



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Pasta de TiO_2 para uso em Células Solares Fotovoltaicas

Gohnny Acero Laura

ITAJUBÁ

2017

i

Abstract

In recent decades, the increase in the demand for electricity has encouraged the development of renewable and sustainable energy sources. In function thereof, the use of the photovoltaic effect for the conversion of solar energy into electricity has gained attention from several research groups. Among the different types of solar cells, we find the dye sensitized solar cells (CSSC), which is quite interesting, because it enables the production of electricity at low cost, but it is necessary to improve the efficiency of the current CSSC to gain market competitiveness. This work is based on the study and optimization of the CSSC assembly. For this, the cell manufacturing process, the obtaining of nano-structured films of TiO_2 , the presence of fractions of Palladium (Pd), paste composition, liquid electrolyte and method of deposition of the graphite on the counter electrode were investigated. With this, we present results for measurements of open-circuit voltage V_{oc} , short-circuit current I_{sc} , fill factor FF and efficiency η .

Key words: Solar cells, titanium dioxide, TiO_2 , doping, palladium, Pd, organic dye.

Resumo

Nas últimas décadas, o aumento da demanda de energia elétrica, incentivou o desenvolvimento das fontes de energia renováveis e sustentáveis, em função disso, o uso do efeito fotovoltaico para a conversão de energia solar em elétrica tem ganhado crescente atenção de diversos grupos de pesquisa. Dentre os diferentes tipos de células solares, encontramos as células solares sensibilizadas por corante (CSSC), que se faz bastante interessante, pois possibilita a produção de energia elétrica a baixo custo, mas é necessário melhorar a eficiência das CSSC atuais para ganhar competitividade no mercado. Este trabalho se fundamenta no estudo e na otimização do montagem da CSSC. Para isto, foram investigados o processo de manufatura da célula, a obtenção de filmes nano estruturados de TiO_2 , a presença de frações de Paládio (Pd), a composição da pasta, do eletrólito líquido, o método de deposição do grafite no contra-eletrodo. Com isso, apresentamos resultados para medidas da tensão de circuito aberto V_{oc} , corrente de curto-circuito I_{sc} , fator de preenchimento FF e a eficiência η .

Palavras-chave: Células solares, dióxido de titânio, TiO_2 , dopagem, paládio, Pd, corante orgânico.

Sumário

Abstract	ii
Resumo	iii
Lista de Figuras	vii
Lista de Tabelas	ix
Lista de Abreviaturas e Siglas	x
1 Introdução	1
1.1 Motivação	1
1.2 Objetivos	3
1.3 Linhas gerais	4
2 Fundamentação teórica	5
2.1 Células solares	5
2.2 Tecnologias das células solares.	6
2.3 Características da célula fotovoltaica.	8
3 Células Solares Sensibilizadas com Corante	14
3.1 Óxido transparente condutor	15
3.2 Óxido semiconductor	16
3.3 Sensibilizador	17
3.4 Eletrólito	19
3.5 Contra-eletrodo	20
3.6 Processo de transferência de carga	21

4	Técnicas de caracterização	24
4.1	Difração dos raios-x.	24
4.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	25
4.3	Coefficiente de absorção óptica.	26
4.4	Estimativa do gap de energia óptica.	27
5	Materiais e métodos.	28
5.1	Limpeza das lâminas de vidro	28
5.2	Síntese de nanopartículas de TiO ₂ puro e TiO ₂ dopado com Pd.	29
5.3	Preparação da pasta de TiO ₂	30
5.4	Sensibilização com corante	31
5.5	Preparação do contra-eletrodo	32
5.6	Caracterização elétrica da célula solar	33
6	Resultados e discussão	35
6.1	Síntese de nanopartículas de TiO ₂ puro e TiO ₂ dopado com Pd.	35
6.1.1	Caracterização morfológica – Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV	35
6.1.2	Coefficiente de absorção óptica.	37
6.1.3	Difração de raios-x.	38
6.2	Pasta de TiO ₂ com PEG-400 e sem PEG-400.	39
6.3	Montagem das células solares	41
6.4	Caracterização elétrica das células solares.	43
6.5	Contra-eletrodo com grafite.	44
7	Conclusões	47
	Referências Bibliográficas	49
	APÊNDICE	52

Agradecimento

Agradeço ao meu orientador, o Prof. Dr. Rero Marques Rubinger e minha co-orientadora Dra. Sandra Aparecida Martins Silva pela oportunidade de desenvolver este trabalho.

Agradeço à Universidade Federal de Itajubá – UNIFEI e ao Instituto de Física e Química – IFQ que possibilitaram a realização deste trabalho.

Agradeço à CAPES pela bolsa de mestrado e suporte financeiro durante dois anos.

Enfim, a todos que contribuíram direta ou indiretamente para a minha formação e para a realização desse projeto, meu imenso Obrigado!

Lista de Figuras

1.1	Representação de uma célula solar sensibilizada com corante e seus componentes. Modificado de [7].	2
2.1	Altas eficiências em várias tecnologias de células solares ao longo dos anos. Extraído de [10].	8
2.2	Gráfico da potência em função da tensão da célula solar. Modificado de [4].	9
2.3	AM1,5G – Espectro de referência terrestre solar global. Modificado de [12].	12
3.1	Variação de resistência superficial após aquecimento por 10 min. Em cada temperatura. Extraído de [12].	16
3.2	Representação das nanopartículas de ordem 200 nm – 300 nm e 20 nm no filme nanoestruturado. Modificado de [4].	18
3.3	Estrutura genérica da antocianina. Modificado de [4].	19
3.4	Diagrama de energias em uma CSSC. Os processos desejados estão indicados pelas setas verdes (números 2, 3 e 4) e os processos não desejados estão indicados pelas setas vermelhas (números 1, 5 e 6). Extraído de [4]	22
4.1	Representação gráfica da lei de Bragg. Modificado de [4].	25
4.2	Representação esquemática do microscópio eletrônico de varredura mostrando seus componentes. Modificado de [4].	26

5.1	Rampa de queima dos pós nanoestruturados de TiO_2 e $\text{TiO}_2 : \text{Pd}$ com oxigênio. Extraído de [15].	30
5.2	Rampa de queima do contra-eletrodo.	32
5.3	Simulador solar, ZUNDAR, ZTS001L.	34
6.1	Imagem de microscópio eletrônico de varredura (MEV) obtida com um aumento de 50,000X de TiO_2 sem queimar preparado pelo método sol-gel de micelas reversas. . .	36
6.2	Apresenta a imagem obtida da amostra de TiO_2 dopado com 2 % de Pd, lavada com água e depois calcinada.	36
6.3	Gráfico de T_{auc} para as dispersões coloidais de nanopartículas de TiO_2 dopado com diferentes quantidades de Pd.	37
6.4	Difratograma de raios-x para as amostras com diferentes dopagens de Pd lavados com água, queimados a 500 °C por 2 horas com oxigênio.	39
6.5	Imagem de microscópio eletrônico de varredura com aumento de 2000X de filme TiO_2 preparado com PEG-400	40
6.6	Imagem de microscópio eletrônico de varredura com aumento de 2000X de filme TiO_2 preparado sem PEG-400	40
6.7	Célula solar montada	41
6.8	Esquema que mostra o procedimento experimental para a preparação de CSSC padrão . .	42
6.9	Curvas V-I e de potência de um CSSC com uma dopagem de 0 % de Pd.	43
6.10	Curvas V-I e de potência de um CSSC com uma dopagem de 2 % de Pd.	44
6.11	Resistencia elétrica versus % de grafite.	45

Lista de Tabelas

5.1	Reagentes utilizados na limpeza das laminas de vidro.	28
5.2	Reagentes utilizados nas sínteses de TiO_2 e $\text{TiO}_2\text{:Pd}$	29
5.3	Reagentes utilizados na preparação da pasta de TiO_2 e $\text{TiO}_2\text{:Pd}$	30
5.4	Materiais utilizados na sensibilização de TiO_2 e $\text{TiO}_2\text{:Pd}$	31
5.5	Materiais e equipamentos utilizados na preparação do contra-eletrodo.	32
5.6	Materiais e equipamentos utilizados na caracterização elétrica.	33
6.1	Gap óptico determinado experimentalmente, através das medidas de transmitância das dispersões coloidais de nanopartículas de TiO_2 dopado com diferentes quantidades de Pd.	38
6.2	Parâmetros J_{sc} , V_{oc} , FF e η de CSSC dopado com diferentes quantidades de Pd.	44
6.2	Amostras preparadas.	45
6.3	Resultados experimentais da resistência elétrica do contra-eletrodo.	45

Lista de Abreviaturas e Siglas

η - Eficiência de uma célula solar

θ - Ângulo de Bragg

λ - Comprimento de onda

α - Coeficiente de absorção

μ - Potencial Químico

ν - Frequência da luz incidente

ϕ_i - Fração volumétrica

$\Phi(\lambda)$ - Fluxo de fótons em função do comprimento de onda

PEG - Polietilenoglicol

ICSD - *Inorganic Crystal Structure Database*

a-Si - Silício amorfo

A - Área útil do dispositivo fotovoltaico

Au - Ouro

AM1,5G - Espectro de referência terrestre global

C - Representação para as moléculas de corante c - Velocidade da luz

CdTe - Telureto de cádmio

EQE - Eficiência quântica externa

Pd - Paládio

CSSC - Célula solar sensibilizada por corante

e - Carga do elétron

eV - Elétron-Volt

FF - Fator de preenchimento

FTO - Óxido de estanho dopado com flúor

GaAs - Arsenieto de gálio

h - Constante de Planck

HOMO - orbital molecular mais alto ocupado

I - Corrente

I^- - Iodeto

I_2 - Molécula de iodo

I_3^- - Triiodeto

$I_{máx}$ - Corrente na qual a potência entregue pela célula solar é máxima

I_L - Corrente fotogerada

I_{sc} - Corrente de Curto-Circuito

I_0 - Intensidade incidente

ITO - Óxido de estanho dopado com índio

J - Densidade de corrente

$J_{máx}$ - Densidade de corrente na qual a potência entregue pela célula solar é máxima

J_{sc} - Densidade de corrente de Curto-Circuito

LiI - Iodeto de lítio

LUMO - Mais baixo orbital molecular desocupado

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

P&D - Pesquisa e desenvolvimento

P_{inc} - Irradiância que incide na célula

$P_{máx}$ - Potência máxima que pode ser gerada por uma célula solar

Pt - Platina

R_p - Resistencia em paralelo

R_s - Resistencia em serie

Ru - Rutênio

Se - Selênio

SnO_2 - Óxido de estanho

TCO - Óxido transparente condutor

TiO_2 - Dióxido de titânio

V - Tensão

$V_{máx}$ - Tensão na qual a potência entregue pela célula solar é máxima

V_{oc} - Tensão de Circuito Aberto

ZnO - Óxido de Zinco

Capítulo 1

Introdução

1.1 Motivação

Nas últimas décadas, o aumento da demanda de energia elétrica, incentivou o desenvolvimento das fontes de energia renováveis e sustentáveis, estima-se que a população mundial atualmente consuma 21.532 terawatts (TW) [3] de energia elétrica, valor este que continua crescendo. Portanto, são necessárias novas fontes de energia elétrica para ajudar a suprir a demanda mundial. Como a potência total proveniente da energia solar que atinge a superfície da Terra é de 108.000 TW [3], células solares que aproveitem parte dessa energia solar convertendo-a em energia elétrica seriam uma boa alternativa. Em função disso, o uso do efeito fotovoltaico para a conversão de energia solar em elétrica tem ganhado crescente atenção de diversos grupos de pesquisa. Dentre os diferentes tipos de células solares, encontramos as células solares sensibilizadas por corante (CSSC), que se faz bastante interessante, pois possibilitam a produção de energia elétrica a baixo custo, mas é necessário melhorar a eficiência das CSSC atuais para ganhar competitividade no mercado.

As células solares sensibilizadas por corante (CSSC), também chamadas células de Grätzel, apresentam eficiência a baixo custo na conversão solar [1], por isso existe um grande interesse em pesquisas nessa área [2,3,4]. As CSSCs tem um grande potencial para serem fontes de energia renovável do futuro [5]. Em 2006 reportou-se experimentalmente uma eficiência de $(11,9 \pm 0,3) \%$, com um área de $1,004 \text{ cm}^2$ sob radiação AM1,5G (espectro de referência terrestre global equivalente a 1000 Wm^{-2}) na temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ [6].

As CSSCs convencionais são formadas por três partes principais: Um eletrodo, uma solução eletrolítica e um contra eletrodo. O fotoânodo é constituído por uma placa de vidro, onde é depositado um óxido transparente condutor, TCO (do inglês *transparent conductive oxide*), este substrato é recoberto por um filme de nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2). O filme de TiO_2 é poroso e, por isso um corante é adicionado na forma líquida, com a função de absorver a luz incidente, transferindo elétrons para as nanopartículas de TiO_2 . Um par redox, geralmente

I^-/I_3^- faz a redução do corante oxidado que é regenerado no contra-eletródo², este é normalmente composto por um vidro condutor. Sendo que, para este trabalho optou-se por recobrir o vidro com um filme de grafite, como será detalhado nos capítulos seguintes. A representação gráfica das partes da célula CSSC é apresentada na Figura 1.1.

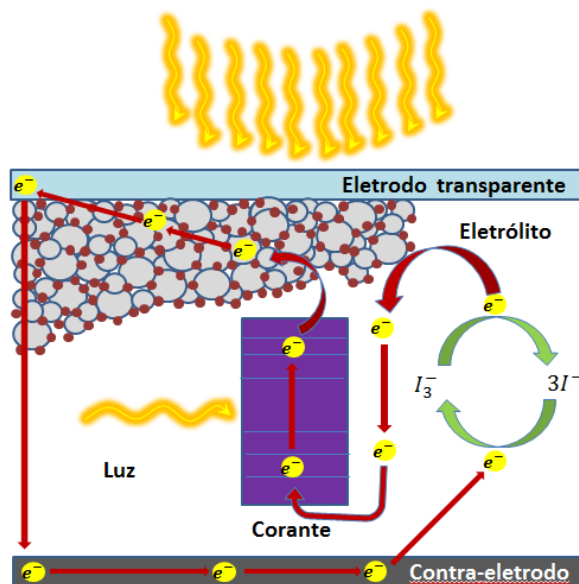


Figura 1.1 Representação de uma célula solar sensibilizada por corante e de seus componentes. Modificada de [7].

1. Introdução

1.2 Objetivos

O objetivo geral desse trabalho é estudar as células solares sensibilizadas por corante, com a finalidade de otimizar sua eficiência. Neste trabalho, foram estudadas algumas modificações na composição da pasta de TiO_2 , visando melhorar sua eficiência como o fotoânodo de CSSC.

Os objetivos específicos deste estudo foram:

- Sintetizar nanopartículas de TiO_2 na forma de suspensões coloidais estáveis.
- Realizar caracterização por raios-x e microscopia eletrônica de varredura.
- Realizar caracterização das espectroscopias de absorção óptica.
- Produzir a pasta de TiO_2 para a fabricação de células solares.
- Caracterização elétrica: d.c.; medidas de curvas V-I, I_{sc} , V_{oc} , FF, η , sob condições de temperatura e iluminação controladas.

1.3 Linhas Gerais

No Capítulo 2 será apresentada a teoria sobre as células solares em geral, e, no Capítulo 3, uma discussão detalhada as células solares sensibilizadas por corante. No Capítulo 4 demonstram-se a metodologia e os procedimentos experimentais das etapas de otimização da pasta, com o objetivo de obter células com eficiências altas e de boa reprodutibilidade. Os Capítulos 5 e 6 apresentam um estudo da influência de uma camada de TiO_2 sobre a eficiência das CSSC padrão. No Capítulo 7 serão demonstradas as conclusões dessa dissertação.

Capítulo 2

Fundamentação teórica

2.1 Células solares

Alexander - Edmond Becquerel foi o primeiro a observar o efeito fotovoltaico em uma solução eletrolítica em 1839: sendo esta a primeira célula eletroquímica [1]. Nos anos 1950s, dispositivos fotovoltaicos com junção p-n de CdSe, GaSe, InP, CdTe, foram estudados experimentalmente e teoricamente. [8]. A célula solar de estado sólido foi desenvolvida nos laboratórios Bell em 1954 [2], os primeiros dispositivos de estado sólido foram construídos por William Adams e Richard Day em 1986 (Pt/Se/Pt) [8].

Em 1970, as crises energéticas demonstraram um intenso interesse por Pesquisa e desenvolvimento (P&D) de fotovoltaicos, foram explorados várias estratégias e caminhos para baratear e melhorar a sua eficiência e permitir a compreensão sobre tecnologia que foi formalizada neste período [8]. No final dos anos 1990s, a produção de dispositivos para a geração de energia fotovoltaica em escala comercial tornou-se competitiva com outras formas de energia. [8] Além disso, a energia solar é abundante, pois a superfície terrestre recebe aproximadamente $1,2 \times 10^{17}$ W de energia solar, suficiente para satisfazer a demanda global por um ano inteiro, coletado em menos de uma hora [4,9].

2.2 Tecnologias das células solares

Existem muitas tecnologias de células solares com diferentes graus de desenvolvimento. As tecnologias solares comercialmente desenvolvidas podem se dividir em dois grupos principais: Silício cristalino, poli cristalinos e filmes finos inorgânicos. Além destes grupos principais, existem muitas tecnologias emergentes que ainda não têm um amplo avanço comercial, mas são fortemente pesquisadas nos laboratórios para uma futura aplicação, tais como GaAs, concentradores de luz, células solares sensibilizadas por corante e células solares de filme fino orgânicos. [8]

2.2.1 Células de silício cristalino e policristalino

As células solares de silício cristalino e policristalino são as mais desenvolvidas e produzidas, o que explica 80 % deste tipo de células no mercado [5]. O progresso da célula solar de silício foi beneficiado pelo esforço por compreender e processar semicondutores de silício para circuitos eletrônicos e integrados. Em células solares de silício, um fóton é absorvido para gerar um par elétron-buraco, que é separado e coletado para gerar corrente [1]. A recombinação de portadores antes de serem coletados produz perda de cargas e pode ser reduzida usando-se silício de alta pureza e qualidade cristalina. [2]

A extensa avaliação do silício para circuitos integrados na indústria, também contribuiu para o avanço das células solares de silício. A eficiência de conversão energética solar em energia elétrica tem sido reportada até 20,4 % até 25 % para células solares policristalinas e cristalinas de silício, respectivamente [8].

Embora o silício esteja comandando a tecnologia das células solares, ainda há muitas características para melhorar. O silício de alta pureza é, geralmente, caro e de lenta obtenção, e, também, o semicondutor de silício é de *gap* indireto e tem uma absorção deficiente comparada com outros semicondutores [2]. Além disso, o custo do silício sozinho é quase 50% do preço final do módulo solar. Com isso, se torna interessante investir em novas tecnologias para a construção de células solares. Uma linha promissora é o desenvolvimento de células solares sensibilizadas por corante, que será descrita nas próximas seções.

2.2.2 Filme fino inorgânico

A célula solar de filme fino inorgânico, é o fundamento para progresso comercial das células solares e não tem relação com o silício cristalino e policristalino. O que justifica a tentativa de trabalho com as células solares de filme fino é o custo baixo, pastilhas de silício que estão geralmente depositadas sobre um substrato de um material de baixo custo ao invés de silício monocristalino. A camada ativa é de poucos microns de espessura, mas podem absorver quantidades significativas de luz, porque a absorção é mais alta que os semicondutores impuros [2]. A deposição e o processamento dos materiais para o filme fino usam baixas temperaturas comparadas com o silício, com volume do material ativo menor. A presença de impurezas e as temperaturas de processamento podem ser controlados para que assim o preço por área de célula solar de filme fino possa diminuir. Embora haja uma compensação da eficiência relativa de silício cristalino e monocristalino no custo por watts. Os principais materiais inorgânicos usados na célula de filme fino são: silício amorfo (a-Si), Cu(InGa)Se₂ e CdTe com uma alta eficiência de 10.1 %, 19.4 % e 16.7 % respectivamente [8].

2.2.3 Tecnologias emergentes

Existem outras numerosas tecnologias de células solares, mas que não estão amplamente disponíveis no mercado, as mais eficientes foram encontradas em células baseadas em GaAs para ambos dispositivos simples e de múltiplas junções. [8] Células solares com múltiplas junções usam múltiplas camadas que estão adaptadas para uma maior conversão de diferentes espectros, baseado no *gap* de cada uma das camadas. Contudo, as células solares de GaAs são, geralmente, limitadas para satélites artificiais, porque são altamente custosas.

O alto custo de células de alta eficiência pode ser compensado por concentração de radiação, a concentração pode produzir uma quantidade grande de energia com uma pequena quantidade de semicondutor. [8]

2.2.4 Últimos avanços

A Figura 2.1 é um resumo das altas eficiências de várias tecnologias de células solares, obtidas ao longo dos anos. O silício cristalino e policristalino permaneceram comandando o mercado igualmente com suas eficiências menores. As células solares de filme fino estão penetrando significativamente o mercado, porque existe uma compensação entre eficiência e custo, existem

muitas formas de abordar e alcançar o mesmo objetivo de converter a luz solar em eletricidade, cada tecnologia pode ser capaz de satisfazer um papel adequado com suas vantagens individuais e compensações.

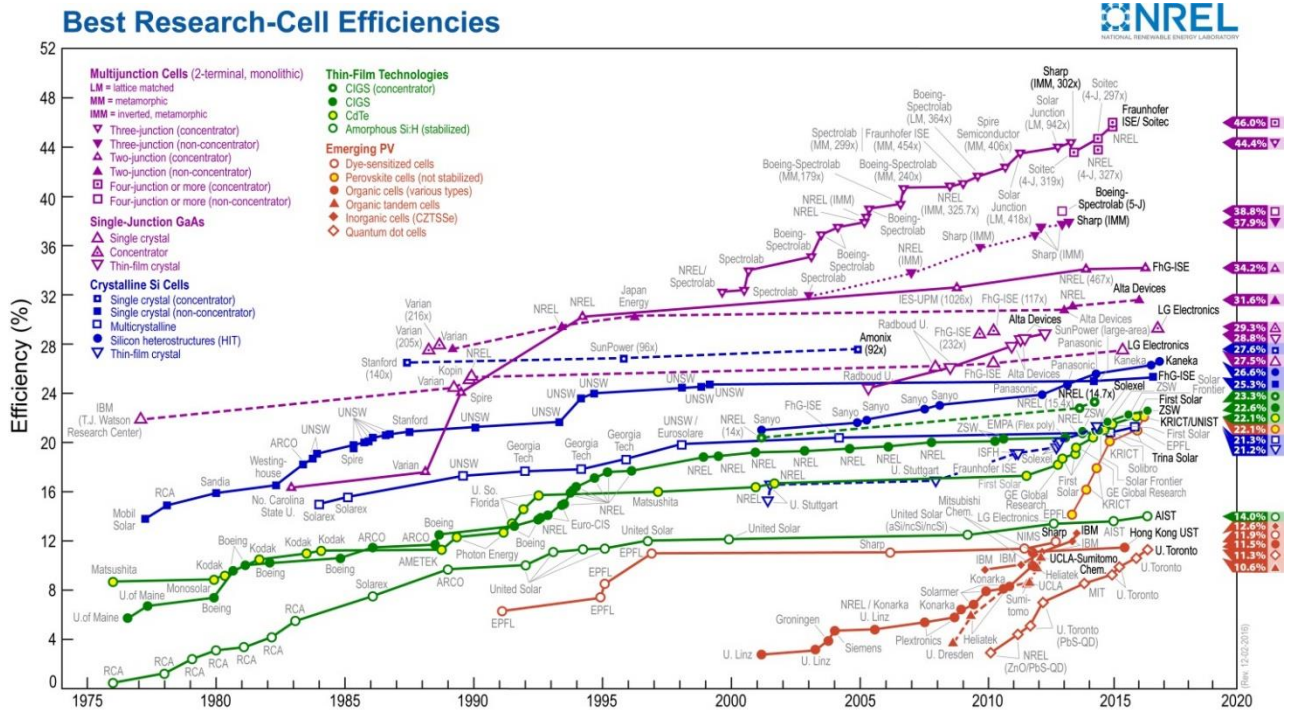


Figura 2.1 Altas eficiências em várias tecnologias de célula solar ao longo dos anos. Extraído de [10]

2.3 Características da célula fotovoltaica

A célula solar ideal, que pode ser representada por uma fonte de corrente conectada em paralelo com um diodo retificador, obedece a seguinte equação:

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{eV}{nKT}\right) - 1 \right] - I_L \quad (2.1)$$

A equação (2.1) mostra que I é a corrente, V é a tensão aplicada, I_0 é a corrente de saturação reversa do diodo, e é carga elementar, n é o fator de idealidade, K constante de Boltzmann e T temperatura [11]. A corrente fotogerada I_L depende da iluminação, podendo afetar a curva característica de escuro do diodo.

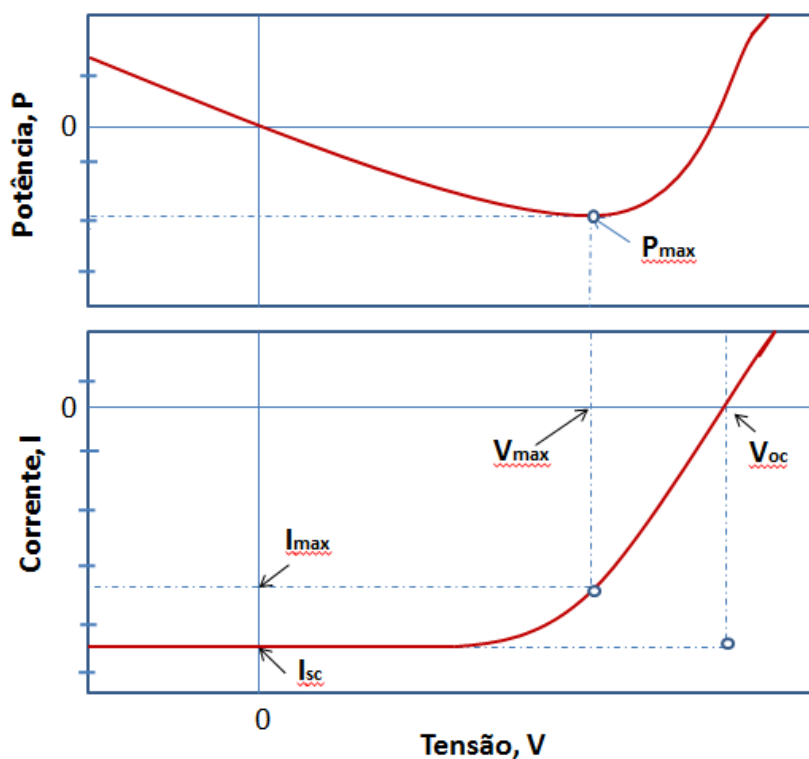


Figura 2.2 Gráfico da potência e corrente em função da tensão da célula solar. Modificada de [12]

A Figura 2.2 descreve a célula solar idealizada na região de potência gerada, a potência, a corrente versus tensão, e, também, a curva da potência negativa, que é geradora. Os parâmetros fundamentais da curva I-V de um dispositivo sob iluminação são: a tensão de circuito aberto (V_{oc}), a corrente de curto circuito (I_{sc}), fator de preenchimento (FF), e a eficiência de conversão de potência (η). [11,12]

2.3.1 Tensão de circuito aberto

A tensão de circuito aberto V_{oc} é a tensão medida entre os terminais da célula solar, quando $I = 0$. Como a potência é o produto da corrente e tensão, nenhuma potência é realmente produzida nesta tensão. O valor de V_{oc} marca o limite para a tensão e a potência que pode ser obtida. V_{oc} ocorre quando a corrente de escuro cancela a fotocorrente.[11, 12]

2.3.2 Corrente de curto-circuito

A corrente de curto-circuito (I_{sc}) é medida quando $V = 0$, as tensões são iguais nos dois eletrodos da célula, por isso acontece o curto-circuito. Novamente, não existe potência nestes pontos, mas I_{sc} marca o início da geração de potência. Em um dispositivo ideal, I_{sc} será a fotocorrente (I_L). [11,12]

2.3.3 Fator de preenchimento

Os valores de V_{oc} e I_{sc} marcam os limites de potência na célula solar. A máxima produção de potência P_{MAX} acontece quando a tensão é V_{MAX} e a corrente máxima I_{MAX} , nas quais o produto de I e V está num máximo. Como na Figura 2.2 devido ao comportamento do diodo surgem resistências adicionais parasíticas em série (R_s) e paralelo (R_p) e perdas por recombinação, fazendo com que I_{MAX} , V_{MAX} sejam sempre menores do que I_{sc} e V_{oc} , respectivamente. O fator de preenchimento FF descreve estas diferenças e é definido pela seguinte fórmula:

$$FF = \frac{I_{MAX} \times V_{MAX}}{I_{sc} \times V_{oc}} \quad (2.2)$$

A equação (2.2) define FF como um fator de forma que limita a produção de potência. Para se obter uma maior eficiência, deve-se maximizar FF . [11,13]

2.3.4 Resistências parasitas

Em células solares não-ideais, ou seja, reais, surgem resistências em série (R_s) e em paralelo (R_p), que degradam a potência elétrica gerada pela célula e portanto reduzem o fator de preenchimento. A resistência em série surge devido ao fluxo de corrente elétrica da superfície da célula para os contatos metálicos, e devido à resistência do próprio material da célula à passagem de corrente, bem como devido à contatos resistivos [12].

Já a resistência em paralelo possui origem em vazamentos de corrente elétrica na célula solar, em torno das bordas do dispositivo, e entre contatos de diferentes polaridades [12]. Para que uma célula solar apresente um fator de preenchimento alto, a resistência em série deve ser a menor possível, enquanto a resistência em paralelo deve ser a maior possível. Uma vez estimados, esses parâmetros são indicadores da qualidade da célula solar.

Com essas resistências, a equação (2.1) se torna

$$I = I_{sc} - I_0 \left(e^{(q+IR_s)/nk_B T} - 1 \right) - \frac{V+IR_s}{R_p} \quad (2.3)$$

Através dessa equação, nota-se que R_p não influencia na corrente de curto-circuito e que R_s não possui efeito na tensão de circuito aberto. No entanto, valores altos de R_s podem reduzir I_{sc} , e valores baixos de R_p podem reduzir V_{oc} [12].

2.3.5 Eficiência de conversão de potência

A eficiência de conversão de potência η da célula solar está definida pela porcentagem da potência de luz incidente I_L que é convertida em potência de saída. Máxima potência de saída é calculada usando a eficiência:

$$\eta = \frac{I_{MAX} \times V_{MAX}}{I_L} \times 100\% = \frac{FF \times |I_{sc}| \times V_{oc}}{I_L} \times 100\% \quad (2.4)$$

A equação (2.3) mostra que FF , I_{sc} e V_{oc} afetam diretamente η . O espectro de a luz solar na superfície da terra varia com a localização. A sociedade Americana para testes e materiais estabelece o espectro de massa de ar 1,5 global ou AM1,5G como aquele obtido pela incidência da radiação solar sobre uma superfície inclinada de 37° na direção do equador com a face voltada para o sol (isto é, com a normal à superfície apontando para o sol numa elevação de $41,81^\circ$ acima do horizonte). Além disso, a radiação padrão é medida com uma turbidez de 0,084 c a 500 nm, uma coluna de vapor de água de 1,42 cm e de 0,34 cm de ozônio e está apresentado na Figura 2.3, ele é o padrão usado como espectro de referência terrestre global, para medir e comparar o desempenho das células solares, que tem a intenção de um uso externo. Reproduzindo exatamente as suas características espectrais no laboratório com uma lâmpada padrão e filtros, a eficiência de conversão de potência pode ser medida corretamente, e calculada a eficiência quântica externa.

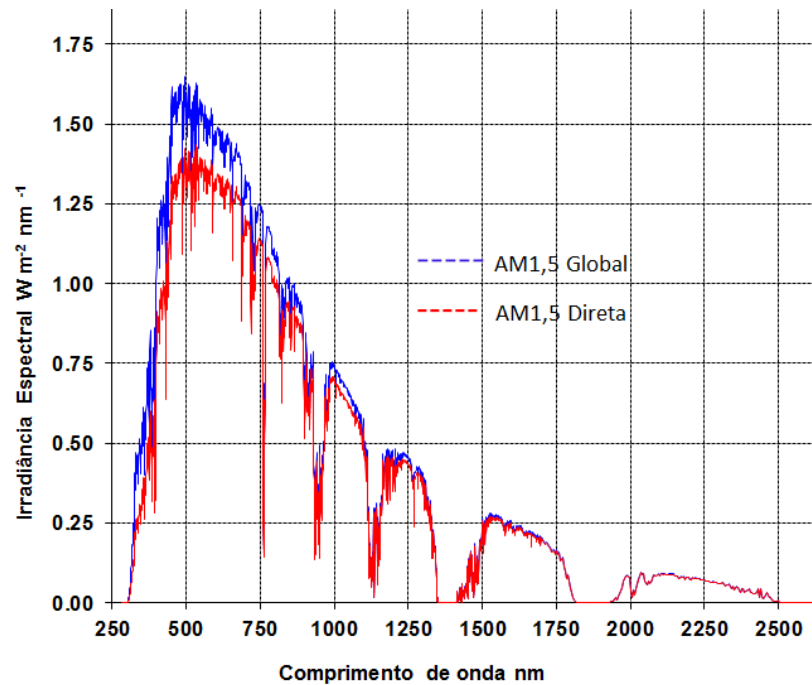


Figura 2.3 AM1,5G - Espectro de referência terrestre global. Modificada de [10]

2.3.6 Eficiência quântica externa

A eficiência quântica externa (EQE) de um dispositivo é a fração dos fótons incidentes que são convertidos em corrente e é função do comprimento de onda, que se justifica pela absorção na camada ativa. A densidade de corrente do curto-circuito esperado sob ação da radiação pode ser estimada da EQE e o espectro de luz integrando o produto do EQE e fluxo da densidade de fóton para o espectro padrão AM1,5G, o cálculo é:

$$J_{SC} = \int_0^{\infty} eEQE(\lambda) \frac{\lambda}{hc} E_{\lambda}^{AM1,5G}(\lambda) d\lambda \quad (2.5)$$

A equação (2.4) mostra que $E_{\lambda}^{AM1,5G}$ como a irradiância espectral do espectro AM1,5G, λ é o comprimento de onda, h é constante de Planck, c é a velocidade de luz e a carga elementar e . Se a EQE foi medida com uma intensidade de luz baixa, então os cálculos só serão certos se a J_{SC} for uma função linear de irradiância como é esperado para um dispositivo ideal, de outra forma, a EQE deve ser medida por meio de uma fonte luz AM1,5G . [11,12]

Entre as numerosas tecnologias existentes da célula solar, os pontos centrais nessa dissertação são o estudo e desenvolvimento da célula solar sensibilizado por corante (Célula solar híbrida). Os conceitos apresentados serão utilizados na caracterização elétrica da célula solar e assim obter os resultados experimentais.

Capítulo 3

Células Solares Sensibilizadas por Corante

Em 1991, foram desenvolvidas as células solares sensibilizadas por corante (CSSC), por Michael Grätzel e O'Regan [5,18], essas são constituídas por um fotoânodo, um contra-eletródo, um corante e uma solução eletrólito.

O fotoânodo é composto por um vidro revestido por um óxido transparente condutor (TCO), no qual é depositado um filme de nanopartículas de um óxido semiconductor, o TiO_2 , dispõe uma banda proibida larga, portanto é transparente à luz visível, conseqüentemente o TiO_2 não absorve grande parte do espectro solar, e para isso é essencial que esse filme seja sensibilizado por um corante, que é o elemento ativo da célula, ou seja, é este corante que absorve os fótons e produz elétrons, através de sua oxidação. Esses elétrons são posteriormente injetados no óxido semiconductor, e um par redox contido no eletrólito faz a redução do corante oxidado e é regenerado no contra-eletródo, esse usualmente é composto por um vidro, recoberto por um TCO e revestido por um material catalisador, como a platina, grafite ou algum tipo de material.

Um esquema de como é a configuração e o funcionamento destas células está mostrado na Figura 1.1. Cada componente dessas células será abordado mais especificamente nas próximas seções.

Sob condições de luz difusa e em altas temperaturas, as CSSC têm um desempenho relativamente melhor comparada com outras células solares, como por exemplo, a de silício cristalino. Isso acontece porque as CSSC possuem superfícies rugosas, que são relativamente melhores na absorção de luzes difusas do que nas superfícies planas [14,18]. Portanto, as CSSC têm como características positivas devido ao uso de alguns materiais abundantes e não-tóxicos, como o TiO_2 e diferentes corantes. O atrativo desse tipo de células é a possibilidade de aproveitamento de superfícies que normalmente não são usadas para a captação de energia solar, pois elas podem ser utilizadas em janelas, por exemplo.

Outra condição importante quando se pensar na inserção no mercado desta categoria de célula solar é o custo, que atualmente pode ser comparado ao das células convencionais de silício cristalino, os processos de manufatura são mais simples e, por conseguinte, mais baratos. Como

a eficiência das CSSC ainda é baixa, atualmente, elas competem no mesmo mercado que as células de silício amorfo [3,18].

Em uma célula solar sensibilizada por corante, não existe a formação de uma junção p-n. O processo de geração desta corrente ocorre da seguinte maneira: O corante é excitado pela luz, oxidando-se e gerando um éxciton, ou par elétron-buraco. Este elétron pode ser injetado na banda de condução das nano partículas de TiO_2 , difundir-se pelo óxido semiconductor até atingir o substrato de vidro revestido com um óxido condutor. O corante excitado é reduzido pelo par redox contido na solução eletrolítica. O grafite comporta-se como um regenerador dos íons oxidados contidos no eletrólito. Note que, no caso das CSSC, não há a geração de buracos na banda de valência do semiconductor os elétrons são injetados diretamente do sensibilizador na banda de condução do TiO_2 e, assim, não há processos de recombinação entre elétrons e buracos no semiconductor.

3.1 Óxido transparente condutor

Um óxido transparente condutor, TCO, é usado para cobrir o substrato de vidro, proporcionando a este um caráter condutor, que será importante para o transporte dos elétrons fotogerados na célula até os contatos elétricos. O TCO deve ter as seguintes características: baixa resistência de superfície, em torno de $5\text{-}15\Omega/\text{sq}$ [1], com pouca variação com a temperatura, já que os tratamentos térmicos realizados no processo de produção das CSSC envolvem temperaturas de até $450\text{ }^\circ\text{C}$ e pouca perda de luz por reflexão, por esse motivo, ele não pode ser muito condutor, uma vez que a transmitância de um filme diminui quando sua condutividade aumenta [3,18].

Os óxidos transparentes condutores mais empregados atualmente são o óxido de estanho dopado com índio, ITO (In: SnO_2), do inglês *indium-doped tin oxide*, e o óxido de estanho dopado com flúor, FTO (F:SnO_2), do inglês *fluorine-doped tin oxide*. Uma fina camada desses óxidos é depositada em substratos de vidro, e sobre eles são depositados os filmes nanoestruturados de TiO_2 . Estudos têm mostrado [15,17] que o FTO é mais resistente à temperatura, pois sua resistividade varia menos com a temperatura do que o ITO, como pode ser observado na Figura 3.1.

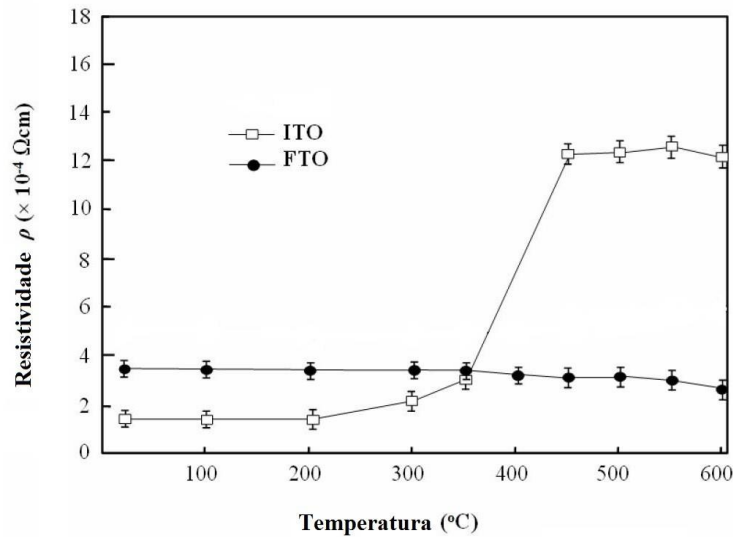


Figura 3.1 Variação das resistências de superfície após aquecimento por 10 minutos em cada temperatura. Extraído de [16].

3.2 Óxido semicondutor

Os óxidos semicondutores nanoestruturados mais pesquisados para a utilização em células solares sensibilizadas por corante, por exemplo: Dióxido de titânio (TiO_2), óxido de zinco (ZnO) e dióxido de estanho (SnO_2). O que apresenta maior desempenho é o TiO_2 , além de ser atóxico, quimicamente estável e facilmente disponível.

O TiO_2 é um semicondutor tipo n, que possui três fases cristalinas, anatase, rutilo e brookita. Dentre elas, as mais comuns são as duas primeiras, ambas tetragonais, sendo que a fase rutilo, com *bandgap* de 3 eV, é mais abundante na natureza. A fase anatase tem *bandgap* de 3,2 eV e é mais comum quando se trata de TiO_2 nanoestruturada [13,47]. O TiO_2 absorve luz com comprimento de onda no ultravioleta, abaixo de 400 nm. Para absorver luz em toda a extensão do espectro solar, principalmente no visível, o TiO_2 é sensibilizado com um corante absorvedor de luz.

O motivo para que o filme de óxido semicondutor seja nanoestruturado é que ele possui uma maior área superficial se comparado com o *bulk*, podendo, assim, absorver mais moléculas de corante, aumentando a absorção de fótons. Para um filme de 10 μm de espessura, a área efetiva de um filme mesoporoso é cerca de 1000 vezes maior do que a área geométrica do filme [17], o que possibilita a absorção de uma monocamada de corante em toda a extensão do filme. Outro

fator importante nos filmes nanoestruturados é a sua porosidade, que deve variar de 50% a 76% [18].

A Figura 3.2 é representada essa composição. A primeira, mais próxima do substrato, TCO, possui nanopartículas da ordem de 20 nm, o que proporciona ao filme uma grande área superficial, nela, a maior porção de corante é absorvida. A segunda camada, depositada sobre a primeira, possui nanopartículas da ordem de 200-300 nm e é usada como um espalhamento da luz, pelo fato de que essas nanopartículas maiores atuam como centros espalhadores de luz na faixa do visível, fazendo com que fótons que não foram absorvidos possam reincidir na área ativa da célula, podendo, assim, gerar mais elétrons.

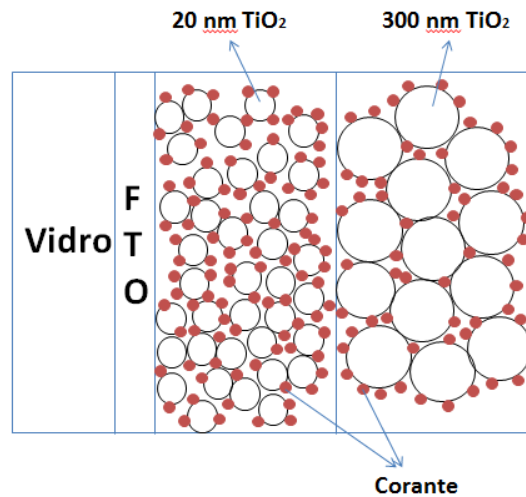


Figura 3.2 Representação das nanopartículas da ordem de 200-300 nm e 20 nm no filme nanoestruturado. Modificada de [16]

3.3 Sensibilizador

Na célula solar sensibilizada por corante, o sensibilizador é o elemento ativo, pois é ele que absorve na superfície das nanopartículas de TiO_2 os fótons, gerando elétrons que são transferidos para a banda de condução deste óxido semiconductor.

Um sensibilizador ideal é aquele que consegue absorver luz em uma ampla faixa do espectro solar, incluindo o visível e o infravermelho próximos. Os corantes mais utilizados atualmente são os que contêm o elemento rutênio (Ru), pois conseguem absorver luz com comprimentos de onda de, aproximadamente, 400nm a 800nm. Os complexos de Ru possuem grupos carboxílicos que

se aderem à superfície do TiO₂, causando uma grande interação eletrônica entre o ligante e a banda de condução do TiO₂, tendo como resultado uma injeção efetiva de elétrons do complexo Ru para o TiO₂ [18].

As propriedades desejáveis são as seguintes:

- Absorção.- O corante deveria absorver a luz numa banda centrada em 920 nm de comprimento de onda. A energia do estado excitado da molécula deveria ser aproximadamente 1,35 eV. [13]
- Energético.- Para minimizar a energia perdida e maximizar a fotovoltagem, a energia do estado excitado da molécula corante deveria ser levemente acima da banda de condução de TiO₂, mas ainda com energia suficiente para que o elétron possa ser transportado até o eletrodo de FTO.
- Cinético.- O processo de injeção de elétrons do estado excitado para a banda de condução do semiconductor deveria ser suficiente para que não aconteça um processo de relaxação do estado excitado.
- Estabilidade.- A capacidade de absorção da molécula do corante deveria ser suficientemente estável, isto é, para duração de 20 anos considerando-se exposição à luz natural, i.e. capaz de realizar 10⁸ ciclos de oxi-redox. [14]
- Propriedades interfacial.- Boa absorção para a superfície do semiconductor.
- Propriedades práticas.- Alta solubilidade para o solvente usado na impregnação do corante. [14]

A Figura 3.4 apresenta a fórmula estrutural do corante natural de Uva (*Vitis vinífera L.*), utilizado no presente estudo.

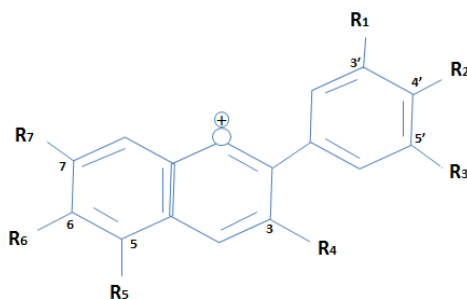


Figura 3.3 Estrutura genérica da antocianina de uva. Modificada de [16]

Os corantes são moléculas que não possuem bandas de valência e condução, e, sim, níveis de energia discretos. Os níveis de energia mais importantes dos sensibilizadores são conhecidos como HOMO, que é o mais alto orbital molecular ocupado, e LUMO, que é o mais baixo orbital molecular desocupado. Deve-se fazer um equilíbrio entre a ocupação desses níveis de energia para que maximizar a transferência de carga em uma CSSC.

3.4 Eletrólito

O eletrólito I^-/I_3^- é o elemento da célula que contém os íons que fazem o transporte de carga do corante até o contra-eletrólito. No início as CSSC eram feitas unicamente com eletrólitos líquidos, atualmente, são usados também os eletrólitos poliméricos, para, assim, evitar vazamentos. [21, 22].

Os íons contidos no eletrólito regeneram o corante oxidado e transportam os elétrons, via transporte iônico, até o contra-eletrólito, onde são regenerados. Uma característica importante em CSSC é que o potencial redox do eletrólito de 0,54 V esteja próximo aos níveis energéticos do contra-eletrólito e fotosensibilizador, para que haja uma boa transferência de carga na regeneração dos componentes isso melhora a eficiência de célula solar. Os íons contidos na solução são importantes para um correto funcionamento da célula.

Um número de critérios para solventes e aditivos adequados para obter uma alta eficiência do eletrólito líquido da CSSC: [17]

- O solvente deve ser líquido de baixa volatilidade para uma temperatura de operação (- 40 °C a 80 °C) para evitar congelamento ou expansão do eletrólito, que poderia danificar as células.
- Deve ter baixa viscosidade para permitir uma rápida difusão da corrente de carga.
- O par redox deve ser solúvel no solvente.
- Deve ter uma alta constante dielétrica para facilitar a dissolução do par redox.
- O corante sensibilizador não deve transbordar.
- Resistente à decomposição ao longo do tempo.
- Finalmente, o solvente deve ser de baixo custo e baixa toxicidade. [15]

Temos as características ideais do par redox para o eletrólito do CSSC:

- O potencial redox termodinamicamente (energeticamente) favorável em relação ao potencial redox do corante para uma máxima tensão na célula.
- Alta solubilidade no solvente para assegurar uma alta concentração da corrente da carga no eletrólito.
- Alto coeficiente de difusão usado no solvente para um eficiente transporte da massa.
- Prevenir a absorção da luz incidente no eletrólito.
- Alta estabilidade nos processos de redução e oxidação do par redox para uma longa vida operativa.
- Par redox altamente reversível para facilitar uma rápida transferência do elétron.
- Quimicamente inerte com relação a outros componentes na CSSC. [15]

Muitas pesquisas [6,22] tem sido realizadas para encontrar outras alternativas para o par redox I^-/I_3^- atualmente, a maior eficiência em CSSC foi obtida utilizando-se cobalto [6], que é uma alternativa ao iodo por não ser corrosivo, possuir absorção de luz visível mais baixa, se comparado ao par iodeto/triodeto, ademais de possuir um potencial redox mais alto, por conseguinte, leva a uma tensão de circuito aberto maior.

3.5 Contra-eletrodo

O contra-eletrodo é o elemento da CSSC que faz a regeneração dos íons contidos na solução eletrolítica. Por exemplo, o grafite e alguns polímeros condutores [14], que apresentam um bom efeito catalítico.

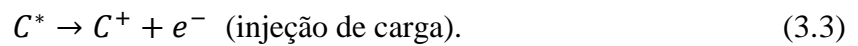
O efeito catalítico é necessário, os filmes de grafite depositados pelo método *Doctor Blade*, por serem espelhados, ajuda também na reflexão de luz para que volte à parte ativa da célula, reduzindo perdas. O material mais usado como contra-eletrodo é um filme de grafite depositado sobre um vidro transparente condutor, geralmente, o FTO.

3.6 Processo de transferência de carga

Uma CSSC funciona da seguinte maneira [1]: A luz de frequência ν , ao incidir na célula, excita as moléculas de corante C , levando-as até seu estado excitado C^* :

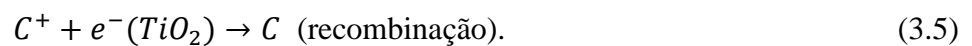
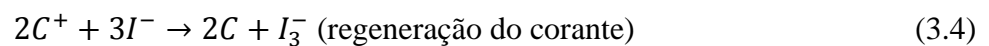


A molécula de corante que é adsorvida na superfície das nanopartículas de TiO_2 pode passar por dois processos: decair para seu estado fundamental emitindo um fóton (emissão) e ficando neutra; injetar um elétron na banda de condução do TiO_2 (injeção de carga) e ficando oxidada. As equações abaixo representam estas duas formas:

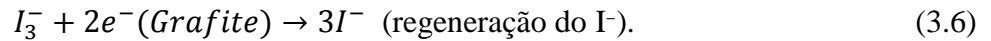


A injeção de elétrons, na banda de condução do semiconductor causa a oxidação do corante. Os elétrons injetados no TiO_2 são transportados até o TCO por um processo de percolação ou *hopping* entre as nanopartículas de TiO_2 . No TCO os elétrons são transportados por difusão até o contato onde serão coletados pelo circuito externo. [19]

O corante, que ficou em seu estado oxidado (sem um elétron), pode ser reduzido ao seu estado fundamental pelo doador I^- contido no eletrólito, que, por sua vez, transforma-se no íon I_3^- . Porém, se isso não acontecer rapidamente, o elétron injetado no TiO_2 pode recombinar-se com o corante oxidado, causando a perda do portador. As duas equações seguintes mostram estas duas formas de redução do corante:



Pelo circuito externo, os elétrons chegam até o contra-eletrodo, e neste regeneram o I_3^- :



Outra rota de recombinação ocorre quando um elétron que já foi injetado no TiO_2 reduz o íon I_3^- , através da seguinte equação:



É importante notar que os íons I^- e I_3^- se difundem em meio à solução eletrolítica, nesse processo, os elétrons são “carregados” por esses íons. [18]

A Figura 3.4 apresenta um esquema de como funciona esse ciclo, bem como a relação entre os níveis de energia dos componentes da célula, além de indicar os processos desejáveis, indicados pelos números 2, 3 e 4, e as rotas de recombinação existentes nas CSSCs, relacionadas aos números 1, 5 e 6.

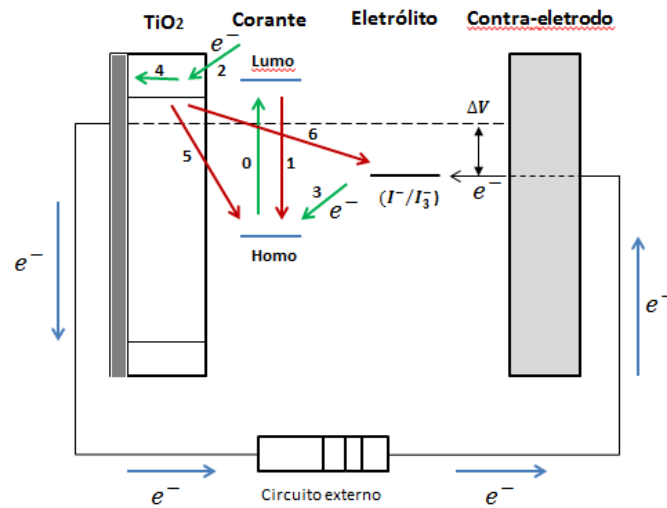


Figura 3.4 Diagrama de energias em uma CSSC. Os processos desejados estão indicados pelas setas verdes (números 2, 3 e 4), e os processos indesejados estão indicados pelas setas vermelhas (números 1, 5 e 6).
Modificada de [18].

Na Figura 3.4 vemos que alguns níveis de energia são importantes para compreender o sistema de operação de uma CSSC. Os quatro mais importantes são o nível excitado do sensibilizador, ou corante, que é o LUMO; o nível fundamental do corante, que é o HOMO, o potencial químico do TiO_2 e o potencial redox do par I^-/I_3^- contido no eletrólito. Pode-se notar que, sendo o TiO_2 um semiconductor tipo n, seu potencial químico encontra-se mais próximo da banda de condução do que da sua banda de valência.

Um parâmetro importante é a diferença entre os níveis de energia LUMO e HOMO do corante. Quanto menor for essa diferença, menor será a energia luminosa necessária para excitar o corante, e, portanto, maior o comprimento de onda de luz máximo que pode ser utilizado para tal função, gerando um maior aproveitamento de todo o espectro solar, ocasionando um incremento na geração de portadores. Porém, se essa diferença for muito pequena, o V_{oc} da célula será pequeno, pois o LUMO e a banda de condução do TiO_2 precisam estar relacionados, bem como o HOMO e o potencial redox do par I^-/I_3^- , e o V_{oc} da célula está relacionado com a diferença de energia entre a banda de condução do TiO_2 e o potencial redox do par I^-/I_3^- , como será melhor explicado nos próximos parágrafos.

Os níveis HOMO e LUMO influenciam na corrente gerada pela célula solar, a diferença entre o potencial químico μ do TiO_2 e o potencial redox do par I^-/I_3^- contido no eletrólito determina a tensão V . Em equilíbrio, ou seja, sem iluminação, esses dois níveis são iguais, e, portanto, $V = 0$. [18]

Capítulo 4

Técnicas de caracterização

Apresentamos os fundamentos das técnicas de caracterização estrutural e morfológica, tais métodos foram utilizados nos estudos de nanopartículas de TiO₂ puro e dopado de Pd.

4.1 Difração dos raios-x

A difração de raios-x fornece um meio adequado e prático para as análises de compostos cristalinos. A interação com raios-x com a rede cristalina gera uma difração com seu respectivo padrão de interferências (construtiva e destrutiva). Os raios-x espalhados fornecem informação da estrutura do cristal, como parâmetros da rede e tamanho de domínio cristalino. Para que se cumpra a Lei de Bragg, considera-se um cristal perfeito e um feixe de raios-x incidente e perfeitamente monocromático desde que se alcance a máxima difração. As condições de máxima difração estão descritas pela lei de Bragg [13,34].

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (4.1)$$

Em que n é um número natural, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d é a distância entre os planos atômicos e θ é o ângulo de incidência. Esta equação mostra a distância d entre os planos cristalinos, como mostrados na Figura 4.1

A Figura 4.1 apresenta um plano de átomos com distâncias relativas ao primeiro plano, que interagem com os átomos P e Q com ângulos θ , entre os raios-x incidentes e o plano de cristal, os quais são espalhados por átomos P e Q, sendo a diferença entre seus trajetos ópticos $2d\sin(\theta)$, então, os raios-x estarão completamente em fase se a diferença de caminhos for igual ao número inteiro n de comprimento de onda, definindo a lei de Bragg.

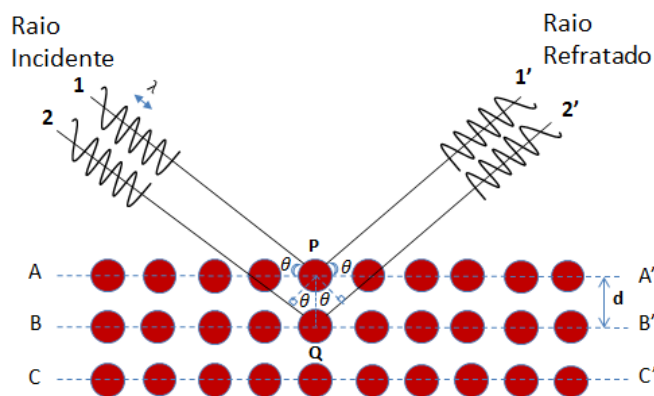


Figura 4.1 Representação gráfica da lei de Bragg. Modificada de [20]

Com a obtenção dos ângulos de Bragg, é possível determinar algumas características das redes cristalinas, tipo de célula, orientação preferencial de crescimento, etc. Também é possível obter o tamanho médio do domínio utilizando o método de Scherer. [17,34]

$$t = \frac{0,9\lambda}{(B \cos\theta)} \quad (4.1)$$

Na qual t é o diâmetro do cristal, B é a largura da linha de difração a meia altura da linha de maior intensidade em radianos e λ é comprimento de onda de raios-x. [21,34]

4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Esta técnica experimental é de muita importância para determinar as propriedades morfológicas e estruturais dos materiais, está desenhada para analisar em alta resolução, a morfologia das estruturas mesoporosas. [22,34]

Na microscopia eletrônica de varredura, focaliza-se um feixe de elétrons de alta energia (30 keV) por meio de lentes eletromagnéticas. Esse feixe faz uma varredura sobre a superfície da amostra. Devido às interações dos elétrons incidentes com os átomos da amostra, é possível obter vários tipos de informação que podem ser representadas na forma de imagens da superfície.

As análises mais frequentes são realizadas com elétrons secundários, que são reemitidos pela amostra ante o impacto dos elétrons incidentes. Esses elétrons retroespalhados representam de maneira fidedigna a estrutura morfológica bidimensional. O poder de resolução prático está limitado pelo diâmetro do feixe eletrônico que incide sobre a amostra e pelo comprimento de onda de De Broglie dos elétrons que pode ser de até 10 nm.

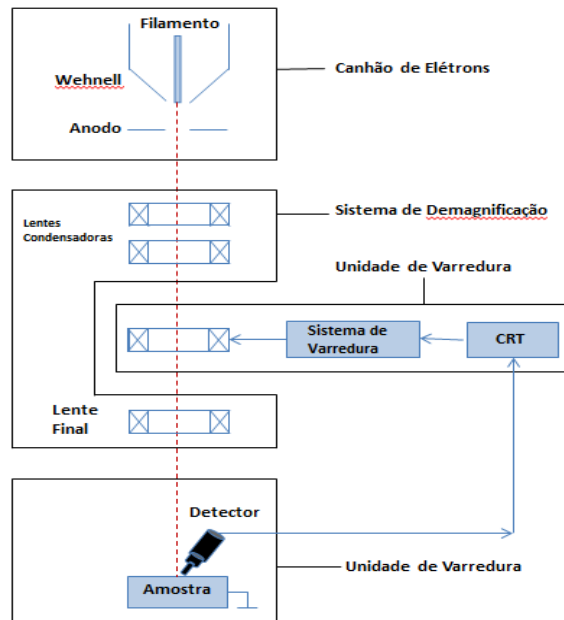


Figura 4.2 Representação esquema de microscópio eletrônico de varredura mostrando seus principais componentes. Modificada de [31]

4.3 Coeficiente de absorção óptica

Para se obter o coeficiente de absorção óptica utiliza-se a lei de Beer-Lambert, equação (4.2).[23]

$$I = I_0 \exp(-\alpha d \phi_i) \quad (4.2)$$

Onde I é a intensidade transmitida, I_0 é a intensidade incidente, α é o coeficiente de absorção e d é a espessura do meio absorvente e $\phi_i = \frac{V_i}{V_t}$ a fração volumétrica de material de volume V_i disperso numa solução de volume V_t . [22] Na equação (4.2), o coeficiente de absorção pode ser obtido através do espectro de transmissão medido-se $T=I/I_0$, e tirando-se o logaritmo natural tem-se (4.3).

$$\alpha = -\frac{1}{d\phi_i} \ln(T) \quad (4.3)$$

4.4 Estimativa do gap de energia óptica

A excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução por absorção da energia de um fóton pode ocorrer por transições diretas ou indiretas. O gap de energia óptica pode ser estimado pelo espectro de transmitância óptica. De acordo com a relação de Tauc, o coeficiente de absorção, α é dado pela relação representada na expressão [24].

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^m \quad (4.5)$$

Na equação (4.5), B é uma constante que tem valores diferentes para diferentes transições, E_g é o gap de energia, $h\nu$ é a energia do fóton em um expoente que assume os valores 1/2, 3/2, 2 e 3 dependendo da transição eletrônica. O intervalo do gap de energia óptico da amostra pode ser obtido através do gráfico de $(\alpha h\nu)^n$ versus $h\nu$, sendo $n = 1/m$, em que para $n = 2$ tem-se uma transição direta, $n = 1/2$ uma transição indireta, $n = 1/3$ uma transição indireta proibida e $n = 2/3$ uma transição direta proibida. [25]

Capítulo 5

Materiais e métodos

5.1 Limpeza das lâminas de vidro

Para realizar a limpeza das lâminas utilizadas para a deposição dos filmes utilizados no eletrodo e contra eletrodo, foi necessário a imersão das mesmas nos reagentes citados a seguir em banho de ultrassom:

Tabela 5.1 Reagentes utilizados na limpeza das lâminas de vidro.

Reagente	Fornecedor	Pureza
Acetona	Synth	99,5%
Água deionizada	MilliPore	
Álcool metílico	Vetec	99,8 %
Solução Sulfocrômica		
Álcool isopropílico	Synth	99,5%

Limpeza do FTO

Na limpeza das lâminas que continham filmes finos de FTO utilizou-se o equipamento e ultrassom no período de 20 min com as laminas mergulhadas em uma solução de acetona, em seguida elas foram deixadas em uma solução de metanol por mais 20 min onde foram secas sem atmosfera ambiente.

Limpeza do vidro

A sequência de limpeza das lâminas de vidro para a deposição do contra-eletrodo seguiu os passos. As lâminas de vidro foram deixadas 48 horas de molho em solução sulfocrômica, depois lavadas com água deionizada. Após processo de lavagem foram deixadas de molho em solução de acetona por 20 min no ultrassom e depois secas sem atmosfera. É feita ainda uma purificação do vidro em uma solução de álcool isopropílico por 20 min no ultrassom e depois é posto pra secar sem atmosfera.

5.2 Síntese das nanopartículas de TiO₂ puro e dopado com Pd.

Para a síntese do TiO₂ puro e dopado com 2 % de paládio foram utilizados os seguintes materiais e equipamentos:

Tabela 5.2 Reagentes utilizados nas sínteses do TiO₂ e TiO₂ dopado com Pd.

Reagente	Fornecedor	Pureza
Butóxido de Titânio (IV)	Sigma Aldrich	97,0%
Água deionizada	MilliPore	
Triton X-100	Sigma Aldrich	99,0%
Álcool n-butílico	Synth	99,5 %
Xileno (Xilol)	Synth	98,5 %
Acetilacetato de Paládio (II)	Sigma Aldrich	99,0%
Álcool etílico absoluto	Synth	99,8%

Para a síntese das partículas de TiO₂ puro ou dopado com Pd empregou-se o método sol-gel de micelas reversas. Nesta síntese foi utilizado como solvente o xileno pela facilidade na preparação e baixo custo dos reagentes, além de permitir controlar o tamanho das nanopartículas.

No processo sol-gel por micelas reversas, dissolveu-se 0,5 mol l⁻¹ de butóxido de titânio (IV) e 0,3 mol de Triton X-100 em 30 ml de Xileno e depois acrescentou-se 0,6 mol de água deionizada na solução resultante, deixou-se em agitador magnético por 60 min.

O Acetilacetato de paládio (II) foi incorporado a micelas reversas junto com Butóxido de Titânio (IV), nas frações de 2 %, as porcentagens foram calculadas em relação a quantidade do Ti(IV) (0,7 g) disponível.

O xerogel foi macerado em almofariz de ágata, lavado com água deionizada. Após cada lavagem, foi exposto ao ultrassom por 5 min. e centrifugado a 2500 rpm por 15 min. Foi lavado várias vezes, até obter o resultado desejado.

Finalmente, foi queimado, seguindo a rampa, de acordo a Figura 5.1, em um forno FTR 1100, tem. máx. 1100 °C, com um fluxo de oxigênio de 1 l/min. e as amostras foram secas em atmosfera de N₂.

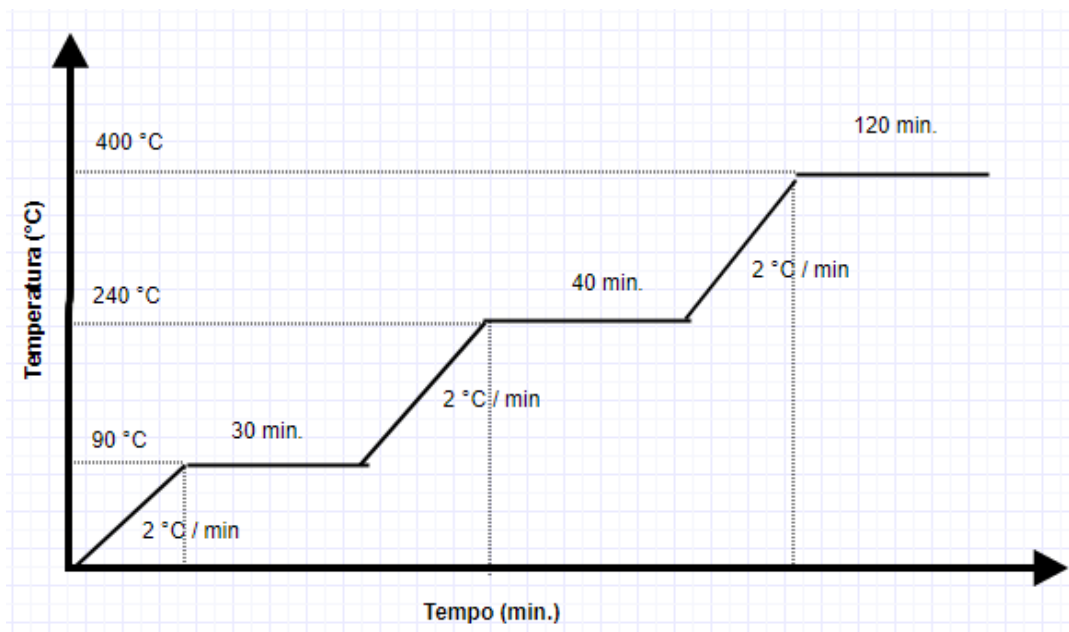


Figura 5.1 Rampa de queima dos pós nanoestruturados de TiO_2 e $\text{TiO}_2 : \text{Pd}$ com oxigênio.

5.3 Preparação da pasta de TiO_2

Após a preparação do TiO_2 com Pd foi necessário a preparação de uma pasta para a deposição sobre as laminas contendo FTO, para isso, foram necessários os seguintes reagentes e equipamentos:

Tabela 5.3 Reagentes utilizados na preparação da pasta de TiO_2 e TiO_2 dopado com Pd.

Reagente	Fornecedor	Pureza
Nanopartículas de TiO_2 e $\text{TiO}_2:\text{Pd}$		
Água deionizada	MilliPore	
Triton X-100	Sigma Aldrich	99,0%
Álcool etílico absoluto	Synth	99,8%
Acetilacetona	Sigma Aldrich	99,9%
Polietileno Glicol PEG-400	Sigma Aldrich	99,9%

0,50 g de nanopartículas de partículas de TiO_2 da ordem de 20 nm de diâmetro, aproximadamente, foi macerado por 30 min. para evitar agregação das nanopartículas. Depois foi adicionado o polietileno glicol 0,1 ml (PEG-400), usado para aumentar a porosidade do filme de TiO_2 , também o PEG foi macerado por 10 min., depois misturado com TiO_2 , e foram

maceradas até obter um resultado homogêneo, aproximadamente, 20 min. Em seguida, foi submetida à agitação magnética adicionando água deionizada (1,7 ml), Triton X-100 (1 gota), acetilacetona (40 μ l) por um tempo de 30 min. [35] O resultado é a pasta de TiO₂, que foi depositada no FTO usando a técnica *Doctor Blade*, a área foi delimitada pela Fita Mágica3M espessura 50 μ m, assim, pode-se controla-la e a espessura. Finalmente foi queimado, seguindo a rampa da Figura 5.3, em um forno FTR 1100.

5.3.1 Técnica de *Doctor Blade*

Usou-se a técnica de *Doctor Blade* para depositar filmes de TiO₂ sobre os substratos de vidro. Essa técnica consiste na utilização da camada de fita de 50 μ m de espessura (Scotch Magic Tape, 3M) nas laterais do substrato de vidro, para controlar a espessura do filme. Em seguida, certa quantidade de pasta de TiO₂ foi colocada em uma das extremidades do substrato de vidro imobilizado pela fita e espalhada com um bastão de vidro de uma extremidade à outra. Depois secou-se a 100 °C por 10 minutos, os filmes foram sintetizados em forno tubular como apresenta a figura 5.1. Os substratos de vidro ou de vidro/ITO foram preparados previamente tendo sido limpos com solução sulfocrômica por 24 horas, lavados com água deionizada repetidas vezes e ultrasonificados após cada lavagem. Antes de serem usados foram mergulhados em álcool etílico absoluto e deixados por 20 minutos em ultrassom. O procedimento para a preparação da pasta de TiO₂ foi baseado no trabalho de Grätzel e colaboradores (1993). [23]

5.4 Sensibilização com corante

Tabela 5.4 Materiais utilizados na sensibilização do TiO₂ e TiO₂:Pd

Materiais
Suco natural de uva
Luvas
Recipiente
Pinças
FTO coberto com TiO ₂ e TiO ₂ dopado com Pd

O eletrodo negativo da célula solar é chamado fotoânodo, primeiro, despejou-se o suco dentro do recipiente, depois o fotoânodo foi colocado dentro do recipiente, com suco, coberto de TiO₂ por

um tempo de 15-20 min., se a superfície não ficar uniforme, coloca-se novamente por 10 min. e finalmente, deixa-se secar.

5.5 Preparação do contra-eletrodo

Tabela 5.5 Materiais e equipamentos utilizados na preparação do contra-eletrodo

Materiais e equipamentos
Grafite em pó, Emavi.
Lâminas de vidro
Esmalte de Unhas, Lorrac.
Negro de fumo
Forno, modelo FTR 1100, temp. max. 1100 °C

Primeiro colocou-se 1 g de grafite, 0,5 g de negro de fumo, em pó dentro do esmalte, misturado homogeneamente, e o vidro o lâmina já citada foi recoberto com o resultado da mistura do grafite e do negro de fumo. Posteriormente, deixou-se secar, e, finalmente, foi queimado, como apresenta a Figura 5.2, para queimar o esmalte no contra-eletrodo.

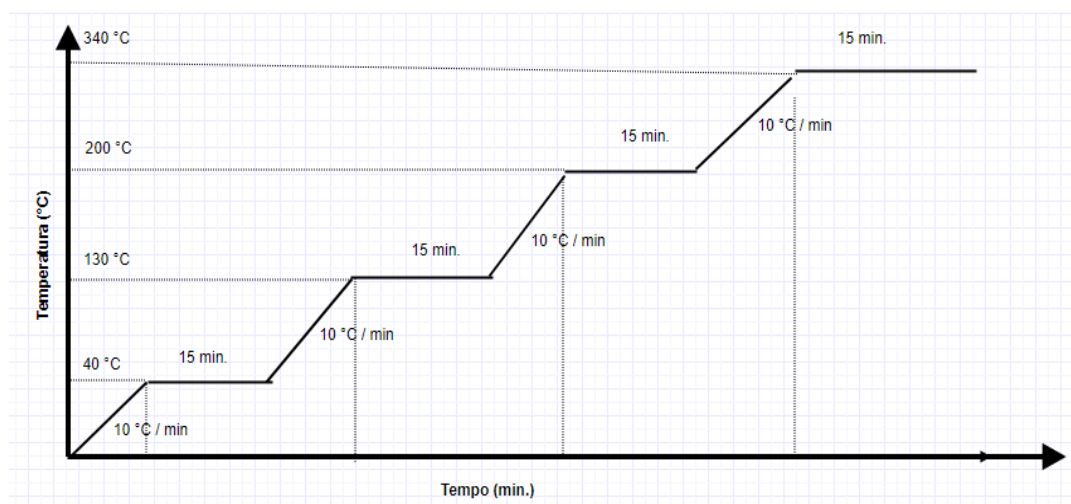


Figura 5.2 Rampa da queima do contra-eletrodo

5.6 Caracterização elétrica da célula solar

Tabela 5.6 Materiais e equipamentos utilizados na caracterização elétrica

Materiais e equipamentos
Simulador solar, ZTS0061L, Sanghai Zundai Environmental Test Equipment Co ltd, Faixa de temperatura -30 - +100 °C, Irradiância 600 W/m ² a 1700 W/m ² .
Resistor de platina PT100
Piranômetro marca Kipp & Zonen modelo CM4
Programa em LabView para aquisição da curva V-I
Fonte, KEITHLEY, 2635A
Multímetro KEITHLEY, 2100 6 ½ Dígitos
Fotoânodo de TiO ₂ ou TiO ₂ :Pd contendo o corante
Contra-eletrodo de grafite com negro de fumo
Eletrólito líquido (Iodo)
Cabos e Clips

Montagem

- Posicionou-se o contra-eletrodo sobre a mesa sendo o seu lado condutor voltando para cima.
- Colocou-se o Fotoânodo sobre o contra-eletrodo com o TiO₂ sensibilizado voltado para baixo.
- Usou-se clips para unir os dois eletrodos, colocando a célula montada em posição de perfil.
- Verteu-se 1 ou 2 gotas de eletrólito, isto é a solução de Iodo e permanecer nesta posição de perfil por 2 min.

Caracterização elétrica da célula solar

A amostra foi colocada no Simulador solar, modelo ZTS0061L a uma temperatura de 20 °C que pode aumentar dependendo da intensidade da radiação incidente. Utilizou-se a fonte KEITHLEY 2635A como os parâmetros iniciais: fonte inicial (-1,000), fonte final (1,000) e passo fonte (0,010), e dois multímetros KEITHLEY 2100 através de um programa desenvolvido em Labview por um colega de pós-graduação que incorpora código fornecido no site da National Instruments.,

apresentado no ANEXO I, para obter a curva $I(V)$ de escuro da célula solar. Além da curva $I(V)$ este programa mede a intensidade luminosa por meio de um piranômetro e temperatura de um resistor PT100 posicionado próximo à célula solar e conectados em multímetros dedicados a eles os dados obtidos, junto com a curva $I(V)$ são usados para calcular os parâmetros de operação da célula solar: o qual permite medir a curva de potência, a eficiência η , fator de preenchimento FF , corrente curto circuito I_{sc} e tensão circuito aberto V_{oc} , Além de fornecer uma estimativa de R_s , R_p .



Figura 5.3 Simulador solar, ZUNDAR, ZTS0061L

Em seguida a amostra foi colocada a 20 °C de temperatura e sob radiância de 1000 W/m² para obter a curva $I(V)$ sob ação da radiação padrão AM1,5G. Nesse trabalho foi realizada a medida da temperatura com um sensor PT100 baseado no método dos 4 fios, recomendado para medições com resistências menores a 1 K Ω .

Capítulo 6

Resultados e discussão

Nesse capítulo discute-se os resultados das medições realizadas nas amostras de nanopartículas de TiO_2 puro e TiO_2 dopado com paládio, depois da síntese como a transmitância UV-VIS-NIR, caracterização de raios-x e microscopia eletrônica de varredura. Também as medidas realizadas com os fotoânodos de vidro e FTO cobertos de TiO_2 não dopado e TiO_2 dopado com paládio. Finalmente, foram feitas as caracterizações elétricas das células solares.

6.1 Síntese de nanopartículas de TiO_2 não dopado e TiO_2 dopado com Pd

6.1.1 Caracterização Morfológica – Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

A caracterização morfológica do TiO_2 , foi realizada a análise com um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) ZEISS EVO MA 15 operado com uma tensão de aceleração de 20 kV e diferentes ampliações, para obter vários detalhes das amostras, neste estudo serão mostradas as imagens mais relevantes, A caracterização morfológica foi realizada antes e depois da queima tendo as amostras sido lavadas com água e secas em dessecador à vácuo. As Figuras 6.1 e 6.2 mostra as amostras de TiO_2 antes da queima e depois da queima. Em ambas pode-se observar microestruturas granulares esféricas e aglomeração das partículas.

Os precipitados de TiO_2 e TiO_2 dopados com paládio secos na forma de pó e calcinados foram pulverizados em almofariz de ágata antes das análises no microscópio eletrônico de varredura.

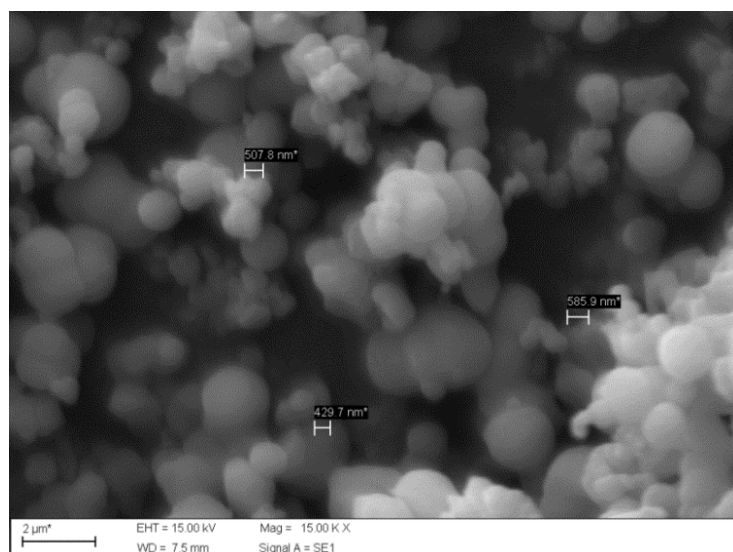


Figura 6.1 Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) obtida com aumento de 50.000X do TiO₂ sem queimar preparado pelo método sol-gel de micelas reversas.

Na Figura 6.1 observa-se a formação de partícula livres de ordem de 100 nm em grandes aglomerados. Para estabilizar a aglomeração de partículas TiO₂, requer uma baixa concentração de eletrólito ($<0,01 \text{ mol/l}^{-1}$) e uma solução de PH inferior ou superior do ponto isoelétrico (PH 4,5 – PH 6,0) do óxido de titânio (anatase) [40], a lavagem com água também reduz a aglomeração.

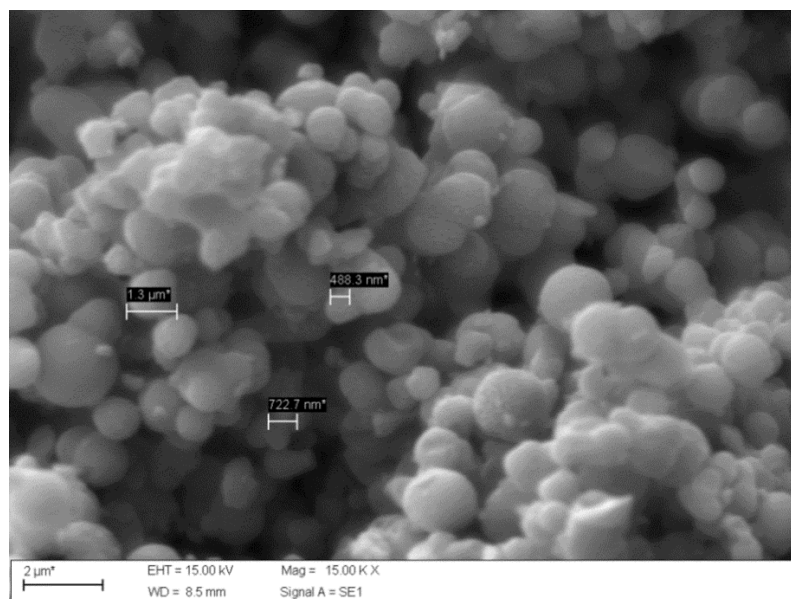


Figura 6.2 Apresenta a imagen obtida da amostra de TiO₂ dopadas com 2 % de Pd, lavada com água e depois calcinada.

6.1.2 Coeficiente de absorção óptica

As propriedades ópticas do TiO_2 são influenciadas pelos defeitos presentes na estrutura como impurezas e vacâncias de oxigênio. Para avaliar as propriedades de absorção do TiO_2 contendo diferentes proporções de paládio, o coeficiente de absorção α e o gap óptico de energia foi determinado a partir de medidas de transmitância. As medidas foram feitas utilizando um espectrômetro marca *StellarNet* modelo BLK-COMET-CXR-SR usando duas fibras ópticas R600-8-VISNIR e uma fonte de luz que é uma lâmpada de deutério modelo SL3. A transmitância foi registrada entre 200 nm e 900 nm utilizando uma cubeta de quartzo com tampa de teflon de 1 cm de caminho óptico.

A Figura 6.3 amostra o gráfico de Tauc para as dispersões coloidais de nanopartículas de TiO_2 puro com diferente dopagem de Pd.

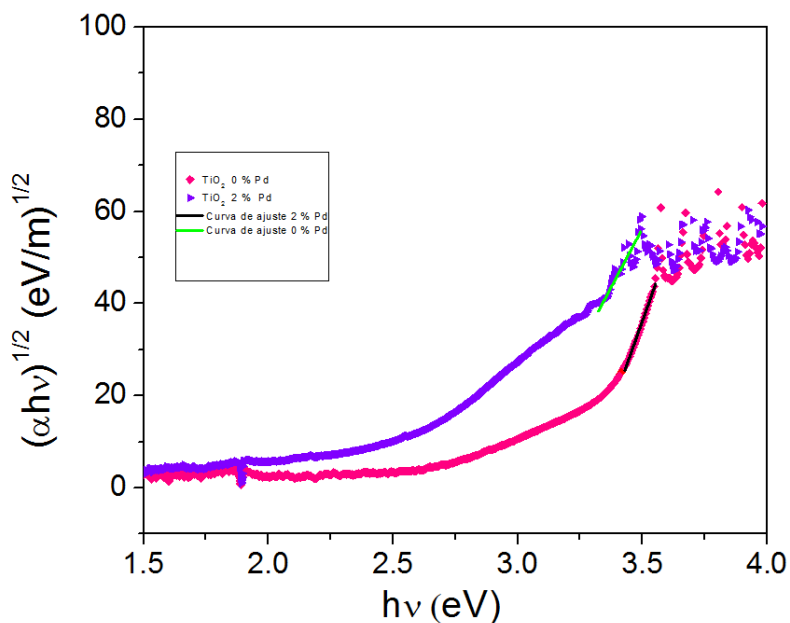


Figura 6.3 Gráfico de Tauc para as dispersões coloidais de nanopartículas de TiO_2 dopado com diferente quantidade de Pd.

Para um melhor ajuste foi utilizado um valor de $n=1/2$, na equação (4.5), indicando que é uma transição eletrônica indireta, que é a transição preferida pelas partículas de TiO_2 dopadas de Pd. A extrapolação de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ a zero na região linear das curvas fornece o valor gap óptico de energia.

Tabela 6.1 *Gap* óptico determinado experimentalmente através das medidas de transmitância das dispersões coloidais de nanopartículas de TiO₂ dopado com diferente quantidade de Pd.

Pd (%)	Gap Óptico (eV)
0	3,26
2	2,84

O *gap* óptico de 0 % e 2 % foi 3,26 eV e 2,84 eV respectivamente, com o dopagem diminui-o o *gap* óptico, o *gap* óptico menor favorece em aplicações fotovoltaicas, resultam com uma eficiência alta na conversão de energia solar para energia elétrica, a variação do *gap* óptico é causada pela dopagem com Pd que forma uma liga de banda de *gap* intermediário entre o TiO₂ e o Pd.

A substituição de cátion de Ti⁴⁺ na rede do TiO₂ por átomos de Pd possivelmente de mesma valência, modifica o *gap* de energia o que revela que os átomos de paládio substituem os átomos de Ti na rede TiO₂. [41]

6.1.3 Difração de raios-x

As medidas de difração de raios X foram realizadas no laboratório de cristalografia da UNIFAL-MG coordenado pelo Prof. Dr. Antônio Carlos Doriguetto. Foi utilizado um difratômetro Rigaku Ultima IV, geometria θ - 2θ , empregando radiação Cu- $k\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Os dados de DRX foram medidos a temperatura ambiente na faixa de $2\theta = 5^\circ - 80^\circ$ com uma taxa de $0,02^\circ/9 \text{ s}$.

Os difratogramas de raios-x para as amostras de TiO₂ com diferentes dopagens de Pd serão apresentadas nesta seção. Na Figura 6.4, adicionou-se o padrão de DRX obtido a partir de ICSD (*Inorganic Crystal Structural Database*) das fases de anatase para comparação dos difratograma.

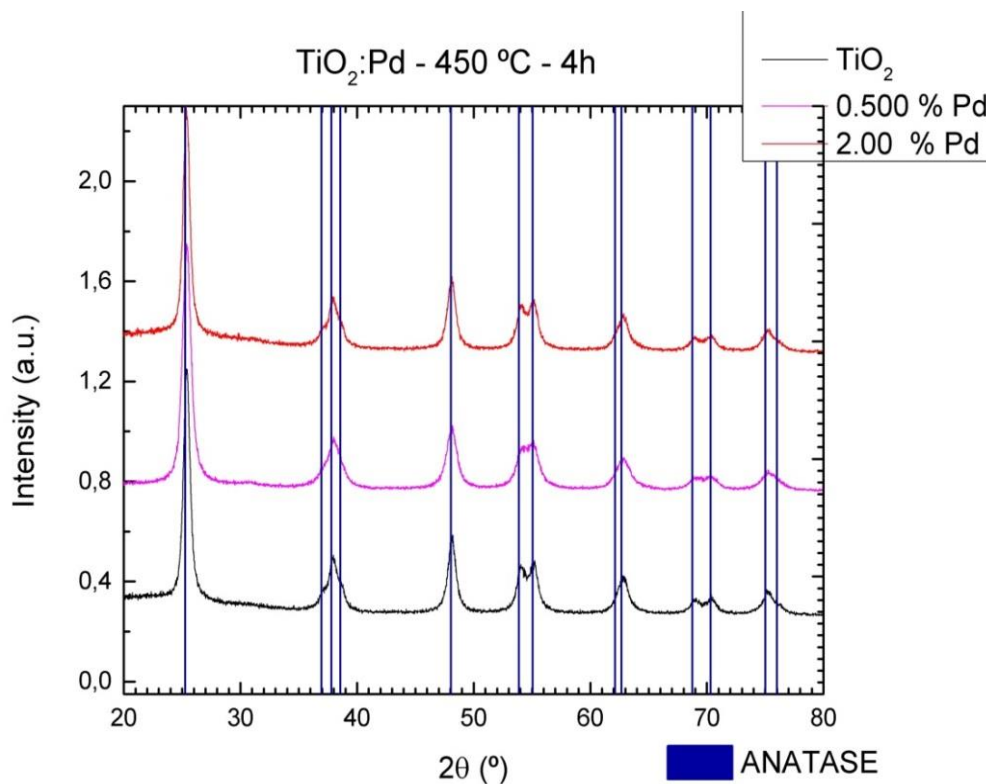


Figura 6.4 Difratograma de raios-x para as amostras de TiO₂ com diferentes dopagens de Pd, lavados com água, queimados, seguindo a rampa da figura 5.1 a 500 °C por 2 horas.

Os resultados obtidos pela difração de raios-x mostram que as amostras de TiO₂ dopados com diferentes quantidades Pd, calcinadas, seguindo a rampa da Figura 6.4 apresentam a fase predominantemente anatase de TiO₂, devido aos principais picos característicos das fases anatase que são 25° e 48°, padrão de DRX do anatase, devido à alta semelhança entre os espectros de amostras com e sem Pd, considera-se que, devido aos raios iônicos de Ti⁴⁺ (0,745) e Pd⁴⁺ (0,775) serem semelhantes, o paládio no estado de carga Pd⁴⁺ seja o melhor candidato a entrar na rede de TiO₂ substituindo o Ti⁴⁺. [41]

6.2 Pasta de TiO₂ com PEG-400 e sem PEG-400

As Figuras 6.5 e 6.6 representam as imagens obtidas com filmes de TiO₂, preparados pelo método *Doctor Blade* sobre os substratos de vidro com e sem PEG-400.

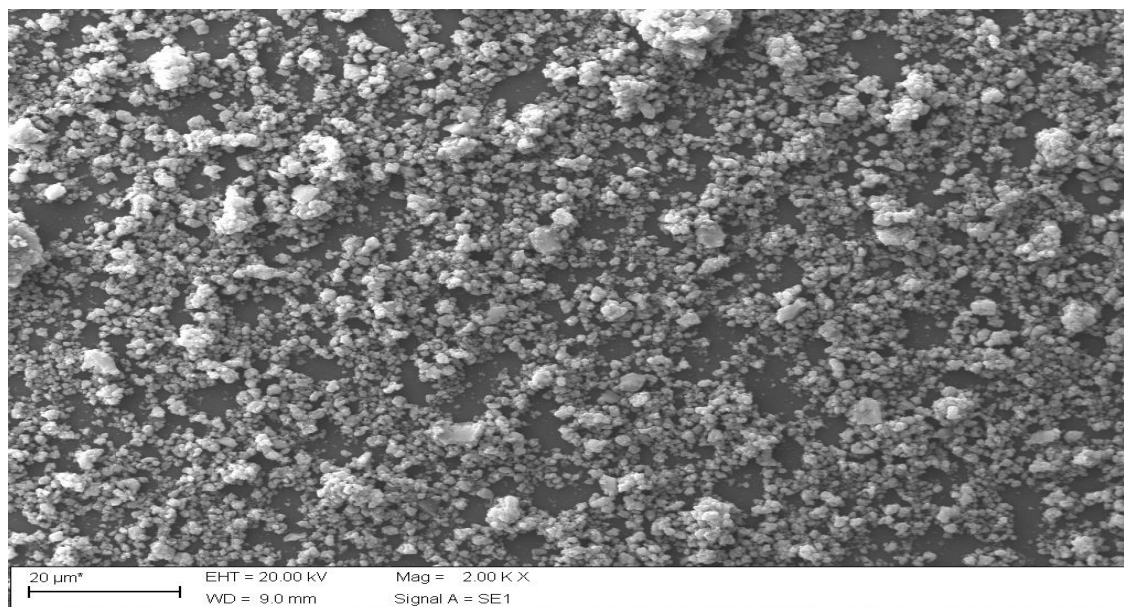


Figura 6.5 Imagem de microscopia de varredura com aumento de 2000X de filme de TiO₂ preparado com PEG-400.

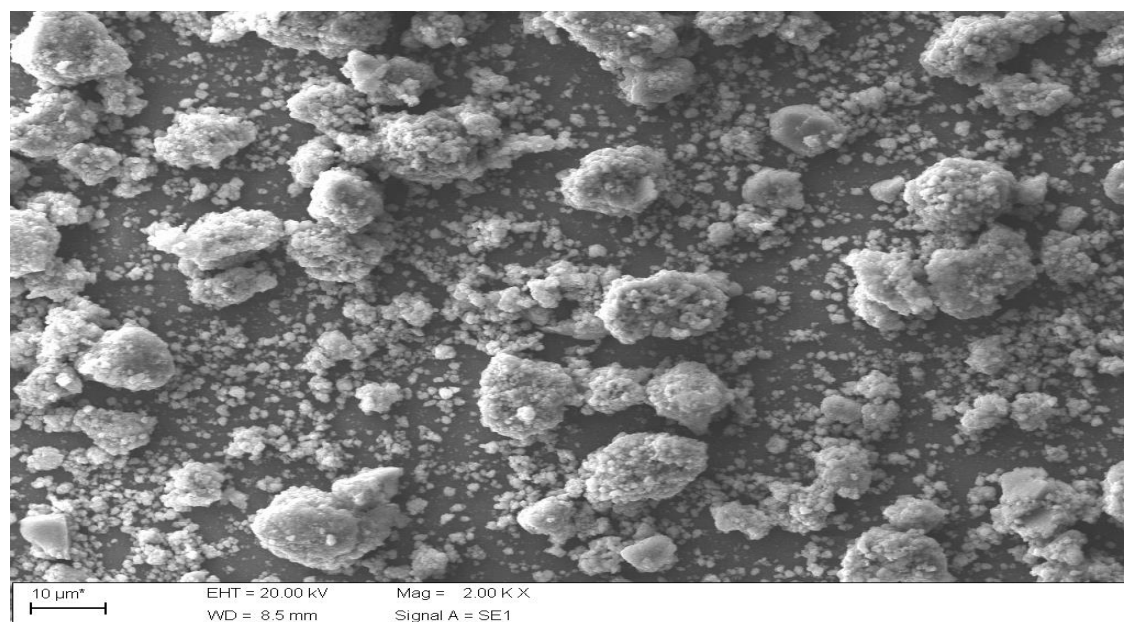


Figura 6.6 Imagem de microscopia de varredura com aumento de 2000X de filme de TiO₂ preparado sem PEG-400.

Das Imagens dos filmes TiO₂ com e sem PEG-400 nas Figuras 6.5 e 6.6 nota-se que as nanopartículas de TiO₂ são menos aglomeradas, se usamos PEG-400. Além disso, as moléculas

do polietileno glicol (PEG) atuando como surfactante em uma suspensão de nanopartículas de TiO_2 promovem o aumento de volume dos poros. [26]

Desta forma, escolheu-se o uso de PEG-400 para preparação dos fotoânodos. Os FTOs foram lavados, e, posteriormente, foram depositadas as pastas de TiO_2 pelo método *Doctor Blade* sobre o FTO. Depois da preparação do filme de TiO_2 , realizou-se as medições das áreas efetivas da célula solar com um paquímetro, neste estudo são: $5,03 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ de TiO_2 não dopado e $5,09 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ com 2% de Pd.

6.3 Montagem das células solares

Depois da preparação do fotoânodo, foi necessário preparar o contra-eletródo, e realizar a montagem das células sensibilizadas por corante.

O contra-eletródo foi feito com grafite, e depositado sobre um substrato de vidro, usando a técnica *Doctor Blade*, tal como foi descrita na sessão 5.5 para o montagem das células. Os contra-eletródos foram queimados, como apresenta a Figura 5.2, para queimar o esmalte. Para o fechamento da célula utilizou-se um polímero termo plástico (*Surlyn, Dupont*), esse foi colocado entre o fotoânodo e contra-eletródo. Uma solução de iodo foi usada como eletrólito líquido inserido na célula solar montada. Lâminas de cobre foram utilizadas para o contato, e, finalmente, efetuou-se a caracterização elétrica.

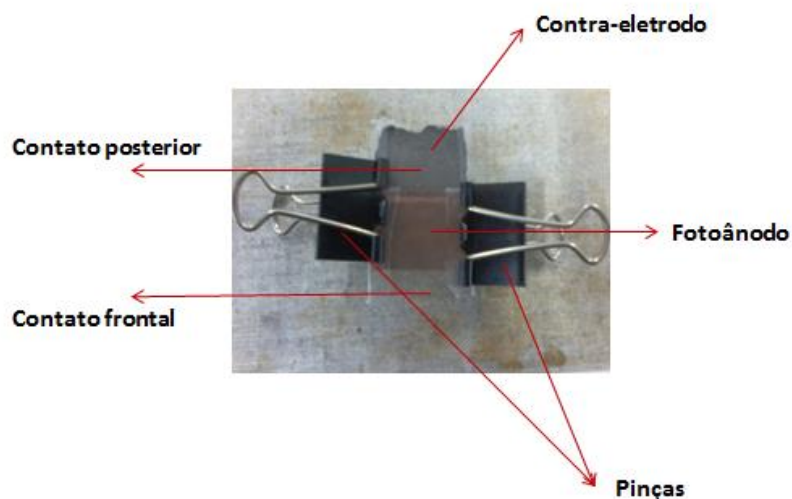


Figura 6.7 Células solares montadas

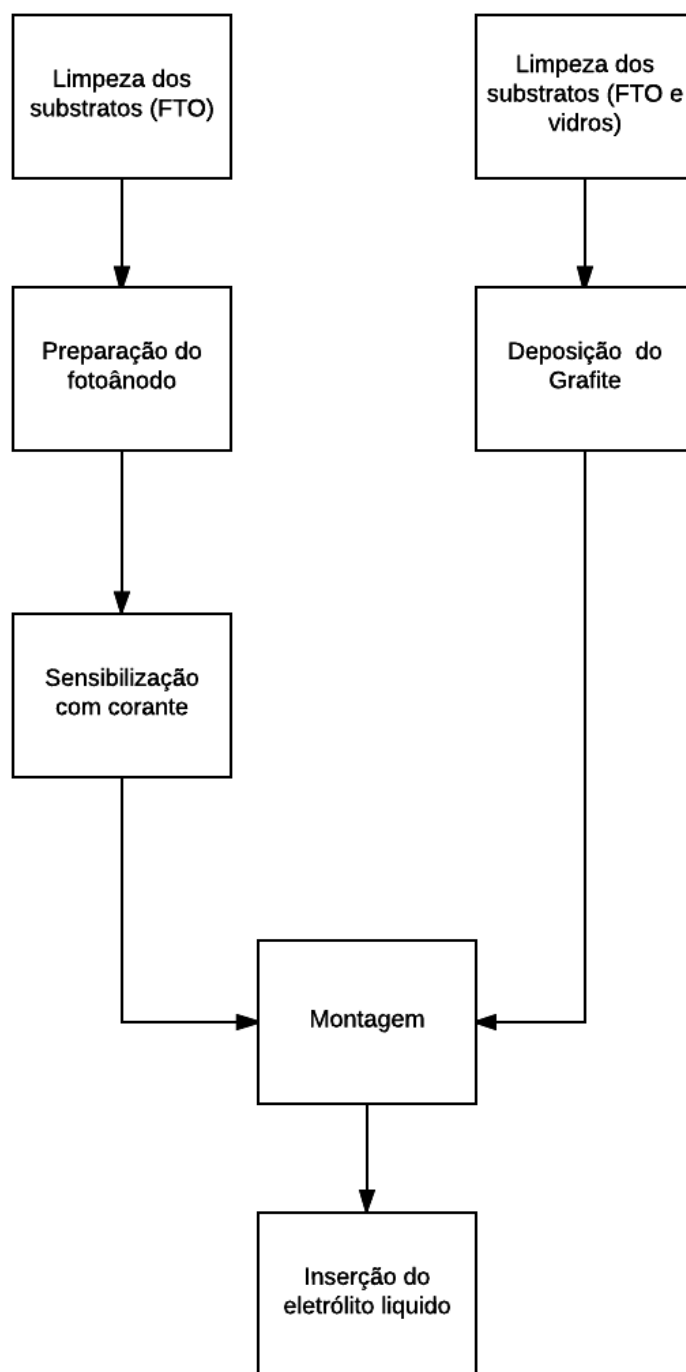


Figura 6.8 Esquema que mostra o procedimento experimental para a preparação de uma CSSC padrão.

6.4 Caracterização elétrica das células solares

No capítulo II, foram discutidas as bases teóricas das células solares. Para caracterizar as células sensibilizadas com corante padrão foram feitas as curva I(V) e a curva de potência, apresentadas na Figura 6.9 e Figura 6.10. A partir dela é possível determinar os parâmetros, corrente de curto circuito I_{sc} , tensão de circuito aberto V_{oc} , corrente e tensão no ponto de máxima potência, I_{max} e V_{max} . Os valores desses parâmetros são apresentados na Tabela 6.1.

A curva da potência é medida pela célula em função da tensão aplicada e está presente em vermelho e a curva I(V) é representada na Figura 6.9 e Figura 6.10 em verde, portanto, a potência máxima é $5,10 \times 10^{-5} \text{ W}$ e $6,69 \times 10^{-5} \text{ W}$ respectivamente.

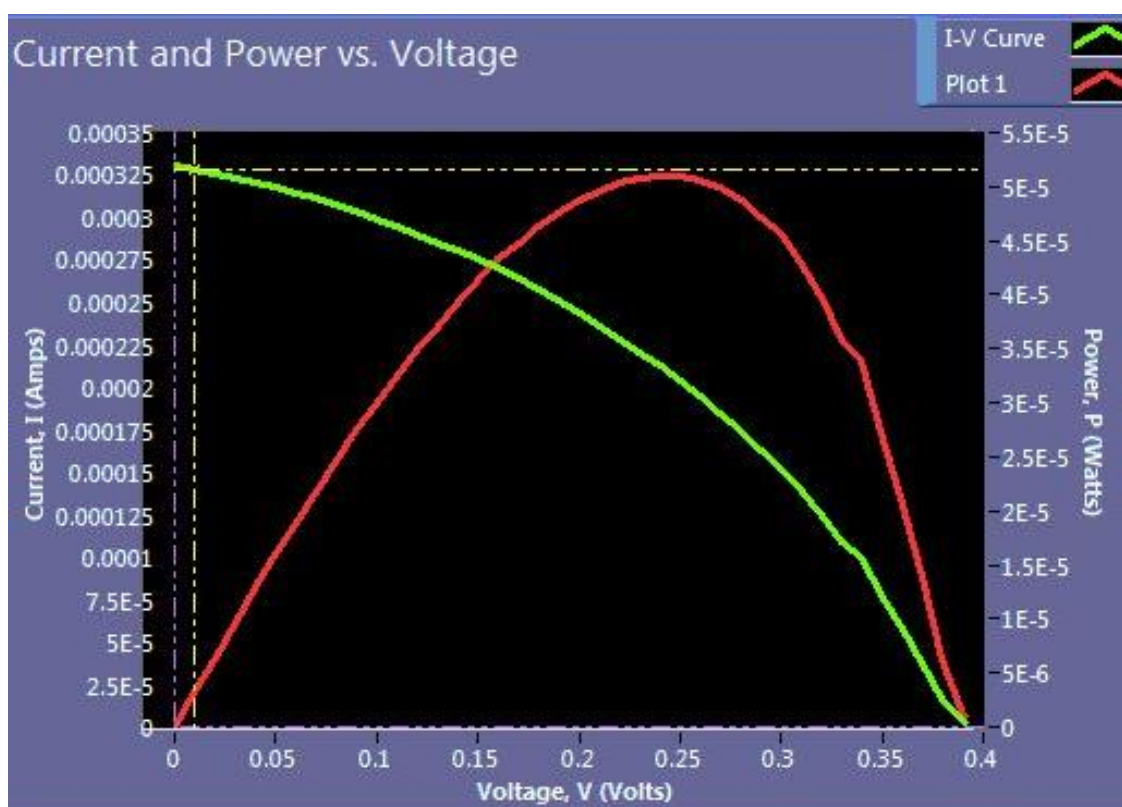


Figura 6.9 Curva V-I e de potência de uma CSSC dopado com 0 % de Pd.

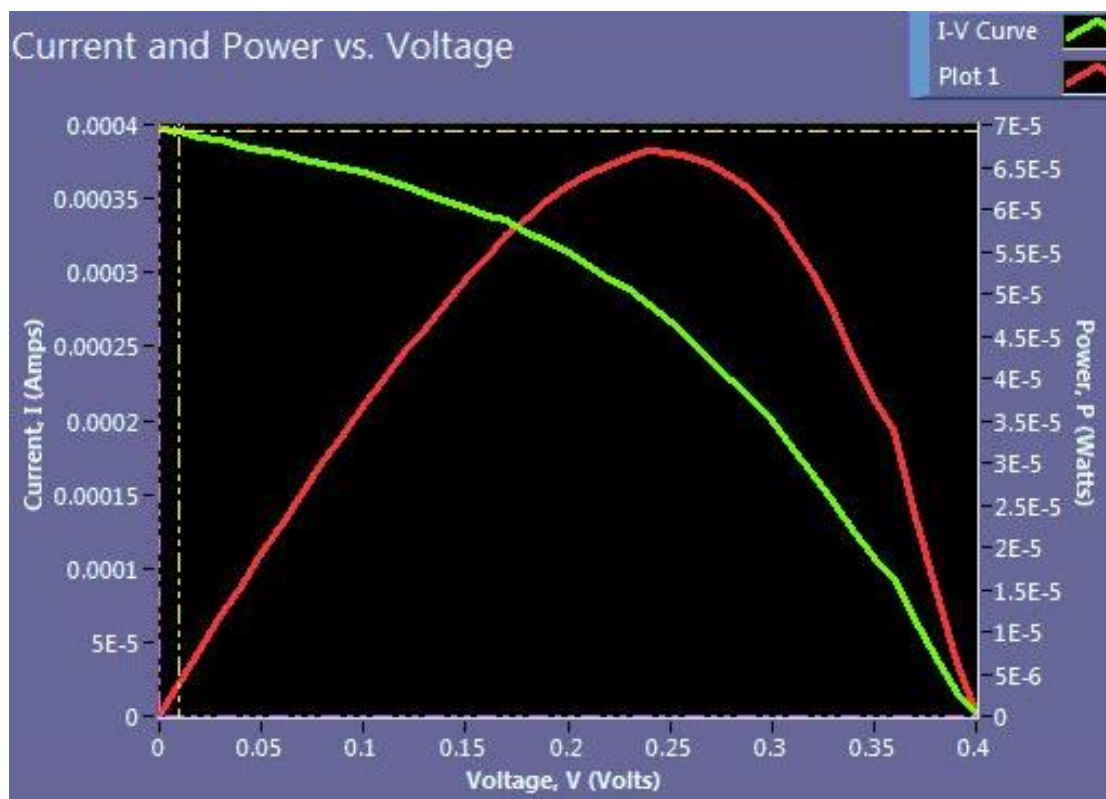


Figura 6.10 Curva de V-I e de potência de uma CSSC dopado com 2 % de Pd.

Tabela 6.2 Parâmetros I_{sc} , V_{oc} , FF e η da CSSC com e sem dopagem de Pd.

	TiO ₂ não dopado	TiO ₂ com 2% de Pd
Parâmetros utilizados		
Área (m ²)	5,09x10 ⁻⁴	5,09x10 ⁻⁴
Radiância (W/m ²)	1010,105	807,657
Resultados obtidos		
I_{sc} (A)	3,31x10 ⁻⁴	3,97x10 ⁻⁴
V_{oc} (V)	0,39	0,4
Eficiência (%)	0,009925	0,01626
P_{max} (W)	5,10x10 ⁻⁵	6,69x10 ⁻⁵
Fator de preenchimento	0,395	0,421
Resistencia em série (Ω)	556,148	466,166

6.5 Contra-eletrodo com grafite

Pelos resultados anteriores da Tabela 6.4 se tentou diminuir a resistência em série do contra-eletrodo, o procedimento para fabricação do contra-eletrodo, composto grafite/negro de fumo,

encontra-se na seção 5.5. A tabela apresenta o trabalho com diferentes tipos de porcentagem de grafite nas amostras. A tabela 2 mostra a amostras preparadas no laboratório.

Tabela 6.3 Amostras preparadas

Grafite (%)	Negro de fumo
20%	0,0348 g
40%	0,0348 g
50%	0,0348 g
60%	0,0348 g
80%	0,0348 g

6.5.1 Resistencia elétrica

Os resultados dos testes de resistência elétrica para diferentes porcentagens de grafite, onde 100 % é equivalente a 8 g, são apresentados na Tabela 6.3 e a curva da resistência elétrica versus % de grafite na Figura 6.7.

Tabela 6.4 Resultados experimentais da resistência elétrica do contra-eletrodo

Grafite (%)	Resistencia elétrica (Ω)
20%	31,0 \pm 0,1
40%	7,0 \pm 0,1
50%	7,0 \pm 0,1
60%	6,0 \pm 0,1
80%	5,0 \pm 0,1
80% sem negro fumo	29,0 \pm 0,1

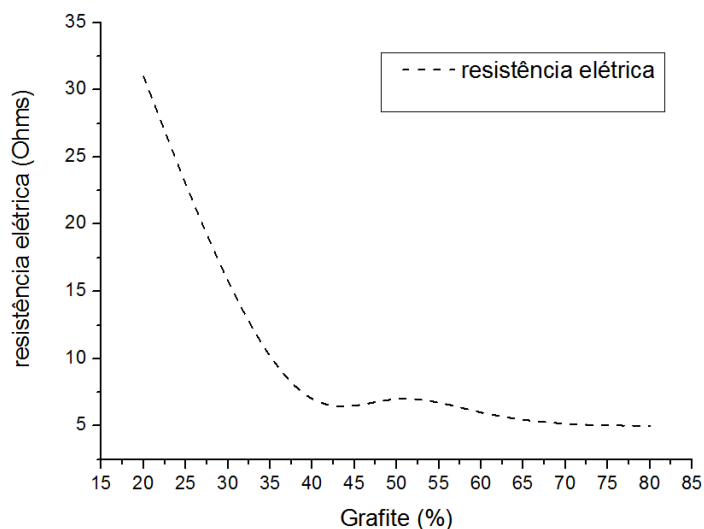


Figura 6.11 Resistencia elétrica versus % de grafite

O grafite é constituído de uma estrutura com arranjo hexagonal por átomos de carbono com ligações covalentes com outros carbonos no mesmo plano, possui boa condutividade elétrica, resistência à corrosão e boa condutividade térmica, o tamanho das partículas do grafite em pó é inferior a 75 μm . [29]

O negro de fumo possui partículas de tamanhos que variam de 11 nm a 500 nm, partículas de negro fumo podem conter poros e crateras superficiais nas quais partículas do elastômero penetram e se ancoram e ajudam no reforço.

A resistência varia com a percentagem de grafite, diminuindo exponencialmente, sendo que o negro de fumo é composto de nanopartículas o que favorece o aumento da condutividade elétrica. Ao ser queimado conjuntamente com o grafite, alcançou-se valores de resistência de 5 Ω a 31 Ω , e o negro fumo ajudou na ductilidade depois do produto final ser queimado. Sem o negro de fumo o eletrodo se esfarela facilmente e a resistência mínima é de 29 Ω . E suma, o negro de fumo ajudou na mistura do grafite quando usou-se a técnica *Doctor blade* melhorando a condutividade do contra-eletrodo.

Capítulo 7

Conclusões

Nessa dissertação, foram desenvolvidas CSSC composta de corante natural (antocianina), impregnados sobre as nanopartículas de TiO_2 sem dopagem e dopado com Pd que foram sintetizadas em conjunto com a Dra. Sandra Silva usando a síntese Sol-Gel de micelas reversas, obtendo partículas de 100 nm de diâmetro aproximadamente. Como contra-eletródo utilizou-se um composto de grafite e negro de fumo sobre esmalte de unhas. Foi realizada a montagem das CSSCs e as medições elétricas sob influência de radiação controlada. As medições da eficiência de conversão de energia solar em fotovoltaica obtidas foram muito baixas se comparado às eficiências de outros trabalhos obtidos com métodos e materiais similares.

A última etapa do trabalho a ser realizada foi uma otimização sistemática na preparação de CSSC e nas propriedades dos materiais de contra-eletródo. Na fabricação do contra-eletródo usou-se o grafite, negro de fumo e esmalte de unhas, utilizou-se a técnica *Doctor blade* para a deposição, alcançando resistências de 5 Ω a 31 Ω , materiais usados na fabricação são de baixo custo.

A caracterização elétrica apresenta os seguintes resultados, com uma irradiância de 807 W/m^2 e 1000 W/m^2 , usou-se o corante natural (Antocianina) para absorver a radiação visível. Os resultados experimentais obtidos foram: tensão de circuito aberto V_{oc} , corrente de curto-circuito I_{sc} , fator de preenchimento FF e a eficiência η é 0,4 V, $3,97 \times 10^{-4}$ A, 0,421 e 0,01626 % respectivamente.

Causas prováveis para a baixa eficiência nas medições da CSSC.

1.- As CSSCs foram fabricadas artesanalmente (sensibilização, pasta de TiO_2 , eletrólito e contra-eletródo) o que pode levar a alguns efeitos indesejados, como resistências série, corrente de fuga, opacidade dos eletrodos, dentre outros problemas.

2.- A resistência em série da célula solar calculada através da caracterização elétrica mostrou-se elevada e deve estar associada à resistência do contra-eletródo que variou de 5 Ω a 31 Ω .

3.- Durante a caracterização elétrica aconteceu pequenos pontos de contato direto entre os eletródos, ocasionando uma corrente de fuga nas CSSCs. Tal fato deveu-se a camada de grafite ser muito dura ao ponto de ter furado a camada de TiO₂. O problema foi em parte solucionado com um polímero termo plástico (*Surlyn Dupont*) mantendo uma separação entre o fotoânodo e contra-eletródo.

A variação das propriedades dos componentes da célula dependem da composição do eletrólito, catálises do contra-eletródo, composição e morfologia de nanopartícula de TiO₂ do fotoânodo. Para resolver essas questões será necessário aprofundar a caracterização física e química das propriedades dos componentes da CSSC e, portanto, ainda existe um caminho longo para percorrer para que a eficiência da célula solar possa se equiparar à de trabalhos como o de Michael Grätzel.

Como trabalho futuro pode-se estudar a temperatura na qual o contra-eletródo não perca ductilidade e não se esfarele depois da queima, uma boa alternativa na deposição do grafite é usar a técnica *Spray*, para alcançar maior uniformidade, portanto, melhora a condutividade. Outra alternativa seria estudar diferentes corantes que permitam uma boa relação entre custo e eficiência.

Referências Bibliográficas

- [1] Green, M. A. (1998). *Solar cells: Operating principles, technology and system applications*. Kensington: The University of New South Wales.
- [2] Hegedus, S. S., & Luque, A. (2003). Status, trends, challenges, and the bright future of solar electricity from photovoltaics. In A. Luque & S. S. Hegedus (Eds.), *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering* (pp. 1-43). Hoboken, NJ: John Wiley & Sons.
- [3] International Energy Agency. Electricity/heat in world in 2017. Acessado em 2017, de http://www.iea.org/Textbase/stats/electricitydata.asp?COUNTRY_CODE=29
- [4] Markvart, T. (2000). Electricity from the sun. In T. Markvart (Ed.), *Solar Electricity* (pp. 1-4). Chichester, England: John Wiley.
- [5] Solarbuzz. Solar cell technologies. Acessado em 2017, de <http://www.solarbuzz.com/Technologies.htm>
- [6] Green, M. A. (2007). Thin-film solar cells: Review of materials, technologies and commercial status. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 18, S15-S19.
- [7] Dye-Sensitized solar Cell Disponível em www.en.wikipedia.org, Acessado em 2017.
- [8] W. J. Potscavage Jr., Engineering of Organic Solar. PhD thesis, Georgia Institute of technology, Georgia, 2011.
- [9] Do Han Kim et al. Atomic layer deposition of high performance ultrathin TiO₂ blocking layers for dye-sensitized solar cells. *ChemSusChem*, 6(6):1014–1020, 2013.
- [10] National renewable energy laboratory. Disponível em www.nrel.gov, Acessado em agosto de 2017.
- [11] Seigo Ito et al. Fabrication of screen-printing pastes from TiO₂ powders for dye-sensitized solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 15(7):603–612, 2007.
- [12] Jenny Nelson, *The physics of solar cells*, Imperial College Press, p. 1-16, 2005.
- [13] Green, M. A., 1982, Solar Cells, Operating Principles, Technology, and System Applications, Englewood Cliffs, N.J., Prentice-Hall, Inc., 276 s., ISBN 0-13-822270-3
- [14] Hagfeldt A., Grätzel M., 2000, Molecular Photovoltaics, Acc. Chem. Res., 33, 5, 269-277

- [15] Janne Helme, Dye-sensitized nanostructured and organic photovoltaic cell: technical review and preliminary test, Helsinki University of Technology, Department of Engineering Physics and mathematics, Espoo, Finland, 2002.
- [16] Antocianina. *Disponível em* www.en.wikipedia.org, Acessado em 2017.
- [17] Stanley, A., et al., 1998, Minimizing the dark current at the dye-sensitized TiO₂ electrode, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 52, 141-154.
- [18] Natalia de Faria Coutinho, Células Solares Sensibilizadas por Corante, UNICAMP, Instituto de Física “Gleb Watghin”, Campinas, 2014.
- [19] Kurt D. Benkstein et al. Influence of the percolation network geometry on electron transport in dye-sensitized titanium dioxide solar cells. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(31):7759–7767, 2003.
- [20] Vanessa Celia Martinez Rojas, Celdas Solares Sensibilizadas por Corante, basada en Dióxido de titanio modificado con oxido de cobre, Universidad Nacional Ingenieria, Facultad de Ciências, Lima, 2016.
- [21] Johnson, J.; Jiao, L. H. Inkjet Printing of Titanium Dioxide Photoanodes for Dye Sensitized Solar Cells. *MRS Proceedings*, Cambridge Univ. Press, 2014.
- [22] A. F. Nogueira et al. Dye-sensitized nanocrystalline solar cells employing a polymer electrolyte. *Advanced Materials*, 13(11):826–830, 2001.
- [23] Ebraheem,S.; El-saied, A. Band Gap Determination from Diffuse Reflectance Measurements of Irradiated Lead Borate Glass System Doped with TiO₂ by Using Diffuse Reflectance Technique. *Materials Sciences and Applications*, v. 4, p. 324-329, 2013.
- [24] Baco, S.; Chick, A.; Yassin, F. Study on Optical Properties of Tin Oxide Thin Film at Different Annealing Temperature. *Journal of Science and Technology*, v. 4, Nº 1, p. 61-72, 2012.
- [25] Michael Grätzel. Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells. *Inorganic chemistry*, 44(20): 6841–6851, 2005.
- [26] Agnaldo de Souza Gonçalves et al. Synthesis and characterization of ZnO and ZnO: Ga films and their application in dye-sensitized solar cells. *Dalton Transactions*, (11):1487–1491, 2008.
- [27] Haiyou Yin et al. Pv efficiency improved large-area dye-sensitized solar cells. *ECS Transactions*, 18(1):875–880, 2009.
- [28] Inyoung Shin et al. Analysis of TiO₂ thickness effect on characteristic of a dye-sensitized solar cell by using electrochemical impedance spectroscopy. *Current Applied Physics*, 10(3):S422–S424, 2010.

- [29] Graphite. Webmineral database. *Disponível em www.webmineral.com*, 2017.
- [30] N.-G. Park et al. Comparison of dye-sensitized rutile-and anatase-based TiO₂ solar cells. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(38):8989–8994, 2000.
- [31] B. D. Cullity. *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company, 1978.
- [32] Jaan Aarik et al. Morphology and structure of TiO₂ thin films grown by atomic layer deposition. *Journal of crystal growth*, 148(3):268–275, 1995.
- [33] W. J. Potscavage Jr., Engineering of Organic Solar. PhD thesis, Georgia Institute of technology, Georgia, 2011.
- [34] Jose Guadalupe Quiñones Galvan, Síntesis y caracterización de películas delgadas de la aleación Si_{1-x-y}Ge_xC_y depositadas mediante ablación laser, CINVESTAV, México.
- [35] Arabatzis, I. M. et al. Preparation, characterization and photocatalytic activity (Nelson, 2005) of nanocrystalline thin film TiO₂ catalysts towards 3,5-dichlorophenol degradation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. Short communication. v. 149, p. 237–245, 2002.
- [36] Duan, G-R et al. Water/Span80/Triton X-100/n-hexyl alcohol/n-octane microemulsion system and the study of its application for preparing nanosized zirconia. *Material Letters*, v. 60, p. 1582-1587, 2006.
- [37] Grätzel, M. et al., Nature of Photovoltaic Action in Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. B*, v. 104, N° 9, p. 2053-2059, 2000.
- [38] Grätzel, M. et al., Nature of Photovoltaic Action in Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. B*, v. 104, N° 9, p. 2053-2059, 2000.
- [39] Pettersson, H., Gruszecki, T., 2001, Long-term stability of low-power dye-sensitised solar cells prepared by industrial methods, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 70, 203-212
- [40] Barringer, E. A.; Bowen, H. K. High-Purity, Monodisperse TiO₂ Powders by Hydrolysis of Titanium Tetraethoxide. 2. Aqueous Interfacial Electrochemistry and Dispersion Stability. *Langmuir*, v. 1, p. 420-428, 1985.
- [41] RUBINGER M. Rero. Energy gap reduction of TiO₂ by palladium doping. In: BRASIL MRS MEETING, 15., 2016, Campinas. **Anais XV** São Paulo: Brazilian Materias Research Society, 2016. p.1454.

APÊNDICE I

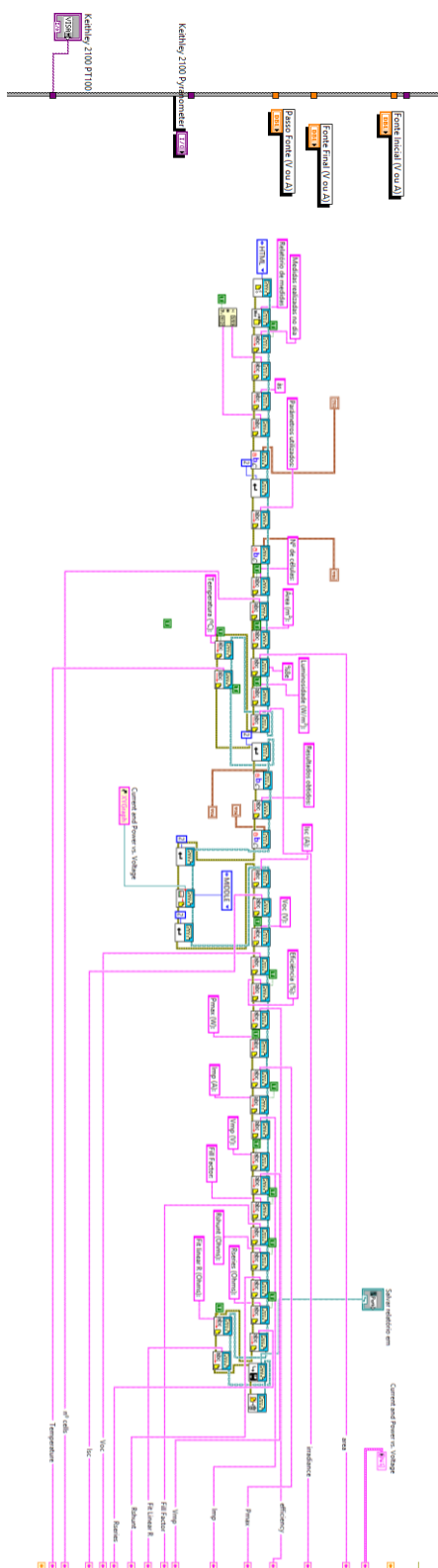
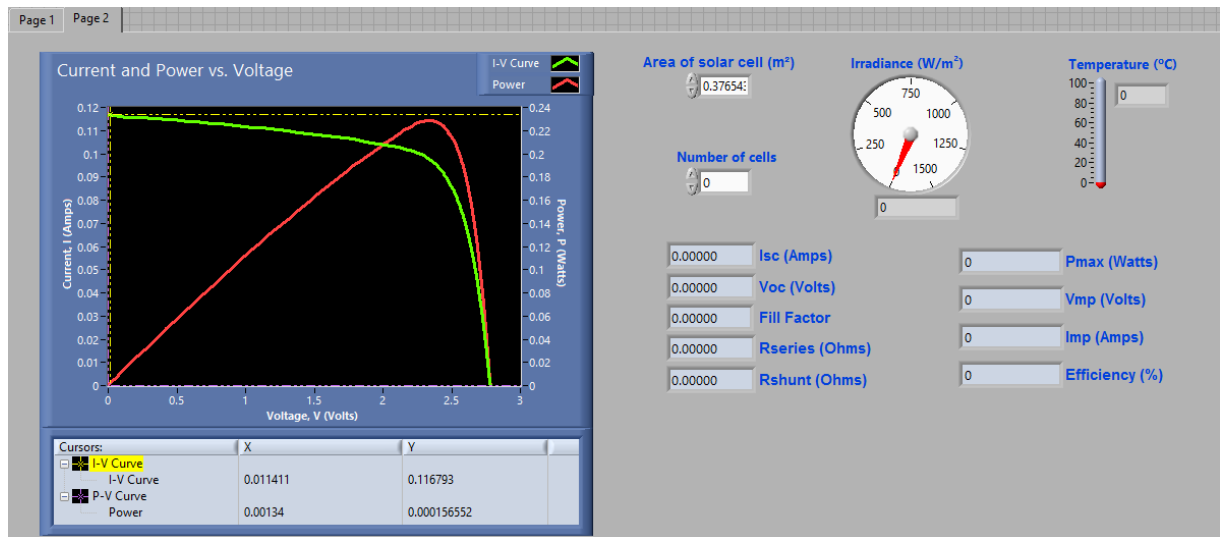


Diagrama de blocos do programa desenvolvido na plataforma LabView.



Programa de LabView desenvolvido na UNIFEI para as medidas da caracterização elétrica.