

Concentradores solares luminescentes: o que são e para que servem

S.F.H. Correia,^a A.R. Frias,^{a,b} P.S. André,^c R.A.S. Ferreira,^a R.C. Evans,^{d*} e L.D. Carlos^{a*}

^aDepartment of Physics and CICECO – Aveiro Institute of Materials, University of Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal

^bInstituto de Telecomunicações, University of Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal

^cDepartment of Electric and Computer Engineering and Instituto de Telecomunicações, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, 1049-001 Lisboa, Portugal

^dDepartment of Materials Science and Metallurgy, University of Cambridge, 27 Charles Babbage Road, Cambridge CB3 0FS, UK
lcarlos@ua.pt

Luminescent Solar Concentrators: What are they and what are they good for? – The ability of photovoltaic devices to convert sunlight into electricity is limited by the mismatch between the solar spectrum and the absorption of such devices, which leads to inefficient harvesting of ultraviolet and infrared photons. Some materials are able to convert non-captured photons into photons whose energy is more effectively used by a given solar cell. The integration of such materials with photovoltaic cells can enhance the potential for incorporation of these devices into buildings, introducing the possibility of creating urban infrastructure that is capable of absorbing and generating energy. Some challenges for research in this field include the study of materials which can be used as optically active centres and as matrix hosts, including the use of naturally-occurring organic lumophores and, also, the search for efficient near-infrared-emitting optical centres, which match the spectral region for maximum performance of Si-based PV cells.

A capacidade de células fotovoltaicas converterem luz solar em eletricidade é limitada pelo desfasamento entre o espectro da radiação solar e a absorção dessas células, levando a uma ineficiente captura de fótons nas regiões ultravioleta e infravermelha do espectro solar. Existem materiais capazes de converter os fótons não aproveitados em fótons cuja energia pode ser efetivamente utilizada. A incorporação deste tipo de materiais em células fotovoltaicas pode promover a integração destas em edifícios, abrindo a possibilidade de criação de elementos urbanos com capacidade para absorver e gerar energia.

Os desafios na investigação nesta área incluem o estudo de materiais que possam ser utilizados como centros óticos ativos e como matrizes hospedeiras, a utilização de centros óticos ativos à base de moléculas orgânicas e naturais e, também, a pesquisa por novos centros óticos ativos com emissão na região espectral do infravermelho, onde o desempenho das células fotovoltaicas de Si é máximo.

Introdução

Atualmente, os combustíveis fósseis fornecem a maior parte da energia consumida a nível mundial, com um esgotamento provável a médio prazo. As energias renováveis surgem como alternativa de uso crescente, ainda que o consumo de combustíveis fósseis continue a dominar o panorama energético. Um exemplo interessante ilustrativo desta tendência verificou-se em Portugal, em maio de 2016, quando o país funcionou durante 107 horas consecutivas apenas com recurso a energias renováveis. Acresce que, em março do presente ano, a eletricidade de origem renovável produzida foi de 4812 Gigawatts por hora (GWh), ultrapassando as necessidades de consumo de Portugal Continental, que foi de 4647 GWh.

De entre as várias energias renováveis, destaca-se a energia solar, cujo valor incidente na Terra é cerca de 14 000 vezes superior ao consumo energético mundial. Se armazenada durante um ano, torna-se, também, superior à energia proveniente de qualquer um dos combustíveis fósseis [1]. Ao longo do último quarto de século a adoção de tecnologias solares aumentou exponencialmente. A *corrida ao sol*, impulsionada pela necessidade de abandonar a utilização de combustíveis fósseis, conduziu a avanços tecnológicos na conceção de novos materiais e de dispositivos mais eficientes. Além disso, a concorrência mundial resultou numa

redução significativa do custo da energia solar, que diminuiu 86% entre 2009 e 2017 [2].

A energia solar é convertida em energia elétrica através da utilização de células fotovoltaicas, cujo mercado é, hoje em dia, dominado pelos dispositivos baseados em silício monocristalino (c-Si), com um valor máximo de eficiência reportado de 26,7% [3], que é bastante próximo do limite teórico de Shockley–Queisser, 33% [4]. Importa referir o desenvolvimento de outras tecnologias no campo das células fotovoltaicas, nomeadamente células baseadas em perovskita que apresentaram um aumento notável nos valores de eficiência nos últimos ~6 anos com um valor recorde de 23,6% para uma célula composta de perovskita e c-Si [5]. Apesar destes avanços, a eficiência das células de perovskita ainda é baixa, principalmente na região espectral do ultravioleta (UV), à semelhança da tecnologia de c-Si, apresentando, ainda, alguns problemas de estabilidade, uma vez que degradam rapidamente quando expostas ao ar, humidade e radiação UV [6].

Um dos fatores que limita a utilização de células fotovoltaicas baseadas em c-Si é o desfasamento entre o espectro solar e a sua gama de absorção, que faz com que apenas uma parte do espectro solar incidente na Terra seja absorvido [7]. Para enfrentar este desafio, o uso de materiais luminescentes capazes de fazer a conversão espectral da radiação

surge como uma estratégia simples para aproveitar os fótons provenientes da radiação solar que seriam desperdiçados [8]. Este tipo de materiais têm a vantagem de poder ser integrados diretamente nas células fotovoltaicas, sem necessidade de modificar a sua estrutura eletrônica. São aplicados como um filme luminescente na superfície do dispositivo, ou, em alternativa, numa estrutura de concentrador, onde fótons de energia mais elevada, tipicamente na região UV/azul do espectro solar são absorvidos e reemitidos com menor energia pelo processo de fotoluminescência. Os fótons reemitidos são absorvidos pela célula fotovoltaica e, depois, transformados em energia elétrica. Assim, através de uma seleção criteriosa do centro ótico ativo, é possível ajustar a energia dos fótons reemitidos para coincidir ou, mais realisticamente, se aproximar da energia necessária para retirar um eletrão da banda de valência e colocá-lo na banda de condução do semicondutor na célula fotovoltaica (*band gap energy*, E_g), resultando numa redução de perdas térmicas por absorção de fótons da região espectral UV.

Além dos aspetos referidos acima, a integração urbana de células fotovoltaicas convencionais é dificultada pelo seu aspeto e falta de transparência. A utilização de materiais e estruturas capazes de converter a radiação solar são uma forma de ultrapassar estes constrangimentos e permitir a integração urbana das células fotovoltaicas. A possibilidade de sintonizar a cor dos materiais luminescentes oferece uma oportunidade fantástica ao desenho de materiais fotovoltaicos integrados em edifícios (BIPV, *building integrated photovoltaics*) esteticamente agradáveis. Existem já bastantes edifícios cuja fachada é colorida (Figura 1) e faria todo o sentido utilizá-los para coletar energia solar.

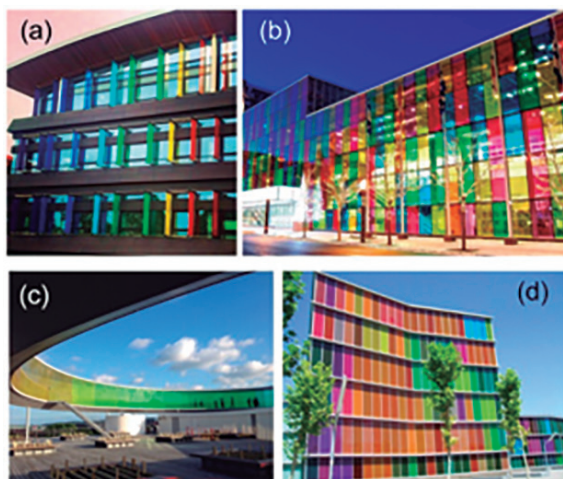


Figura 1 – Edifícios cuja fachada é colorida podem ser utilizados para coletar energia solar: (a) o Maxwell Centre, Universidade de Cambridge (foto de R. Evans), (b) Palais de Congrès de Montreal (foto de French Picman sob licença CC BY 2.0); (c) ARoS Aarhus Kunstmuseum (foto reproduzida com permissão de Andrew Cairns) e (d) o Museo de Arte Contemporáneo de Castilla e León (foto de Zarateman sob licença CC BY 2.0).

O presente trabalho aborda os recentes avanços no desenvolvimento de novos materiais com o objetivo de obter concentradores solares luminescentes (*luminescent solar concentrators*, LSCs) capazes de fazer a conversão espectral de fótons de forma mais eficiente. Essencialmente discutem-se materiais que absorvem fótons nas regiões es-

petrais do UV e do azul reemitindo-os a menores energias, nas regiões espectrais do vermelho e do infravermelho próximo (NIR), um processo denominado desvio descendente de energia (*down-shifting*). Para uma perspectiva geral da tecnologia, remete-se o leitor para as referências [9–12] onde é discutido o processo complementar de conversão ascendente de energia (*upconversion*).

Estrutura dos dispositivos e modo de funcionamento

Como ilustrado na Figura 2, existem dois tipos de estruturas comuns para a integração de materiais luminescentes num LSC. No caso mais simples, denominado de camada para desvio descendente de energia (*luminescent downshifting*, LDS), representado na Figura 2a, a superfície do dispositivo é revestida com um filme luminescente, que absorve os fótons de energia elevada provenientes do sol, reemitindo-os com energia mais baixa [9]. Os requisitos fotofísicos mais importantes para esta estrutura são um elevado coeficiente de absorção da radiação na região espectral onde o dispositivo fotovoltaico não absorve e um rendimento quântico de emissão (rácio entre o número de fótons emitidos e absorvidos) próximo da unidade.

No caso da arquitetura representada na Figura 2b, denominada de concentrador solar luminescente, a conversão espectral dos fótons é combinada com a concentração ótica da radiação no próprio dispositivo [13]. Estes dispositivos consistem num substrato transparente, que pode ser dopado ou revestido por uma camada que contém centros óticos ativos com absorção complementar à da célula fotovoltaica e emissão na região espectral correspondente à absorção da mesma. Se o índice de refração da superfície do LSC for superior ao do ar, a radiação emitida é confinada no LSC e guiada por reflexão interna total (TIR) até às suas extremidades, onde estão acopladas as células fotovoltaicas [14]. A luz pode, assim, ser captada por uma superfície de grandes dimensões e concentrada numa área menor, onde se pode colocar um dispositivo fotovoltaico de alta eficiência – por exemplo células de GaAs que, embora de custo elevado, têm uma eficiência de 28,8% (Alta Devices, Sunnyvale, CA, USA) [3]. Além das propriedades fotofísicas referidas, o centro ótico ativo deve, também, apresentar o mínimo de sobreposição dos espectros de absorção e emissão. Esta exigência é crucial para evitar a reabsorção dos fótons emitidos pelas moléculas vizinhas dentro do LSC [13].

Apesar da arquitetura simples dos LSCs, a eficiência ótica teórica, ou seja o rácio entre a energia que chega ao dispositivo solar e a energia solar incidente na sua superfície (η_{opt}), é limitada em cerca de 20% para um LSC em condições ideais [13]. Este valor relativamente baixo sugere a existência de múltiplas vias óticas concorrentes, que limitam a eficiência de captura e de conversão da radiação dentro do dispositivo. A figura 2c mostra que, além dos requisitos fotofísicos do centro ótico ativo, que por si só já introduzem uma fonte de ineficiência caso não sejam totalmente satisfeitos, outros processos óticos como o espalhamento, transmissão ou absorção parasitária da luz resultam numa diminuição crítica da eficiência do LSC. A expressão teórica da eficiência ótica de um LSC mostra os desafios existentes [15]:

$$\eta_{opt} = (1 - R)P_{TIR} \cdot \eta_{abs} \cdot \eta_{PLQY} \cdot \eta_{Stokes} \cdot \eta_{host} \cdot \eta_{TIR} \cdot \eta_{self}$$

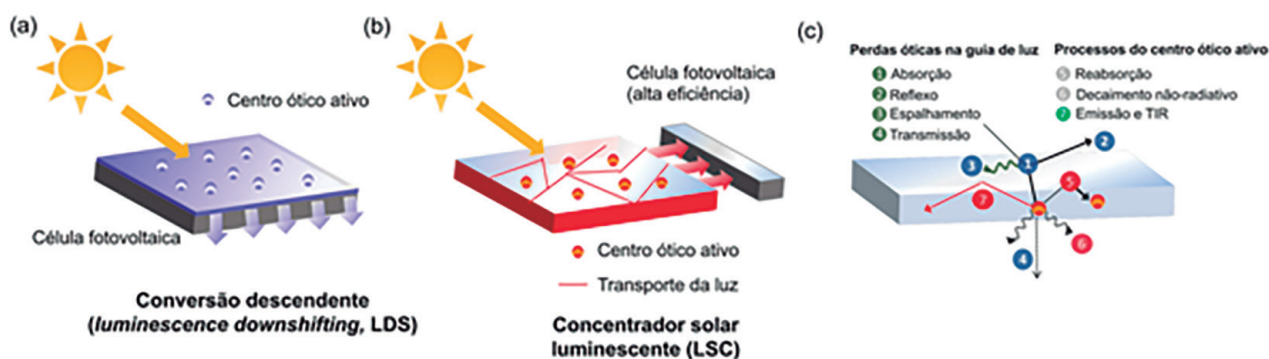


Figura 2 – Arquiteturas de dispositivos luminescentes para conversão espectral: (a) LDS, (b) LSC e (c) principais mecanismos de perdas óticas num LSC.

Os termos relacionados com o centro ótico ativo são η_{abs} (a fração da luz solar absorvida pelo centro ótico ativo), η_{PLQY} (o rendimento quântico de emissão), η_{Stokes} (energia perdida como resultado de decaimento não-radiativo entre os eventos de absorção e emissão) e η_{self} (a eficiência do transporte de fótons por reflexão interna total, TIR, relativo a reabsorção de fótons emitidos por um centro ótico ativo vizinho). Os termos relacionados com o substrato são R (o reflexo da luz solar na superfície do LSC), P_{TIR} (a eficiência de TIR), η_{host} (a eficácia do transporte de fótons pelo efeito de TIR) e η_{TIR} (a eficácia de reflexo da guia de luz, determinada pela polidez da superfície).

No entanto, se analisarmos os termos mais atentamente, torna-se claro que faz pouco sentido isolar as contribuições do centro ótico ativo e do substrato, pois a maioria dos termos estão inerentemente associados. Apesar desta observação, a grande maioria dos trabalhos na área tem como objetivo principal a compreensão do desempenho discreto do centro ótico ativo ou do substrato, existindo poucos estudos que considerem o efeito combinado dos dois componentes. Este efeito é particularmente importante quando consideramos a incorporação do centro ótico ativo no próprio substrato, que pode resultar em agregação dos centros óticos ativos (η_{abs} , η_{PLQY} , η_{Stokes}), no aumento da reabsorção (η_{PLQY} , η_{self}) ou alterar as propriedades óticas do centro ótico ativo (R , P_{TIR} , η_{TIR}). No caso das camadas para LDS, o requisito de reflexão interna total não existe e a matriz de suporte/hospedeira não precisa de funcionar como guia de onda. Mesmo assim, é preferível encapsular os centros óticos ativos num material hospedeiro para garantir uma deposição homogênea na superfície do dispositivo fotovoltaico e para aumentar a sua estabilidade a longo prazo. Também no caso das camadas de LDS, os fenômenos de agregação e reabsorção dos centros óticos ativos são fatores condicionantes para a sua eficiência.

Nos últimos anos, o número de estudos relacionados com LSCs tem vindo a aumentar devido ao seu potencial para facilitar a integração urbana de dispositivos fotovoltaicos, permitindo o funcionamento das células fotovoltaicas em condições distintas daquelas em que tipicamente são encontradas [13]. Esta é uma estratégia atrativa que pode contribuir para a criação de edifícios de balanço energético zero (*zero-energy buildings*), nos quais os LSCs podem ser incorporados nas fachadas ou nas janelas, transformando-os em unidades de captação de energia (Figura 3) [13]. Outras aplicações incluem a obtenção de energia

móvel, através da incorporação de LSCs em têxteis [16]. De acordo com os valores de eficiência de conversão típica conhecidos para os LSCs, estes são capazes de gerar valores de potência da ordem de 10–20 W, o que torna possível o carregamento de dispositivos de baixa tensão, tais como telemóveis, sensores ou *routers wi-fi* [17].

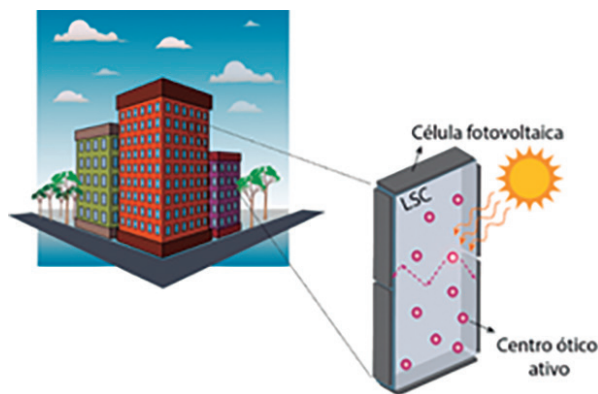


Figura 3 – Representação esquemática da possibilidade de integração urbana de LSCs planares.

Um dos desafios para os LSCs, cuja geometria é, tradicionalmente, planar, está relacionado com o aumento da área da sua superfície (A_s), por forma a maximizar a área de coleção de radiação solar, o que exige substratos flexíveis e a capacidade de os revestir de forma homogênea. No sentido de ter um LSC com valores elevados de A_s , a utilização da geometria cilíndrica é vantajosa, comparativamente à geometria planar [18]. Existe, ainda, a possibilidade de fabricar LSCs com valores elevados de A_s à base de conjuntos de fibras acopladas lateralmente [19], o que apresenta vantagens adicionais provenientes das características das próprias fibras (baixo peso, flexibilidade e facilidade de acoplamento a outras fibras óticas para guiagem da radiação) que permitem a coleção remota da luz solar.

Centros óticos ativos: oportunidades e desafios

Em relação à seleção do material a usar nos LSCs para otimizar o seu desempenho, existem, ainda, alguns desafios a superar. Já foram testados diferentes tipos de centros óticos ativos, como tem sido revisto em alguns trabalhos [7,20], incluindo corantes orgânicos, pontos quânticos (*quantum dots*, QDs) e iões de lantanídeos (Ln^{3+}).

Nos primeiros estudos publicados no domínio dos LSCs, os centros óticos ativos mais utilizados pertenciam à família dos corantes de laser [21] e outros corantes orgânicos conjugados como, por exemplo, a rodamina e o Lumogen Red LR305 (Figura 4a). Este tipo de centro ótico ativo oferece muitas vantagens, uma vez que apresenta valores elevados do coeficiente de absorção e do rendimento quântico de emissão ($>0,90$). Todavia, apresenta dois problemas significativos para a sua utilização em LSCs: em primeiro lugar, os corantes orgânicos conjugados tipicamente exibem um baixo desvio de Stokes (*i.e.* pequena diferença energética entre a posição dos máximos dos espectros de absorção e emissão) que resulta na reabsorção dos fótons emitidos (Figura 4b). O segundo problema está relacionado com o facto de os centros óticos ativos orgânicos conjugados terem tendência a agregar no estado sólido, o que introduz um novo mecanismo de decaimento não-radiativo do estado excitado, que por sua vez leva a um decréscimo do rendimento quântico de emissão. Como resultado da combinação destes problemas (e também da queda do preço do petróleo nos anos oitenta) o interesse científico em materiais e estruturas capazes de efetuar a conversão espectral dos fótons provenientes da radiação solar diminuiu, em grande medida pela inexistência de centros óticos ativos com as propriedades óticas exigidas para criar um dispositivo eficiente.

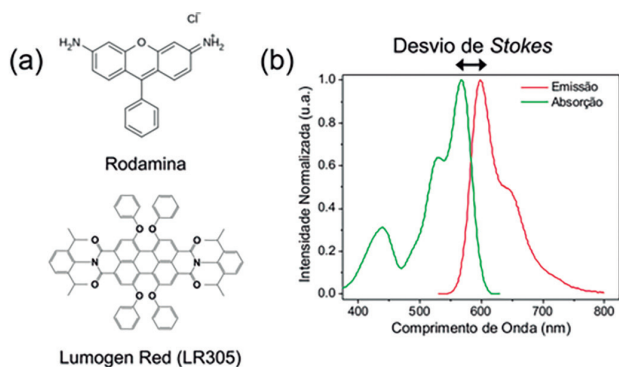


Figura 4 – (a) Estruturas químicas de rodamina e Lumogen Red LR305 (corantes orgânicos conjugados) e (b) espectros de absorção e de emissão do corante Lumogen Red LR305.

Entretanto, tem vindo a ser observada uma revolução na disponibilidade de materiais luminescentes. Esta revolução foi, em grande parte, impulsionada pela exploração de novos materiais orgânicos, inorgânicos e híbridos para dispositivos eletroluminescentes com aplicação em monitores [22,23] e sensores [24]. Atualmente, existe uma grande variedade de novos tipos de centros óticos ativos que estão a ser explorados pela primeira vez para uso em LSCs, por exemplo QDs [25,26], polímeros conjugados [27,28] e complexos de metais de transição [29]. Este interesse é estimulado pela necessidade de uma melhor compreensão e possibilidade de desenho de centros óticos ativos com propriedades óticas adaptadas à sua utilização final, tal como uma melhor sobreposição do espectro de absorção do centro ótico ativo e o espectro solar, um aumento do desvio de Stokes e uma maior sobreposição do espectro de emissão com o espectro de absorção do dispositivo fotovoltaico. Esta evolução significa que será possível superar as limita-

ções inerentes aos centros óticos ativos tradicionais, de forma a que os conversores espectrais alcancem o rendimento teórico máximo.

Um exemplo duma nova família de centros óticos ativos orgânicos conjugados que surgiu na última década são os emissores induzidos por agregação (*aggregation-induced emitters*, AIEgens) [30]. Para estes centros óticos ativos, ao invés de supressão da intensidade de emissão, a agregação resulta num aumento da sua intensidade. Os AIEgens têm tipicamente uma estrutura molecular bastante torcida que inibe o empilhamento intermolecular π - π . Após agregação, a estrutura torcida, em conjunto com a restrição do movimento molecular rotacional e vibracional, restabelece a emissão do centro ótico ativo. O arquétipo AIEgen, tetrafeniletano (TPE), foi incorporado num LSC composto por um filme fino de poli(metacrilato de metilo) (PMMA) pela primeira vez em 2014 [31]. Este primeiro estudo demonstrou o potencial de AIEgens em LSCs, mas também sublinhou o principal desafio relacionado com estes materiais: a maioria dos AIEgens reportados emitem na região espectral azul-verde que é incompatível com a curva de absorção dos dispositivos fotovoltaicos convencionais, como é o caso do Si. Em estudos posteriores, o foco foi a modificação da estrutura molecular do AIEgen no sentido de deslocar a emissão para a região espectral vermelha. Esta estratégia foi, em parte, bem-sucedida, mas a deslocação espectral veio acompanhada por um decréscimo do rendimento quântico de emissão, que passou de 49,5% para 31,2% [31].

A engenharia do desvio de Stokes foi aplicada com bastante sucesso aos QDs, de forma a reduzir a reabsorção dos fótons emitidos e também para sintonizar a sua emissão com a absorção do dispositivo fotovoltaico. As propriedades fotofísicas dos QDs são determinadas pela combinação específica do material semicondutor e pela arquitetura utilizada, por exemplo, pelo uso de estruturas de núcleo-involúcro (*core-shell*) [32], de ligas (*alloys*) [33] ou dopadas [34]. Zhao e Lunt demonstraram que nanoagregados hexanucleares de halogenetos de metais ($M(II)_6X_{12}$, $M = Mo, W$, $X = Cl, Br, I$) encapsulados em poli(metacrilato butileno-co-metacrilato)/poli(metacrilato de etilo) exibem um desvio de Stokes de 400 nm e sensibilizam uma célula fotovoltaica convencional de Si [35]. Como resultado da redução da reabsorção, têm sido investigados LSCs à base de QDs com A_s elevada. Meinardi *et al.* utilizaram QDs de CdSe/CdS para desenvolver LSCs com dimensões de 10 cm $\times$ 1,5 cm $\times$ 0,2 cm, resultando em $\eta_{opt} = 10,2\%$ sob iluminação AM1.5G (1000 W $\cdot$ m $^{-2}$) [25]. Mais recentemente, Vomiero e colaboradores demonstraram também que LSCs planares (5 cm $\times$ 1,5 cm $\times$ 0,3 cm) podem ser fabricados com QDs de PbS/CdS (de estrutura núcleo-involúcro) incorporados num copolímero de poli(metacrilato de dodecilo) e etilenoglicol dimetacrilato (pLMA-co-EGDM) [36]. A emissão destes centros óticos ativos situa-se na região espectral do infravermelho próximo (NIR), resultando num LSC com $\eta_{opt} = 6,1\%$.

A facilidade na modulação da emissão de QDs oferece uma janela de oportunidade para o desenvolvimento de LSCs para dispositivos fotovoltaicos de última geração como, por exemplo, células solares sensibilizadas por corantes (*dye-sensitized solar cell*, DSSC). Recentemente,

foram apresentados LSCs com A_s elevada (90 cm^2) dopados com QDs de CdSe@ZnS/ZnS (núcleo–invólucro) com emissão verde (Figura 5) [26]. O máximo de emissão destes QDs coincide com a região espectral de máxima eficiência na curva de eficiência quântica externa (EQE) de uma DSSC baseada no corante complexo de rutênio N719. O LSC mais eficiente apresentou $\eta_{\text{opt}} = 1,2\%$ sob iluminação AM1.5G, estimulando a produção de fotocorrente na célula fotovoltaica. Este trabalho destacou, ainda, a dificuldade na quantificação de η_{opt} em LSCs com A_s elevada, devido à variação da intensidade da emissão ao longo da superfície do LSC, nomeadamente nas suas extremidades. Há, assim, uma necessidade urgente de estabelecimento de métodos normalizados para caracterizar o rendimento de LSCs e facilitar comparações entre tecnologias distintas.

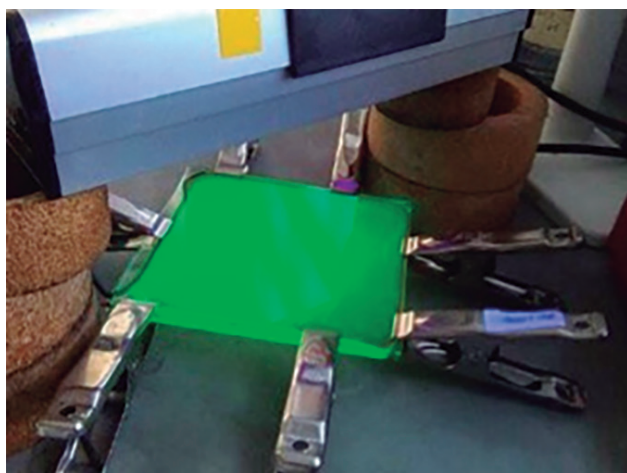


Figura 5 – LSC com $A_s = 90 \text{ cm}^2$ constituído à base do polímero pLMA-co-EGDM dopado com QDs de CdSe@ZnS/ZnS , com emissão verde [26].

Matriz: mais do que apenas um suporte?

O desenvolvimento de materiais para funcionarem como matriz hospedeira tem recebido uma menor atenção, relativamente ao desenvolvimento de centros óticos ativos. Na maioria dos estudos reportados, o centro ótico ativo está encapsulado ou disperso num filme polimérico que, tipicamente, é o PMMA ou, ainda que menos comum, o policarbonato (PC) [13]. Nos LSCs, a matriz deve ter uma elevada capacidade de captar a luz e de ser transparente ao longo da gama espectral da radiação solar. O índice de refração (n_λ) da matriz é o parâmetro crítico que condiciona a eficiência da captação de luz ($\eta_{\text{trap}} = (1 - 1/n_\lambda^2)^{1/2}$), bem como a reflexão dos fótons incidentes na sua superfície (o coeficiente de reflexão Fresnel, $R = (1 - n_\lambda^2)/(1 + n_\lambda^2)$). As perdas por reflexão ocorrem para fótons que atinjam a superfície do LSC em ângulos $\theta_i \leq \theta_c$, onde θ_c é o ângulo crítico representado por $\theta_c = \sin^{-1}(1/n_\lambda)$. Com base nestas relações, a gama ótima para o índice de refração situa-se entre 1,5 e 2,0, maximizando a captação de luz, enquanto minimiza as perdas por reflexão na superfície do LSC. No caso das camadas para LDS, a matriz não necessita de possibilitar TIR. No entanto, um índice de refração entre 1,4 e 2,4 é desejável de maneira a que as perdas por reflexão na superfície sejam minimizadas.

Além das propriedades óticas, a matriz desempenha um papel importante para controlar a integração e a orientação do centro ótico ativo e também para a estabilidade a longo prazo do dispositivo. No entanto, aproveitar estas oportunidades requer o abandono de materiais tradicionais, existindo presentemente um crescente interesse na exploração de novos materiais de forma a atingir estes objetivos.

A matriz deve, ainda, fornecer um ambiente estável para o centro ótico ativo, de forma a maximizar a estabilidade do dispositivo. Polímeros tradicionais, como é o caso do PMMA, têm uma boa estabilidade térmica e mecânica, mas são suscetíveis à fotodegradação, da qual resulta um amarelecimento do material [37]. Uma matriz hidrofóbica é, também, desejável para minimizar o contacto do centro ótico ativo com a humidade. Este requisito é particularmente importante para as novas tecnologias de células solares como DSSCs e perovskitas nos quais o centro ótico ativo degrada rapidamente em contacto com humidade [38]. Materiais fluorados são, geralmente, hidrofóbicos e polímeros fluorados foram utilizados com sucesso no desenvolvimento de dispositivos para conversão espectral com elevada estabilidade [39]. Num estudo recente, um complexo de Eu^{3+} foi incorporado num polímero fluorado para criar uma camada para LDS que sensibilizou uma DSSC orgânica [40]. A camada para LDS aumentou a eficiência de conversão em potência (*power conversion efficiency*, PCE) em 70%, quando comparada apenas com o dispositivo fotovoltaico. Os dispositivos revestidos mostraram uma alta resistência à corrosão do meio ambiente em estudos de longo prazo (>2000 h), mantendo o seu desempenho inicial. O mesmo grupo também mostrou que uma camada para LDS, composto por um polímero fluorado dopado com o *Lumogen Violet*, aumentou a PCE de um dispositivo fotovoltaico à base de perovskita de 17,3% até 18,7% [41]. A célula revestida demonstrou estabilidade melhorada durante seis meses sob iluminação UV contínua. Este resultado indica que as camadas LDS podem desempenhar um papel muito útil na redução da degradação de células fotovoltaicas à base de perovskitas causada pela componente UV do espectro solar.

Materiais com matriz e centros óticos ativos integrados

Em todos os exemplos referidos acima, o centro ótico ativo e a matriz de suporte/hospedeira foram tratados de forma independente. No entanto, os dois componentes estão intimamente ligados e uma solução mais satisfatória seria a construção de raiz (*bottom-up*) de um material único constituído pelo centro ótico ativo e matriz integrados, de forma a facilitar o isolamento das moléculas dos centros óticos ativos (ou a agregação no caso dos AIEgens) e de manter a sua localização e orientação bem controladas. Com vista a atingir esta meta, têm sido investigados materiais híbridos orgânicos–inorgânicos para serem utilizados como matriz hospedeira e, simultaneamente, como substrato. Um exemplo interessante e muito estudado é a família dos ureasils, materiais híbridos constituídos por um esqueleto silicioso ligado quimicamente a cadeias de poli(óxido de etileno) ou poli(óxido de propileno) através de pontes de ureia (Figura 6). Os ureasils possuem emissão intrínseca e podem funcionar como matriz fotoativa para uma variedade de centros óticos ativos como, por exem-

plo, complexos de íons de lantanídeos [16], corantes moleculares [42] ou polímeros conjugados [47,48]. A absorção de banda larga do ureasil facilita a absorção da luz UV que pode sensibilizar a emissão de centros óticos ativos conjugados pelo processo de transferência da energia de Förster (FRET) [45]. Os ureasis têm também um índice de refração compatível com a aplicação em camadas para LDS ou LSCs ($\sim 1,5$), facilitando a TIR e, também, funcionam como guias de onda. Um estudo reportou um LSC composto por um di-ureasil (híbrido orgânico-inorgânico com duas pontes de ureia) dopado com o corante LR305, resultando num $\eta_{\text{opt}} = 14,5\%$ e com capacidade para sensibilizar uma célula fotovoltaica de Si, com um PCE de 0,54% [45].

Além das propriedades óticas, as características físico-químicas dos ureasis são também interessantes. Como materiais híbridos, conjugam as vantagens dos polímeros orgânicos (processabilidade, funcionalidade química) e dos vidros silicosos (transparência ótica, estabilidade térmica e fotoestabilidade). Os ureasis são fabricados utilizando o método de sol-gel, que possibilita o seu processamento em várias formas, tais como monólitos [47–49], filmes finos [46], cola ótica [45] ou fibras óticas [16]. A grande variedade de polímeros orgânicos disponíveis introduz também a possibilidade de controlar as propriedades mecânicas do ureasil (um polímero com elevado peso molecular resulta num monólito mais flexível do que um de baixo peso molecular [47]). Esta versatilidade química proporciona também a possibilidade de considerar estratégias de localização do centro ótico ativo dentro da matriz. Por exemplo, os centros óticos ativos hidrofóbicos favorecem interações

intermoleculares físicas com o esqueleto polimérico e este efeito hidrofóbico pode ser explorado para causar agregação controlada de AIEgens.

A ligação covalente tem demonstrado ser uma estratégia interessante para controlar a localização de centros óticos ativos dentro dos domínios orgânicos ou inorgânicos do ureasil. Um perileno modificado com silano (PDI-Sil) foi ligado especificamente aos domínios siliciosos de uma matriz de ureasil (Figura 6) [47]. O estudo mostrou que o peso molecular e ramificação do polímero orgânico controlam não só a flexibilidade do material resultante, mas, também, a eficiência de transferência da energia do ureasil ao centro ótico ativo, o que resultou na modulação da cor de emissão de rosa para laranja. Num outro estudo, um poli(fluoreno) de peso molecular médio foi modificado com grupos funcionais de silano e ligado aos domínios de silício de uma matriz de ureasil [48]. Neste caso, a ramificação do polímero orgânico de ureasil controlou o empilhamento das cadeias do poli(fluoreno) dentro dos domínios orgânicos. Um esqueleto polimérico linear promoveu as interações intermoleculares π - π entre as cadeias e resultou na formação preferencial da fase beta do poli(fluoreno).

Ureasis incorporando vários tipos de centros óticos ativos têm sido utilizados na produção de LSCs com diferentes geometrias. O valor de η_{opt} mais elevado foi reportado para um LSC de comprimento na escala do metro à base de fibra ótica de PMMA com núcleo oco preenchido com um híbrido orgânico-inorgânico (tri-ureasil) dopado com rodamina 6G (Figura 7) [16] que apresentou η_{opt} de 8,0%, sob condições reais de iluminação solar.

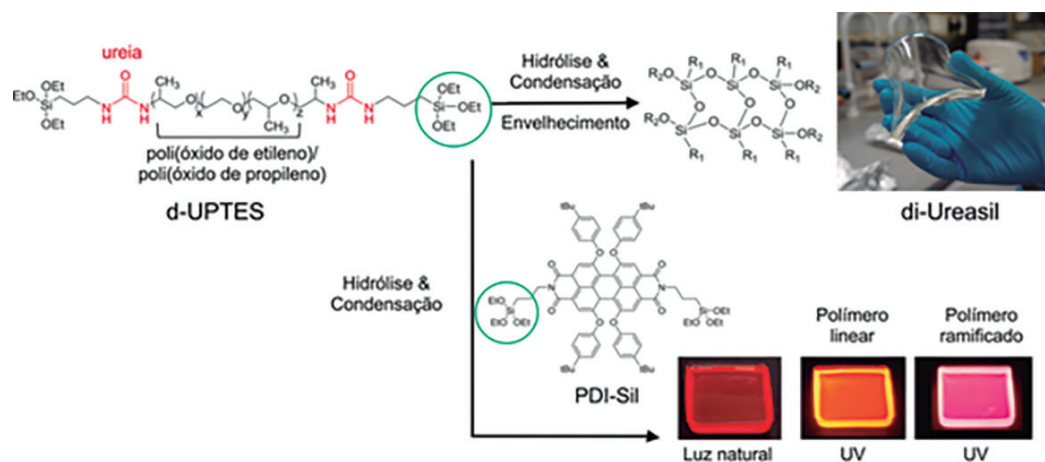


Figura 6 – Representação esquemática da aplicação do método sol-gel para a fabricação de *ureasis* e a sua funcionalização com um centro ótico ativo ligado (PDI-Sil). O peso molecular e ramificação do polímero no precursor d-UPTES controla a eficiência da transferência de energia da matriz para o centro ótico ativo que define a emissão final.

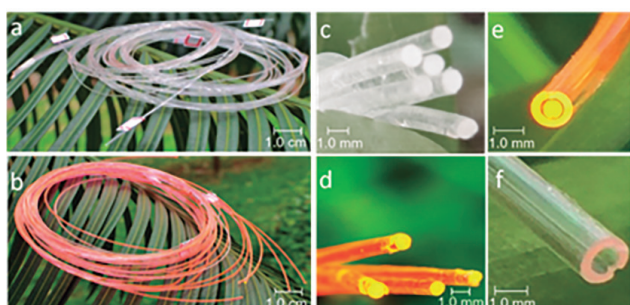


Figura 7 – Fotografias de LSCs com comprimento na escala do metro constituídos por uma fibra ótica de plástico cuja camada ótica ativa é uma matriz híbrida orgânica-inorgânica dopada com complexo de íons Eu^{3+} (a,c,f) ou rodamina 6G (b,d,e). Estão representadas fibras revestidas (c,d) e fibras de núcleo oco preenchido (e,f). Adaptado com permissão da ref. [16].

Novos desafios para LSCs

A investigação em materiais e dispositivos capazes de converter a radiação solar tem vindo a desenvolver-se bastante nos últimos anos. No entanto, ainda existem alguns pontos que merecem atenção:

1. **Corantes extraídos da natureza.** A possibilidade de substituir os corantes orgânicos sintéticos por pigmentos naturais pode tornar os LSCs dispositivos mais baratos e sustentáveis. Os poucos exemplos descritos de LSCs com base em pigmentos naturais envolvem a utilização de ficobilissomas [49]. Estes são complexos fotossintéticos, maioritariamente compostos por ficobiliproteínas, com capacidade de captação de radiação ao longo de uma vasta gama do espectro visível e que concentram a energia capturada no seu centro reacional fotossintético [49]. Um outro exemplo reporta o uso de emissores BODIPY (4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diazas-indaceno) covalentemente ligados a oligofluoreno e dispersos em metacrilato de dodecilo e dimetacrilato de etilenoglicol que, quando acoplado a células fotovoltaicas de Si, resulta num valor máximo de eficiência quântica externa de ~2,44% [50]. Outro trabalho reporta um LSC planar baseado em ficobilissomas dispersos em filmes de acrilamida, com $\eta_{opt} = 12,5\%$ [49]. Recentemente, um trabalho reportou um LSC planar à base de clorofila incorporada numa matriz híbrida orgânica-inorgânica, com η_{opt} máximo de 3,7% (Figura 8) [17].

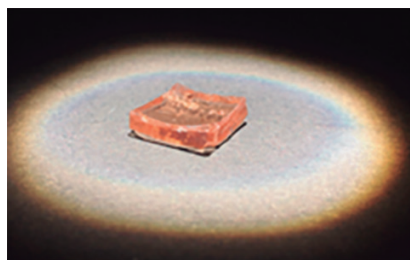


Figura 8 – Fotografia de um LSC planar à base de clorofila incorporada numa matriz híbrida orgânica-inorgânica. Reproduzido a partir da ref. [17] com permissão da The Royal Society of Chemistry.

2. **Matrizes de suporte/hospedeiras em estado líquido.** A maioria dos LSCs reportados dizem respeito a matrizes sólidas onde se encontram dispersos os centros óticos, embora existam alguns trabalhos que descrevem a dispersão dos centros óticos em meio líquido. Neste caso, a quantificação do desempenho pode ser facilitada, comparativamente aos casos em que os centros óticos estão dispersos numa matriz sólida. Três exemplos: i) as células fotovoltaicas podem permanecer acopladas ao recipiente, removendo a variabilidade associada à mudança de célula ou de recipiente quando a intenção for comparar diferentes centros óticos ou concentrações; ii) a concentração das soluções pode ser facilmente modificada e o seu efeito no desempenho do dispositivo facilmente quantificado; e iii) os líquidos adaptam-se facilmente à geometria do recipiente e são de fácil substituição. Foram já propostos na literatura vários LSCs cujos centros óticos ativos se encontram dispersos em meio líquido, mas poucos são os que reportam quantificação do seu desempenho em termos de

η_{opt} . Os valores de η_{opt} mais elevados correspondem a QDs de PbS dispersos em tolueno ($\eta_{opt} = 12,6\%$, considerando coleção de radiação nas quatro extremidades do LSC) [51] e para o corante orgânico K₁ disperso num polímero líquido ($\eta_{opt} = 20,2\%$, com radiação direta) [52]. Recentemente, foi publicado um trabalho interessante que reporta LSCs cuja resposta varia com a temperatura. Este LSC à base de um cristal líquido dopado com uma mistura de corantes orgânicos apresenta $\eta_{opt} = 2,4\%$ quando arrefecido e $\eta_{opt} = 3,2\%$ quando aquecido, reforçando o potencial dos LSCs cuja camada ótica ativa se encontra no estado líquido (Figura 9) [53].



Figura 9 – Fotografias de um LSC à base de um cristal líquido dopado com uma mistura de corantes orgânicos à temperatura ambiente (esquerda) e após aquecer até atingir 85 °C (direita). Reproduzido, com permissão, da ref. [53].

3. **Centros óticos ativos com emissão na região espectral do NIR.** Tanto as células fotovoltaicas de c-Si como as de perovskita apresentam os seus valores máximos de eficiência na região espectral do NIR (~700 nm a 1100 nm) e, por isso, são desejáveis LSCs cuja camada ótica ativa possui emissão nessa região espectral e absorção na região do UV. Existem alguns trabalhos que mencionam o potencial de QDs com emissão no NIR, afirmando que os valores de η_{opt} podem ir até 14,6% [54], embora os valores obtidos experimentalmente sejam inferiores. Para coleção numa das extremidades de LSCs com QDs, os valores de η_{opt} não vão além de 6,1% [36] e para LSCs à base de corantes orgânicos dispersos numa matriz híbrida orgânica-inorgânica $\eta_{opt} = 1,5\%$ [42]. Os valores de η_{opt} mais elevados para LSCs com emissão no NIR foram reportados para dispositivos cilíndricos cujos centros óticos ativos são QDs de PbS ($\eta_{opt} = 6,5\%$) [55]. Também o LSC à base de clorofila mencionado acima (Figura 8), preenche o requisito de emissão na região espectral do NIR (~675 nm) [17], além de fazer uso de um corante natural.

Aplicações de LSCs

Como referido acima, os LSCs podem facilitar a integração urbana de dispositivos fotovoltaicos e já foram implementados e testados em algumas situações. Detweiler *et al.* reportaram o uso de LSCs numa estufa de produção de algas [56]. Neste caso, os centros óticos ativos são um corante orgânico (Lumogen Red 305) que transmite radiação azul e vermelha, eficientemente utilizada pelas algas na fotossíntese, e absorve radiação verde, que é reemitida como radiação vermelha. Esta radiação emitida pode ser transmitida para incentivar o crescimento das algas ou guiada através do LSC até às células fotovoltaicas nas suas extremidades e ser convertida em eletricidade. Assim, existe uma situação em que o crescimento das algas é fomentado e os custos da sua produção são cobertos pela produção de energia elétrica proveniente dos LSCs.

Outro teste relacionado com a integração urbana de LSCs está relacionado com as barreiras sonoras em autoestradas. O conceito de barreira sonora solar (*solar noise barrier*, SONOB) surgiu com o objetivo de substituir as barreiras sonoras convencionais, com a novidade da tecnologia de um LSC (Figura 10) [57]. Assim, a tradicional placa opaca e incolor da barreira sonora é substituída por um painel LSC colorido, que pode ser de várias cores, tornando o dispositivo esteticamente agradável comparativamente à situação anterior. Simultaneamente, gera energia elétrica através das células fotovoltaicas acopladas nas suas extremidades [57].



Figura 10 – Fotografias dos protótipos das barreiras sonoras. Adaptado, com permissão, da ref. [57].

Conclusões

Os dispositivos com capacidade para efetuar conversão espectral de fótons provenientes da radiação solar oferecem uma oportunidade significativa para aumentar a eficiência, estabilidade e implantação de células fotovoltaicas no ambiente urbano. Nos últimos anos, tem sido desenvolvido muito trabalho nesta área, em termos de pesquisa de novos centros óticos ativos, matrizes e geometrias, para que o desempenho dos LSCs seja maximizado. O potencial destes dispositivos tem vindo a ser evidenciado, principalmente por abrir a possibilidade da sua integração em ambiente urbano ao permitir transformar estruturas e edifícios em unidades de geração de energia, por exemplo, substituindo janelas de edifícios por LSCs de geometria planar, ou tornando as barreiras sonoras de autoestradas capazes de produzir energia.

O estudo das propriedades dos centros óticos ativos e a sua incorporação numa matriz hospedeira é absolutamente necessário para garantir a estabilidade do dispositivo a longo prazo. Os materiais híbridos orgânicos-inorgânicos apresentam-se como uma possibilidade de matriz hospedeira de centros óticos ativos, com resultados muito promissores: a estrutura do material híbrido facilita o isolamento de centros óticos ativos para garantir um elevado rendimento quântico de emissão e pequenas modificações na estrutura do híbrido levam a alterações interessantes nas propriedades óticas como, por exemplo, na cor da emissão. Com o avanço dos estudos, os materiais com matriz e centro ótico ativo integrados irão decerto desempenhar

um papel importante na transferência desta tecnologia da bancada do laboratório para o mercado.

Referências

- [1] S.C.W. Krauter, "Solar Electric Power Generation – Photovoltaic Energy Systems". Springer Berlin Heidelberg, New York, 2006.
- [2] "Lazard's Levelized cost of energy analysis - version 11.0," 2017. [Online]. Available: <https://www.lazard.com/media/450337/lazard-levelized-cost-of-energy-version-11.0.pdf>. [Accessed: 06-Nov-2018].
- [3] M.A. Green, Y. Hishikawa, E.D. Dunlop, D.H. Levi, J. Hohl-Ebinger, A.W.Y. Ho-Baillie, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **26** (2018) 427–436.
- [4] W. Shockley, H.J. Queisser, *J. Appl. Phys.* **32** (1961) 510–519.
- [5] K.A. Bush, A.F. Palmstrom, Z.J. Yu, M. Boccia, R. Cheacharoen, J.P. Mailoa, D.P. McMeekin, R.L.Z. Hoye, C.D. Bailie, T. Leijtens, I.M. Peters, M.C. Minichetti, N. Rolston, R. Prasanna, S. Sofia, D. Harwood, W. Ma, F. Moghadam, H.J. Snaith, T. Buonassisi, Z.C. Holman, S.F. Bent, M.D. McGehee, *Nat. Energy* **2** (2017) 17009.
- [6] A.B. Djurisic, F.Z. Liu, H.W. Tam, M.K. Wong, A. Ng, C. Surya, W. Chen, Z.B. He, *Prog. Quantum Electron.* **53** (2017) 1–37.
- [7] S.F.H. Correia, V.Z. Bermudez, S.J.L. Ribeiro, P.S. Andre, R.A.S. Ferreira, L.D. Carlos, *J. Mater. Chem. A* **2** (2014) 5580–5596.
- [8] B. McKenna, R.C. Evans, *Adv. Mater.* **29** (2017) 1606491.
- [9] X. Huang, S. Han, W. Huang, X. Liu, *Chem. Soc. Rev.* **42** (2013) 173–201.
- [10] J.C. Goldschmidt, S. Fischer, *Adv. Opt. Mater.* **3** (2015) 510–535.
- [11] C.E. McCusker, F.N. Castellano, *Top. Curr. Chem.* **374** (2016) 19.
- [12] A.L. Hagstrom, F. Deng, J.-H. Kim, *ACS Photonics* **4** (2017) 127–137.
- [13] M.G. Debije, P.P.C. Verbunt, *Adv. Energy Mater.* **2** (2012) 12–35.
- [14] W.H. Weber, J. Lambe, *Appl. Opt.* **15** (1976) 2299–2300.
- [15] A. Goetzberger, W. Greubel, *Appl. Phys.* **14** (1977) 123–139.
- [16] S.F.H. Correia, Patrícia P. Lima, E. Pecoraro, S.J.L. Ribeiro, P.S. André, R.A.S. Ferreira, L.D. Carlos, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **24** (2016) 1178–1193.
- [17] A.R. Frias, E. Pecoraro, S. F. H. Correia, L. M. G. Minas, A. R. Bastos, S. García-Revilla, R. Balda, S. J. L. Ribeiro, P. S. André, L. D. Carlos R. A. S. Ferreira, *J. Mater. Chem. A* **6** (2018) 8712–8723.
- [18] K.R.R. McIntosh, N. Yamada, B.S.S. Richards, *Appl. Phys. B* **88** (2007) 285–290.
- [19] S. F. H. Correia, A.R. Frias, L. Fu, R. Rondão, E. Pecoraro, S.J.L. Ribeiro, P.S. André, R.A.S. Ferreira, L.D. Carlos, *Adv. Sustain. Syst.* **2** (2018) 1800002.
- [20] F. Purcell-Milton, Y.K. Gun'ko, *J. Lumin.* **22** (2012) 16687–16697.
- [21] R. Reisfeld, D. Shamrakov, C. Jorgensen, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **33** (1994) 417–427.
- [22] G.M. Farinola, R. Ragni, *Chem. Soc. Rev.* **40** (2011) 3467–3482.

- [23] R.C. Evans, P. Douglas, C.J. Winscom, *Coord. Chem. Rev.* **250** (2006) 2093–2126.
- [24] A. Alvarez, A. Salinas-Castillo, J.M. Costa-Fernández, R. Pereiro, A. Sanz-Medel, *Trends Anal. Chem.* **30** (2011) 1513–1525.
- [25] F. Meinard, A. Colombo, K.A. Velizhanin, R. Simonutti, M. Lorenzon, L. Beverina, R. Viswanatha, V.I. Klimov, S. Brovelli, *Nat. Photonics* **8** (2014) 392–399.
- [26] L.J. Brennan, F. Purcell-Milton, B. McKenna, T.M. Watson, Y.K. Gun'ko, R.C. Evans, *J. Mater. Chem. A* **6** (2018) 2671–2680.
- [27] V. Sholin, J.D. Olson, S.A. Carter, *J. Appl. Phys.* **101** (2007) 123114.
- [28] I. Meazzini, C. Blayo, J. Arlt, A.-T. Marques, U. Scherf, H.D. Burrows, R.C. Evans, *Mater. Chem. Front.* **1** (2017) 2271–2282.
- [29] M.J. Currie, J.K. Mapel, T.D. Heidel, S. Goffri, M.A. Baldo, *Science* **321** (2008) 226–228.
- [30] J. Mei, N.L.C. Leung, R.T.K. Kwok, J.W.Y. Lam, B.Z. Tang, *Chem. Rev.* **115** (2015) 11718–11940.
- [31] J.L. Banal, J.M. White, K.P. Ghiggino, W.W.H. Wong, *Sci. Rep.* **4** (2014) 4635.
- [32] B. Mahler, P. Spinicelli, S. Buil, X. Quelin, J.-P. Hermier, B. Dubertret, *Nat. Mater.* **7** (2008) 659–664.
- [33] K. Yu, J. Ouyang, Y. Zhang, H.-T. Tung, S. Lin, R.A.L. Nagelkerke, D. Kingston, X. Wu, D.M. Leek, D. Wilkinson, C. Li, I.-G. Chen, Y. Tao, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **3** (2011) 1511–1520.
- [34] W. Zhang, Y. Li, H. Zhang, X. Zhou, X. Zhong, *Inorg. Chem.* **50** (2011) 10432–10438.
- [35] Y.M. Zhao, R.R. Lunt, *Adv. Energy Mater.* **3** (2013) 1143–1148.
- [36] Y. Zhou, D. Benetti, Z. Fan, H. Zhao, D. Ma, A.O. Govorov, A. Vomiero, F. Rosei, *Adv. Energy Mater.* **6** (2016) 1501913.
- [37] B.G. Ranby, J.F. Rabek, "Photodegradation, photo-oxidation, and photostabilization of polymers; principles and applications". Wiley, 1975.
- [38] G. Niu, W. Li, F. Meng, L. Wang, H. Dong, Y. Qiu, *J. Mater. Chem. A* **2** (2014) 705–710.
- [39] D. Pintossi, A. Colombo, M. Levi, C. Dragonetti, S. Turri, G. Griffini, *J. Mater. Chem. A* **5** (2017) 9067–9075.
- [40] F. Bella, G. Griffini, M. Gerosa, S. Turri, R. Bongiovanni, *J. Power Sources* **283** (2015) 195–203.
- [41] F. Bella, G. Griffini, J.-P. Correa-Baena, G. Saracco, M. Grätzel, A. Hagfeldt, S. Turri, C. Gerbaldi, *Science* **354** (2016) 203–206.
- [42] R. Rondão, A.R. Frias, S.F.H. Correia, L. Fu, V.Z. Bermudez, P.S. André, R.A.S. Ferreira, L.D. Carlos, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** (2017) 12540–12546.
- [43] N. Willis-Fox, A.-T. Marques, J. Arlt, U. Scherf, L.D. Carlos, H.D. Burrows, R.C. Evans, *Chem. Sci.* **6** (2015) 7227–7237.
- [44] N. Willis-Fox, M. Kraft, J. Arlt, U. Scherf, R.C. Evans, *Adv. Funct. Mater.* **26** (2016) 532–542.
- [45] A. Kaniyoor, B. McKenna, S. Comby, R.C. Evans, *Adv. Opt. Mater.* **4** (2016) 444–456.
- [46] M.M. Nolasco, P.M. Vaz, V.T. Freitas, P.P. Lima, P.S. André, R.A.S. Ferreira, P.D. Vaz, P. Ribeiro-Claro, L.D. Carlos, *J. Mater. Chem. A* **1** (2013) 7339–7350.
- [47] I. Meazzini, N. Willis-Fox, C. Blayo, J. Arlt, S. Clement, R.C. Evans, *J. Mater. Chem. C* **4** (2016) 4049–4059.
- [48] I. Meazzini, J.M. Behrendt, M.L. Turner, R.C. Evans, *Macromolecules* **50** (2017) 4235–4243.
- [49] C.L. Mulder, L. Theogarajan, M. Currie, J.K. Mapel, M.A. Baldo, M. Vaughn, P. Willard, B.D. Bruce, M.W. Moss, C.E. McLain, J.P. Morseman, *Adv. Mater.* **21** (2009) 3181–3185.
- [50] N.J.L.K. Davis, R.W. MacQueen, S.T.E. Jones, C. Orofino-Pena, D. Cortizo-Lacalle, R.G.D. Taylor, D. Credgington, P.J. Skabarac, N.C. Greenham, *J. Mater. Chem. C* **5** (2017) 1952–1962.
- [51] G.V. Shcherbatyuk, R.H.H. Inman, C. Wang, R. Winston, S. Ghosh, *Appl. Phys. Lett.* **96** (2010) 191901.
- [52] A.F. Mansour, *Polym. Test.* **17** (1998) 153–162.
- [53] J.A.H.P. Sol, V. Dehm, R. Hecht, F. Würthner, A.P.H.J. Schenning, M.G. Debije, *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** (2018) 1030–1033.
- [54] S.R. Wilton, M.R. Fetterman, J.J. Low, G.J. You, Z.Y. Jiang, J. Xu, *Opt. Express* **22** (2014) A35–A43.
- [55] R.H. Inman, G.V. Shcherbatyuk, D. Medvedko, A. Gopinathan, S. Ghosh, *Opt. Express* **19** (2011) 24308–24313.
- [56] A.M. Detweiler, C.E. Mioni, K.L. Hellier, J.J. Allen, S.A. Carter, B.M. Bebout, E.E. Fleming, C. Corrado, L.E. Prufert-Bebout, *Algal Res.* **9** (2015) 170–177.
- [57] M. Kanellis, M.M. de Jong, L. Slooff, M.G. Debije, *Renew. Energy* **103** (2017) 647–652.



**SOCIEDADE
PORTUGUESA
DE QUÍMICA**



**ChemPubSoc
Europe**