por terem altas capacidades termoelétricas, materiais bons candidatos para estas aplicações, com vantagens acrescidas em termos de baixa toxicidade e elevadas resistências térmica e química.⁴¹ O mais recente trabalho nesta área faz uso dessas capacidades, em que os autores estudaram as propriedades elétricas e termoelétricas de derivados do poli(2,7-carbazole), obtendo encorajadores fatores termoelétricos para polímeros estruturados e dopados.⁴²

5. Considerações Finais

Podemos dizer que desde os remotos tempos em que se utilizava a energia solar de forma passiva, na antiguidade greco-romana, até à produção de células fotovoltaicas a valores relativamente acessíveis a uma maioria, há um longo hiato. A certeza existente neste momento é que outro longo caminho terá que ser percorrido até que a energia solar seja encarada como absolutamente necessária, bem como que todos os fatos por detrás da compreensão desta forma de energia sejam completamente assimilados. A tecnologia utilizada até agora porém, deixa-nos uma garantia de futuro: é uma tecnologia de ponta, em que a ciência está mesmo ao serviço da humanidade. Muitos laboratórios e universidades estão empenhados em novas possíveis descobertas e torna-se óbvio que esta tecnologia tem que ser posta ao serviço de todos, para que realmente todos possamos usufruir desta futura realidade.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Universidade de Aveiro e ao grupo de Química Orgânica, Produtos Naturais e Agroalimentares. MJFC agradece à Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT) e FCT/FEDER pelo apoio financeiro (bolsa de pós-doutoramento SFRH/BPD/26775/2006 e projeto PPCDT/DG/QUI/82011/2006, respectivamente).

Referências Bibliográficas

¹ Portal da Southface Corporation (E.U.A), Disponível em: [http://www.southface.org/solar/solar-](http://www.southface.org/solar/solar-201)

[roadmap/solar_how-to/history-of-solar.htm](http://www.southface.org/solar/solar-201). Acessado em 16 Novembro 2009.

² Portal da Facts about Solar Energy website (Austrália), Disponível em: <http://facts-about-solar-energy.com/solar-energy-history.html>. Acessado em 16 Novembro 2009.

³ Portal da Wikipedia, the free encyclopedia (versão inglesa), Disponível em: http://en.wikipedia.org/wiki/Timeline_of_solar_cells. Acessado em 15 Novembro 2009.

⁴ Iha, N. M.; Garcia, C. G.; Bigozzi, C. A.; Handbook of Photochemistry and Photobiology, H.S. Nalwa (Ed.), vol 1, American Scientific Publishers, Los Angeles, **2003**, 49.

⁵ a) Green, M. A.; *Energy Policy* **2000**, *28*, 989. [CrossRef]; b) Yamaguchi M. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2001**, *5*, 113. [CrossRef]

⁶ Carlidge, E., Bright Outlook for Solar Cells, artigo de 02 Julho de 2007. Disponível em: <http://physicsworld.com/cws/article/print/30345>. Acessado em 12 Outubro 2009.

⁷ Clarke, P., Solar panel market growth to slow in 2009, artigo de 19 Março de 2009. Disponível em: <http://eetimes.eu/showArticle.jhtml?articleID=215901105>. Acessado em 09 Novembro 2009.

⁸ Adaptação do relatório da European Commission-Joint Research Centre- Institute for Energy. [Link]

⁹ Sítio da pvresources.com: Large-scale photovoltaic power plants range 1–50, Disponível em: <http://www.pvresources.com/en/top50pv.php>. Acessado em: 09 Novembro 2009.

¹⁰ Adaptação do relatório da International Energy Agency. [Link]

¹¹ a) Martins, F. R.; Ruether, R.; Pereira, E. B.; Abreu, S. L.; Colle, S. *Energy Policy* **2008**, *36*, 2853. [CrossRef]; b) Martins, F. R.; Ruether, R.; Pereira, E. B.; Abreu, S. L. *Energy Policy* **2008**, *36*, 2865. [CrossRef]; c) Zilles, R.; Lorenzo, E.; Serpa, P. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **2000**, *8*, 421. [CrossRef]; d) Oliveira, S. H.; Zilles, R. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **2001**, *9*, 341. [CrossRef]

¹² Portal da Wikipedia, the free encyclopedia (versão inglesa), Disponível em: http://en.wikipedia.org/wiki/Timeline_of_solar_cells. Acessado em 16 Novembro 2009.

¹³ Portal da Wikipedia, the free encyclopedia (versão inglesa), Disponível em: http://en.wikipedia.org/wiki/Solar_hot_water_panel. Autor:

http://www1.eere.energy.gov/solar/sh_basics_collectors.html. Acesso em: 06 Outubro 2009.

¹⁴ Green, M. A. *Physica E* **2002**, *14*, 65. [CrossRef]

¹⁵ a) Polo, A. S.; Itokazu, M. K.; Iha, N. Y. M. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1343. [CrossRef]; b) Campbell, W. M.; Burrell, A. K.; Officer, D. L.; Jolley, K. W. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1363. [CrossRef]

¹⁶ a) Randy, B. P.; Genoe, J.; Heremans, P.; Poortmans, J. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **2007**, *15*, 659. [CrossRef]; b) Jayaweera, P. V. V.; Perera, A. G. U.; Tennakone, K. *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 707. [CrossRef]

¹⁷ Nozik, A. J. *Appl. Phys. Lett.* **1976**, *29*, 150. [CrossRef]

¹⁸ a) Coakley, K. M.; Liu, Y. X.; Goh, C.; McGehee, M. D. *MRS Bull.* **2005**, *30*, 37; [Link] b) Milliron, D. J.; Gur, I.; Alivisatos, A. P. *MRS Bull.* **2005**, *30*, 41. [Link]

¹⁹ a) Dennler, G.; Sariciftci, N. S. *Proc. IEEE* **2005**, *93*, 1429. [CrossRef]; b) Coakley, K. M.; McGehee, M. D. *Chem. Mat.* **2004**, *16*, 4533. [CrossRef]; c) Janssen, R. A. J.; Hummelen, J. C.; Sariciftci, N. S. *MRS Bull.* **2005**, *30*, 33. [Link]

²⁰ a) Forrest, S. R. *MRS Bull.* **2005**, *30*, 28. [Link]; b) Peumans, P.; Yakimov, A.; Forrest, S. R. *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 3693. [CrossRef]

²¹ a) Grätzel, M. *Nature* **2001**, *44*, 338. [CrossRef]; b) Graetzel, M. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **2000**, *8*, 171. [CrossRef]; c) Garcia, C. G.; Iha, N. Y. M. *Int. J. Photoenergy* **2001**, *3*, 137. [CrossRef]; d) Schmidt-Mende, L.; Bach, U.; Humphry-Baker, R.; Horiuchi, T.; Miura, H.; Ito, S.; Uchida, S.; Gratzel, M. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 813. [CrossRef]

²² O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature* **1991**, *353*, 737. [CrossRef]

²³ Nazeeruddin, M. K.; Pechy, P.; Renouard, T.; Zakeeruddin, S. M.; Humphry-Baker, R.; Comte, P.; Liska, P.; Cevey, L.; Costa, E.; Shklover, V.; Spiccia, L.; Deacon, G. B.; Bignozzi, C. A.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1613. [CrossRef]

²⁴ a) Kalyanasundaram, K.; Vlachopoulos, N.; Krishnan, V.; Monnier, A.; Grätzel, M. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 2342. [CrossRef]; b) Mao, H.; Deng, H.; Li, H.; Shen, Y.; Lu, Z.; Xu, H. *J. Photochem. Photobiol., A* **1998**, *114*, 209. [CrossRef]; c) Kay, A.; Grätzel, M. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 6272. [CrossRef]; d) Deng, H.; Zhou, Y.; Mao, H.; Lu, Z. *Synth. Met.* **1998**, *92*, 269. [CrossRef]

²⁵ a) Giraudeau, A.; Fan, F. -R. F.; Bard, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5137. [CrossRef]; b) Hodak, J.; *Rev. Virtual Quim.* |Vol 2| |No. 3| |192-203|

Quinteros, C.; Litter, M.; San-Román, E. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, *92*, 5081. [CrossRef]; c) Fang, J.; Wu, J.; Lu, X.; Shen, Y.; Lu, Z. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *270*, 145. [CrossRef]; d) Nazeeruddin, M. K.; Humphry-Baker, R.; Grätzel, M.; Wohrle, D.; Schneider, G.; Hirth, A.; Trombach, N. *J. Porphyrin Phthalocyanines* **1999**, *3*, 230. [CrossRef]; e) Aranyos, V.; Hjelm, J.; Hagfeldt, A.; Grennberg, H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2003**, 1280. [CrossRef]

²⁶ a) Enea, O.; Moser, J.; Grätzel, M. *J. Electroanal. Chem.* **1989**, *259*, 59. [CrossRef]; b) Rehm, J. M.; McLendon, G. L.; Nagasawa, Y.; Yoshihara, K.; Moser, J.; Grätzel, M. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 9577. [CrossRef]; c) Hara, K.; Kurashige, M.; Dan-Oh, Y.; Kasada, C.; Shinpo, A.; Suga, S.; Sayama, K.; Arakawa, H. *New J. Chem.* **2003**, *27*, 783. [CrossRef]

²⁷ a) Moser, J.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6557. [CrossRef]; b) Abe, R.; Hara, K.; Sayama, K.; Domen, K.; Arakawa, H. *J. Photochem. Photobiol., A* **2000**, *137*, 63. [CrossRef]; c) Sayama, K.; Sugino, M.; Sugihara, H.; Abe, Y.; Arakawa, H. *Chem. Lett.* **1998**, 753. [CrossRef]

²⁸ a) Kamat, P. V.; Ford, W. E. *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *135*, 421. [CrossRef]; b) Kamat, P. V. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 859. [CrossRef]

²⁹ Hara, K.; Kurashige, M.; Ito, S.; Shinpo, A.; Suga, S.; Sayama, K.; Arakawa, H. *Chem. Commun.* **2003**, 252. [CrossRef]

³⁰ Burfeindt, B.; Hannappel, T.; Storck, W.; Willig, F. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16463. [CrossRef]

³¹ a) Dabestani, R.; Bard, A. J.; Campion, A.; Fox, M. A.; Mallouk, T. E.; Webber, S. E.; White, J. M. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 1872. [CrossRef]; b) Viseu, T. M. R.; Hungerford, G.; Ferreira, M. I. C. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 1853. [CrossRef]; c) Milanesio, M. E.; Gervaldo, M.; Otero, L. A.; Sereno, L.; Silber, J. J.; Durantini, E. N. *J. Phys. Org. Chem.* **2002**, *15*, 844. [CrossRef]; d) Loewe, R. S.; Lammi, R. K.; Diers, J. R.; Kirmaier, C.; Bocian, D. F.; Holten, D.; Lindsey, J. S. *J. Mater. Chem. Mater.* **2002**, *12*, 1530. [CrossRef]; e) Wang, Q.; Campbell, W. M.; Bonfantani, E. E.; Jolley, K. W.; Officer, D. L.; Walsh, P. J.; Gordon, K.; Humphry-Baker, R.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 15397. [CrossRef]

³² a) Zhang, J.; Wang, M.; Li, R.; Zakeeruddin, S. M.; Bai, Y.; Cao, Y.; Wang, P.; Grätzel, M. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 626. [CrossRef]; b) Grätzel, M. *J. Photochem. Photobiol., A* **2007**, *185*, 331. [CrossRef]; c) Gonçalves, L. M.; Bermudez, V. Z.; Ribeiro, H. A.; Mendes, A. M. *Energy Environ. Sci.* **2008**, *1*, 655. [CrossRef]

- ³³ a) Zhang, Z. Tese de Doutorado-“Enhancing the open-circuit voltage of dye-sensitized solar cells: coadsorbents and alternative redox couples”, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, **2008**. [[Link](#)]; b) Yum, J. -H.; Chen, P.; Gratzel, M.; Nazeeruddin, M. *ChemSusChem* **2008**, *1*, 699. [[CrossRef](#)]
- ³⁴ Nogueira, A. F.; Longo, C.; de Paoli, M. -A. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1455. [[CrossRef](#)]
- ³⁵ a) Schmidt-Mende, L.; Graetzel, M. *Thin Solid Films* **2006**, *500*, 296. [[CrossRef](#)]; b) Johansson, E. M. J.; Sandell, A.; Siegbahn, H.; Rensmo, H.; Mahrov, B.; Boschloo, G.; Figgemeier, E.; Hagfeldt, A.; Jönsson, S. K. M.; Fahlman, M. *Synth. Met.* **2005**, *149*, 157. [[CrossRef](#)]
- ³⁶ a) Caramori, S.; Cazzanti, S.; Marchini, L.; Argazzi, R.; Bignozzi, C. A.; Martineau, D.; Gros, P. C.; Beley, M.; *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 627. [[CrossRef](#)]; b) Wang, Y.; Yang, K.; Kim, S. -C.; Nagarajan, R.; Samuelson, L. A.; Kumar, J. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4215. [[CrossRef](#)]
- ³⁷ Kroeze, J. E.; Hirata, N.; Koops, S.; Nazeeruddin, M. K.; Schmidt-Mende, L.; Grätzel, M.; Durrant, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16376. [[CrossRef](#)]
- ³⁸ Tritt, T. M.; Subramanian, M. A. *MRS Bull.* **2006**, *31*, 188. [[Link](#)]
- ³⁹ Venkatasubramanian, R.; Siivola, E.; Colpitts, T.; O’Quinn, B. *Nature* **2001**, *413*, 597. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁰ Hochbaum, A. I.; Chen, R.; Delgado, R. D.; Liang, W.; Garnett, E. C.; Najarian, M.; Majumdar, A.; Yang P. *Nature* **2008**, *451*, 163. [[CrossRef](#)]
- ⁴¹ Ohta, H.; Sugiura, K.; Koumoto, K. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8419. [[CrossRef](#)]
- ⁴² Aïch, R. B.; Blouin, N.; Bouchard, A.; Leclerc, M. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 751. [[CrossRef](#)]