

Universidade Federal de Alagoas
Instituto de Física
Programa de Pós-Graduação em Física da Matéria Condensada

Tese de Doutorado

Separação e Recombinação de Cargas em Células Solares Fotoeletroquímicas

Agnaldo José dos Santos

Maceió - Alagoas - Brasil
Maio - 2010

AGNALDO JOSÉ DOS SANTOS

Separação e Recombinação de Cargas em
Células Solares Fotoeletroquímicas

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Física da Matéria Condensada do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, como pré-requisito para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. M. Viswanathan Gandhi Mohan

Maceió - Alagoas - Brasil

Maio - 2010

Catlogação na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecária Responsável: Helena Cristina Pimentel do Vale

S237s Santos, Agnaldo José dos.
Separação e recombinação de cargas em células solares fotoeletroquímicas /
Agnaldo José dos Santos, 2010.
158 f. : il. tabs., grafis.

Orientador: Madras Viswanathan Gandhi Mohan.
Tese (Doutorado em Física da Matéria Condensada) – Universidade Federal de
Alagoas. Instituto de Física. Maceió, 2010.

Bibliografia: f. 142-143.
Anexos: f. 150-158.

1. Energia solar. 2. Célula solar fotoeletroquímica. 3. Célula solar de TiO₂.
I. Título.

CDU: 53.082.75

**PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE
TESE DE DOUTORADO**

"Separação e Recombinação de Cargas em Células Solares Fotoeletroquímicas"

por

Agnaldo José dos Santos

A Banca Examinadora composta pelos professores Madras Viswanathan Gandhi Mohan (Orientador), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Marcos Vinícius Dias Vermelho, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Adriana Santos Ribeiro, do Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, Marco-Aurélio De Paoli, do Departamento de Física da Universidade Estadual de Campinas e José Carlos Cressoni, consideram o candidato aprovado com grau " **A** ".

Maceió, 06 de maio de 2010



Prof. Madras Viswanathan Gandhi Mohan



Prof. Marcos Vinícius Dias Vermelho



Prof.ª. Adriana Santos Ribeiro



Prof. Marco-Aurélio De Paoli



Prof. José Carlos Cressoni

Dedico este trabalho a todos os meus ex-professores e a minha família, peças fundamentais na minha formação e opção profissional.

AGRADECIMENTOS

Durante o meu aprendizado em Física até chegar aqui, pude contar com a ajuda, o apoio, o companheirismo e a orientação de muitas pessoas que, certamente, são parte desse trabalho. Gostaria de aproveitar estas páginas para expressar minha gratidão a todos, mas devido ao espaço limitado, vou me restringir a algumas pessoas em especial:

Aos colegas da Pós-Graduação: Marcelo, Willamys, Arlan, Geraldo, com os quais tive a sorte de dividir a mesma sala de aula, as mesmas palestras e as mesmas comemorações.

A todos os professores do Instituto de Física da UFAL. Gostaria de citar alguns que contribuíram para a minha graduação e pós-graduação. À Profa. Cristina Hellmeister pelas aulas e pelos conselhos. Ao Prof. Kleber Serra pela confiança que tem depositado em mim. À Profa. Tereza de Araujo pelas aulas de Laboratório de Física. Ao Prof. Heber Ribeiro pelas aulas de Termodinâmica e Física Matemática. Ao Prof. Evandro Gouveia que me ensinou Eletrodinâmica durante a graduação e pós-graduação. À profa. Solange Bessa pelo apoio em minha iniciação científica. Ao Prof. Marcelo Lyra pelo empenho no crescimento do nosso curso de pós-graduação em Física. Ao Prof. José Cressoni pelos ensinamentos em métodos de pesquisa científica para produção de artigos.

Ao meu orientador, Prof. Gandhi, principal responsável pelas obtenções dos títulos de Mestre e de Doutor. Sou-lhe eternamente grato por isso. A convivência com o Prof. Gandhi me fez conhecê-lo como pessoa e como pesquisador. Pude notar que, ele além de ser um notável físico e professor, é também uma pessoa que procura dar importância ao bom convívio social.

Aos professores do Instituto de Matemática da UFAL pelos conhecimentos de minha formação básica. Às amigas que fiz fora do Instituto de Física, Tatiane

Balliano, Clariane, Amanda e Emanuelle Karen que sempre me ajudaram a superar o tédio dos dias improdutivos. À Profa. Lígia Ferreira pelo empenho em verificar o texto desta tese de acordo com as regras da Língua Portuguesa.

À Profa. Ana Flávia e aos colegas do Laboratório de Nanotecnologia e Energia Solar (LNES) da Unicamp, onde fiz meu estágio de Doutorado Sanduíche.

À minha mãe Maria da Conceição e aos meus irmãos que sempre acreditaram na minha capacidade de solucionar problemas e me deram forças para que eu continuasse minha jornada. Ao Felisberto, ao Jorge e ao Juarez pela amizade construtiva e pelo companheirismo.

À CAPES, à FAPEAL, à FAPESP, ao BNB e ao CNPq pelo apoio financeiro.

Resumo

O interesse em pesquisas sobre fontes de energia renováveis tem crescido nas últimas décadas. Nesse contexto, cada vez mais o estudo dos processos físicos relevantes na conversão da energia da radiação solar, através do efeito fotovoltaico, tem sido alvo de pesquisas experimentais e teóricas. Nesta tese, discutimos o efeito fotovoltaico em junções pn que ocorrem nas células solares de Si, bem como o efeito fotoeletroquímico em interfaces semicondutor-eletrólito. Especificamente, propomos um novo modelo linearizável para as curvas características de fotocorrente-voltagem de células solares de TiO_2 nanocristalino sensibilizado por corante, assim como células solares de ZnO. Descrevemos também valores previstos para os fatores de preenchimento. O modelo utiliza as equações de Butler-Volmer e de Nernst para descrever as curvas características de fotocorrente-voltagem. Um único parâmetro livre do modelo controla o fator de preenchimento. Após a renormalização, as curvas com os dados experimentais de fotocorrente-voltagem colapsam em uma única função universal. Estes avanços permitem a estimativa completa da curva de fotocorrente-voltagem e o fator de preenchimento, usando apenas três pontos experimentais, tais como, a voltagem de circuito aberto, a corrente de curto-circuito e uma medida intermediária.

Palavras-chave: Energia solar, célula solar fotoeletroquímica, célula solar de TiO_2 .

Abstract

Interest in research concerning renewable energy sources has grown in recent decades. In this context, the study of the physical processes that are important in the conversion of solar energy radiation via the photovoltaic effect has increasingly been the topic of theoretical and experimental research. In this thesis, we discuss the photovoltaic effect in pn junctions found in Si solar cells, as well as the photoelectrochemical effect at semiconductor-electrolyte interfaces. Specifically, we propose a new linearizable model for the photocurrent-voltage characteristics of nanocrystalline TiO_2 dye sensitized solar cells, as well as ZnO solar cells. We also report predicted values for fill factors. The model uses the Butler-Volmer and Nernst equations to describe the photocurrent-voltage characteristics. A single free parameter of the model controls the fill factor. Upon renormalization, diverse experimental photocurrent-voltage data collapse onto a single universal function. These advances allow the estimation of the complete current-voltage curve and the fill factor from any three experimental data points, e. g., the open circuit voltage, the short circuit current and one intermediate measurement.

Keywords: Solar energy, photoelectrochemical solar cell, TiO_2 solar cell.

Sumário

1	Introdução	1
1.1	Energia Solar	1
1.2	História dos Efeitos Fotovoltaico e Fotoeletroquímico	7
1.3	Células Solares de Si	10
1.4	Células Solares de Filmes Finos	11
1.5	Células Solares Orgânicas	11
1.6	Células de Grätzel	12
1.7	Separação e Recombinação de Cargas	15
1.8	Relações I-V	17
1.9	Eficiência de Conversão	22
1.10	Por que o Assunto é Crucial?	29
2	Interfaces Semicondutoras	31
2.1	Junções de Semicondutores	31
2.2	Junção Metal-semicondutor	32
2.3	Deslocamento de Níveis de Fermi e Entortamento de Bandas	36
2.4	Modelo Parecido com Junções <i>pn</i>	47
2.5	Interface TiO ₂ -eletrólito	50
2.6	Sensibilização por Corantes Adsorvidos	53
2.7	Fotoinjeção	62

2.8	Perdas por Recombinação	63
3	Desenvolvimento de Células de Grätzel	72
3.1	Aspectos Gerais	72
3.2	Materiais e Métodos	73
3.3	Produção de Filmes	73
3.4	Sensibilização por Corantes	84
3.5	Preparação e Aplicação de Eletrólito	84
4	Caracterização	88
4.1	Caracterização de Curvas $J - V$ em DSCs	88
4.2	Decaimento de Potencial em DSCs	98
4.3	Caracterização de DSCs Poliméricas	102
5	Resultados: Relações de Fotocorrente-voltagem	107
5.1	Especificidades da Fotocorrente-voltagem em DSCs	107
5.2	Equações de Butler-Volmer e de Nernst	110
5.3	Equação de Fotocorrente-voltagem	116
5.4	Equação Simplificada	118
5.5	Comparação com Experimentos	119
5.6	Comportamento de Colapso de Dados	128
6	Resultados: Fatores de Preenchimento	130
6.1	Equação Transcendental para o FF	130
6.2	Resultados Numéricos	131
6.3	Limites Superiores e Inferiores	133
6.4	Mudanças no Valor do FF	134
6.5	Como Melhorar a Eficiência	135
7	Conclusão	137
7.1	Resumo dos Avanços	137

7.2	Discussão	140
7.3	Perspectivas para o Futuro	141
	Referências Bibliográficas	142
	Curriculum Vitae	150

Capítulo 1

Introdução

1.1 Energia Solar

Atualmente, o consumo de energia no mundo ultrapassa o valor de 6 TW /ano ¹ [1]. Espera-se um aumento nesse consumo nas próximas décadas, devido ao rápido desenvolvimento mundial. Parte das reservas mundiais de energia está na forma de combustíveis fósseis. A origem desses recursos remonta à evolução do nosso planeta. O uso demasiado desses combustíveis, em processos de combustão, usado principalmente em automotores, tem causado sérios problemas ambientais. Dentro desse contexto, surge a importância das fontes renováveis de energia. Entre elas, a energia solar é objeto de motivação e investigação para a elaboração desta tese de doutorado.

A partir da alta no preço do barril de petróleo, houve grande interesse em se estudar fontes renováveis de energia, inclusive por motivos ambientais. Devido à facilidade de utilização em quase todas as regiões do nosso planeta, a energia solar recebe elevada importância [2, 3, 4]. Vários grupos de pesquisa em todo mundo vêm se dedicando em aperfeiçoar as formas de conversão e armazenamento de energia,

¹1 TW=10¹²W

oriundas de fontes renováveis. A recuperação da ameaçada camada de ozônio, que protege o planeta das radiações prejudiciais à vida, embora importante, não tem relação causal com o uso de combustíveis fósseis.

No Brasil, a alta demanda dos recursos de energia hidráulica está atingindo um limite e a procura por matrizes energéticas alternativas começa a ser debatida pela sociedade. Uma delas, a energia nuclear, preocupa os ambientalistas quanto à segurança e ao armazenamento em longo prazo dos resíduos radioativos. Uma outra, de grande potencial, é a energia solar.

A energia solar recebe destaque entre as fontes renováveis por várias razões, por exemplo, pela comodidade de ser convertida em energia elétrica ou térmica na própria região consumidora, por isso, não necessitando de um extenso sistema de transmissão. Entre outras vantagens, que vale a pena ressaltar é sua importância na preservação ambiental. A forma direta de conversão de energia solar em energia elétrica (sem nenhum risco ambiental) é importante por ser uma forma bastante elegante e requer conhecimentos de diferentes áreas da Física e da Química para explicar seus efeitos.

O Brasil está localizado em uma posição geográfica que favorece o uso da energia solar, principalmente na Região Nordeste onde existem locais de clima semiárido que recebem luz solar intermitente durante quase todos os dias do ano. A distribuição da incidência média anual da Região Nordeste varia de 200 a 250W/m² [5]. Essa energia pode ser recebida através da própria área de utilização, por exemplo, nos tetos das residências.

A radiação solar, antes de atingir a atmosfera da Terra, é denominada de massa de ar 0 (AM 0) e a que atinge a superfície da Terra, perpendicularmente ao nível do mar, é denominada massa de ar 1 (AM 1), cujas intensidades são de aproximadamente 1353 e 925 W/m² respectivamente. Essa diferença nas intensidades dos

espectros é causada pela absorção atmosférica. Quando a luz do Sol está a 45° com a horizontal, a irradiação sobre a superfície é cerca de 844 W/m^2 , sendo classificada como massa de ar 1,5 (AM 1,5) e para um ângulo de incidência de 60° (AM 2), a potência cai para 691 W/m^2 . Em projetos de satélites adota-se radiação AM 0, enquanto que, para projetos de coleta de energia solar na superfície terrestre é usado AM 1,5 [6, 7].

Toda luz, inclusive a solar, constitui radiação eletromagnética. A radiação que atinge a Terra é composta de luz visível, de radiações ultravioleta (UV) e radiação infravermelha (IV), entre outras que não são visíveis ao olho humano. A camada de ozônio na atmosfera absorve a maior parte da radiação UV. O vapor de água juntamente com o dióxido de carbono absorve parte da radiação IV. No interior do Sol ocorre a conversão de massa em energia. A cada segundo, num processo natural de fusão nuclear, $6 \times 10^{11} \text{ kg}$ de H_2 são convertidos em He, havendo uma perda de $4 \times 10^3 \text{ kg}$, que convertidos em energia, de acordo com a relação de Einstein ($E = mc^2$), equivale a $4 \times 10^{20} \text{ J}$. Essa fonte de conversão massa-energia pode ser estável pelos próximos 10 bilhões de anos, considerando a massa do Sol como sendo $2 \times 10^{20} \text{ kg}$ [6, 7].

A quantidade de energia solar que chega à Terra é de cerca de $3 \times 10^{24} \text{ J}$ por ano, que é cerca de 10^4 vezes mais do que consome atualmente a população mundial. Em outras palavras, utilizando 0,1% da superfície do nosso planeta (oceanos e continentes) com células solares de 10% de eficiência, seria possível satisfazer atualmente, a necessidade mundial de energia [8]. O aproveitamento desse potencial energético é um grande desafio para a humanidade.

O potencial de aproveitamento de energia solar está longe de ser alcançado mesmo nos países mais desenvolvidos. No aproveitamento da energia solar, são utilizados diferentes sistemas de coleta. Os mais importantes são os painéis fotovoltaicos

e coletores de calor pela incidência direta que são usados no aquecimento de água. Existem também turbinas que usam gases que evaporam na temperatura ambiente, como o metano [5]. Nesses sistemas, a eficiência costuma ser baixa, em torno de 3 %. Para os sistemas que adotam células fotovoltaicas de alto custo e alta eficiência estão sendo estudados os concentradores de luz solar que utilizam vidros especiais dopados com impurezas que refletem internamente a luz e transferem a energia para uma pequena área lateral, onde se localizam as células solares. Existem também, os concentradores de energia solar que utilizam lentes ou espelhos e são classificados como concentradores do tipo calha, tipo prato e tipo torre [5]. O uso de concentradores é feito principalmente nos Estados Unidos, em usinas termo-solares, que podem se tornar competitivas com as centrais térmicas a combustível fóssil, com a implantação de usinas que produzam acima de 100 MW.

Aumentar a eficiência em sistemas fotovoltaicos é o principal objetivo em se usar concentradores. Foi comprovado que em sistemas com células solares de Si, com alta incidência de luz solar, a eficiência no aproveitamento de energia aumenta lentamente com o aumento da potência incidente na célula. Para uma incidência de luz à concentração 1000 vezes maior que a radiação natural AM 1,5, conseguiu-se aumentar a eficiência de uma célula equivalente à radiação de 1300 vezes. Nesses sistemas, as células de silício podem atingir uma eficiência de 22 % e são protegidas e refrigeradas com água [5, 6, 9].

Entre as vantagens do uso de concentradores, podemos citar a aplicação às turbinas termo-solares, as quais não funcionariam na temperatura ambiente. Em sistemas de altas temperaturas são utilizados metais líquidos, como o sódio em ciclo fechado, onde a temperatura pode alcançar 850°C e a eficiência pode alcançar 30 %. Nessas turbinas, pode-se adotar sistemas mistos de energia solar, juntamente com outras fontes, como o gás natural ou biomassa [5].

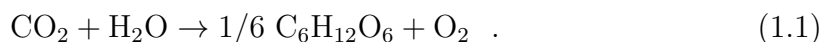
Esta tese de doutorado está abordando a conversão de energia solar por processos fotoeletroquímicos, nos quais o TiO_2 é o semicondutor utilizado numa junção sólido/líquido na forma TiO_2 -corante/eletrólito. Neste contexto, um estudo avançado dos processos físicos (envolvendo os parâmetros de eficiência em células fotoeletroquímica de nanopartículas de TiO_2) está sendo feito de forma teórica e experimental.

Fontes de Energias Renováveis

A demanda mundial de energia cresce rapidamente para suprir a necessidade de desenvolvimento de muitas regiões habitadas pelo homem. O uso de fontes não renováveis, como a energia nuclear e os combustíveis fósseis, tem mostrado suas limitações, podendo até mesmo desencadear possíveis conflitos políticos e militares nas próximas décadas. Isto tem levado a uma corrida armamentista por alguns países, visando assim, proteger militarmente suas reservas de combustíveis minerais ou fósseis. É entendido que o uso dessas modalidades de energias seja reduzido ou proibido antes mesmo do esgotamento dessas reservas.

No futuro, as fontes de energias renováveis (e não poluentes) serão priorizadas. Estudos realizados pelo *United Nations Solar Energy Group of Environment and Development* (UNSEGED) e apresentados na Conferência das Nações Unidas para o Desenvolvimento e Meio Ambiente - Rio de Janeiro - 1992 prevêem que o uso da energia solar, juntamente com a geotérmica e de biomassas, poderá ultrapassar 35% do total da energia produzida no mundo, no ano de 2025 [5]. Surge assim, o interesse econômico e político no desenvolvimento de técnicas para o melhor aproveitamento desses recursos energéticos, visando seu uso em larga escala no futuro.

A energia da biomassa foi uma das primeiras formas a ser usada. Essa exploração teve origem desde que o homem primitivo começou a usar o fogo. Na elaboração desse combustível a natureza modifica a qualidade da atmosfera terrestre. Plantas, algas e cianobactérias são capazes de realizar fotossíntese, e assim, convertem a energia da luz do Sol em energia química. As substâncias consumidas nesse processo são CO_2 (dióxido de carbono) e H_2O (água); as produzidas são O_2 (oxigênio) e carboidratos. As últimas servem de alimento, podendo derivar a madeira e outros produtos que, de certa forma, originaram indiretamente todas as reservas de combustíveis fósseis do planeta. A equação (1.1) a seguir mostra um resumo do processo de fotossíntese.



A quantidade de dióxido de carbono que é assimilada anualmente pelas plantas na Terra está estimada em torno de 10^{14} kg e a energia captada na fotossíntese é cerca de 3×10^{18} J, o equivalente a uma produção contínua de 90 TW de potência elétrica [1]. Mesmo assim, a eficiência de conversão natural é baixa. Árvores como os eucaliptos são consideradas particularmente eficientes, cujo rendimento pode atingir 5%, um quinto da eficiência máxima de um processo termodinâmico operando na temperatura ambiente.

Todas as fontes de energias passam por estágios intermediários até o consumo final. O uso da energia de biomassa necessita de um sistema agrícola e industrial conjugado para produzir esses combustíveis, como ocorre com o etanol, que utiliza grandes áreas férteis que poderiam ser aproveitadas na produção de alimentos. A energia eólica necessita de ventos rápidos e intermitentes. Poucas regiões oferecem essas vantagens, portanto, necessitam de sistemas de transmissão e armazenamento. Por um lado, a energia solar tem a desvantagem de captação em períodos alternados

de dias e noites, já que dependendo da forma de consumo, necessita de um sistema de acumulação de energia. Por outro, a energia solar apresenta a vantagem da alta potência irradiada sobre a superfície terrestre.

O crescente interesse por fontes renováveis se faz também pela desregulamentação dessas atividades no mercado de energia elétrica, favorecendo o surgimento de pequenos produtores, difundindo assim, a cultura de aproveitamento dessas modalidades de energias.

Outra fonte de energia, que merece destaque, é a energia eólica. Existem locais, no Brasil, onde a intensidade dos ventos desperta interesse pelo uso dessa modalidade de energia limpa. No entanto, surge a necessidade de implantação de um sistema de captação e transmissão dessa energia até o local de consumo.

1.2 História dos Efeitos

Fotovoltaico e Fotoeletroquímico

A história da descoberta do efeito fotovoltaico teve início ainda no século XIX com as descobertas feitas por Faraday e Becquerel. Em 1833, Faraday descobriu que o sulfeto de prata tinha coeficiente negativo de resistência elétrica com a temperatura. Hoje, sabemos que esse efeito pode ocorrer em materiais semicondutores. O efeito retificador do contato de um metal com o material semicondutor de PbS é conhecido desde 1874, com a apresentação do diodo de ponta de contato por F. Braun. Este contato se assemelha à estrutura intrínseca de diodo tipo Schottky.

Em 1939, Becquerel estudou as propriedades fotoelétricas de certos eletrólitos. Por volta de 1915, a pedra de galena (PbS) começou a ser usada como detector. Já em 1920, iniciou-se o emprego de retificadores de selênio e de dióxido de cobre e, em

1933, Schottky publicou uma teoria sobre retificadores sólidos. Assim, teve início o estudo teórico dos semicondutores, sendo imprescindível o uso da Mecânica Quântica na explicação de seus efeitos [10].

Em 1948, nos Laboratórios Bell nos Estados Unidos, o transistor de contato foi desenvolvido por Brattain e Bardeen. Poucos meses depois, Shockley desenvolveu o transistor de junção que é usado atualmente em circuitos eletrônicos. Os semicondutores se tornaram cada vez mais importantes na tecnologia moderna.

As células fotovoltaicas de Si tiveram um grande desenvolvimento a partir da segunda metade do século XX. Em 1958, já eram produzidas células de Si monocristalino com eficiência de 15% [7]. O efeito fotovoltaico que ocorre em uma junção pn sob iluminação, na célula solar convencional de Si, será discutido na seção (1.8).

As células fotoeletroquímicas são dispositivos que convertem energia solar em energia elétrica. Um modelo físico para interpretar o efeito fotoeletroquímico foi desenvolvido por Gerischer, a partir de 1960 [11, 12, 13]. Esse efeito será apresentado nas seções 2.4 e 2.5 em um modelo parecido com junções pn .

O sistema fotoeletroquímico passa a armazenar energia quando a luz solar ativa o processo de oxi-redução, produzindo substâncias na interface semicondutor/eletrólito. Quando a reação do ânodo é cíclica com a reação do cátodo, a composição química do eletrólito é conservada. Esse efeito regenera as reações químicas do sistema, transformando energia solar em eletricidade, assemelhando-se ao processo fotovoltaico, dessa forma, a célula é definida como fotoeletroquímica regenerativa. Se as substâncias produzidas no cátodo e no ânodo são diferentes, a fotocorrente passa a produzir combustíveis e o sistema é definido como célula fotoeletrolítica. A produção de hidrogênio e oxigênio gasosos, através desse processo, foi descoberta por Fujishima e Honda [7, 14].

De início, o modelo usado em células fotoeletroquímicas consistia de uma

interface semicondutor/eletrólito, utilizando o composto orgânico perileno como semicondutor *p* e cristais de óxido de zinco como semicondutor *n*. A utilização de corante orgânico nesse modelo, como a rosa de Bengala, começou a partir de 1968 [15]. Em 1972, a clorofila foi utilizada como corante, em experimentos que mostravam os espectros de curvas IPCE (razão entre o número de elétrons produzidos e o número de fótons absorvidos em função do comprimento de onda) apresentando fotocorrente de 10^{-7} A/cm² [16, 17].

A partir de 1975, corantes de complexos de coordenação de rutênio com ligantes bipyridínicos começaram a ser utilizados, devido às suas características espectrais e eletroquímicas adequadas. Cristais de SnO_2 [18] e TiO_2 [19, 20] foram adsorvidos com corantes de complexo *tris*-(bipyridina)rutênio(II). As fotocorrentes obtidas eram relativamente baixas da ordem de 10^{-10} A/cm². A eficiência de conversão aparentava estar limitada pela difusão da molécula do corante em solução na direção da superfície do semicondutor. Fotocorrentes 100 vezes maiores foram obtidas, quando o mesmo corante foi ligado covalentemente ao eletrodo, através de um grupo éster presente no ligante [21]. Em 1982, foi comprovado que estes compostos apresentavam absorção intensa na região do visível ($\lambda \sim 455$ nm), fotoestabilidade e tempo de vida do estado excitado relativamente longo ($\sim 0,5$ μs) [22].

As células fotoeletroquímicas com eletrodos sensibilizados por corante eram consideradas de baixa eficiência, desmotivando sua aplicação como dispositivo fotovoltaico. Mesmo com os avanços da pesquisa nessa área, os sistemas fotoeletroquímicos eram baseados na absorção de luz apenas pelo óxido semicondutor. A limitação estava na baixa área superficial dos cristais do semicondutor adsorvidos pelo corante, causando uma baixa absorção de luz nesse sistema.

Em 1991, o grupo do Prof. Michael Grätzel, da Universidade de Lousane na Suíça, desenvolveu uma célula fotoeletroquímica a partir de TiO_2 nanocristalino

(anatase), de área superficial bastante alta [23]. Um filme transparente de $10\mu\text{m}$ de espessura de nanopartículas TiO_2 , depositado sobre um substrato de vidro condutor, foi recoberto com uma camada do corante de rutênio, $\text{RuL}_2(\mu\text{-(CN)Ru(CN)L}'_2)_2$ ($\text{L}=2,2'$ -bipiridina-4,4'-ácido dicarboxílico; $\text{L}'=2,2'$ bipiridina) e como contra-eletródo usou-se por um filme de platina. Como eletrólito utilizou-se uma mistura de carbonato de etileno com acetonitrila, contendo $0,5\text{M}$ de iodeto de tetrabutil amônio e $0,04\text{ M}$ de iodo. O dispositivo apresentou eficiência de conversão de luz solar em eletricidade de $7,9\%$ utilizando um simulador solar e 12% em luz difusa, fotocorrente próxima de 12 mA/cm^2 e estabilidade 5 milhões de ciclos sem decomposição [7, 23].

Atualmente, o recorde de eficiência alcançada em células de nanopartículas de TiO_2 usando eletrólito líquido é de 11% , sob radiação AM 1,5 (luz direta) [24]. Esta tese de doutorado dá abordagem especial ao uso de semicondutores formados de filmes de nanopartículas cristalinas de TiO_2 sensibilizado por corante.

1.3 Células Solares de Si

As células fotovoltaicas de silício foram as primeiras que atingiram o mercado e podem ser de silício monocristalino ou silício policristalino. As células de silício monocristalino são formadas por uma junção *pn* na forma circular e são bastante usadas atualmente. A eficiência média pode chegar a 15% e tem durabilidade de 20 anos. Já as de silício policristalino apresentam menor eficiência por serem formadas por cristais em grãos, dificultando o transporte de carga e causando maior recombinação entre pares elétrons-buracos fotogerados. No entanto, as células de silício policristalino, por serem de menor custo de produção, poderão substituir as do tipo monocristalino no futuro. Outra vantagem do uso do silício policristalino é

a otimização da área do módulo fotovoltaico com a utilização de células quadradas.

1.4 Células Solares de Filmes Finos

As células de filmes finos utilizam uma fina camada de semicondutor de custo elevado e em alguns casos, também de alta toxicidade. Um bom exemplo é o arseneto de gálio (GaAs) que é usado na construção de um tipo de célula solar bastante eficiente (30%). No entanto, seu uso tem se justificado apenas no desenvolvimento de pesquisa espacial, pois o Ga é mais raro que o ouro e o As é altamente tóxico. Outros semicondutores que também estão sendo testados são o telureto de cádmio (CdTe) e o diseleneto de cobre-índio-gálio (CuInGaSe₂), cujas eficiências são 16 e 18%, respectivamente [7]. Vale salientar que o principal objetivo do uso de filmes finos é a redução da quantidade de material utilizado. O silício amorfo também está sendo utilizado na produção desse tipo de célula solar. Com isso, obtém-se menor eficiência, mas chega-se a justificar a redução de preço.

1.5 Células Solares Orgânicas

As células solares orgânicas surgiram com a promessa de baratear os módulos fotovoltaicos no futuro, com o uso de polímeros orgânicos semicondutores. A largura do BG dos polímeros utilizados nessas células pode variar de 1,4 a 3 eV. Isto ocorre devido a delocalização do sistema de elétrons- π [7]. Com o emprego de heterojunções em multicamadas, obteve-se células orgânicas com eficiência de 3% [25]. As células também podem ser montadas de diferentes cores, ou podem ser transparentes e

aplicadas em janelas. São portanto, atrativas como elementos de arquitetura.

O primeiro protótipo de uma célula solar orgânica apareceu em 1.986, mas apresentava um rendimento de apenas 1 %. Essa eficiência permaneceu por 15 anos, até que uma equipe de pesquisadores da Universidade Princeton, alterou os componentes orgânicos utilizados e alcançou a marca de 3 % de rendimento [26].

1.6 Células de Grätzel

Em 1991, um grupo de pesquisa liderado pelo Prof. M. Grätzel desenvolveu um tipo de célula de conversão de energia solar em energia elétrica (*Dye Sensitized Solar Cell* – DSC) que causou grande interesse pela comunidade científica [23]. Esse trabalho foi publicado na revista científica britânica *Nature*, e mostrava que o uso de nanopartículas de TiO_2 com corante, em sistemas fotoeletroquímicos, aumentava bastante a eficiência, podendo ser utilizado como fonte eficiente e de baixo custo no aproveitamento da energia solar.

As células fotoeletroquímicas constituem o objeto de pesquisa de maior interesse neste trabalho. As células de Grätzel representam esse tipo de célula. Trata-se de sistemas heterogêneos que exploram o efeito fotovoltaico da junção semicondutor/eletrólito [27, 28, 29, 30, 31]. Esse efeito se processa de forma diferente do efeito fotovoltaico da junção *pn* de silício em estado sólido. A energia solar é usada como força eletromotriz para promover reações eletroquímicas. Esse processo se assemelha bastante ao que ocorre em uma bateria comum em operação, ao receber energia das descargas elétricas dos reagentes químicos. O fato de poder ser usada na produção de combustível (como o hidrogênio) através de energia solar, desperta interesses em diferentes grupos de pesquisa.

Os principais semicondutores utilizados nessas pesquisas são bastante resistentes a corrosão e devem possuir largura da banda proibida ou *band gap* (BG) entre 1 e 2 eV para absorver melhor a maior faixa possível do espectro solar. O TiO_2 sensibilizado tem sido muito utilizado até o momento. A absorção de luz promove a criação de pares elétrons-buracos no semicondutor que acabam produzindo reações fotoeletroquímica na superfície com o eletrólito e, assim, produzindo substâncias combustíveis ou corrente elétrica que irá produzir um trabalho útil.

Uma DSC convencional é composta de duas pequenas placas de vidro, recobertas por um substrato condutor transparente de óxido de estanho ($\text{SnO}_2\text{:F}$) ou material similar. Sobre o lado condutor de um desses vidros, é depositada uma fina camada com 10–40 μm de espessura, de nanopartículas de TiO_2 , de 5–40 nm de diâmetro. Esse vidro é então sinterizado a uma temperatura que varia de 350 a 450°C, adquirindo características de um semicondutor nanoporoso de elevada área de superfície. Essa superfície é dopada com um corante sensibilizador cujos detalhes serão mostrados mais adiante. Na outra placa de vidro é depositada sobre a face condutora, uma fina camada catalisadora de platina ou grafite que será o eletrodo positivo da célula. As faces condutoras e semicondutoras são colocadas em contato através de um eletrólito líquido não-aquoso de acetonitrila, onde existem íons de iodo em solução ($\text{CH}_3\text{CN}/3\text{-metil-2-oxazolidinona(NMO)}$ (peso% 50:50) contendo 0,3 M LiI e 30 mM I_2) [32]. No final da fabricação, a célula é selada para evitar vazamento do eletrólito, mas já existe DSC com eletrólito polimérico [7]. Quando uma DSC está em operação há conversão de iodeto, I^- , em triiodeto, I_3^- , dentro do eletrólito de forma regenerativa. A Fig. 1.1 mostra um esboço de uma DSC dando ênfase aos elementos constituintes e ao ciclo do iodo no eletrólito.

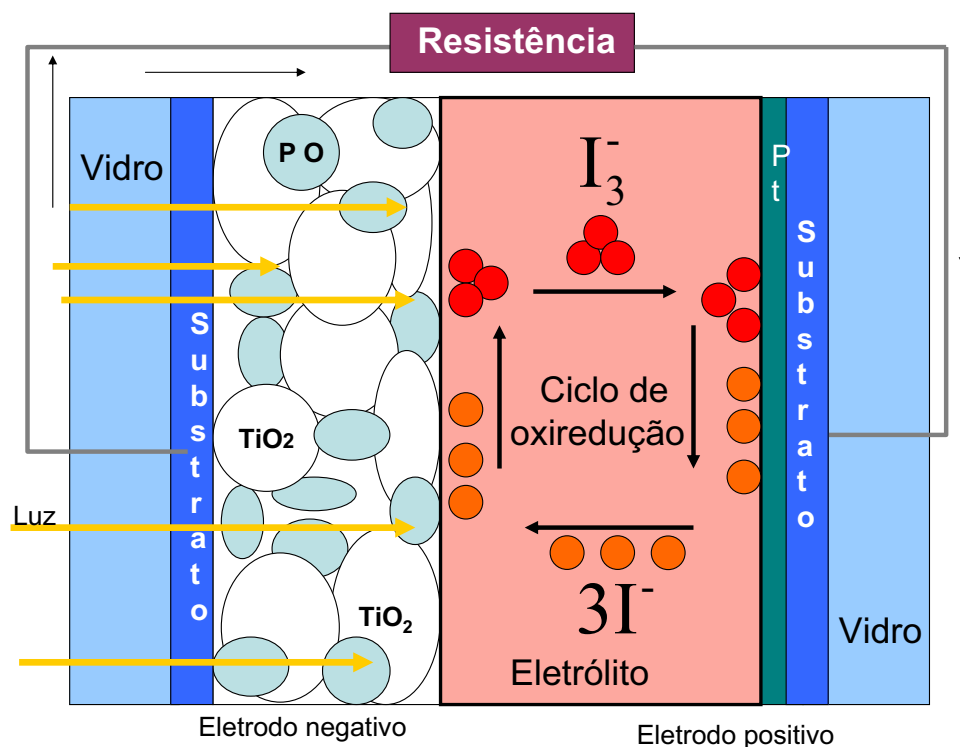


Figura 1.1: Esta figura mostra os componentes de uma DSC. A célula é composta de duas placas de vidro recoberto por um substrato condutor transparente de SnO_2 . Sobre lado condutor de uma dessas placas é depositado um filme de $10\text{--}40\mu\text{m}$ de espessura com TiO_2 , que é sensibilizado com corante ou pigmento orgânico (PO) formando assim o eletrodo negativo. Na outra placa é depositada uma fina camada de platina ou grafite que será o eletrodo positivo. A célula é preenchida com um eletrólito contendo íons de iodo e tri-iodeto. Também é mostrado de forma ilustrativa o ciclo de oxi-redução dos íons de iodo, 3I^- em I_3^- .

Atualmente, as células fotoeletroquímicas começam a ser usadas em fase de teste para converter energia solar em energia elétrica. O TiO_2 nanocristalino adsorvido com corante, tem sido usado como semiconductor. Nos próximos capítulos, discutiremos os diversos fenômenos físicos envolvidos nesse tipo de célula solar.

1.7 Separação e Recombinação de Cargas

De forma geral, pode-se classificar os efeitos que relacionam a luz e a eletricidade em três efeitos principais [33]:

- (a) Efeito fotovoltaico. Aplicado na produção de células de conversão direta de luz em energia elétrica; amplamente usado como fonte de energia, por meio de painéis fotovoltaicos;
- (b) Efeito fotocondutivo. Aplicado na produção de células cuja resistência elétrica varia conforme a intensidade da luz incidente, usado tradicionalmente na automação industrial e na iluminação pública, e;
- (c) Efeito fotoemissivo. Diretamente relacionado ao efeito fotoelétrico descoberto por Hertz, em 1887, e descrito teoricamente por Einstein, em 1905.

Esses três efeitos, de certa forma, estão relacionados à fotoinjeção de cargas. O efeito fotovoltaico é objeto desta tese de doutorado, cuja história se confunde com a história do estudo dos semicondutores.

A eficiência em células fotovoltaicas obedece aos princípios da Termodinâmica. Em geral, as perdas na transformação de energia de radiação por efeito fotovoltaico devem-se a diversos fatores. Os principais são enumerados a seguir [1, 6, 9].

- (i) O espalhamento da radiação ao se difundir no semicondutor diminui a eficiência;
- (ii) A radiação policromática recebida pelo semicondutor produz baixa eficiência de conversão, comparada ao modelo monocromático;
- (iii) Os fótons que contribuem para o processo de conversão são aqueles cujos comprimentos de onda, λ , são menores ou iguais ao valor limite

$\lambda_m = hc/E_g = 1.240 \text{ eV}/E_g \text{ nm}$, onde h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz e E_g é o *band gap* (BG) do semiconductor utilizado;

- (iv) Todos os fótons absorvidos contribuem com a mesma quantidade de energia hc/λ_m ;
- (v) O excesso de energia $hc/\lambda - hc/\lambda_m$ é transferido ao meio na forma de calor;
- (vi) Na coleta da energia convertida, o aparato pode apresentar carga externa que não otimiza a extração com eficiência máxima;
- (vii) Os elétrons que estão na banda de condução (BC) podem se recombinar com as impurezas oxidadas do semiconductor e voltar à banda de valência (BV);
- (viii) A recombinação de elétrons com buracos também está relacionada com as configurações das resistências internas da célula.

Os dois últimos itens podem ser explicados de formas diferentes para célula de Si ou de TiO_2 . No caso específico de uma célula de Si, a recombinação ocorre entre elétrons e buracos dentro do cristal e pode haver perdas por recombinação, até mesmo quando a célula opera em curto circuito. Já nas DSCs a recombinação ocorre apenas na superfície, entre elétrons e espécies oxidadas do eletrólito, o que impede a recombinação em curto circuito.

1.8 Relações I-V

Células solares convencionais são formadas de uma junção pn , que possui um único BG. Quando a luz incide nessas células, os fótons com energia maior que o BG contribuem para a geração de fotocorrente. Os fótons com energia menor não podem contribuir nesse processo, já que eles podem ser refletidos ou absorvidos pela célula.

Considere o circuito de uma junção pn ideal, mostrado a seguir na Fig. 1.2 ,

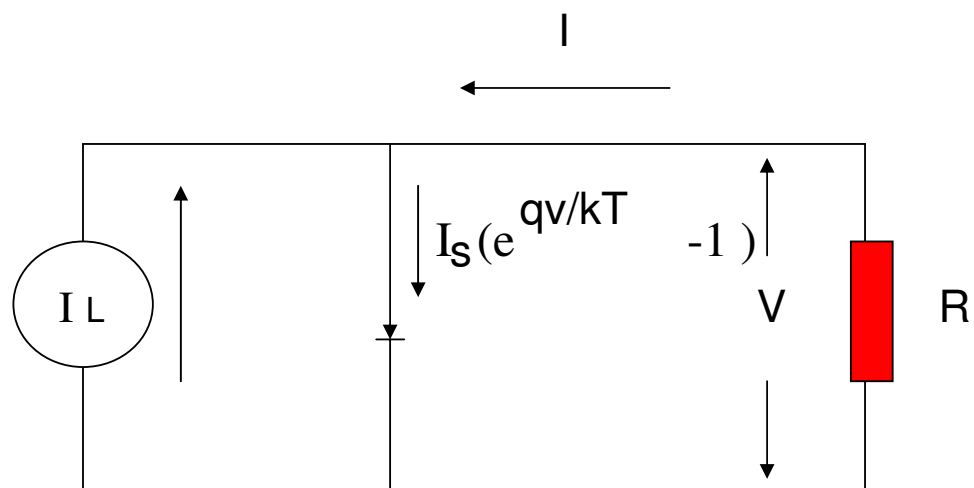


Figura 1.2: Circuito de uma célula solar ou junção pn sob iluminação. Uma célula solar ideal não apresenta resistência interna [6].

A curva característica é dada pelas seguintes equações:

$$I_{\text{ph}} = I_{\text{d}} - I_{\text{L}} \quad (1.2)$$

$$I_{\text{d}} = I_{\text{s}}(e^{qV/k_{\text{B}}T} - 1) \quad (1.3)$$

$$I_{\text{s}} = qAN_{\text{c}}N_{\text{v}} \left(\frac{1}{N_{\text{A}}} \sqrt{\frac{D_{\text{n}}}{\tau_{\text{n}}}} + \frac{1}{N_{\text{D}}} \sqrt{\frac{D_{\text{p}}}{\tau_{\text{p}}}} \right) e^{-E_{\text{g}}/k_{\text{B}}T}, \quad (1.4)$$

onde q é a carga elementar, A é a área da célula, N_{c} a densidade efetiva de estados na BC, N_{v} a densidade efetiva de estados na BV, N_{A} é a densidade de impurezas aceitadoras, N_{D} a densidade de impurezas doadoras, E_{g} é a largura da BG, K_{B} é a constante de Boltzmann, D_{n} e D_{p} são os coeficientes de difusão dos portadores do tipo n e p , respectivamente e os seus tempos de vida ou de decaimento são τ_{n} e τ_{p} [6, 34]. Um comentário importante sobre a equação (1.4), é que seus valores são calculados através da Mecânica Quântica, mas está sendo usada para medir um valor clássico como a fotocorrente de uma célula solar.

A equação (1.2) também é chamada de equação do diodo e foi deduzida pela primeira vez por W. Shockley, um dos três físicos que ganharam o prêmio Nobel em 1954, pela descoberta do transistor [34]. Fazendo o gráfico da equação (1.2) e atribuindo os valores de $I_{\text{L}} = 100\text{mA}$, $I_{\text{s}} = 1\text{nA}$, $A = 4\text{ cm}^2$ e $T = 300\text{K}$ [35], a curva $I \times V$ passa pelo quarto quadrante, e o produto IV é menor que zero (Fig. 1.3). Isso demonstra que a célula tem potência negativa, ou seja, libera energia quando está em operação. Com a escolha apropriada de uma carga externa, R_{L} , pode-se obter a potência máxima da célula solar, que poderá atingir 80% do produto $I_{\text{sc}}V_{\text{oc}}$ que será mostrado posteriormente na Fig. 1.4, onde o eixo da corrente está invertido. A potência máxima da célula é $P_{\text{m}} = I_{\text{m}}V_{\text{m}}$. Os parâmetros corrente de curto circuito, I_{sc} e voltagem de circuito aberto, V_{oc} , podem ser derivados da equação (1.2) como está sendo mostrado na Ref. [36]. A corrente e a voltagem que maximizam a energia

são dadas por

$$I_m \simeq I_L \left(1 - \frac{K_B T}{q V_m} \right) \quad (1.5)$$

$$V_m \simeq \left[V_{oc} - \frac{K_B T}{q} \ln \left(\frac{q V_m}{K_B T} + 1 \right) \right]. \quad (1.6)$$

A potência máxima é dada pelo produto da voltagem máxima pela corrente máxima. Os valores que otimizam são

$$P_m = I_m V_m \simeq I_L \left[V_{oc} - \frac{K_B T}{q} \ln \left(\frac{q V_m}{K_B T} + 1 \right) - \frac{K_B T}{q} \right]. \quad (1.7)$$

Um resultado buscando o entendimento do semicondutor utilizado, pode ser obtido da seguinte relação:

$$P_m = I_L \left(\frac{E_m}{q} \right) \quad (1.8)$$

$$E_m \equiv q \left[V_{oc} - \frac{K_B T}{q} \ln \left(\frac{q V_m}{K_B T} + 1 \right) - \frac{K_B T}{q} \right]. \quad (1.9)$$

O valor de E_m corresponde à energia liberada por fóton para uma carga externa R , que na potência máxima é dada por:

$$R = \frac{V_m}{I_m}. \quad (1.10)$$

Outros parâmetros importantes em células solares são a densidade de corrente de saturação J_s e a densidade de corrente gerada J_L , que são definidas por:

$$J_s = \frac{I_s}{A} \quad (1.11)$$

$$J_L(E_g) = \int_{h\nu=E_g}^{\infty} \left(\frac{dn_{ph}}{dh\nu} \right) d(h\nu). \quad (1.12)$$

A razão entre a potência máxima, P_m , e a potência da luz incidente sobre a célula, P_{in} , fornece a eficiência máxima, η_m , ou seja:

$$\eta_m = \frac{P_m}{P_{in}} . \quad (1.13)$$

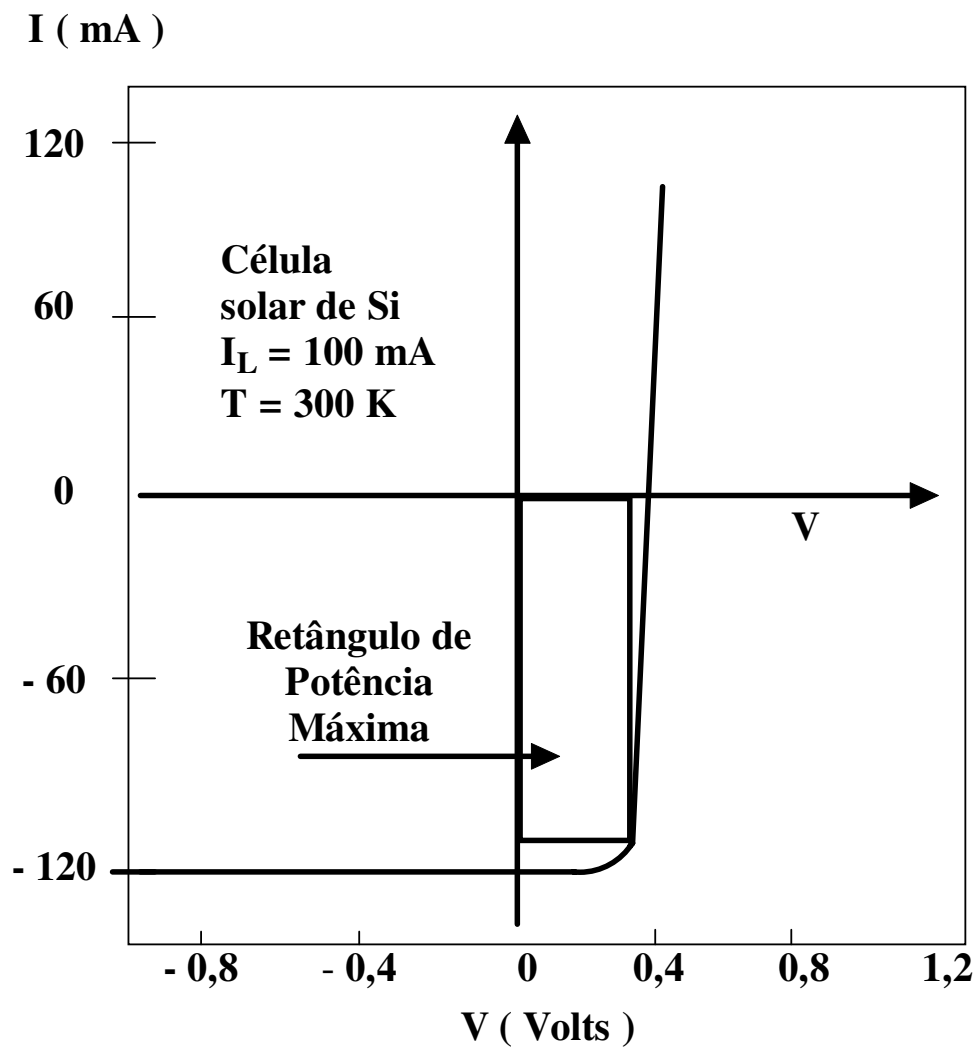


Figura 1.3: Potência de uma célula solar sob iluminação [35]. Na região em que produto $I \times V$ é negativo significa que a célula libera energia.

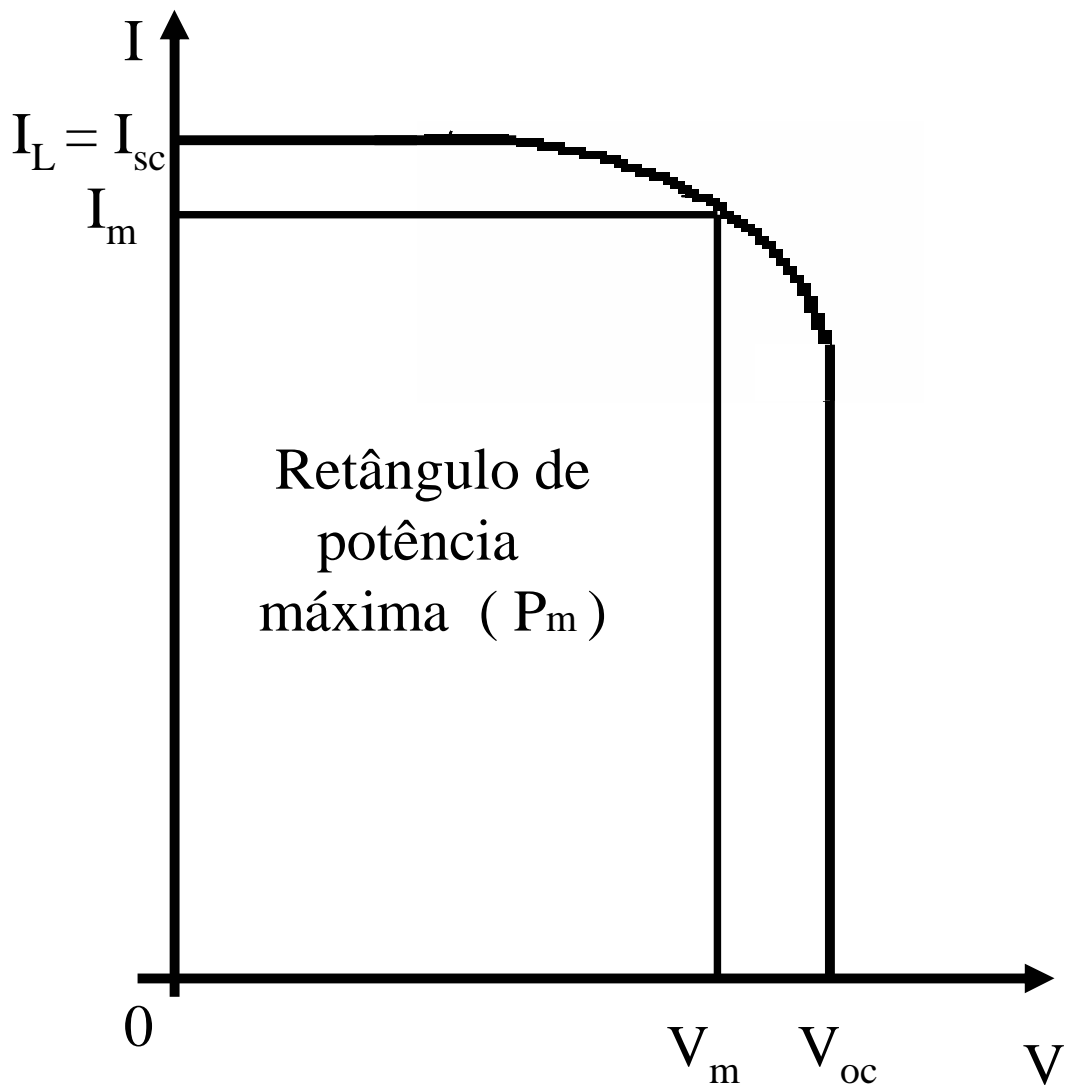


Figura 1.4: A área do retângulo representa a potência máxima de uma célula solar sob iluminação, deixando a fotocorrente I positiva. O fator de preenchimento da célula *fill factor* (FF) é a razão $(I_m \times V_m)/(I_{sc} \times V_{oc})$. Em células fotovoltaicas de Si, o FF pode atingir 0,8 [35].

Para um dado semicondutor a densidade de corrente de saturação pode ser obtida a partir das equações (1.4) e (1.11). O menor valor de J_s para o Si na temperatura de 300 K é cerca de 10^{-15}A/cm^2 . Na condição de curto circuito, J_{sc} é igual à densidade de corrente gerada J_L . As equações (1.6), (1.7), e (1.9), são transcendentais e não podem ser resolvidas analiticamente. Sabendo-se o valor de J_s e J_L , pode-se obter numericamente o valor de E_m .

1.9 Eficiência de Conversão

Existem diferentes formas de se analisar a eficiência máxima de uma célula solar [1, 9, 36, 37]. Para uma avaliação inicial, pode-se adotar incidência de luz monocromática e temperatura de radiação do corpo negro. Vale salientar que o espectro solar possui uma distribuição contínua de energia em diferentes comprimentos de onda. Antes de chegar na superfície, essa radiação passa pela atmosfera que filtra várias frequências mudando o seu perfil. A Fig. 1.5 mostra detalhes do espectro solar, comparando-o com a radiação do corpo negro.

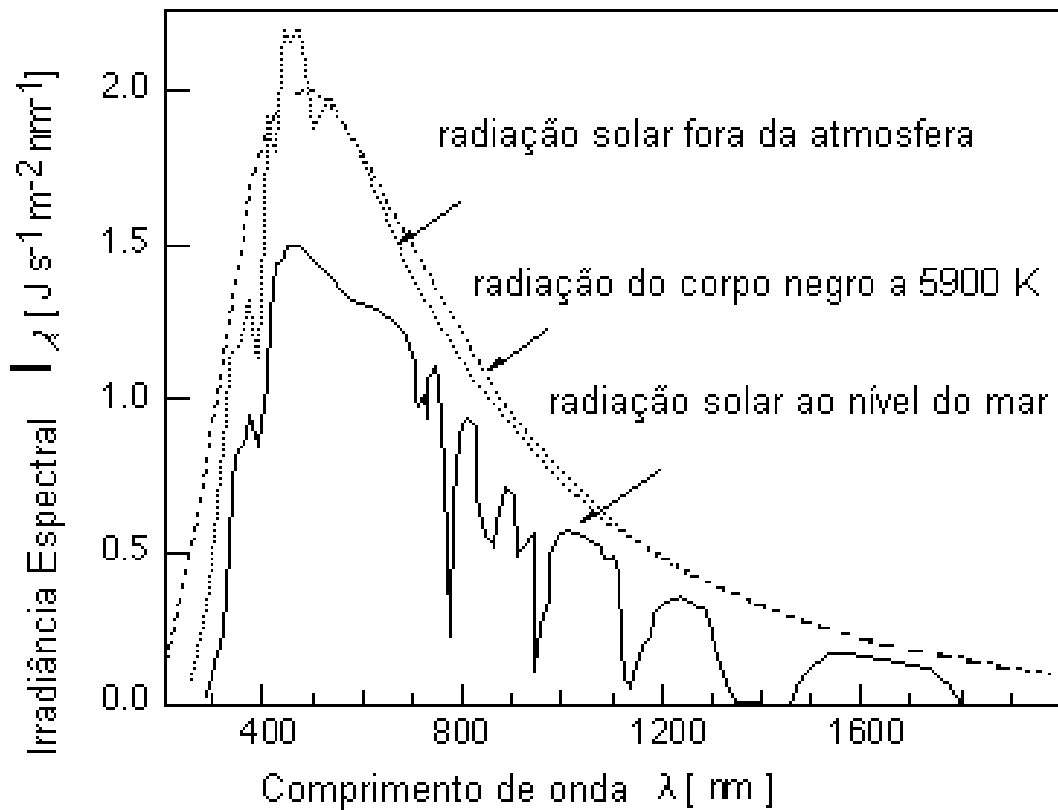


Figura 1.5: Espectro solar comparado à radiação do corpo negro. As falhas observadas ao nível do mar devem-se à absorção pelos componentes da atmosfera sob radiação AM 1,0 [1].

No processo de conversão da energia solar em energia elétrica pode-se considerar os seguintes casos:

- (i) A fonte é policromática e o conversor só absorve energia até um determinado comprimento de onda máximo λ_m , que depende do BG do semiconductor;
- (ii) Toda quantidade de energia absorvida produz o mesmo estado excitado, com energia de excitação hc/λ ;
- (iii) O excesso de energia $hc/\lambda - hc/\lambda_m$ é transferido ao meio na forma de calor [1].

A fração da energia absorvida da radiação policromática em um processo fotoeletroquímico é dada por:

$$\Theta = \frac{\int_0^{\lambda_m} F(\lambda) \frac{\lambda}{\lambda_m} d\lambda}{\int_0^{\infty} F(\lambda) d\lambda}, \quad (1.14)$$

onde $F(\lambda)$ é o fluxo da radiação espectral solar mostrado na Fig. 1.5. Para λ_m de 700 nm e radiação solar AM 1,0 o resultado da razão é $\Theta = 0,38$ [38]. O valor de Θ depende do comprimento máximo de onda λ_m . Existe um determinado comprimento de onda máximo que otimiza o valor de Θ . De um lado, para λ_m muito baixo, o espectro disponível é pouco. Por outro, para λ_m muito alto, aproveitaremos muito pouco a energia de cada fóton absorvido. Surge assim, um meio termo eficiente. Usando fluxo da radiação espectral do corpo negro com temperatura $T_R = 5200$ K (radiação solar AM 1,5), obtém-se um valor otimizado de $\lambda_m = 1273$ nm e $\Theta_m = 0,44$ [1]. O valor de λ_m está próximo do comprimento de onda máximo absorvido pelas células solares convencionais de Si ($E_g=1,2$ eV - $\lambda_m=1020$ nm). A eficiência máxima em processos fotoeletroquímicos η_Θ , considerando fonte de luz policromática, é dada por:

$$\eta_\Theta = \eta_g \times \Theta. \quad (1.15)$$

onde η_g é eficiência de conversão global que leva em conta todas as perdas do processo, como perdas causadas pela entropia de radiação, perdas pelo espalhamento na absorção e também as perdas do desequilíbrio na potência de extração [36].

Para $\lambda = 700$ nm, temperatura ambiente ($T_A = 300$ K) e AM 1,5 obtém-se $\eta_{\Theta} = 0,71 \times 0,44 = 0,31$. Para plantas, o comprimento de onda é determinado pelas propriedades ópticas da clorofila: $\lambda_m = 700$ nm sob AM 1,5, as plantas têm $\Theta = 0,34$. Nesse caso, a eficiência máxima é de 0,24. Já nas DSCs, o comprimento de onda máximo, que apresentaria um desempenho ótimo, estaria entre 800 e 900 nm e depende também do tipo de corante adsorvido no semiconductor nanoporoso. Dessa forma, o limite para a eficiência máxima em DSCs não excede 0,27 [1].

Em geral, quando se deseja medir a eficiência de uma célula, é preciso analisar a curva I-V da mesma. Na prática, usa-se a densidade de corrente J em mA/cm² versus voltagem em V em Volt.

Existem alguns métodos eficazes para se calcular a eficiência máxima de uma célula solar. Dois desses métodos estão sendo mostrados nas referências [1, 36]. Uma solução gráfica para se analisar a potência máxima, como uma função que depende do BG do semiconductor, foi sugerida por C. H. Henry [9] e está sendo mostrada na Fig. 1.6. Para o Si de BG = 1,35 eV, sob radiação AM 1,5, sem fazer o uso de concentrador de luz solar, a eficiência máxima é de 31%.

Uma breve discussão pode ser feita através da Fig. 1.6, no sentido de esclarecer a limitada eficiência de qualquer tipo de célula solar fotovoltaica. Os fótons com energia $h\nu$, menor que a energia da BG, E_g , não contribuem na geração de pares elétrons-buracos e estão representados pela região sombreada na parte superior dessa figura. Os fótons com $h\nu > E_g$ perdem imediatamente quase toda energia que excede o valor de E_g , na forma de radiação ou calor, e estão na região direita e inferior da Fig. 1.6. As perdas por recombinação dos portadores de carga estão

representadas pela região sombreada do retângulo para fótons com energia tal que: $E_m < h\nu < E_g$. A região $W < E_m$ representa a potência útil ou a eficiência da célula. Nota-se que nem todo material semiconductor irá produzir boa eficiência de conversão de energia solar. Células solares comuns têm apenas um BG no semiconductor e para um bom desempenho, a largura deve apresentar entre 1 e 2 eV.

A associação de semicondutores em série com diferentes BG vem sendo proposta na construção de células solares eficientes. A Fig. 1.7 mostra a eficiência de células com BG associados em série. Células que recebem maior concentração de luz solar (C) têm um acréscimo adicional na energia de $K_B T \ln(C)$ [9]. Para concentração $C=1000 \times AM\ 1,5$, o limite teórico de uma célula de Si vai de 31 para 37 %. As eficiências para células com 1 (BG = 1,35 eV), 2 (BG₁ = 1,56 eV e BG₂ = 0,94 eV), 3 (BG₁ = 1,75 eV, BG₂ = 1,18 eV e BG₃ = 0,75 eV) e 36 BG de energia apresentam eficiências teóricas de 37, 50, 56 e 72%, respectivamente.

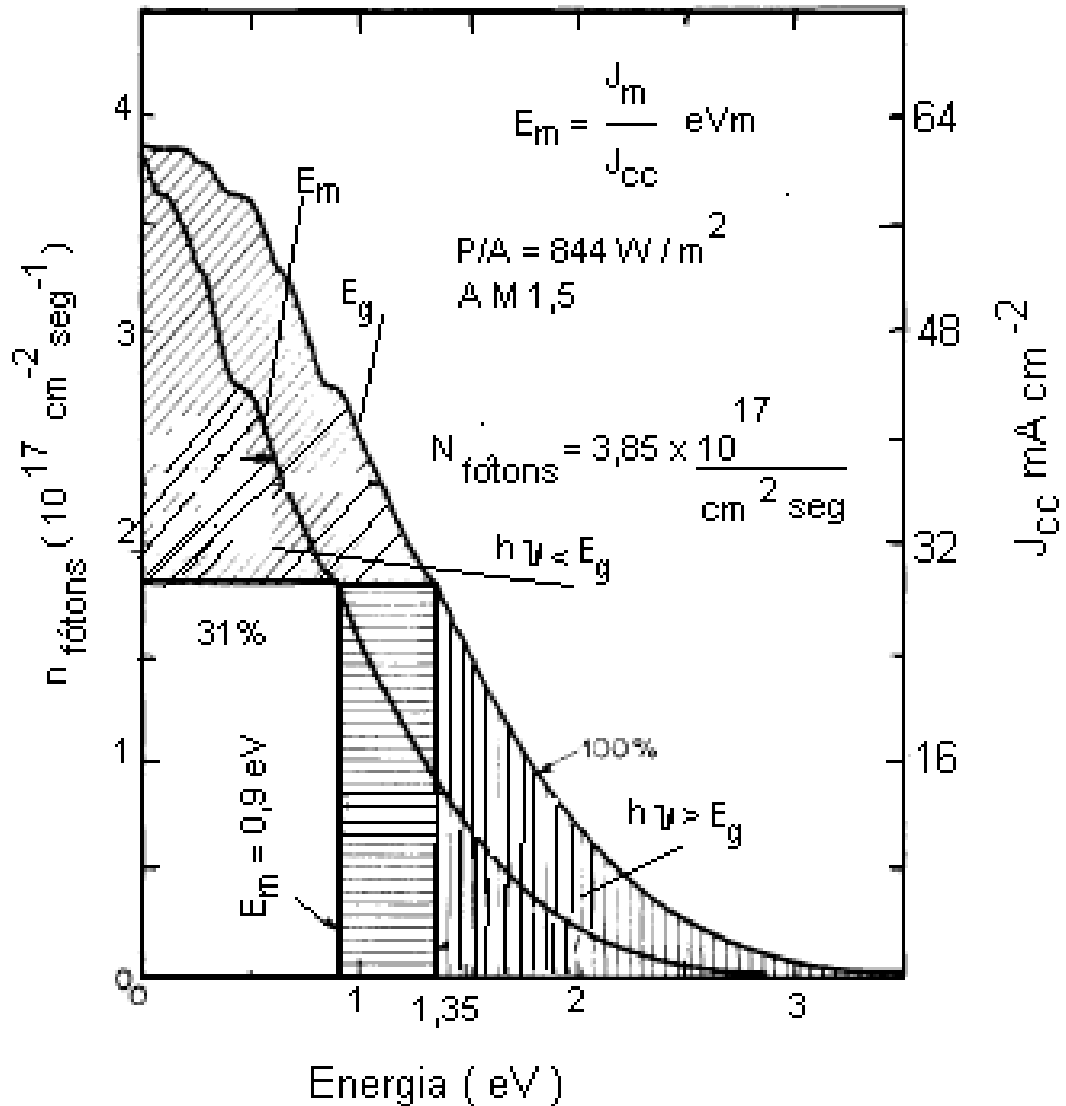


Figura 1.6: Análise gráfica da eficiência de uma célula solar. Sugestão feita por C. H. Henry [9]. O eixo vertical representa o número médio de fótons da radiação AM 1,5 em função da energia em eV. O gráfico representa a eficiência máxima para uma célula fotovoltaica de Si com $E_g = 1,35 \text{ eV}$ ($\lambda_m = 920 \text{ nm}$). A eficiência máxima, neste caso, é de 31%.

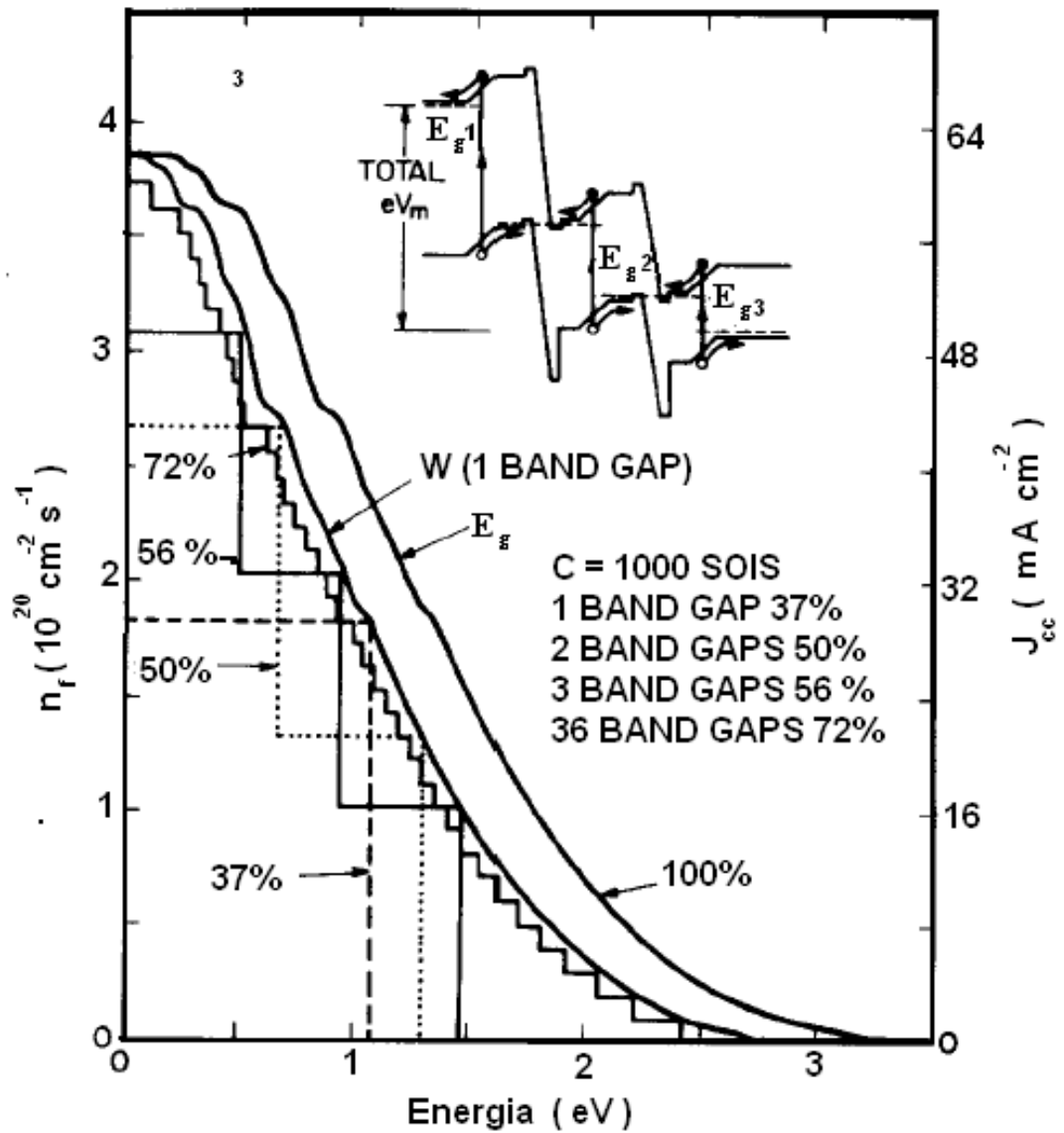


Figura 1.7: Análise gráfica da eficiência da célula solar com semicondutores associando 1, 2, 3 e 36 BG, sob radiação AM 1,5 concentrada em 1000 vezes. Sugestão feita por C. H. Henry [9].

1.10 Por que o Assunto é Crucial?

O desenvolvimento de novas técnicas de conversão de energia solar em energia elétrica pode acarretar um grande avanço tecnológico. A energia solar incidente na superfície terrestre é de aproximadamente 1000 W/cm^2 , em dias ensolarados. O uso dessa modalidade de energia é um grande desafio para a humanidade. Assim como a tecnologia da informação e das comunicações trouxe grande benefício, o uso da nanotecnologia promete uma nova revolução tecnológica. Nosso trabalho está inserido na pesquisa de formas de conversão de energia solar em energia elétrica utilizando semicondutores nanoparticulados de baixo custo.

O controle das perdas por recombinação entre elétrons e espécies oxidadas em células fotoeletroquímica pode tornar esse sistema muito eficiente e competitivo, com eficiência prevista para alcançar 15 % [39]. Atualmente, o recorde de eficiência em DSC ainda é de 11% usando eletrólito líquido e de 5 % usando eletrólito polimérico [24]. No entanto, a durabilidade das DSCs ainda está limitada à estabilidade do corante utilizado, entre outros fatores, como a durabilidade do eletrólito. DSCs montadas para testes em laboratório, sem fins industriais, pode alcançar alguns meses de vida útil.

Nesta tese de doutorado, estamos propondo um modelo para se avaliar a eficiência de DSC e o respectivo fator de preenchimento através de uma teoria da não linearidade desses sistemas. São discutidos novos efeitos relativos ao colapso de dados das curvas $J - V$ de DSCs como uma lei universal.

Organização da Tese

Esta tese de doutorado está organizada da seguinte forma:

Capítulo 1: Introdução, faz-se uma abordagem geral do tema com objetivos e motivações;

Capítulo 2: Estudos da interface semiconductor-eletrólito. Neste capítulo, é feita uma descrição dos modelos de junções de semicondutores com maior ênfase a heterojunção sólido/líquido;

Capítulo 3: Neste capítulo, descrevemos todo o estado da arte de produção de DSC em laboratório de forma bastante resumida e ilustrada. Procura-se não transparecer técnicas que, eventualmente, possam resultar em patentes;

Capítulo 4: Estamos descrevendo as principais caracterizações feitas em DSC no LNES da Unicamp, principalmente os resultados das curvas $J - V$;

Capítulo 5: Descreve o modelo matemático de linearização de curvas $J - V$ cujos parâmetros possuem significado físico bem definido. Os resultados teóricos desse modelo se mostram consistentes com os resultados experimentais;

Capítulo 6: Descreve resultados numéricos de funções transcendentais, utilizadas na descrição de fotocorrente-voltagem em células fotoeletroquímicas de nanopartículas de semicondutores sensibilizados por corante;

No último capítulo, descrevemos as conclusões com um resumo dos avanços e as perspectivas de novos trabalhos científicos baseados nesta tese de doutorado.

Capítulo 2

Interfaces Semicondutoras

2.1 Junções de Semicondutores

Os dispositivos fotovoltaicos tem como ponto de partida os blocos construtivos de semicondutores. Esses dispositivos são também chamados de junções, que podem ser dos seguintes tipos: junção pn (tipo homojunção), heterojunção, junção metal-semicondutor e junção MOS (metal-óxido-semicondutor), sendo esta última, na verdade, formada por uma junção metal-óxido e uma junção óxido-semicondutor [40]. O nosso maior interesse é abordar as heterojunções em meios sólido-líquido (semicondutor-eletrólito) como ocorre em células fotoeletroquímica de TiO_2 .

Em uma homojunção pn temos uma interface de transição, dentro de um mesmo semicondutor, entre uma região tipo p e outra região tipo n . Se o semicondutor for o Si, significa que ambas as partes usam esse material com diferentes elementos de dopagem.

Na heterojunção são usados diferentes materiais semicondutores na junção.

Como cada material semicondutor tem uma faixa de energia proibida característica, teremos, na heterojunção, descontinuidades nas bandas de valência e/ou de condução.

O contato de uma superfície metálica com um material semicondutor caracteriza uma junção metal-semicondutor. Essa ocorrência é normal e pode aparecer em contatos metálicos com o meio externo ao dispositivo.

A junção MOS por sua vez constitui uma junção com duas interfaces, sendo ela a estrutura básica de transistores de efeito de campo tipo MOS (*Metal Oxide Semiconductor*) ou MOSFET (*Metal Oxide Silicon Field Effect Transistor*).

Neste capítulo, abordaremos a física do efeito fotovoltaico em junções *pn*, visando um melhor entendimento do efeito fotoeletroquímico em uma junção semicondutor/eletrólito.

2.2 Junção Metal-semicondutor

A conexão do dispositivo com semicondutor com o meio externo costuma ser feita através de uma junção ou contato metal-semicondutor. As junções metal-semicondutor podem apresentar comportamento de contato ôhmico (relação I-V linear e simétrica em torno de $V=0$ e com baixa resistência elétrica, ou seja, quase uma reta vertical, passando pela origem) ou de contato tipo retificador (conduz corrente para polarização direta e praticamente não conduz corrente para polarização reversa). O comportamento ôhmico ou retificador de um contato metal-semicondutor depende do metal e do tipo e nível de dopagem do semicondutor usado [40].

Quando um metal é colocado em contato com um semicondutor ocorre um fluxo de cargas de modo a igualar os dois níveis de Fermi, semelhantemente ao que ocorre em uma junção *pn*. A diferença principal é que buracos não podem

passar do semicondutor para o metal, pois essas quase-partículas ocorrem apenas em semicondutores. O sentido do movimento de cargas depende dos valores relativos das funções trabalho. Essa transferência de cargas na interface cria camadas de cargas nos dois lados da junção, resultando numa barreira de potencial, chamada de barreira de Schottky [34].

A função trabalho (ϕ) é definida como a diferença entre as energias de vácuo E_0 e de Fermi E_F para um sistema. Corresponde à energia necessária para se remover um elétron da amostra (geralmente um sólido), colocando-o ao nível de vácuo, ou seja,

$$\phi = E_0 - E_F. \quad (2.1)$$

A função trabalho é uma medida da barreira de potencial que os elétrons devem vencer para abandonarem o material e tem participação importante no processo de fotoemissão eletrônica. Os valores das funções trabalho são característicos de cada metal e podem ser encontrados em tabelas. Enquanto o Al tem função trabalho de 4,1 eV, o Cu apresenta essa função equivalente a 4,7 eV e a Pt 5.7 eV [40].

A Fig. (2.1) mostra um esquema de uma junção metal-semicondutor. A junção de um metal e um SC tipo n , com $\phi_s < \phi_m$, onde ϕ_s e ϕ_m correspondem a função trabalho do SC e do metal, respectivamente. A energia necessária para arrancar um elétron do metal é dada por $q\phi_m$, enquanto que $-q\chi$ corresponde a energia para introduzi-lo no SC. A altura da barreira de energia ($q\phi_B$) que um elétron deve ultrapassar para ir do metal ao SC é $q\phi_B = q(\phi_m - \chi)$. Analisando posições relativas entre E_F e E_c em uma junção metal-semicondutor tipo n , notamos que a diferença de energias entre o pico da barreira e o mínimo da banda de condução E_c é $q(\phi_m - \phi_s)$. Essa diferença caracteriza o potencial de equilíbrio da junção, ($V_0 = \phi_m - \phi_s$), e impede a passagem de elétrons do SC para o metal. Por outro

lado, seguindo o mesmo raciocínio, se a junção ocorre entre metal-semicondutor tipo p ($\phi_s > \phi_m$), analisando-se posições relativas entre E_F e o máximo da banda de valência E_v , notamos que a diferença de energias entre o mínimo da barreira e o máximo da banda de valência E_v é $q(\phi_s - \phi_m)$. O potencial de equilíbrio nesse caso é $V_0 = \phi_s - \phi_m$. O potencial de equilíbrio da junção metal-semicondutor passa a ser modificado não linearmente ao ser aplicado um potencial externo. Dessa forma, a junção metal-semicondutor tem características de I-V semelhantes a uma junção pn [34].

Se ocorrer que a junção metal-semicondutor tipo n ou tipo p tenha $\phi_m < \phi_s$ ou $\phi_s < \phi_m$, respectivamente, então o potencial de contato é negativo e não há formação da barreira de potencial, passando a se chamar de contatos ôhmicos, pois sua resistência não depende do sentido da corrente.

Em células fotoeletroquímicas de TiO_2 os contatos metálicos ocorrem no pólo negativo ($\text{TiO}_2\text{-SnO}_2\text{:F}$ – pode-se adicionar prata como contato metálico no vidro condutor transparente de SnO_2) e no contra-eletródo (Pt). Essas junções não participam ativamente no processo fotovoltaico, sendo que o contra-eletródo funciona como catalisador que devolve eficientemente os elétrons ao eletrólito no final do ciclo. Esses contatos são caracterizados como contatos ôhmicos.

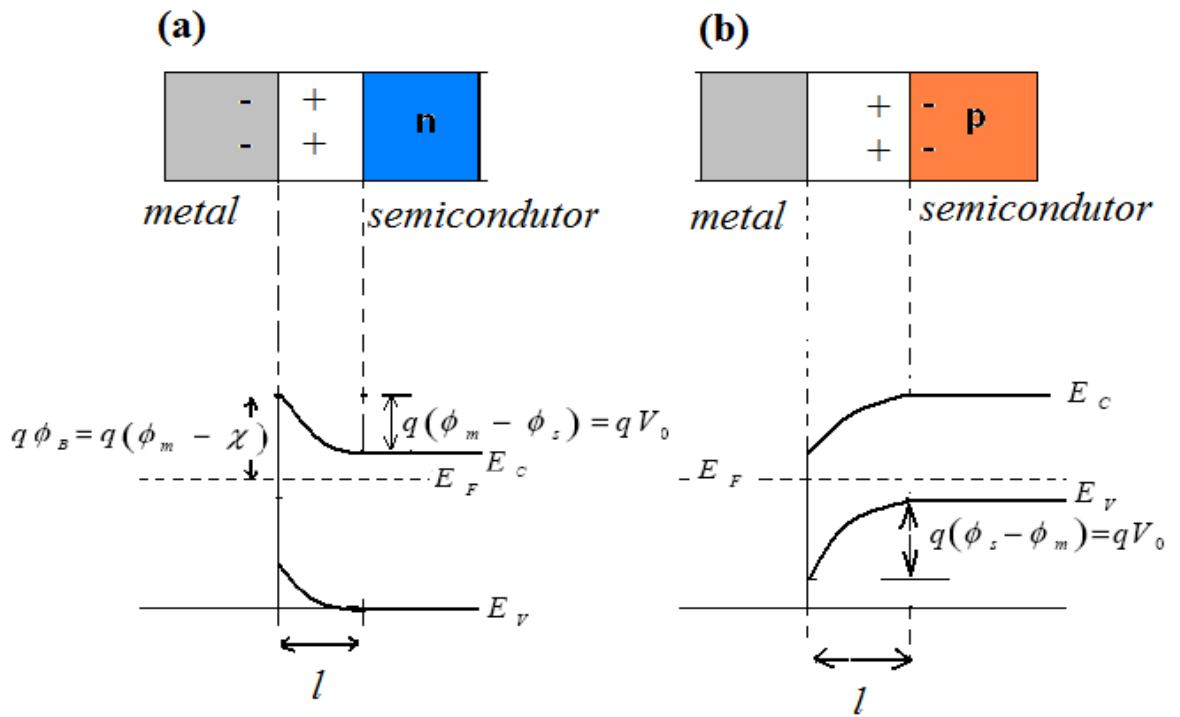


Figura 2.1: Diagramas de energia em junção metal-semicondutor em equilíbrio. Em (a), semicondutor tipo n com $\phi_s < \phi_m$. Em (b), semicondutor tipo p com $\phi_m < \phi_s$.

2.3 Deslocamento de Níveis de Fermi e Entortamento de Bandas

Considerando um exemplo básico de uma junção pn de Si, devemos ter o mesmo material, o Si, nos dois semicondutores. Há, portanto, uma continuidade entre as bandas de valência e entre as bandas de condução na interface e um entortamento no nível de Fermi na região de depleção. Uma outra interpretação, igualmente usada, é que na homojunção pn ocorre um entortamento de bandas na região de depleção enquanto que o nível de Fermi dos semicondutores se mantém na mesma linha.

Para entender melhor a definição de energia de Fermi é importante conhecer a definição de massa efetiva [34]. Considere um elétron com energia $\hbar\omega$ descrito como um pacote de onda que se movimenta com velocidade de grupo $v_g = \frac{\partial\omega}{\partial k}$. Então podemos escrever

$$\frac{\partial E}{\partial k} = \hbar v_g. \quad (2.2)$$

Se o elétron está submetido a uma força F proveniente de um campo elétrico E , então classicamente sua energia varia dE durante um percurso dx , ($dE = F dx$). Se usarmos $dx = v_g dt$ e a aceleração ($a = \frac{dv_g}{dt}$) chega-se a definição de massa efetiva pela definição da segunda lei de Newton, ou seja.

$$F = \frac{\hbar^2}{\partial^2 E / \partial k^2} a. \quad (2.3)$$

Em uma definição mais geral, a massa efetiva é considerada como uma grandeza tensorial, pois se deve levar em conta que a energia depende não apenas do módulo do vetor de onda \mathbf{k} , mas também da sua direção, ou seja, a massa efetiva é representada

por uma matriz cujo elemento $\alpha\beta$ é dado por [34]

$$m_{\alpha\beta}^* = \frac{\hbar^2}{\partial^2 E / \partial k_\alpha \partial k_\beta}. \quad (2.4)$$

Em um semiconductor intrínseco, o nível de energia de Fermi estaria localizado no centro do BG. Se o semiconductor contém impurezas, o nível de Fermi, se medido a partir da banda de condução, é definido como uma medida de energia de valor negativo, sendo definido por

$$E_F = -\frac{E_g}{2} + K_B T \ln \left(\frac{m_h^*}{m_e^*} \right)^{\frac{3}{4}} \quad (2.5)$$

onde E_g corresponde à largura de energia da banda proibida (BG), m_h^* e m_e^* são as massas efetivas dos elétrons e buracos, respectivamente.

Se for considerado o modelo de junção pn de mesmo semiconductor, mas com diferentes dopagens, as bandas de condução e de valência de ambos se tornam contínuas e alinhadas e passam a haver um entortamento dos seus respectivos níveis de Fermi. Se for adotado o modelo de entortamento de bandas, o nível de Fermi se mantém inalterado. Esse modelo é o mais usado, apesar de modificar as respectivas energias do nível de Fermi, em relação ao vácuo, do SC tipo p para o tipo n . A Fig. (2.2) representa uma junção pn convencional representada nos dois modelos. A parte (a) temos uma junção degrau antes do entortamento de bandas; a parte (b) mostra o modelo alternativo com um entortamento no nível de energia de Fermi mantendo o alinhamento nas BC e BV do semiconductor utilizado; e a parte (c) mostra o entortamento de bandas com uma visível diferença nos valores do nível de referência de vácuo E_0 de cada lado da junção em relação ao nível de energia de Fermi.

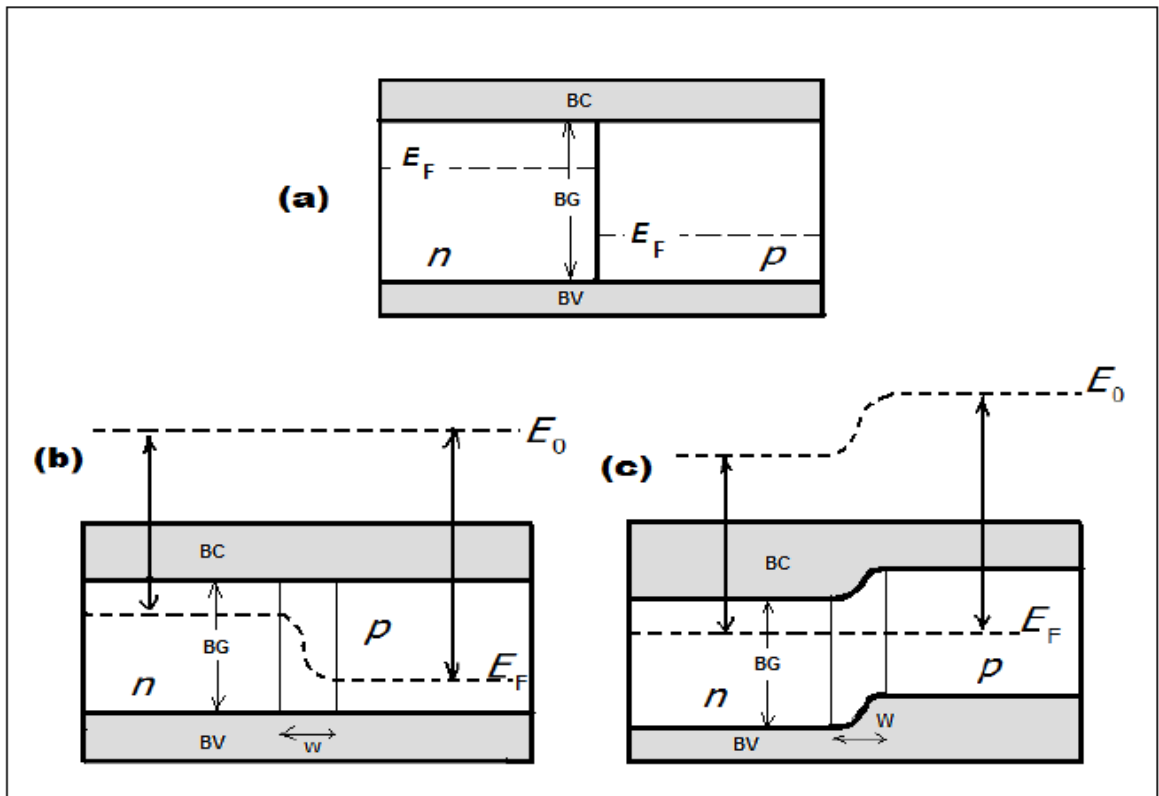


Figura 2.2: Junção pn convencional. (a) Junção degrau antes do entortamento de bandas; (b) modelo alternativo com um entortamento no nível de energia de Fermi mantendo o alinhamento nas BC e BV do mesmo semiconductor utilizado; (c) entortamento de bandas com uma visível diferença nos valores do nível de referência de vácuo E_0 de cada lado da junção em relação ao nível de energia de Fermi.

No modelo em que o nível de Fermi fica em uma linha reta (convencional), considera-se que os níveis de energia de vácuo E^0 são contínuos, mas de formas entortadas, ou seja, com relação ao nível de energia de vácuo, os valores do nível de Fermi não são os mesmos nas regiões p e n [40]. De certa forma, essa diferença indica que se for adotado o modelo com entortamento no nível de Fermi e uma continuidade nas bandas será equivalente em relação ao vácuo. O modelo de entortamento de bandas não consegue explicar a formação de uma RCE (w) em semicondutores nanoparticulados como o que ocorre com o TiO_2 , pois os diâmetros das nanopartículas (5 a 40 nm) são muito menores que a largura da RCE necessária para provocar a separação de cargas [8]. A justificativa para o surgimento da fotovoltagem na interpretação convencional é feita pelo acúmulo de cargas no SC devido a um processo de difusão aleatória por tunelamento, pois a barreira de potencial formada nesses sítios nanoparticulados é desprezível [41].

Efeito Fotovoltaico em Junções pn

De forma geral, os semicondutores podem ser considerados como substância que se situam entre os metais e os isolantes. A condutividade elétrica dos semicondutores pode ser explicada por meio das bandas de energia que são uma extensão do conceito de níveis de energias. Dentro de um átomo os elétrons possuem orbitais bem definidos e localizados já que a energia é bem determinada, uma vez que eles só podem ter valores discretos de energia. Para se estudar átomos com vários elétrons, a Mecânica Quântica fornece a noção de estado quântico. Para um determinado nível de energia o número de ocupação dos elétrons não pode ser superior ao número de estados quânticos. O princípio de exclusão de Pauli afirma que apenas um único elétron pode ocupar um dado estado quântico. Considerando, agora, um

sólido formado por N átomos de um elemento em rede cristalina, os níveis de energia dos átomos sofrerão influência pela proximidade dos átomos vizinhos. O resultado é que cada nível passa ter N níveis de energia em suas proximidades. Ocorre assim, o surgimento de bandas de energia.

Nos semicondutores, as bandas de energia de maior interesse são a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC), que são originadas respectivamente, pelas camadas de valência e pela camada superior a ela. Entre essas duas bandas existe a banda proibida de energia (BP), na qual, não existe nenhum estado quântico, cuja largura da banda proibida se chama *band gap* (BG). Em condições ambientais de temperatura e pressão, os valores dos BG de alguns semicondutores são: 0,66 eV para o Ge, 1,2 eV para o silício monocristalino, 1,42 eV para o GaAs, 3,0 eV para o TiO₂ (rutilo) e 3,2 eV para o TiO₂ (anatase) [6, 42, 43].

Uma forma de classificar os materiais é através de suas condutividades. Materiais condutores possuem condutividade entre 10^6 e $10^4 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, semicondutores entre 10^3 e $10^{-9} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ e isolantes entre 10^{-10} e $10^{-22} \Omega \text{ cm}^{-1}$. O modelo de bandas descreve o comportamento destes três tipos de materiais através do preenchimento relativo dos estados de energia relacionados à estrutura eletrônica do material e à diferença de energia entre estados ocupados e livres. Nos isolantes, a BG possui magnitude maior do que um semicondutor, já um material classificado como condutor não apresenta BG no diagrama de energia. A Fig. 2.3 mostrará os diagramas de bandas para os três casos [44].

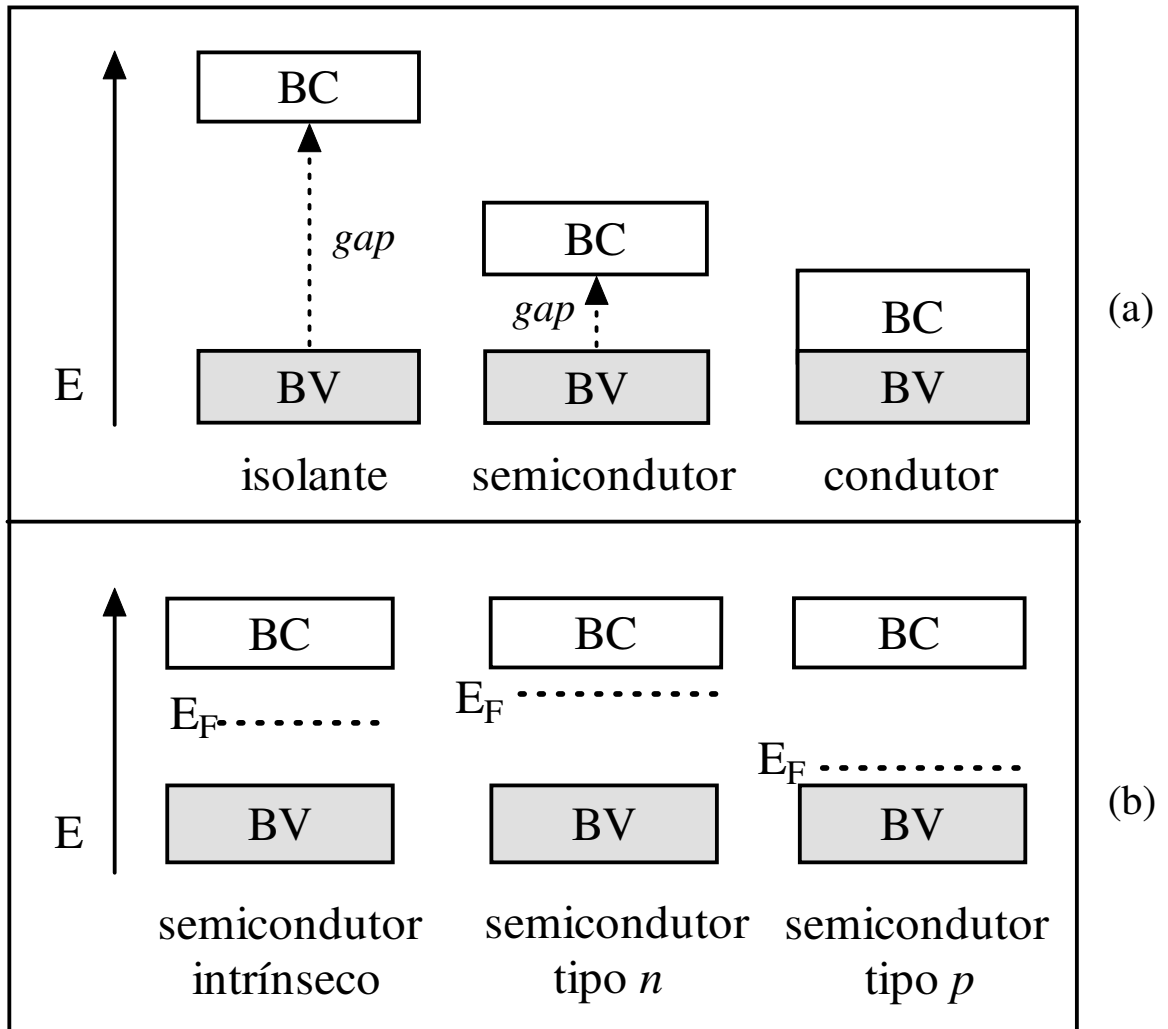


Figura 2.3: Diagrama de bandas de energia representando um material isolante, um semiconductor e um condutor. Os isolantes possuem BG maior do que os semicondutores, enquanto que os condutores não apresentam BG.

Os semicondutores se classificam em dois grupos: os intrínsecos e os extrínsecos. Os intrínsecos são caracterizados por apresentarem o nível de energia de Fermi na região da BG e são semicondutores com formação cristalina natural, teoricamente sem imperfeições. Já os extrínsecos são dopados por impurezas que são adicionadas em sua rede cristalina e podem ser do tipo p e do tipo n . O funcionamento de uma célula solar baseia-se no efeito fotovoltaico que ocorre principalmente em semicondutores dopados.

A distribuição eletrônica é descrita pela estatística de Fermi-Dirac que é representada por [44]

$$P_n(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_n - \mu}{k_B T}\right)} \quad (2.6)$$

onde P_n é a probabilidade que um elétron tem de ocupar um nível com energia E_n , μ o potencial químico do elétron e T a temperatura absoluta. Para $T = 0$, P_n vale 1 se $E_n < \mu$ e vale 0 se $E_n > \mu$. Isto é justamente a definição da energia de Fermi (E_F), ou seja $E_F = \mu(T = 0)$. Para $T \neq 0$ a probabilidade do nível com $E_n = \mu$ ser ocupado por um elétron é $P_n = 1/2$. O nível de Fermi do semiconductor depende da concentração dos portadores de carga no material, ou seja, do seu grau de dopagem.

Na temperatura de zero Kelvin, os elétrons de um semiconductor ocupam todos os estados de energia localizados na BV, enquanto que a BC fica completamente vazia. Entre essas duas bandas está a BG, que os elétrons não podem ocupar. Portanto, não há portadores de carga e o material é isolante para $T=0$ K. Uma quantidade mínima de energia é necessária para que um elétron passe da BV para a BC, que tem valor constante e característico para cada semiconductor. Nesse deslocamento, dois tipos de portadores de carga são formados: o elétron, agora localizado na BC e um buraco, onde o elétron se localizava na BV.

A propriedade crucial para as células fotovoltaicas é a possibilidade de fótons

com energia maior do que a energia da BG excitarem elétrons para a BC. Esse efeito pode ser observado em semicondutores intrínsecos, mas não garante por si só o funcionamento de células solares. Para obtê-las de forma eficiente, é necessário o uso de semicondutores dopados, para que os elétrons excitados possam ser coletados, gerando uma corrente útil. Os elementos químicos pertencentes ao grupo IV–A da tabela periódica, como o silício e o germânio, possuem como principal característica a presença de quatro elétrons de valência que se acoplam aos vizinhos em ligações covalentes, formando uma rede cristalina. Adicionando-se átomos pertencentes ao grupo V–A ou pentavalentes, como o fósforo e o arsênio, haverá um elétron em excesso nas ligações covalentes, ficando fracamente ligado a seu átomo de origem. Nesse caso, uma pequena quantidade de energia pode liberar este elétron para a BC, algo em torno de 0,02 eV [45]. O fósforo é um dopante doador de elétrons. Esses semicondutores dopados chamam-se tipo n . Se, por outro lado, forem introduzidos elementos do grupo III–A da tabela periódica, como índio e o boro, haverá falta de um elétron nas ligações covalentes com os átomos da rede. Essa falta de elétron é denominada buraco. Semicondutores dopados, desta forma, são chamados tipo p . O boro é considerado um aceitador de elétrons ou um dopante p .

A energia de Fermi do semicondutor tipo n é maior do que a do semicondutor tipo p . Na construção de uma célula solar de silício, ambos os tipos de semicondutores são empregados, formando uma junção pn . Nessa junção, os elétrons livres do lado n passam para o lado p , onde encontram os buracos. Os dois se aniquilam ocorrendo assim, um acúmulo de elétrons no lado p , que passa a ficar negativamente carregado. O processo inverso ocorre no lado n , que se torna positivo. Este acúmulo de cargas aprisionadas na interface de contato cria um campo elétrico que eventualmente leva a um equilíbrio de cargas. Assim, uma dupla camada de cargas (chamada de zona de depleção ou região de carga espacial -RCE- de largura w) é

formada na interface. O comportamento aproximado, do campo elétrico próximo à junção, é mostrado na Fig. 2.4. A transferência de elétrons do lado n para o lado p da junção causa o nivelamento das energias de Fermi nessa região, como mostra a Fig. 2.5. O campo elétrico é representado pelo entortamento das bandas e pela diferença de potencial (V_{RCE}).

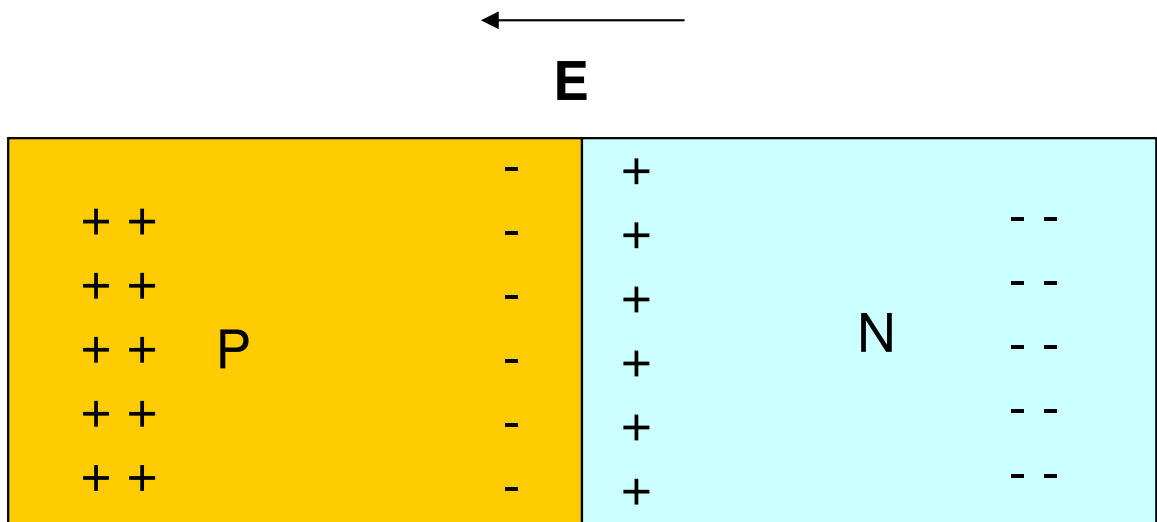


Figura 2.4: Comportamento aproximado do campo elétrico da junção pn . O acúmulo de cargas aprisionadas na interface de contato cria um campo elétrico que, eventualmente, leva a um equilíbrio da passagem de cargas de um lado para o outro.

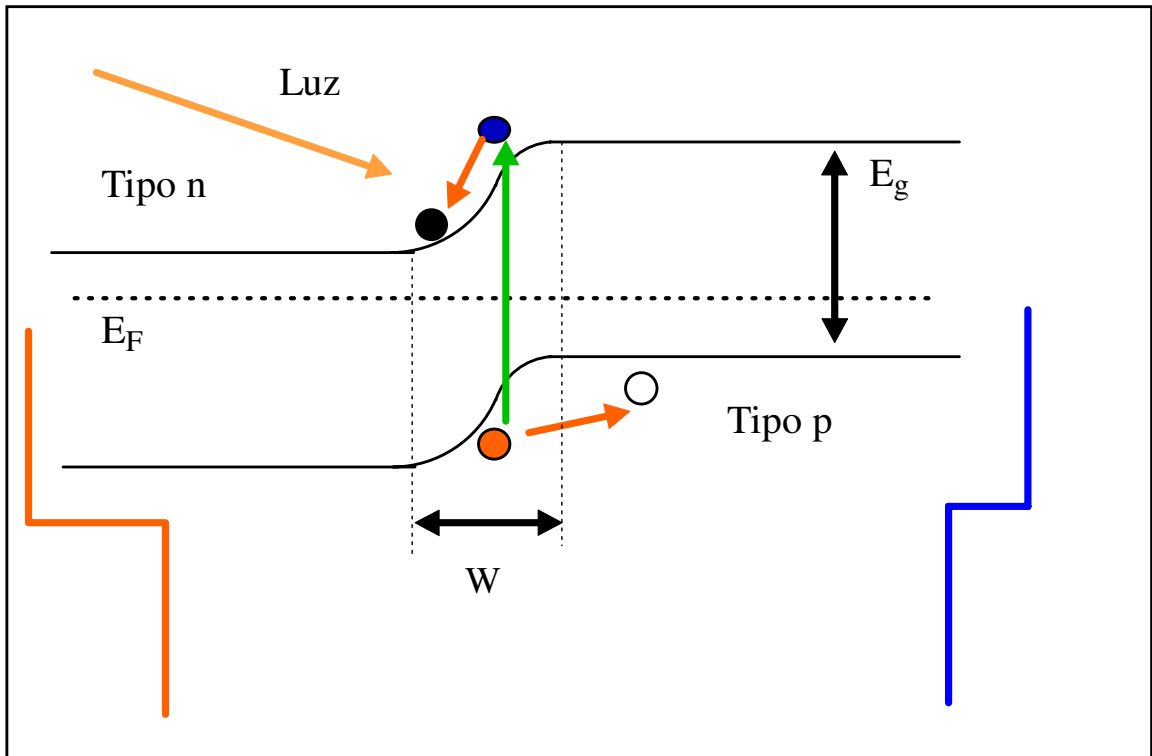


Figura 2.5: Formação de pares elétrons-buracos. A incidência de luz com energia maior que a BG, provoca aceleração e separação de cargas onde o campo é diferente de zero, produzindo uma corrente através da junção. Surge, então, uma diferença de potencial, que é o efeito fotovoltaico.

A intensidade do campo na zona de depleção depende do nível de dopagem e de outras características energéticas do sistema. Em uma junção pn de silício cristalino, a intensidade do campo é $\frac{V_B}{w} \sim 2 \times 10^6$ eV/m [7]. Se a junção for exposta à luz, com energia maior que a BG, ocorrerá formação de pares elétrons-buracos, havendo aceleração e separação de cargas, onde o campo é diferente de zero, produzindo uma corrente através da junção. Surge, então, uma diferença de potencial, que é o efeito fotovoltaico. Fechando-se o circuito com uma carga externa, para disponibilizar energia elétrica, obtém-se uma célula solar de silício em operação. Cada elétron que deixa a célula dá lugar a outro que retorna da carga, substituindo-o.

2.4 Modelo Parecido com Junções pn

Em células fotovoltaicas de junção pn , os portadores de cargas são coletados através de contatos metálicos. Nas células fotoeletroquímicas, pelo menos um tipo de portador de carga é coletado por espécies redox (Ox/Red) do eletrólito. Um modelo físico para interpretar esse efeito foi desenvolvido por Gerischer [11, 13]. Esse modelo é baseado no conceito de níveis de energias flutuantes do eletrólito e a transferência de elétrons se dá por tunelamento entre os níveis ocupados de uma fase para os níveis isoenergéticos da outra. A Fig. 2.6 representa distribuição de cargas na interface do semicondutor (SC) tipo n com o par redox do eletrólito. Em um SC tipo p a representação é semelhante, lembrando que o nível de Fermi desse SC está um pouco acima da BV e o contato com o eletrólito provoca polarizações contrárias às respectivas inversões nos entortamento das bandas.

Termodinamicamente, o nível de energia de Fermi é o potencial eletroquímico dos elétrons no sólido (em relação ao vácuo $-E_0$). A aplicação desse conceito é impor-

tante para se estudar a condição de equilíbrio na interface semicondutor/eletrólito. Dessa forma, o nível de Fermi (E_F) de um eletrólito contendo um par redox é associado ao potencial químico do par (E^0) em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (*normal hydrogen electrode*, NHE), e é dado pela expressão [7, 46, 47]:

$$E_F = -qE^0 - 4,5eV, \quad (2.7)$$

onde E_F é o nível de Fermi correspondente à energia (em eV), q é a carga do elétron e E^0 é o potencial eletroquímico do eletrólito.

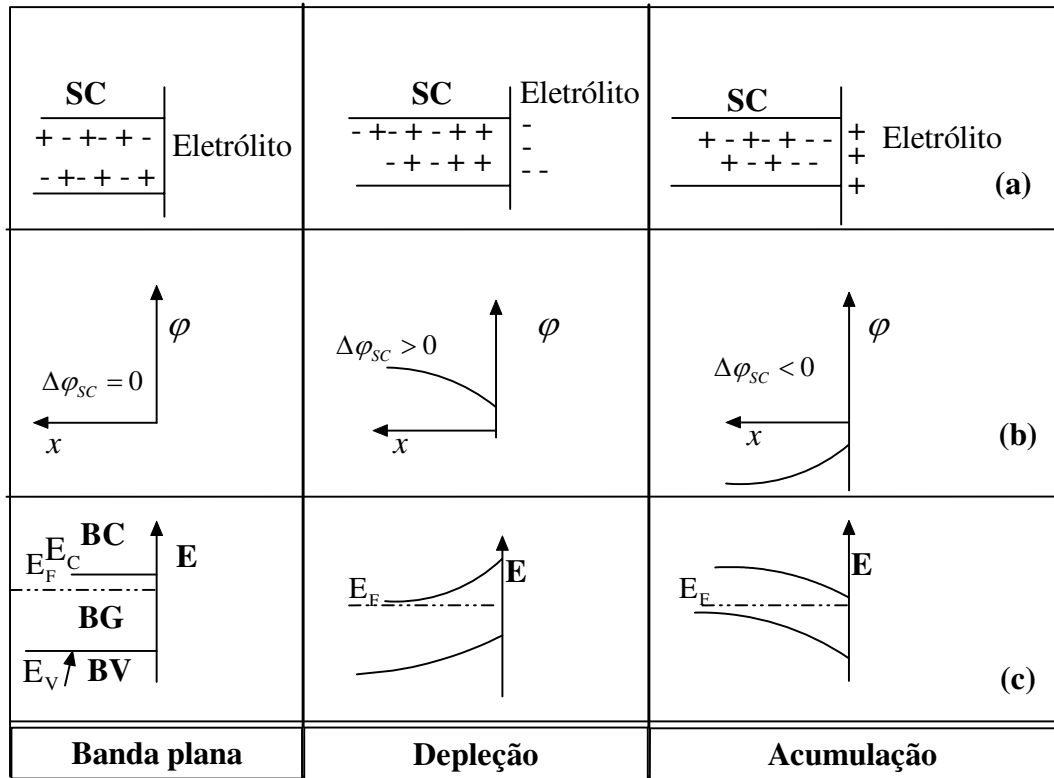


Figura 2.6: Representação da formação da região de carga espacial (RCE) em uma interface semicondutor(n)/eletrólito (a); Variação do potencial φ (b) e entortamento das bandas (c) [13, 44].

2.5 Interface TiO₂-eletrólito

Em DSC, o semicondutor mais utilizado é o TiO₂, um material formado por nanopartículas sinterizadas e adsorvidas com corante. Quando o SC é posto em contato com o eletrólito, uma situação de equilíbrio eletrostático é estabelecida no sistema. Ocorre o nivelamento das energias de Fermi do SC com o par redox e dessa forma, também é estabelecido um equilíbrio no potencial químico, ou seja, o resultado final para o nível de Fermi do SC é tal que $E_F = E^0$. O sentido do fluxo de cargas depende do tipo de semicondutor utilizado, logo, depende da posição relativa de E_F em relação a E^0 . No caso do semicondutor tipo n em contato com uma solução com $E_F > E^0$, elétrons passarão do SC para o eletrólito (este, torna-se negativamente carregado) a fim de atingir o equilíbrio termodinâmico. Ocorre assim, a formação de uma camada de depleção no SC próximo à superfície, caracterizando uma região de fronteira na qual existe uma carência de portadores majoritários. A região em que ocorre a falta ou excesso de portadores majoritários é denominada de região de carga espacial (RCE). O campo elétrico nessa região produz uma variação na energia das bandas, que pode ser representada pelo seu entortamento.

As condições de equilíbrio para a RCE podem ser de três formas possíveis [7, 11, 13] (Vide Fig. 2.6).

- (i) Se $E_F = E^0$, não há transferência de carga, nem gradiente de potencial no material e as bandas não se entortam;
- (ii) Se $E_F > E^0$, os elétrons passam do SC para o eletrólito. Ocorrerá um acúmulo dos portadores majoritários para um SC p , formando uma camada de acumulação e, para um SC n se formará uma camada de depleção;
- (iii) A outra condição de equilíbrio é para o caso em que $E_F < E^0$. Os elétrons

passam do eletrólito para o SC até alcançar o equilíbrio. Para o SC p , forma-se então uma camada de depleção na RCE, onde há falta dos portadores majoritários que se acumulam na superfície, formando uma camada de espessura muito menor que a camada de depleção. Nesse caso, o SC comporta-se como um eletrodo metálico.

A Fig. (2.7) mostra um gráfico das posições dos potenciais químicos de vários semicondutores em contato com um eletrólito líquido com pH 1. As posições inferiores da banda de condução (cor vermelha) e as posições superiores da banda de valência (cor verde) são mostradas com os respectivos *band gaps* em elétron Volts (eV). Duas escalas de energia são mostradas em eV do lado esquerdo da figura, uma em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (NHE) e outra em relação ao nível de referência do vácuo (E_0). A posição do TiO₂ é mostrada em relação a outros semicondutores, cujo BG (3,2 eV) representa o anatase que é um material nanoparticulado usado na produção de DSC. É importante notar que as energias apresentadas mostram uma relação entre o potencial do eletrodo padrão de hidrogênio (NHE) e as energias das bandas proibidas de cada material e não mostra as energias livres. A energia livre que ocorre na entropia de translação da banda de valência para a banda de condução de um par elétron-buraco é menor do que a energia de *band gap* produzida pela entropia translacional de elétrons e buracos nas bandas de condução e de valência, respectivamente. No lado direito são mostrados os potenciais de alguns pares redox em comparação com o potencial do eletrodo padrão de hidrogênio (NHE) [8].

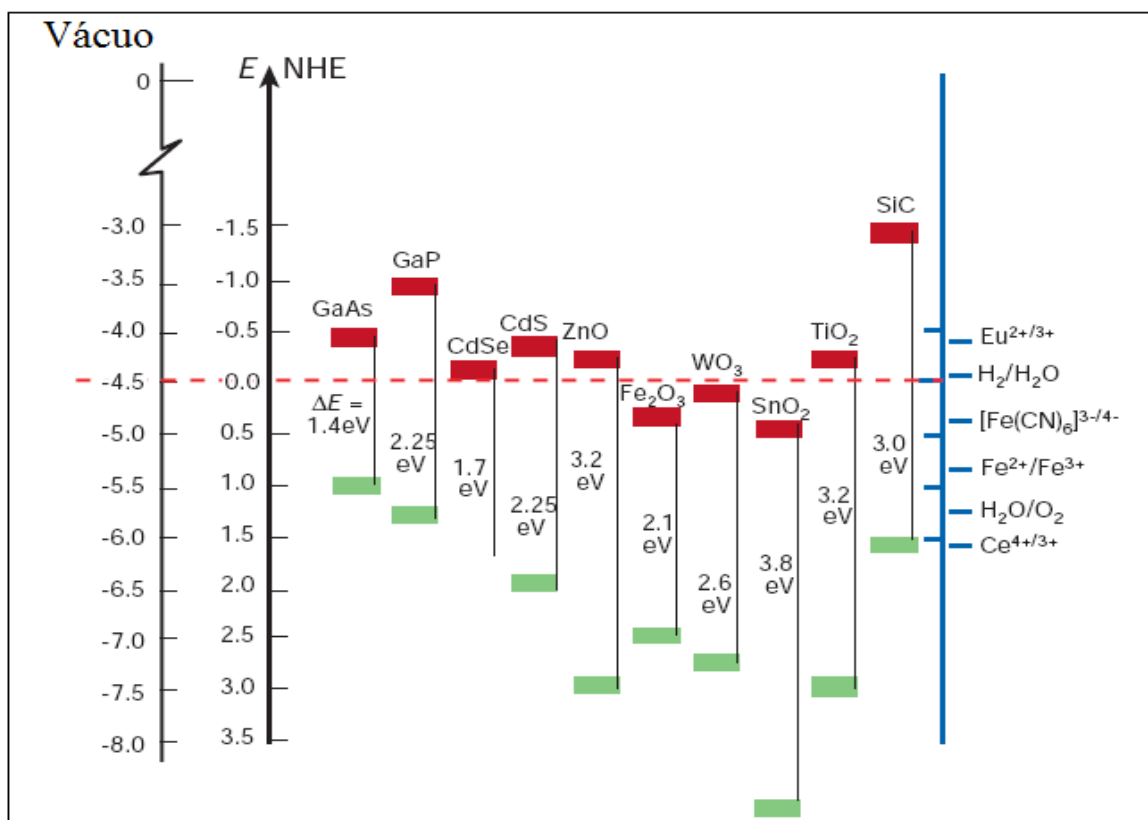


Figura 2.7: Potenciais de semicondutores em contato com par redox. Duas escalas de energia são mostradas em eV do lado esquerdo, uma em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (NHE) e outra em relação ao nível de referência do vácuo (E_0). No lado direito são mostrados os potenciais de alguns pares redox em comparação com o potencial eletrodo padrão de hidrogênio (NHE) [8].

É possível que uma célula fotoeletroquímica de TiO_2 venha a funcionar usando apenas a heterojunção TiO_2 /eletrólito. Nesse caso, os fótons responsáveis pela injeção de elétrons são aqueles cujo comprimento de onda correspondem a fótons com energia maior ou igual a largura do BG do TiO_2 , caracterizando luz próxima da região do ultravioleta (UV). Devido a baixa intensidade de radiação solar na região UV, uma célula fotoeletroquímica de TiO_2 que não foi sensibilizada por corante, apresenta uma eficiência cujo valor pode ser muito abaixo do valor de uma mesma célula que foi sensibilizada.

2.6 Sensibilização por Corantes Adsorvidos

O TiO_2 é uma substância não-tóxica, usada principalmente como pigmento branco para dar opacidade a tintas, cosméticos, plásticos e papéis. Existem três formas cristalinas na natureza do dióxido de titânio: rutilo tetragonal, anatase e bruquita ortorrômbica, sendo que apenas as duas primeiras são comercialmente produzidas e encontradas no Brasil [48]. Por ser transparente à luz visível e possuir uma banda proibida de energia (BG) de 3 eV [42], o TiO_2 necessita de luz ultravioleta para gerar pares de buracos e elétrons. A fim de facilitar esse processo, um filme de corante que absorve a luz na sua cor específica (podendo variar da forma incolor até a preta) é depositado sobre a superfície nanoporosa. Assim, o TiO_2 e o corante, possuem mesmo nível de energia de Fermi. Os elétrons que estão no nível de valência do corante podem ser excitados e injetados na BC do TiO_2 . Nesse processo ocorre a oxidação do corante, cujas moléculas são reduzidas muito rapidamente, na escala de femtosegundos [7], por íons de iodo que estão no eletrólito. Os íons de iodo, I^- , juntam-se ao preencherem os buracos do corante e são convertidos em I_3^-

na superfície nanoporosa. O processo inverso ocorre no eletrodo positivo, quando recebe elétrons que completam o ciclo através do circuito externo.

Vários tipos de corantes naturais estão sendo estudados e testados em DSCs. Os corantes utilizados nessas células são substâncias que cedem elétrons facilmente. Dentre os corantes naturais se destacam flavonóides, destacando-se as antocianinas que podem ser encontradas em flores, folhas e frutos das plantas e as protege dos efeitos da radiação ultravioleta. Esses corantes absorvem na região do visível no intervalo de 520 a 560 nm. As antocianinas mais comumente encontradas em frutas são derivadas principalmente de antocianidinas [49]: pelargonidina, cianidina, delphinidina, peonidina, petunidina e malvidina. A adsorção da antocianina sobre a superfície das nanopartículas de TiO_2 ocorre pela ligação de dois átomos de oxigênio a um átomo de Ti^{4+} que se encontra na superfície do dióxido de titânio, com duas ligações positivas não preenchidas. No entanto, a adsorção de um corante orgânico em um semicondutor só é possível devido as forças de Van der Waals [49].

No caso específico de DSC, o TiO_2 é um semicondutor nanoporoso adsorvido facilmente por corante. Essa superfície semicondutora apresenta o nível de energia de Fermi próximo a BV (caracterizando um semicondutor tipo n) mantendo contato com um eletrólito com potencial redox positivo. Elétrons fluem do semicondutor para a solução de forma análoga ao que ocorre em uma junção pn ao formar a camada de depleção. Após o equilíbrio inicial, a camada de depleção passa a ser designada numa junção semicondutor/eletrólito, como sendo as camadas de depleção de Helmholtz e/ou de Gouy-Chapman.

Não existe nenhuma maneira de se medir diretamente a distribuição de cargas na interface, mas pode-se medir a capacitância diferencial ($C=dQ/dE$) onde dQ é a carga armazenada quando o potencial variar dE . Essa capacitância é definida em três regiões com capacitâncias em série: A região de carga espacial (RCE) no TiO_2 ;

e a partir do contato TiO_2 com o eletrólito (lado líquido) estão localizadas a camada de Helmholtz e a camada de Gouy-Chapman [8, 50, 51].

Na região de carga espacial ocorre o processo de separação de cargas da seguinte forma: luz visível excita um elétron no estado fundamental do corante, causando a injeção desse elétron na banda de condução do semiconductor. Posteriormente, o buraco do corante torna-se reduzido por um par redox do eletrólito não aquoso, tipicamente uma solução com doadores de iodetos eletroativos (I^-) e aceptadores tri-iodetos (I_3^-) [52, 53].

Um outro modelo que procura explicar o comportamento de difusão de cargas em DSC foi proposto por Jenny Nelson [41]. O modelo da caminhada aleatória em tempo contínuo (CATC), que descreve o comportamento eletrônico no TiO_2 . Nesse modelo os elétrons desempenham movimento browniano em uma rede de estados aprisionados e cada nanocristal de TiO_2 pode conter centenas de armadilhas. Cada elétron se move depois de esperar um certo tempo aleatório que é determinado pela energia de ativação da armadilha ocupada. Os estados aprisionados estão sob uma distribuição com densidade exponencial, enquanto que o tempo de espera e a fotocorrente gerada obedecem a leis de potência. O tempo de espera representa também a desordem energética, cujas configurações se tornam importantes quando os movimentos dos elétrons são causados por excitações térmicas, causando tunelamento ou salto entre estados localizados. Esse efeito também é conhecido como transição de Anderson [54, 55], e por ocorrer principalmente na superfície do TiO_2 , tem elevada importância para um melhor entendimento no processo de recombinação de cargas em DSC.

A quantidade de energia necessária para injetar um elétron diretamente da BV do TiO_2 para a sua BC é de 3 eV [42]. A energia em função do comprimento de

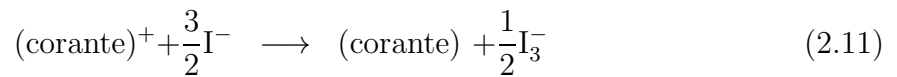
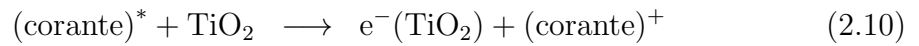
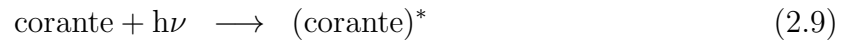
onda é calculada por

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} \quad (2.8)$$

onde h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz e λ o comprimento de onda utilizado. Portanto, para que o elétron ultrapasse os 3 eV da banda proibida, é necessário um comprimento de onda máximo λ_m tal que $\lambda_m=415$ nm. No espectro eletromagnético, esse comprimento de onda, representa luz com cor violeta. Essa quantidade de energia está muito próxima da região de luz ultravioleta, o que significa que se torna difícil fazer com que um elétron seja ejetado e ultrapasse uma BG tão extensa. Para amenizar esse problema, um corante é introduzido no semicondutor. O corante absorve fótons visíveis (comprimento de onda próximo de 500 nm), e apresenta sua energia de estado fundamental na banda proibida do TiO_2 . Assim, um elétron do corante pode ser injetado na BC com uma quantidade de energia menor que o BG do TiO_2 . A injeção ocorre em escalas de tempo de picosegundos [52].

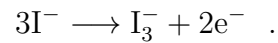
O processo pelo qual uma impureza é introduzida em uma rede cristalina com a finalidade de melhorar as propriedades fotovoltaicas do semicondutor é chamado de sensibilização. A Fig. 2.8 mostra o diagrama de energia de uma DSC. Ao saltar para a BC, cada elétron deixa um buraco no pigmento que é preenchido pelos elétrons que estão no eletrólito. Com isso, os íons de iodo I^- doam elétrons para o corante, oxidando-se para I_3^- . No contra-eletrodo os elétrons, depois de percorrerem um circuito externo onde liberam energia, provocam a redução em sentido inverso. I_3^- é convertido em 3I^- , completando assim o ciclo de oxi-redução do eletrólito e o ciclo do elétron na DSC.

Dentro do eletrólito o processo de oxi-redução pode ser representado pelas seguintes reações [52]:

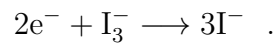


A equação de oxi-redução pode ser representada de forma mais simplificada.

No eletrodo negativo ou semicondutor, temos



Para o eletrodo positivo ou catalítico, o que temos é a reação inversa, ou seja,



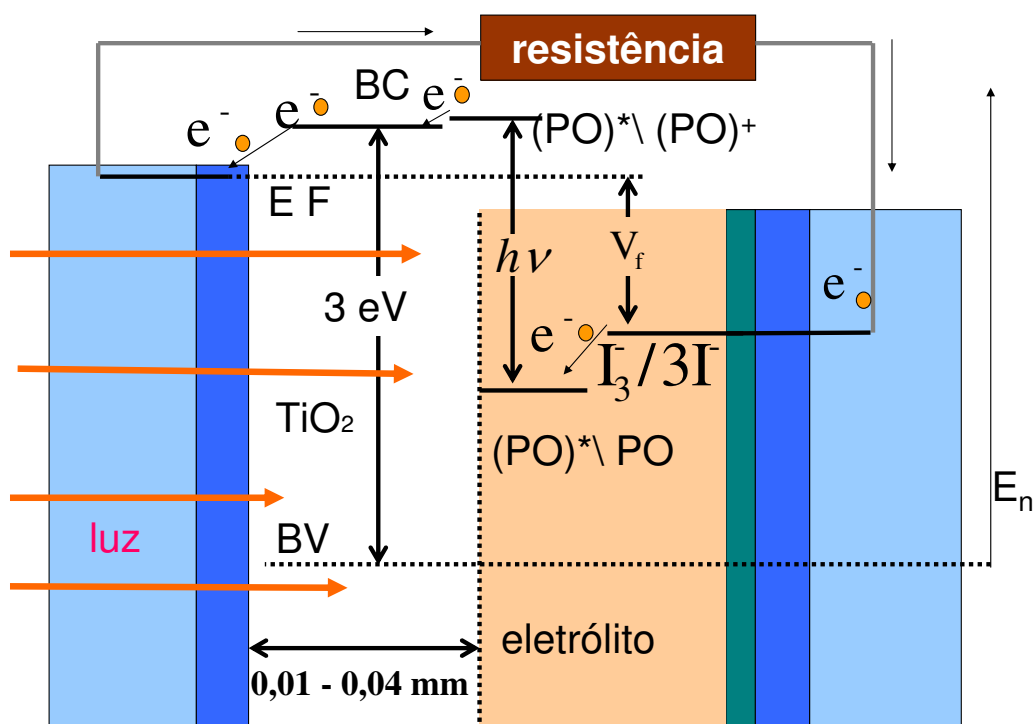


Figura 2.8: Diagrama de energia de uma DSC. O eletrodo negativo com TiO_2 é sensibilizado com corante que ao receber luz, excita seus elétrons, representado por um pigmento orgânico $(\text{PO})^*$, ancorando na superfície, e passa a injetá-los na BC do TiO_2 , deixando com isso, buracos em suas moléculas $(\text{PO})^+$. Os elétrons que vão para a BC do TiO_2 podem percorrer um caminho dentro desse semiconductor e chegar ao substrato saindo então da DSC. Ao percorrer um circuito externo, os elétrons chegam ao eletrodo positivo (Pt) com menor energia, onde completam o ciclo [32, 52].

Corantes de Complexo Metálicos

Quando a luz solar atinge a superfície nanoporosa de uma DSC, ela encontra uma grande área de absorção. A área específica das nanopartículas de TiO_2 é de

aproximadamente $70 \text{ m}^2/\text{cm}^3$. O que faz com que se obtenha uma alta eficiência na injeção de elétrons dos corantes, que estão na superfície, para a BC do TiO_2 [32]. A carga negativa (o elétron) é então separada da carga positiva no corante. Os corantes utilizados em DSC podem ser obtidos de substâncias orgânicas como a clorofila. No entanto, o desempenho de DSCs, montadas a partir de corantes naturais, tem demonstrado baixa eficiência. Uma alternativa que deu certo foi usar corantes orgânicos artificiais nos quais encontram-se átomos de metais. A eficiência alcançada ao se usar corantes de complexo orgânico contendo átomos de metais está em torno de 10% em DSC líquida.

São muito utilizados como sensibilizadores os corantes orgânicos contendo rutênio. Um deles citado nas Ref. [7, 32] é conhecido como N3, cujo nome químico é $\text{Ru(II)(4,4'-dicarboxila-2,2'-bipiridil)}_2(\text{NCS})_2$. Com esse corante agregado à superfície obteve-se um máximo de absorção de energia em um comprimento de onda de aproximadamente 550 nm (luz de cor verde), facilitando assim a injeção de elétrons na banda de condução do TiO_2 . Há outros corantes usados que também usam o rutênio, entre eles, merece destaque N719, cuja fórmula química é $\text{RuL}_2(\text{NCS})_2 : 2 \text{ TBA}$ ($\text{L} = 2,2'$ -bipiridil-4,4'-ácido dicarboxílico; $\text{TBA} =$ tetrabutilamônio). A Fig. (2.9) está mostrando as mudanças nos espectros de absorção, reflexão e transmissão de um filme de TiO_2 P25 sinterizado no qual foi feita a sensibilização através de corante de rutênio N719. Nesse caso, o resultado obtido foi de um máximo de absorção em torno de 500 nm, que é o equivalente a uma injeção de elétrons com energias a partir de 2,48 eV.

A eficiência dessa célula tem atingido aproximadamente 11%, com o uso de corante preto (4,9,14-tricarboxila 2, 2'-6,6' terpiridil Ru(II) tritocianato) e eletrólito na forma líquida, apresentando longo tempo de vida útil e mostrando bom desempenho em locais de temperatura ambiente em torno de 40°C [32, 56, 57]. Essas células

de TiO_2 , além de converter energia solar em energia elétrica, são usadas também em pesquisas que as utilizam como sinalizadores electrocrômicos, em que são exploradas as propriedades que possuem de variar a cor do corante, quando passam do estado oxidado para o reduzido, por variação do potencial dos eletrodos. Nesse caso, nanopartículas de óxido de zinco (ZnO_2) também foram empregadas com sucesso [56].

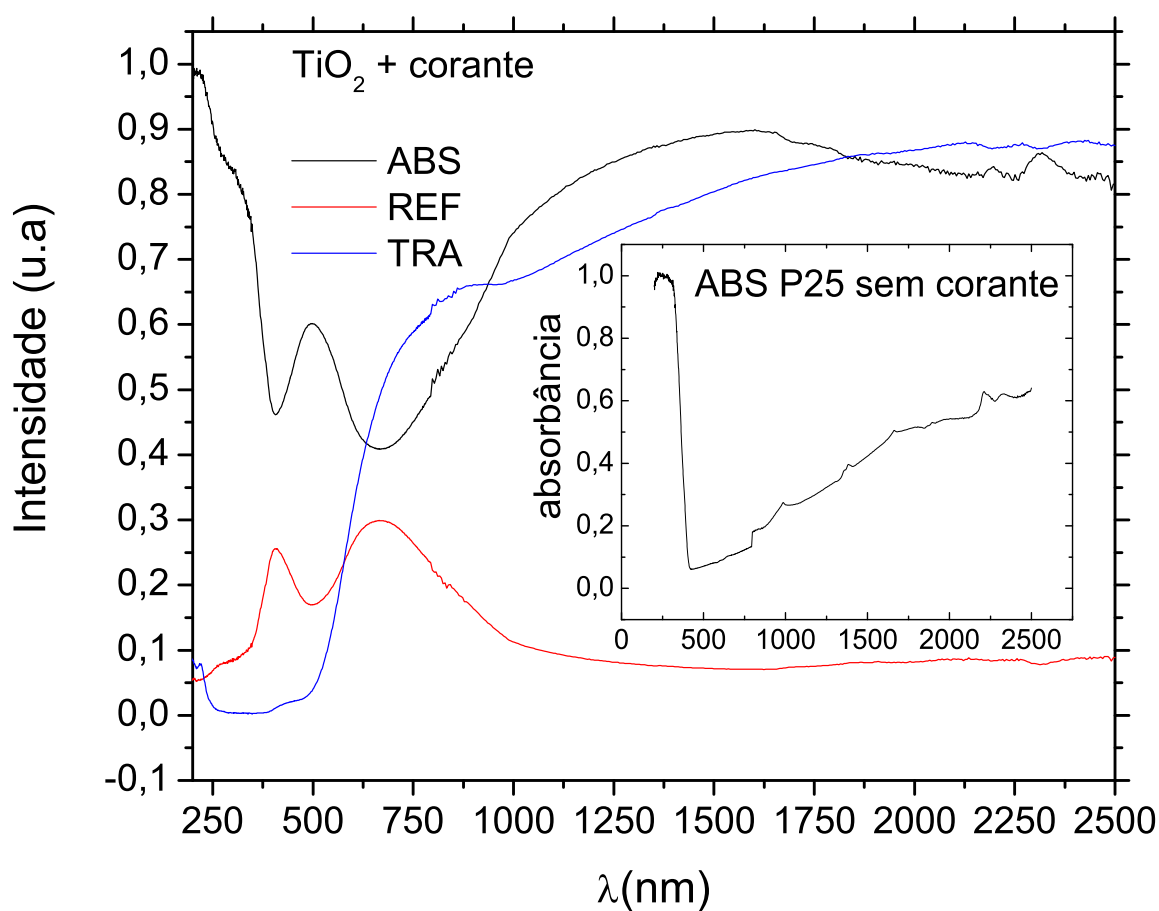


Figura 2.9: Espectroscopias de absorção (ABS), reflexão (REF) e transmissão (TRA) feitas em filmes de TiO_2 P25 sensibilizados por corante N719. Foi adotado o branco padrão de teflon como valor de referência. Foram levados em conta os percentuais de transmitância do filme e da lâmina de microscópio na qual o filme foi sinterizado. O máximo de absorção aparece em torno de 500 nm, que é o equivalente a uma injeção de elétrons, na respectiva DSC, com energias a partir de 2,48 eV. Não estão sendo consideradas outras perdas como as de espalhamento por difusão. O gráfico interno mostra o espectro de absorção do TiO_2 sem ser sensibilizado por corante (equipamento: Espectrofotômetro CARY 5G UV-Vis-NIR).

2.7 Fotoinjeção

O processo de fotoinjeção de elétrons em DSC ocorre de forma semelhante a uma célula fotovoltaica de Si. A principal diferença é que os elétrons são injetados na BC do TiO_2 (SC n) a partir do nível de valência ou estado fundamental do corante que está ancorado na superfície do SC. Quando um fóton com energia maior ou igual que o valor da diferença de energia entre a BC do semicondutor e o estado fundamental do corante (ΔE), é absorvido pelo SC ($\text{TiO}_2/\text{corante}$), este promove a injeção de um elétron do estado fundamental do corante para a BC do SC. Surge assim, um buraco deixado pelo elétron no corante.

A força que causa a separação de portadores de cargas minoritários (buracos no SC n e elétrons no SC p) é provocada pelo campo elétrico na RCE, em condição de depleção. A corrente elétrica, denominada de fotocorrente, é produzida quando os portadores de cargas são separados pelo campo elétrico na RCE, em condição de depleção. Em condição de acumulação, prevalece a recombinação de cargas, e o SC se assemelha a um eletrodo metálico e não ocorre a separação do par elétron-buraco. Os portadores de carga minoritários fluem em direção à interface, enquanto que os portadores de carga majoritários (buracos no SC p e elétrons no SC n) migram para o interior do SC. Posteriormente, esses portadores podem passar para o eletrólito, causando oxidação ou redução das espécies presentes no eletrólito [7, 50]. Esse fluxo de portadores de cargas na interface é chamado corrente de difusão, causado pela diferença na concentração dos portadores e corrente de deriva que procura restabelecer o equilíbrio termodinâmico do sistema [40]. Quando a luz atinge um SC n , os buracos migram para a interface e causam uma reação de oxidação, provocando uma fotocorrente anódica. Os elétrons, por sua vez, migram para o interior do SC n e podem ser coletados pelo circuito externo, ao chegarem no contra-eletrodo,

reduzem as espécies que foram oxidadas pelos buracos. Um fenômeno semelhante, mas inverso, ocorre quando um SC p recebe iluminação, ou seja, ocorre a produção de uma corrente catódica. Vale ressaltar que a fotocorrente, de modo geral, depende da velocidade dos processos de recombinação superficial (k_R) e da velocidade de transferência de cargas (k_t) [7, 44].

2.8 Perdas por Recombinação

Um dos fatores limitadores na eficiência em DSC é a recombinação dos portadores de cargas. Esse processo ocorre principalmente entre os portadores que estão na superfície nanoporosa de TiO_2 e os íons de tri-iodeto, I_3^- , antes mesmo que esses portadores deixem o semicondutor. Podemos também considerar a existência de recombinação de cargas entre os elétrons injetados na BC do TiO_2 com as moléculas de corante oxidadas. No entanto, o tempo que os elétrons de iodo levam para preencher os níveis nas moléculas de corante oxidadas é muito curto (DSC com eletrólitos líquido), fazendo com que esse tipo de perda seja desprezível [7, 32]. Esse tipo de recombinação passa a ser importante quando se tratar de DSC com eletrólito polimérico, em que a recombinação entre elétrons e buracos competem com a recombinação entre elétrons e espécies oxidadas no eletrólito, devido a uma menor mobilidade iônica [3, 58].

Quando a luz incide no semicondutor, tem início o processo de injeção de elétrons, o que provoca a separação de cargas. O corante é oxidado e adquire assim, um buraco que é imediatamente preenchido por íons do eletrólito. A seguir, os elétrons entram em difusão entre pequenos cristais de TiO_2 . Por se tratar de partículas muito pequenas, e como a variação do campo elétrico é insignificante

dentro do cristal, os elétrons permanecem aprisionados nos cristais por um pequeno intervalo de tempo aleatório, devido a fenômenos de localização da função de onda [36, 41]. O elétron pode gerar corrente e sair por um circuito externo ou pode ser recombinado ou aniquilado na superfície com íons de I_3^- , havendo nesse caso, liberação de calor.

Para que se tenha uma eficiência ideal em uma DSC, seria necessário minimizar as perdas por recombinação. Isso poderia ser implementado, por exemplo, através do uso de dispositivos catalíticos que bloqueassem a recombinação dos íons de I_3^- na superfície do semicondutor. Também se poderia acrescentar elementos à superfície nanoporosa de TiO_2 , de tal forma, que a voltagem característica de circuito aberto, (V_{oc}), da DSC e sua resistência interna pudessem ser controladas.

A Tab. 2.1 foi adaptada do trabalho de S. K. Deb *et al.* e mostra resultados experimentais que relacionam a eficiência de uma DSC com a fotovoltagem característica [32]. Os detalhes na elaboração dessa tabela são mostrados por S. Y. Huang *et al.* [59]. O corante de ativação do semicondutor apresentado nesses trabalhos foi cis-ditiocianato-N,N-bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilato)-Ru(II), recoberto com tiocianato de rutênio ($RuL_2(NCS)_2$), a luz incidente foi de $100mW/cm^2$ (AM 1,5) e o eletrólito utilizado foi o $CH_3CN/3$ -metil-2-oxazolidinona (NMO) (peso % 50:50) contendo 0,3 M de LiI e 30 mM de I_2 . Para modificar a voltagem característica nas células, foram feitos tratamentos do eletrodo semicondutor, usando diferentes substâncias que são descritas na Tab. 2.1. Um dos resultados importantes obtidos é que a corrente de curto circuito J_{sc} , é pouco afetada pelos diferentes tratamentos químicos da superfície. Isso significa que a taxa de injeção de elétrons deve estar relacionada ao conjunto (corante, TiO_2 e luminosidade) que não foi afetado pelo tratamento. Também foi observado que células com fotovoltagem de circuito aberto (V_{oc}) maior apresentam melhor eficiência.

Tratamento do eletrodo	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF	η (%)
Não tratado	14,9	570	0,68	5,8
VP ^a	14,8	640	0,70	6,6
TBP ^b	14,7	710	0,72	7,5
PVP ^c	14,5	730	0,71	7,5
NH ₃ ^d	15	810	0,64	7,8

Tabela 2.1: Os eletrodos foram tratados com as seguintes substâncias: ^a3-vinilpiridina, ^b4-terc-butilpiridina, ^cpoli(2-vinilpiridina) e ^damônia [32]. Nota-se variação na eficiência. As J_{sc} foram pouco afetadas pelo tratamento, ou seja, a injeção de elétrons na BC do TiO₂ não foi afetada significativamente. Os eletrodos tratados com TBP e PVP obtiveram a mesma eficiência de 7,5 %. No entanto, existe uma pequena diferença nos seus respectivos *fill factors* (FF).

O fato de uma DSC usar eletrólito, fez com que alguns pesquisadores buscassem relações entre o índice de pH e outros parâmetros da célula [60]. Surpreendentemente, observou-se pouca ou nenhuma mudança na transferência de elétrons quando houve variação de pH = 2,5 para pH = 8. Isto faz com que o processo de injeção de elétrons e separação de carga destes dispositivos possam ser explicados simplesmente através da teoria de semicondutores.

Corrente de Recombinação e Lei de Ohm

A lei de conservação da carga rege a eficiência das DSCs, sendo definida por [41]

$$J_{in} = J_{ph} + J_r \quad (2.13)$$

onde J_{in} é a densidade de fotocorrente de injeção no semicondutor, J_{ph} e J_r são, respectivamente, as densidades de fotocorrente (utilizada) e de recombinação entre as espécies oxidadas do eletrólito e do corante. A corrente de recombinação é

considerada o principal canal de perda de eficiência em DSCs.

Se consideramos esse sistema de forma clássica, podemos supor que essa fuga ocorre via resistências internas, causando perdas na forma de liberação de calor. Dois são os tipos de resistências que podem ocorrer nesses sistemas. Um deles é a resistência em série e o outro é a resistência em paralelo (*shunt*). A resistência em série está associada a diversos fatores como a resistividade do vidro condutor que pode ocorrer nos terminais, a condutividade do eletrólito, as propriedades do semicondutor de TiO₂ nanoparticulado etc. Já a resistência *shunt* pode ser considerada, classicamente, como a responsável pelas perdas de energia que ocorrem se o elétron injetado no TiO₂ retornar ao corante (recombinação elétron-buraco) ou se retornar ao eletrólito (recombinação entre elétrons e espécies oxidadas do eletrólito – corrente de escuro).

Se compararmos o que ocorre em uma bateria com o que ocorre em uma DSC, observamos através de suas curvas características o comportamento da sua resistência interna, fazendo o uso da lei de Ohm. Em uma bateria, a resistência interna em série pode ser avaliada pela inclinação da curva $I - V$. A sua resistência tem um valor que, aparentemente, não varia juntamente com os valores da curva em cada ponto. A corrente de recombinação interna em bateria causaria o descarregamento e seria representada por resistência *shunt* de valor muito elevado. Outra particularidade da bateria, é que o fator de preenchimento (FF) da curva $I - V$ se mantém fixo em 0,25. Já as DSCs tem corrente de recombinação com valores que competem com a fotocorrente gerada. No entanto, o fator de preenchimento tem valor típico maior que 0,5 em DSCs de eletrólito líquido [23]. A Fig. 2.10 mostra as curvas de corrente-voltagem de uma bateria e uma célula solar de TiO₂. A resistência interna em série da bateria (r_s) foi facilmente calculada através da inclinação da curva $I - V$ ($r_s = 1,8 \Omega$). Já uma DSC apresenta sua curva característica com um com-

portamento altamente não linear, cuja corrente de recombinação obedece a equação de Butler-Volmer [53, 59].

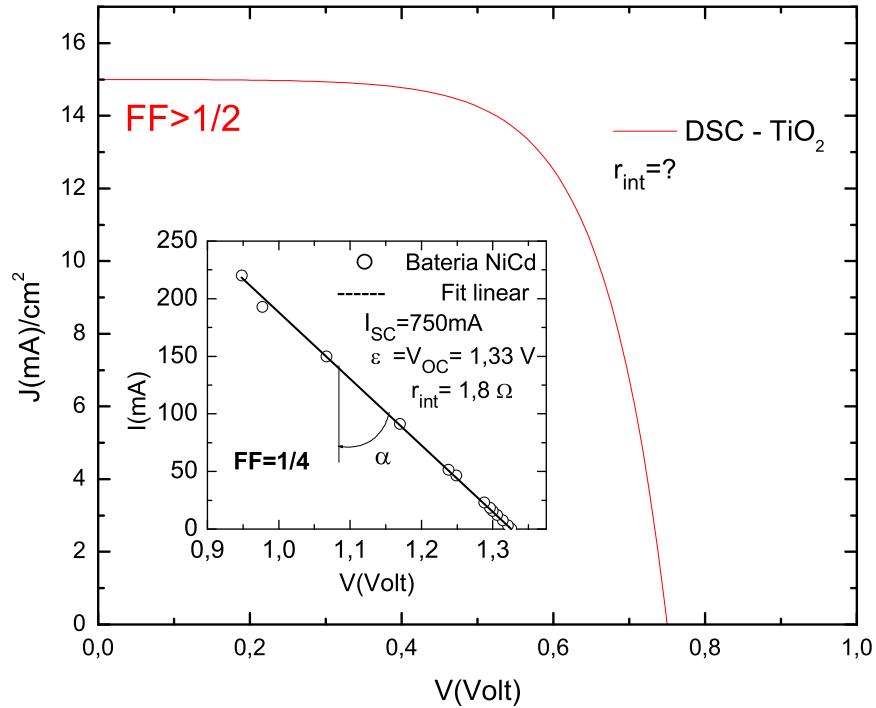


Figura 2.10: Curva característica $I - V$ de DSCs e de bateria de NiCd. O fator de preenchimento da bateria equivale a 0,25, enquanto que as DSCs de eletrólito líquido costumam apresentar $FF > 0,5$. A resistência interna da bateria ($r_{\text{int}} = r_s$) pode ser avaliada, de acordo com a lei de Ohm, pela cotangente da curva $I - V$ ($r_s = 1,8\Omega$), i. e., pela tangente de α . A curva característica de uma DSC aparenta ter um sistema de resistência interna não linear.

Partindo da lei de conservação da carga descrita na equação (2.13), podemos definir a densidade de corrente de injeção (J_{in}), dependente da luz pelo valor da corrente de curto-circuito, na respectiva radiação incidente na DSC, ou seja, a corrente de recombinação pode ser facilmente deduzida de forma gráfica em cada ponto da curva $J - V$. A resistência *shunt* que caracteriza a corrente de recombinação pode ser medida em cada ponto pela lei de Ohm. O comportamento dessa resistência é altamente não linear e pode ser avaliada em cada ponto pela cotangente da curva $J - V$. A Fig. 2.11 mostra a conservação da carga de uma função característica

$J - V$ de DSC, onde os valores próximos do estado de curto-circuito, teoricamente fornecem dados que resultam em uma resistência *shunt* de valor muito alto, tendendo a infinito. Esse detalhe é condizente com a discussão da literatura que aponta para corrente de recombinação nula em curto-circuito [59].

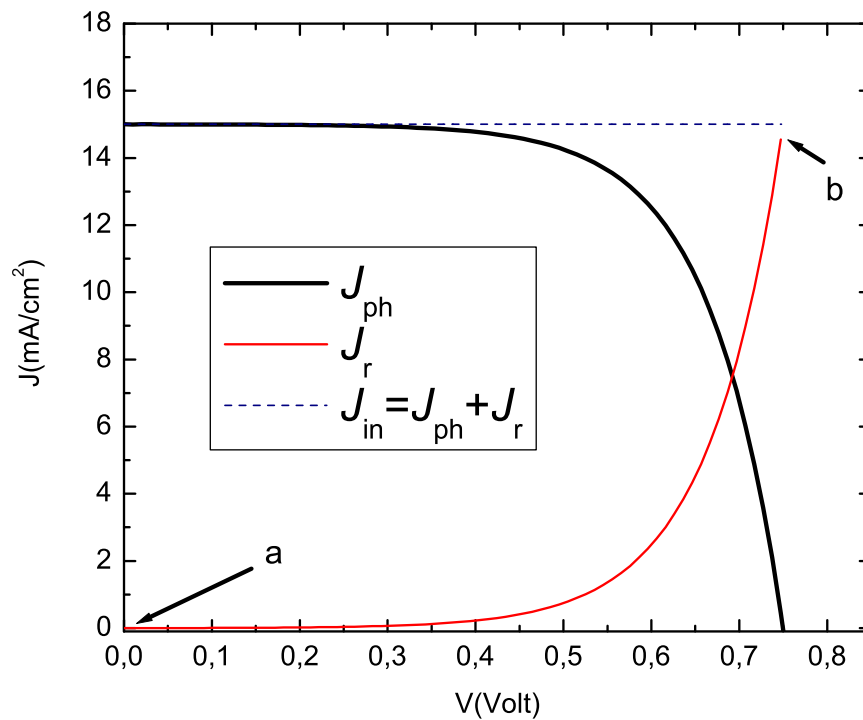


Figura 2.11: Curva característica $J - V$ de DSC. A densidade de corrente de injeção J_{in} dependente da luz se mantém constante de acordo com a lei de conservação da carga. A densidade de corrente de recombinação J_r pode ser avaliada em cada ponto, e supondo-se que as perdas obedecem a lei de Ohm, pode-se calcular a resistência *shunt* pela cotangente da curva da corrente de recombinação. No estado de curto-circuito (próximo à região (a)) aparentemente se tem uma resistência de recombinação muito elevada, o que anularia as perdas. No estado de circuito aberto (próximo à região (b)) a corrente de recombinação se torna praticamente igual a corrente de injeção, resultando numa resistência *shunt* ou de recombinação de valor mínimo.

As funções de corrente-voltagem em células fotovoltaicas obedecem às leis regidas por funções transcendentais. Os respectivos circuitos internos não podem ser analisados do ponto de vista puramente resistivo como acontece com baterias. Um modelo para explicar o circuito interno em células fotovoltaicas de Si foi proposto

por Prince pela seguinte equação [35]

$$I = I_L - I_0 \left\{ \exp \left[\frac{q(V + IR_s)}{nk_{\text{BT}}} \right] - 1 \right\} - \frac{V + IR_s}{R_{SH}} . \quad (2.14)$$

Um diagrama do circuito elétrico desse modelo está sendo descrito com os detalhes de cada variável através da Fig. 2.12 (a).

Já as DSCs de eletrólito poliméricos foram modeladas pela equação do duplo diodo, uma proposta feita por Nogueira *et al.* [61]. Esse modelo será discutido na Seção 4.3 e o circuito eletrônico, baseado na equação (4.4), está sendo mostrado na Fig. 2.12 (b).

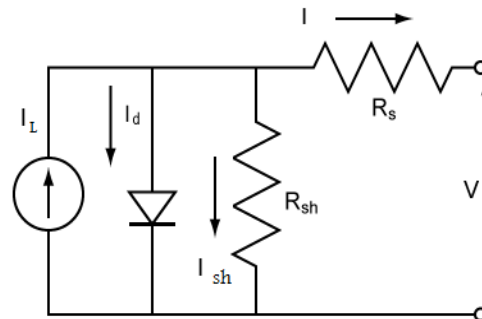
Um modelo de circuito interno para DSCs de eletrólito líquido que justifica a corrente de recombinação nula em curto-circuito foi proposto por Agnaldo *et al* [52] (Vide Fig. 2.12 (c)). Esse modelo foi usado para se avaliar o valor da resistência de recombinação, admitindo que a corrente de recombinação no estado de curto circuito seja nula. Nesse modelo, com o uso da Lei de Ohm e da segunda lei de Kirchhoff, a resistência de recombinação interna foi definida como uma função dos parâmetros de contorno como o V_{oc} , a J_{sc} e a voltagem de injeção dependente da luz (V_L), definida como sendo um pouco acima do valor do V_{oc} . A resistência de recombinação é definida como sendo

$$r_r = \frac{V_L V_{oc}}{(V_L - V_{oc}) J_{sc}} . \quad (2.15)$$

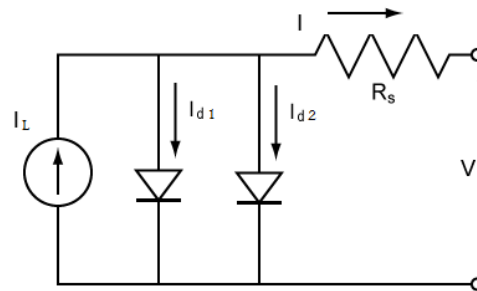
Esse modelo, no entanto, não leva em conta a não linearidade da fotocorrente que é gerada. Isso impossibilita o cálculo de forma direta do valor do fator de preenchimento (FF) das respectivas curvas $I - V$. Se o circuito fosse abordado dessa forma, o valor do FF convergiria para próximo de $1/4$, como acontece com as baterias.

Assim, esse sistema não pode ser considerado como sendo puramente resistivo. Há outros elementos (não mostrados nos diagramas Fig. 2.12) como a capacitância, que também faz parte dos componentes dos circuitos das DSCs e pode ser observada quando se estuda o decaimento do V_{oc} .

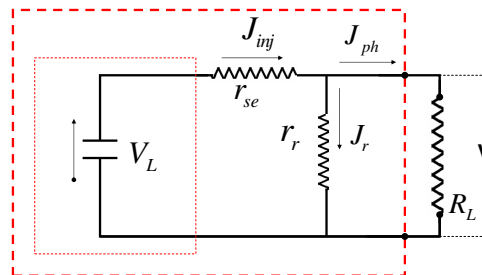
No próximo capítulo, será abordado todo o estado de arte da fabricação de DSC.



(a)



(b)



(c)

Figura 2.12: (a) Diagrama do circuito interno de uma célula fotovoltaica de Si com as características convencionais [35]. (b) Circuito configurado de acordo com a função característica para modelar DSCs de eletrólito polimérico, proposto por Nogueira *et al.* [61]. (c) Circuito idealizado para DSCs líquidas TiO_2 . Nesse circuito o FF converge para um valor próximo a $1/4$, semelhantemente ao que ocorre com uma bateria. A resistência interna em paralelo (*shunt*) é modelada de forma diferente do que ocorre em uma célula de Si [53].

Capítulo 3

Desenvolvimento de Células de Grätzel

3.1 Aspectos Gerais

A montagem de uma célula de Grätzel pode ser feita em um laboratório de pesquisa experimental, sobre uma bancada. As facilidades dessa operação tornam possível a elaboração de diversas configurações no conjunto para se produzir célula com diferentes resultados. Ao contrário do que ocorre com o método de produção de células fotovoltaicas de Si, as células de TiO_2 não requerem elevado índice de pureza do semicondutor utilizado. Além disso, o domínio de técnicas de produção de filmes de TiO_2 é um passo importante para a produção de células solares de filmes finos constituídas de junções em série de semicondutores acoplando múltiplos *band gaps*. Neste capítulo, o estado da arte de fabricação de DSC é feito de forma bastante resumida e ilustrada. Nessa abordagem, as técnicas descritas a seguir são de conhecimento básico de grupos de pesquisa envolvidos. No entanto, toma-se

o cuidado de não transparecer técnicas que, eventualmente, possam resultar em patentes.

3.2 Materiais e Métodos

A alta potência de radiação solar na nossa região é a maior justificativa da execução da nossa pesquisa. Foi imprescindível o aprendizado de todo processo experimental de produção de células de TiO_2 . Neste capítulo, descreveremos de forma sucinta todo o procedimento experimental, seguindo a metodologia adotada no Laboratório de Nanotecnologia e Energia Solar da Unicamp (LNES) que desenvolve células solares de TiO_2 e outros óxidos, utilizando eletrólitos poliméricos. Neste capítulo, também são mostradas as espectroscopias básicas dos materiais envolvidos e que foram feitas no Instituto de Química da Unicamp. As caracterizações das curvas IV das células montadas são avaliadas nos resultados dessa tese de doutorado.

3.3 Produção de Filmes

A preparação dos filmes da suspensão coloidal de TiO_2 foi realizada de acordo com o procedimento usado por Hahn-Meitner Institut em Berlin, Alemanha e, também, seguindo os avanços da pesquisa em DSC do LNES da Unicamp. Os filmes foram preparados com diferentes configurações, mudando-se os tipos e as formas de preparação da pasta de TiO_2 e o substrato empregado.

Foram preparadas amostras de pasta de TiO_2 Degussa P25 e Vetec 267 com os seguintes reagentes:

- 3,000g de TiO_2 ;
- 0,05 mL de Triton X100 (Fluka);
- 5 mL de água destilada;
- 0,1 mL de acetilacetona (Vetec- para síntese);
- 1,200g de polietilenoglicol (PEG 20000g/mol para síntese - Merck).

Em um almofariz contendo o óxido semicondutor, previamente pesado em uma balança de precisão de 4 dígitos, adiciona-se 1,0 mL de água destilada juntamente com 0,1 mL de acetilacetona (para evitar a reagregação das partículas) medida com uma pipeta de graduada de 200 μL . Com o auxílio de um pistilo mistura-se o pó com os solventes durante cerca de 40 min sem fazer muita pressão até formar uma pasta levemente esverdeada. Posteriormente, adiciona-se 3 porções de 1,25 mL de água destilada, gota a gota, ao conteúdo pastoso do almofariz. Finalmente, adiciona-se 0,025 de água e o detergente X100 previamente misturados. Este último tem a finalidade de facilitar o espalhamento do material sobre o vidro condutor. A solução pronta de TiO_2 é então transferida para um recipiente bem fechado e guardado sob proteção da luz e mantido em agitador magnético.

Um outro procedimento de preparação da pasta de TiO_2 segue a metodologia anterior, dessa vez, adiciona-se 40% da massa do TiO_2 do almofariz com polietilenoglicol (PEG 20000g/mol para síntese - Merck) com o objetivo de aumentar a porosidade do filme (3,000g de TiO_2 + 1,2000g de PEG). Os filmes de TiO_2 , nos quais foram adicionados PEG, produziram DSC mais eficientes. Anteriormente ao recobrimento do substrato de vidro condutor com a suspensão, estes são limpos com detergente comum, isopropanol e metanol separadamente em banho de ultra-som durante 15 min. (neste caso, foram usados óxido de estanho dopado com flúor da

Nipon Glass $16 \Omega/\text{cm}^2$ e Flexitex $10\text{-}20 \Omega/\text{cm}^2$). Entre cada etapa, os substratos são imersos em água destilada a 60°C , durante 30 min.

O método empregado para o espalhamento do semicondutor é o método do bastão de vidro ou “painting”. O vidro condutor seco e limpo é fixado a uma superfície plana com o lado condutor para cima por duas fitas adesivas (espessura = $30\mu\text{m}$) dispostas lateralmente com 1 cm de distância, que controlam a espessura do filme sobre o vidro condutor. Uma pequena quantidade da solução é colocada em uma das extremidades e espalhada por todo o substrato com bastão de vidro. As amostras são então cobertas para que sequem ao ar sem qualquer depósito de poeira. Depois de secas, remove-se a fita adesiva e os filmes são sinterizados a 350°C por 30 min e depois se eleva a temperatura para 450°C e deixa-se por mais 30 min. O filme deve ser retirado do forno com temperatura não superior a 80°C . Finalmente, os filmes (sobre o vidro condutor transparente) são delimitados por cortador de vidro para se ter uma superfície de 1 cm^2 . Uma ilustração do aparato para produção de filmes de TiO_2 podem ser vistos através da Fig. 3.1.



Figura 3.1: Deposição de filme de TiO_2 sobre vidro condutor de $\text{SnO}_2:\text{F}$. Ilustração antes do processo de sinterização.

Para a caracterização da superfície e fratura dos filmes de TiO_2 , bem como sua composição após a sinterização, empregou-se a microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X (DRX) e reflectância difusa.

A Fig.3.2 mostra os espectros de DRX dos dois tipos de TiO_2 utilizados na parte experimental da pesquisa. O TiO_2 Vetec 267 apresentou melhor cristalinidade de forma homogênea com anatase. Já o TiO_2 Degussa P25 apresenta traços de rutilo. Antes da sinterização, o percentual de rutilo (W_R) apresentado na amostra foi de 19,5% e depois da sinterização passou a ser de 20,5%, sendo que a maior parte é de anatase. A fórmula empírica empregada foi [62, 63, 64].

$$W_R = \left[\frac{1}{1 + 0.8 \left(\frac{I_A}{I_R} \right)} \right] \quad (3.1)$$

onde I_A e I_R representam os primeiros máximos de intensidades em unidades arbitrárias do anatase (101) e do rutilo (110), respectivamente.

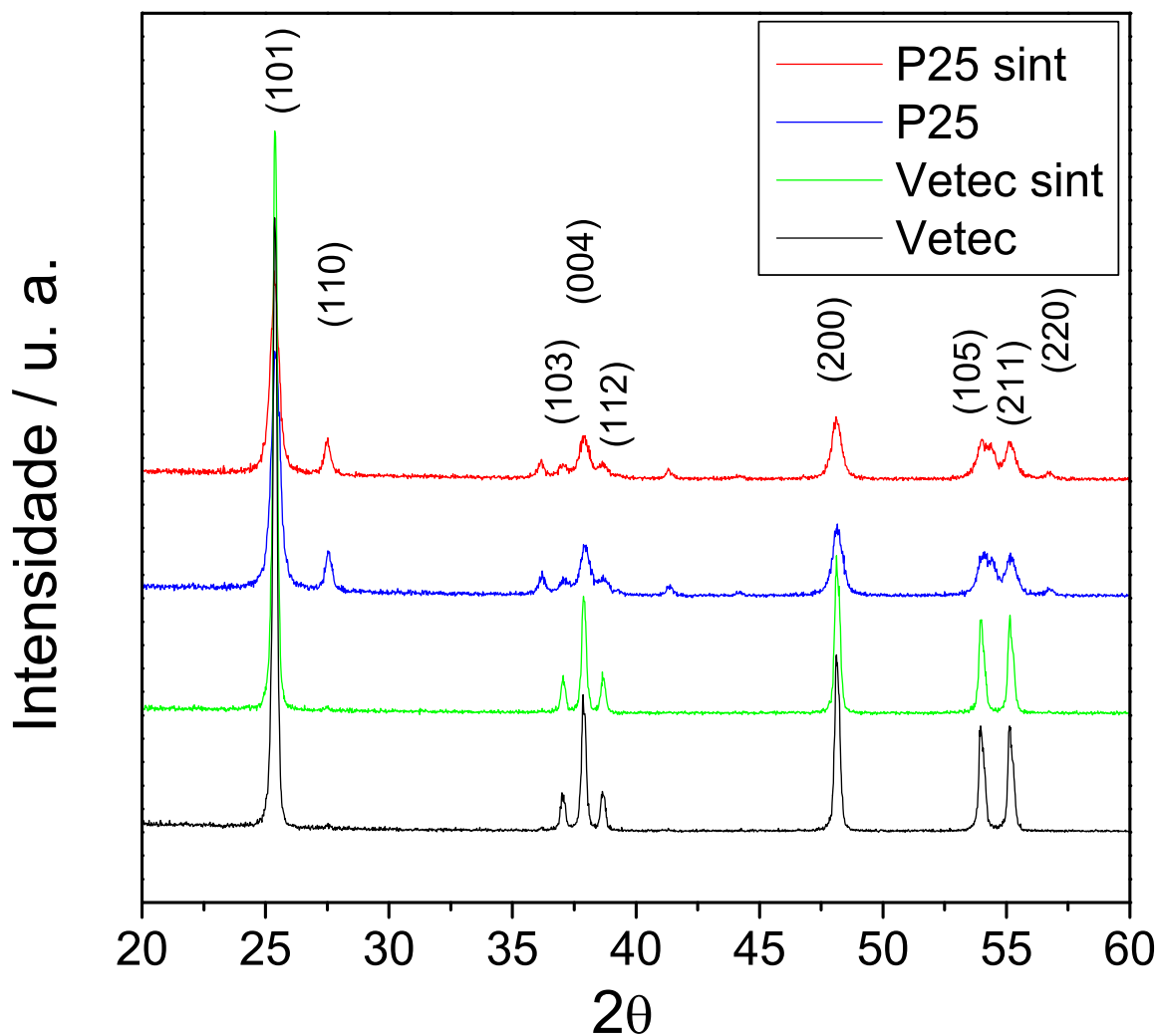


Figura 3.2: DRX de TiO₂ – As amostras de TiO₂ de anatase (Vetec) não sofreram alterações antes e depois da sinterização. Já as amostras de TiO₂ P25 apresentam formas anatase (principal) e rutilo (impureza) se caracterizando como um nanocompósito de TiO₂. Os principais picos de identificação do anatase e do rutilo ocorrem em $2\theta=25^{\circ}$ e $2\theta=27^{\circ}$, respectivamente.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi importante para se analisar o tamanho das nanopartículas do TiO_2 empregado experimentalmente. As Fig.3.3 e 3.4 mostram essas partículas, de forma que o TiO_2 Vetec, apesar de ter uma pureza em anatase maior que o P25, apresentou partículas com aparência entre 100 e 200 nm. Assim, a área de absorção do TiO_2 Vetec passa a ser muito inferior a área do TiO_2 P25. Um fator importante na obtenção de DSCs mais eficientes é a área de absorção de luz da superfície das nanopartículas utilizadas. Partículas maiores apresentam menor área específica por unidade de volume e, conseqüentemente, resultam em DSCs menos eficientes.

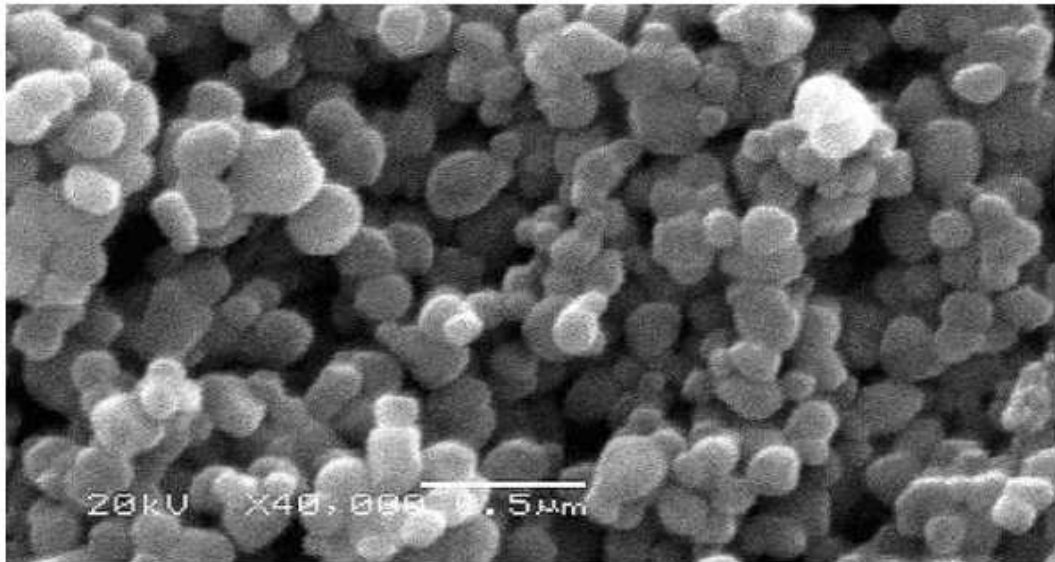


Figura 3.3: MEV – TiO₂ Vetec 267. Partículas aparentando de 100 a 200 nm.

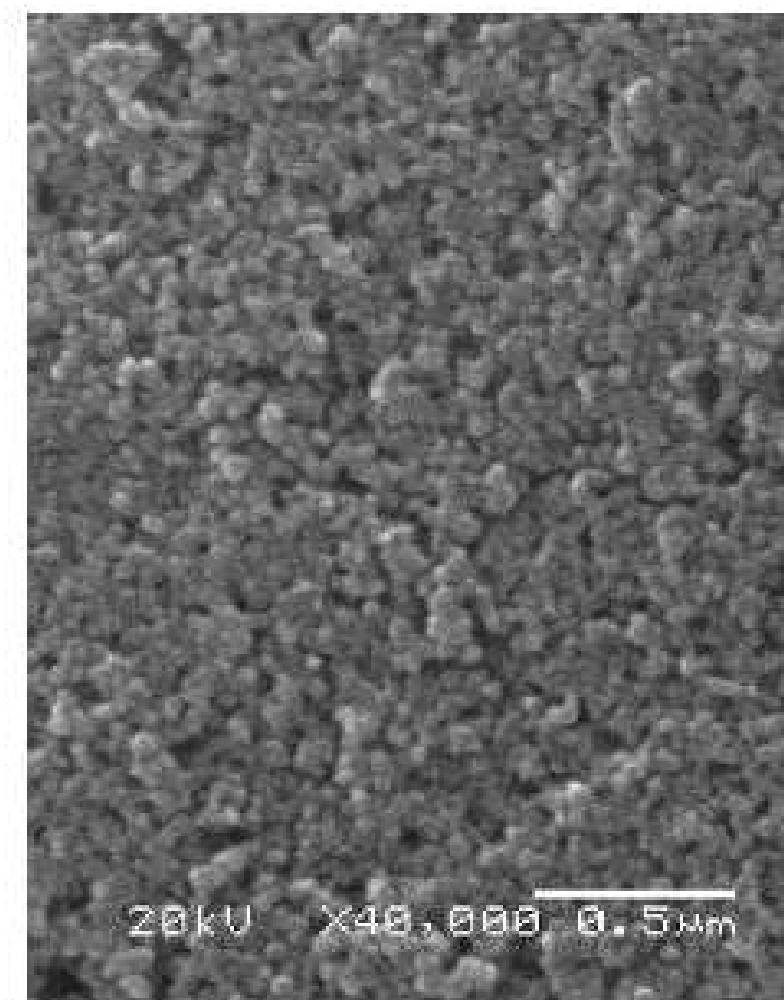


Figura 3.4: MEV – TiO_2 Degussa P25. Partículas com distribuição de tamanhos de 10 a 40 nm.

A determinação do BG do semicondutor foi feita através de análise de reflectância difusa. Os BG do TiO₂ Vetec 267 e Degussa P25 foram avaliados com uso da função de Kubelka-Munk $F(R)$, definida por [65]

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} , \quad (3.2)$$

onde R representa o espectro de reflexão do óxido semicondutor utilizado. O valor do BG é definido pela cruzamento da inclinação da reta no ponto de cruzamento com o eixo no respectivo comprimento de onda que pode ser facilmente convertido em eV pela relação: $\text{BG(eV)} = 1.240/\lambda(\text{nm})$. Os valores medidos para o BG do TiO₂ P25 foi de 3,2 eV e para o TiO₂ Vetec foi de 3,3 eV, cujo erro apresentado foi de menos de 5%. Esse método usado no TiO₂ P25 está sendo mostrado na Fig. 3.5.

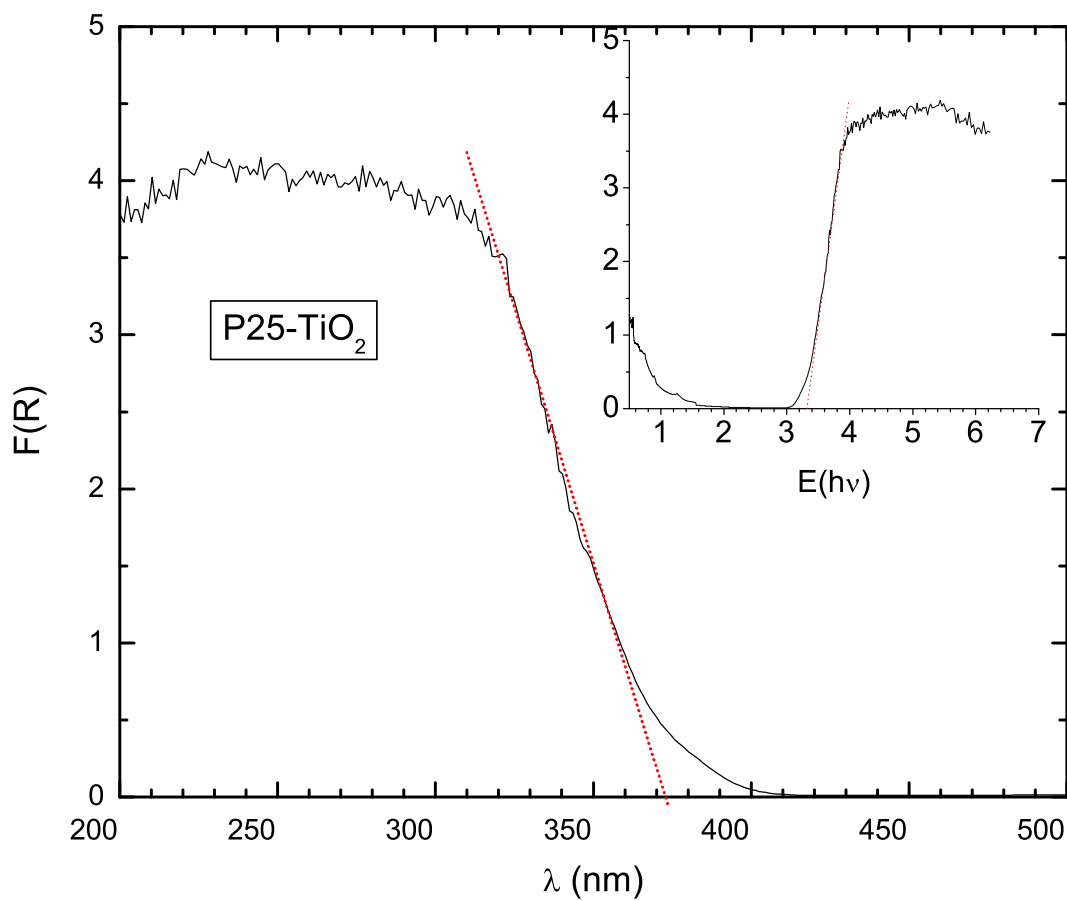


Figura 3.5: Análise do BG através da função de Kubelka-Munk. O valor medido para o BG do TiO_2 P25 foi de 3,2 eV.

3.4 Sensibilização por Corantes

Na preparação do corante foi usado uma concentração $K=0,5$ mM de Ruthenium 535-bis TBA N-719 da Solaronix SA ($C_{58}H_{86}O_8N_8S_8Ru$, $M=1187,7$ g/mol) em solução de álcool etílico absoluto PA Synth. Fazendo-se uso de cálculos estequiométricos ($K = n/V$ e $M = m/n$), obtém-se $m = 0,0178$ g para cada 30 mL de álcool etílico utilizado.

A solução é colocada em porta amostra protegida da luz e dissolvido em ultrassom até uniformizar sem formar resíduos no fundo (30 min). Feito isto, o corante está pronto para ser aplicado nos filmes de TiO_2 . Pode também ser guardado para uso posterior protegido da luz e umidade, vedado com fita adesiva.

A etapa seguinte é a aplicação do corante no filme de TiO_2 . Depois que o filme for cortado, lava-se em álcool etílico e deixa-se secar ao ar. Logo em seguida, esse filme é colocado em banho dentro da solução de corante, protegido de luz e umidade por 12 h. A seguir, faz-se o enxágue usando álcool comum. As bordas irregulares, mal coradas, são eliminadas usando uma lâmina de microscópio, tomando-se cuidado para formar uma pequena área quadrada, cuidadosamente medida com um paquímetro ($< 0,5$ cm²).

As caracterizações através do espectro de absorção, transmissão e reflexão foram feitas através de um espectrofotômetro CARY 5G UV-Vis-NIR, como mostra a Fig. 2.9.

3.5 Preparação e Aplicação de Eletrólito

O eletrólito pode ser líquido ou polimérico. A pesquisa por novos eletrólitos

poliméricos se faz necessária, pois dispensa os problemas com vazamentos que podem ocorrer em eletrólitos. No estágio atual da pesquisa as DSCs com eletrólito polimérico, ainda são menos eficientes do que com eletrólito líquido.

Quando se pretende estudar células líquidas, utilizamos eletrólito de acetonitrila por ser uma substância não aquosa e de difícil evaporação. Nesse caso, os reagentes utilizados foram:

- Iodeto de lítio (LiO – Wako - 133,85 g/mol);
- Iodeto de tetrabutilamônio (98% - 369,38 g/mol);
- 4-terc-butilpiridina (aumenta a V_{oc});
- Iodo ressublimado (I_2 - Sigma Aldrich - 253,81 g/mol);
- Acetonitrila: 3 methoxipropionitrila (50:50).

O eletrólito depois de pronto pode ser armazenado em frascos de vidros vedados e protegido da luz e umidade.

Os reagentes usados na elaboração de eletrólitos poliméricos estão em fase de aperfeiçoamento. Os reagentes citados na Ref. [58] e que foram também testados são os seguintes:

- Polímero - poli(etileno oxido-co-epiclorohidrina) P(EO-EPI)87/13;
- Plastificante - γ -butirolactona (GBL);
- LiO - iodeto de lítio;
- I_2 - iodo ressublimado;
- Acetona.

O eletrólito polimérico foi preparado a partir da dissolução de 30% do polímero P(EO-EPI) - Daiso, Osaka, Japão (em relação a massa total, ou seja, massa do polímero somada a massa de plastificante), LiI (25% em relação a massa total), γ -butirolactona (70% em relação a massa total) em 25 mL de acetona. Essa composição apresenta as propriedades otimizadas do eletrólito polimérico tipo gel e fez parte do projeto de doutorado do aluno João E. Benedetti, do Laboratório de Nanotecnologia e Energia Solar do Instituto de Química da Unicamp - LNES, sob orientação da Profa. Dra. Ana Flávia Nogueira [66]. Muitas configurações diferentes foram testadas, sempre procurando se obter uma melhor eficiência. Os reagentes são diluídos em acetona em agitador magnético por, no mínimo, quatro dias.

A aplicação de eletrólito líquido ou polimérico é o último procedimento a ser realizado antes da caracterização da curva *IV* da célula. Em células líquidas a aplicação do eletrólito é recomendada que seja na temperatura de 80°C. Já em DSC polimérica, deve-se cuidar para que se tenha evaporação da acetona contida no eletrólito. Outros cuidados devem ser tomados para evitar curto circuito entre as placas do contra eletrodo e do filme de TiO₂ sensibilizado.

Depois de aplicado o eletrólito sobre o semicondutor, faz-se um sanduíche com o contra-eletrodo de Pt. A célula poderá passar por um tratamento de selagem ou ser imediatamente caracterizada com a medição da curva *IV* em um potenciostato. A Fig. 3.6 mostra a primeira célula de TiO₂ montada no Instituto de Física da UFAL e teve uma eficiência estimada em 1,15%. Esse resultado foi publicado no Jornal Gazeta de Alagoas em 16/12/2006.

O próximo capítulo conterà toda a informação sobre como obter as curvas I-V.



Figura 3.6: Primeira DSC montada na Universidade Federal de Alagoas.

Capítulo 4

Caracterização

4.1 Caracterização de Curvas $J - V$ em DSCs

As caracterizações descritas neste capítulo foram feitas no Laboratório de Nanotecnologia e Energia Solar (LNES) da Unicamp. Em alguns casos específicos foram abordadas caracterizações da literatura para dar maior consistência ao modelo matemático que lineariza as curvas de fotocorrente-voltagem em DSCs e que está sendo defendido nesta tese de doutorado.

As propriedades elétricas e de conversão de energia das DSCs foram estudadas através de uma fonte de luz controlada (banco óptico – Oriel) com potências de 100 mW/cm^2 (AM 1,5 1 Sol), 10 mW/cm^2 e 0 mW/cm^2 (escuro) avaliadas com um radiômetro na posição em que as células foram fixadas. Os parâmetros físicos medidos diretamente das células, no claro e no escuro, foram as correntes (I) e as fotovoltagens (V). Para isto, usou-se um potenciostato com ddp aplicada varrendo de $-1,0 \text{ V}$ a $+1,0 \text{ V}$ e passos de $0,001 \text{ V}$. Com os dados dos arquivos em formato *.OCW do potenciostato, foi possível calcular outros parâmetros como as densidades

de correntes ($J = I/A$) onde I é a corrente medida e A é a área superficial do semicondutor, a eficiência máxima (η) e o fator de preenchimento – *Fill Factor* (FF) de cada célula. As medidas de decaimento de V_{oc} (feitas em células com eletrólitos poliméricos) foram realizadas sob condições de circuito aberto interrompendo-se a iluminação de 100 mW/cm^2 e monitorando-se por um determinado período de tempo no escuro, a diminuição de V_{oc} .

A eficiência máxima da célula é uma grandeza adimensional que é definida em por

$$\eta = \frac{J_m V_m}{I_0} \times 100(\%) , \quad (4.1)$$

onde $J_m V_m$ é o valor máximo obtido no produto entre a densidade de corrente J e a respectiva fotovoltagem V , representando a potência máxima de conversão da célula, e I_0 a potência de radiação luminosa incidente sobre o filme.

Um parâmetro importante no estudo de células solares é o fator de preenchimento (FF). O valor do FF é calculado pela razão

$$FF = \frac{J_m V_m}{J_{sc} V_{oc}} , \quad (4.2)$$

onde J_{sc} e V_{oc} são a densidade de corrente de curto-circuito e voltagem de circuito aberto, respectivamente.

A Fig. 4.1 mostra o comportamento gráfico típico das curvas $J - V$ de uma célula solar no claro e no escuro. No primeiro e no terceiro quadrante, a célula consome energia ($J \times V > 0$). No quarto quadrante, a célula produz ou transforma energia, ou seja, $J \times V < 0$. No escuro, a célula se comporta como um diodo. No entanto, é comum se fazer uma inversão dos valores da curva $J \times V$ do quarto para o primeiro quadrante. Essa convenção está sendo empregada nos gráficos das curvas de fotocorrente-voltagem de DSCs desta tese de doutorado.

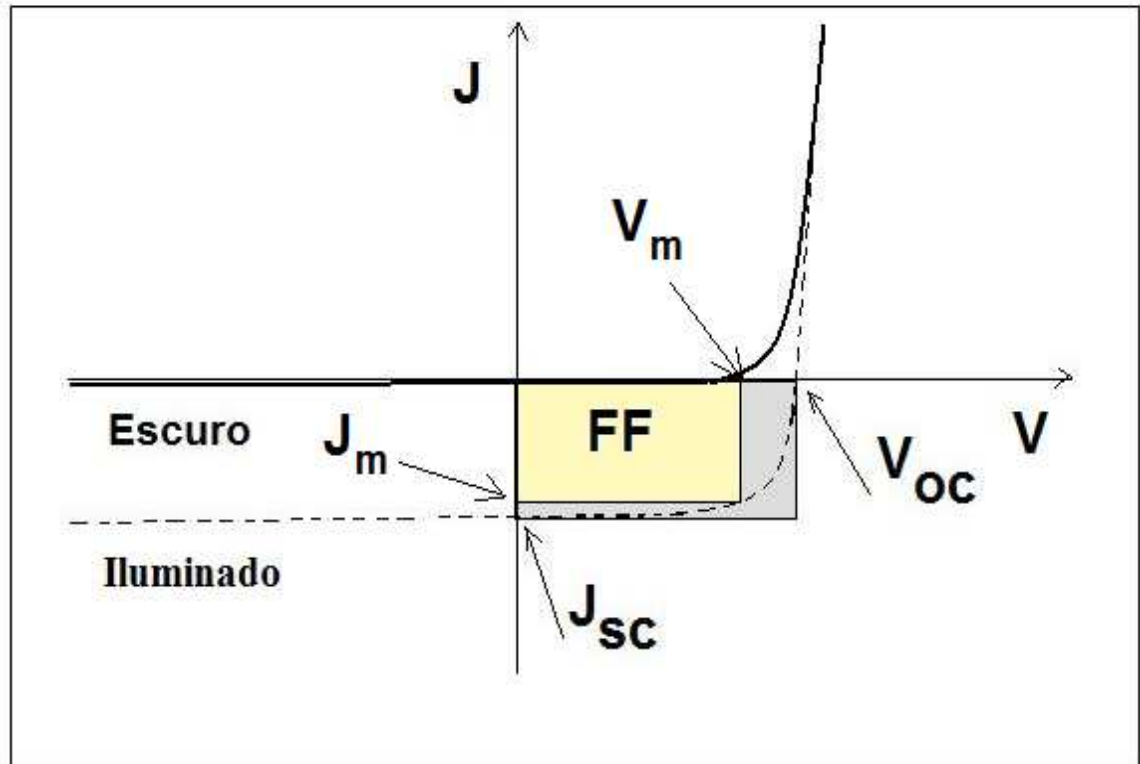


Figura 4.1: Exemplo de curva $J - V$ de uma célula solar fotovoltaica no claro e no escuro. $J = 0$: estado de circuito aberto, $V = V_{oc}$; $V=0$: estado de curto-circuito, $J = J_{sc}$. O fator de preenchimento FF é calculado a partir da razão $(J_m \times V_m)/(J_{sc} \times V_{oc})$.

DSC	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	$\eta(\%)$
a	17,1	0,82	0,57	7,8
b	3,8	0,79	0,60	1,8
c	9,8	0,75	0,49	3,6
d	7,4	0,74	0,53	2,9

Tabela 4.1: DSCs sob mesma potência de iluminação ($I_0=100$ mW/cm²) e usando mesmo corante N719. (a) e (b) DSCs com mesmo eletrólito líquido de acetonitrila e (b) (c) com eletrólito polimérico. (a), (c) e (d) usando TiO₂ Degussa P25, e (b) usando TiO₂ Vetec 267. As DSCs de eletrólito líquido apresentaram a melhor e a menor eficiência. Poucas mudanças na construção das quatro DSCs resultaram em valores distintos para os principais parâmetros envolvidos.

A voltagem de circuito aberto (V_{oc}) e a densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}) são parâmetros importantes em células fotovoltaicas. Células eficientes costumam apresentar altos V_{oc} e J_{sc} . Um FF elevado ajuda a otimizar a eficiência das DSCs. As variáveis envolvidas no controle desses parâmetros físicos são diversas.

A Tab. 4.1 mostra uma diversificação de resultados devido às mudanças de algumas características físicas da construção de quatro DSCs, (a), (b), (c) e (d), que foram feitas usando o mesmo tipo de substrato condutor (Nipon Glass – 16 Ω/\square) e mesmo de tipo de contra-eletródo de Pt, a mesma forma de aplicação e sinterização do filme de TiO₂, e o mesmo corante de Ru N719. Em uma delas foi usado TiO₂ com partículas maiores (Vetec (b)) e nas demais foi empregado o TiO₂ P25. Em duas delas foi usado eletrólito líquido (a) e (b), e nas outras duas, usou-se eletrólito polimérico (c) e (d).

A mudança na iluminação de 100 mW/cm² para 10 mW/cm² também alterou todos os parâmetros observados anteriormente (Vide Tab. 4.2). Mudando-se somente

DSC	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	$\eta(\%)$
a	1,74	0,75	0,72	9,5
b	0,41	0,68	0,61	1,7
c	0,87	0,61	0,60	3,2
d	0,75	0,61	0,60	2,7

Tabela 4.2: DSCs sob mesma potência de iluminação ($I_0=10$ mW/cm²) e usando as mesmas DSCs da Tab 4.1. Mudando-se somente a iluminação para 1/10 da iluminação anterior a resposta dos parâmetros envolvidos não obedece a uma lei de escala na mesma proporção.

a iluminação para 1/10 da iluminação anterior a resposta dos parâmetros envolvidos não obedece a uma lei de escala na mesma proporção.

As características nas curvas de corrente voltagem ($J - V$) mostradas nas Fig. 4.2 descrevem o comportamento distinto de duas DSCs com eletrólito líquido e corante N719, sob potência de radiação 100 mW/cm² e 10 mW/cm² (gráfico interno). Em (a) foi empregado o TiO₂ Degussa P25. Em (b) usou-se o TiO₂ Vetec 267. Os valores de J e V estão transladados para o primeiro quadrante. A baixa eficiência do TiO₂ Vetec frente ao P25 se deve principalmente ao tamanho das suas partículas. Partículas maiores resultam em menor área específica e em uma menor eficiência de injeção de elétrons.

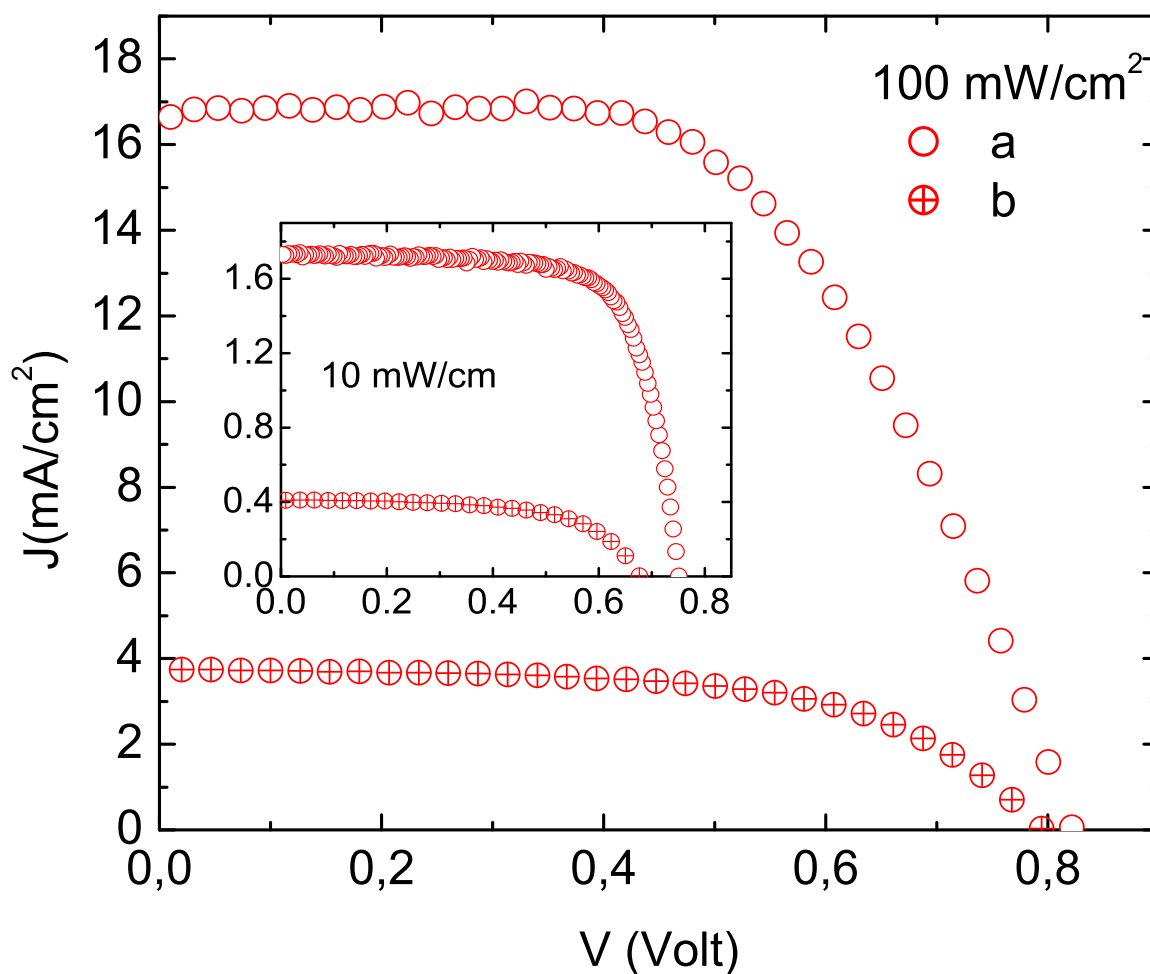


Figura 4.2: Curvas $J \times V$ de duas DSCs com eletrólito líquido e corante N719, sob potência de radiação 100 mW /cm² e 10 mW/cm² (gráfico interno). Em (a) foi empregado o TiO₂ Degussa P25. Em (b) usou-se o TiO₂ Vetec 267. Os valores de J e V estão transladados para o primeiro quadrante.

As DSCs usando nanopartículas de ZnO tem também a vantagem de baixo custo semelhantemente às DSCs de TiO_2 . Pesquisas abrangendo DSCs de TiO_2 e e ZnO foram feitas e mostram que as curvas $J - V$ de DSCs de TiO_2 e ZnO apresentam comportamento semelhante, sendo, por isso, objeto de estudo nesta tese de doutorado (Vide Fig. 4.3) [66, 67].

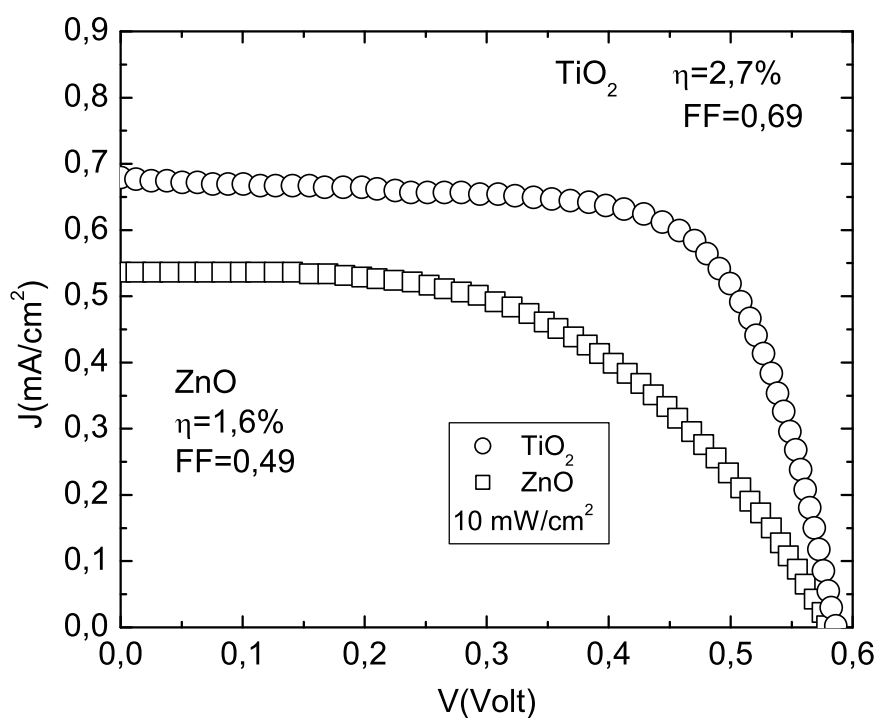


Figura 4.3: Curvas características de DSCs de nanopartículas de TiO_2 ($\text{FF}=0,69$ e $\eta = 2,7\%$) e ZnO ($\text{FF}=0,49$ e $\eta = 1,6\%$) – adsorvidas com corante N719 aplicado por 1 min a 50°C – sob iluminação de 10 mW/cm^2 , usando eletrólito líquido. Dados extraídos da Ref. [67].

As curvas mostradas através da Fig. 4.4 foram elaboradas com DSCs construídas de forma semelhante, a partir do mesmo tipo de TiO_2 P25 e corante N719, sob potência de radiação 100 mW/cm^2 e 10 mW/cm^2 (gráfico interno), e diferenciando-se somente a concentração de Li:I_2 no eletrólito polimérico empregado. Em (c) foi empregado a razão massa:massa 10:1 nos reagentes Li:I_2 (aproximadamente 20:1 em razão da massa molar – MM). Já em (d), usou-se a razão 10:1 de Li:I_2 para a MM dos reagentes Li:I_2 (que é o padrão usado em DSCs líquidas [59]). Uma menor concentração molar de I_2 no eletrólito produziu DSCs poliméricas mais eficientes e com maior J_{sc} , mantendo praticamente o mesmo V_{oc} .

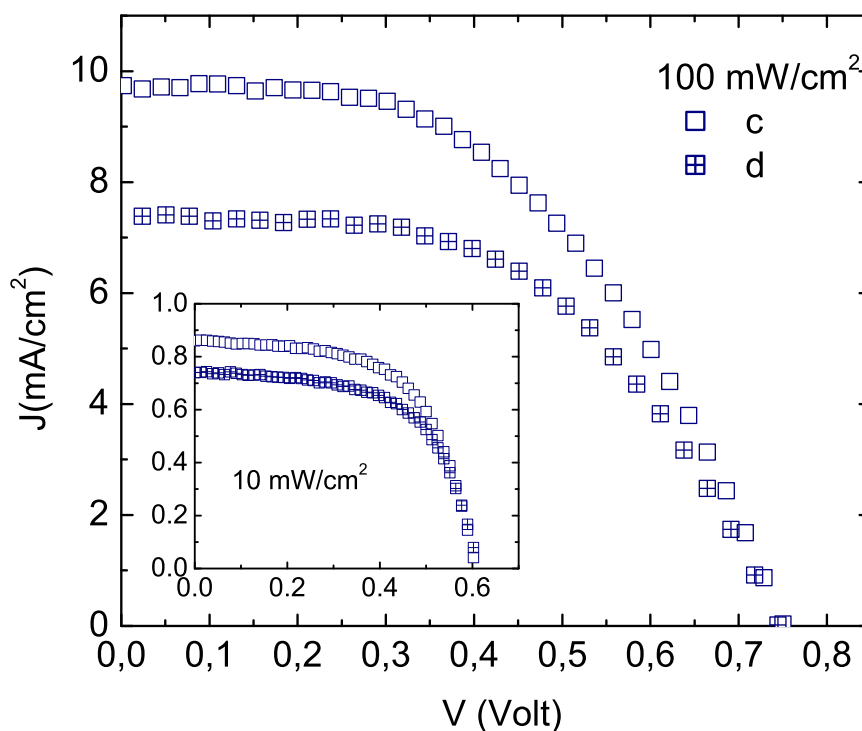


Figura 4.4: Curvas $J \times V$ de duas DSCs (c) e (d) usando diferentes concentrações de Li:I_2 em eletrólito polimérico, o mesmo corante N719, mesmo TiO_2 , mesmo substrato condutor e mesma forma de sinterização, sob potência de radiação 100 mW/cm^2 e 10 mW/cm^2 (gráfico interno).

A Fig. 4.5 mostra os gráficos das DSCs que produziram os parâmetros das Tab. 4.1 e 4.2. Existe uma semelhança intrínseca na forma de todas as curvas $J - V$ das DSCs, independentemente do material utilizado. Quatro DSCs caracterizadas sob potência de radiação 100 mW/cm^2 , usando mesmo tipo de substrato condutor, e mesmo tipo de contra-eletrodo de Pt. Em (a) e (b), curvas $J \times V$ de duas DSCs com mesmo eletrólito líquido. Em (b) e (c), mudando-se unicamente as concentrações de Li:I_2 de cada eletrólito. As curvas (a), (c) e (d) se referem às DSCs nas quais foi empregado o TiO_2 Degussa P25, e (b) usou-se TiO_2 Vetec 267.

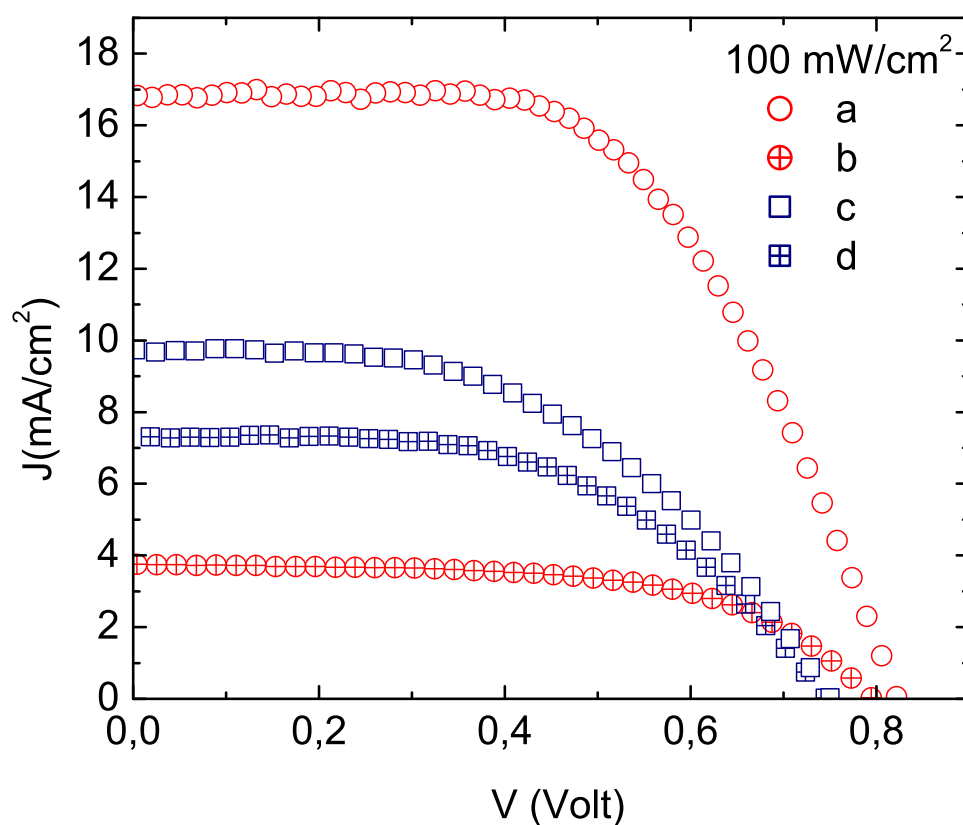


Figura 4.5: Curva $J - V$ de quatro DSCs sob potência de radiação 100 mW/cm², usando mesmo tipo de substrato condutor, e mesmo tipo de contra eletrodo de Pt. Em (a) e (b), curvas $J \times V$ de duas DSCs com mesmo eletrólito líquido. Em (c) e (d), com diferentes eletrólitos poliméricos. (a), (c) e (d) usando TiO₂ Degussa P25, e (b) foi empregado o TiO₂ Vetec 267.

4.2 Decaimento de Potencial em DSCs

Entre as causas dos resultados diferentes das curvas $I - V$ em DSCs estão os efeitos da corrente de recombinação em cada uma das células. Esses efeitos podem ser observados diretamente via curva de decaimento de V_{oc} em função do tempo. A caracterização do decaimento de V_{oc} no escuro foi importante para justificar diferentes comportamento das curvas. Após estabilizado o V_{oc} no claro, ao desligar-se a fonte de luz (100 mW/cm^2), a DSC passa a se comportar como um capacitor em regime de descarga. A explicação do comportamento de duas células quase idênticas, apenas com variação nos seus eletrólitos – DSC (c) e (d) – é que a célula (d) apresenta uma maior fuga de retorno da população dos elétrons armazenados enquanto permanece no claro. Essa fuga também chamada de corrente de recombinação interna obedece a uma lei de decaimento aparentemente exponencial. A Fig. 4.6 mostra o decaimento de V_{oc} das DSC (c) e (d), justificando dessa forma, as diferentes eficiências nas Tab. 4.1 e 4.2. Existe um decaimento mais rápido da DSC menos eficiente, justificando uma recombinação interna com maior rapidez entre elétrons que estão no TiO_2 com as espécies oxidadas do respectivo eletrólito.

O tempo de permanência do elétron na banda de condução do semiconductor pode ser avaliado através do transiente de potencial que é definido por [67, 68]

$$\tau_e = -\frac{K_B T}{q} \left(\frac{dV_{oc}}{dt} \right)^{-1}, \quad (4.3)$$

onde q é a carga do elétron em módulo, K_B a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta.

A Fig. 4.7 foi avaliada através da equação (4.3) na temperatura de 300 K e mostra que a célula de eletrólito polimérico (c), cuja razão molar Li:I_2 foi de

aproximadamente 20:1, apresentou maior tempo de permanência do elétron τ_e no semicondutor, causando assim uma maior eficiência do que a célula (d) com razão 10:1 de Li:I₂.

Estudos comparativos entre células de TiO₂ e células de ZnO feitos por Quintana *et al* mostrados através das Fig. 4.3 e 4.8 indicam que apesar das DSCs líquidas de ZnO apresentarem um maior tempo de permanência do elétron τ_e , do que as DSCs líquidas de TiO₂, não significa que essas sejam mais eficientes [67]. A justificativa principal desses resultados é que as DSCs de TiO₂, mesmo apresentando o praticamente o mesmo valor das J_{sc} que as de ZnO, apresentaram valores de V_{oc} e FF maiores.

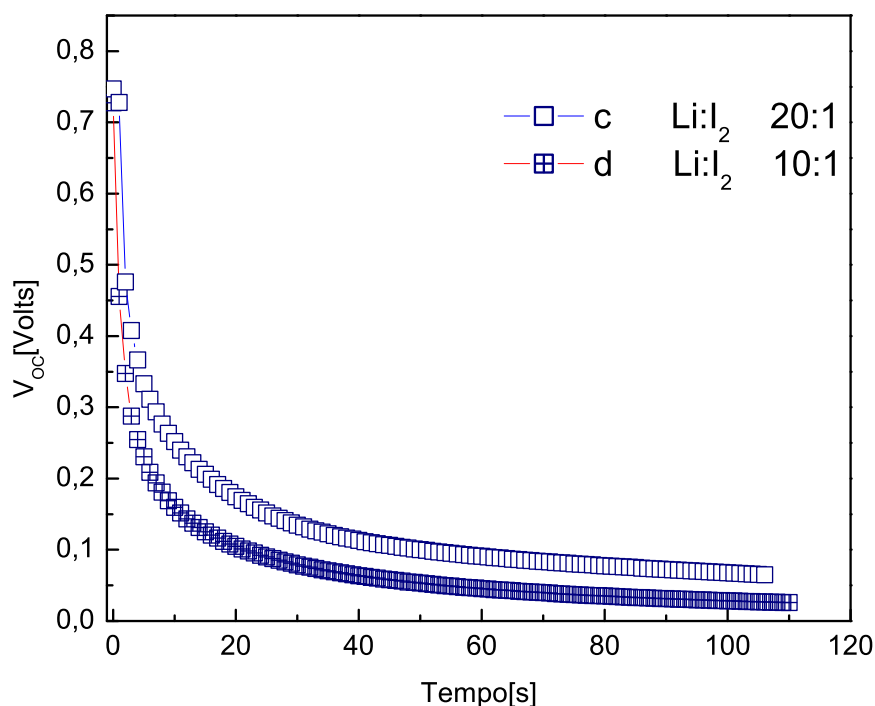


Figura 4.6: (c) e (d) curvas de decaimento ($V_{oc} \times t$) de duas DSCs com diferentes eletrólitos poliméricos, mas usando o mesmo substrato condutor, mesmo tipo de TiO₂ Degussa P25 e o mesmo tipo de corante N719 (por 12 h.)

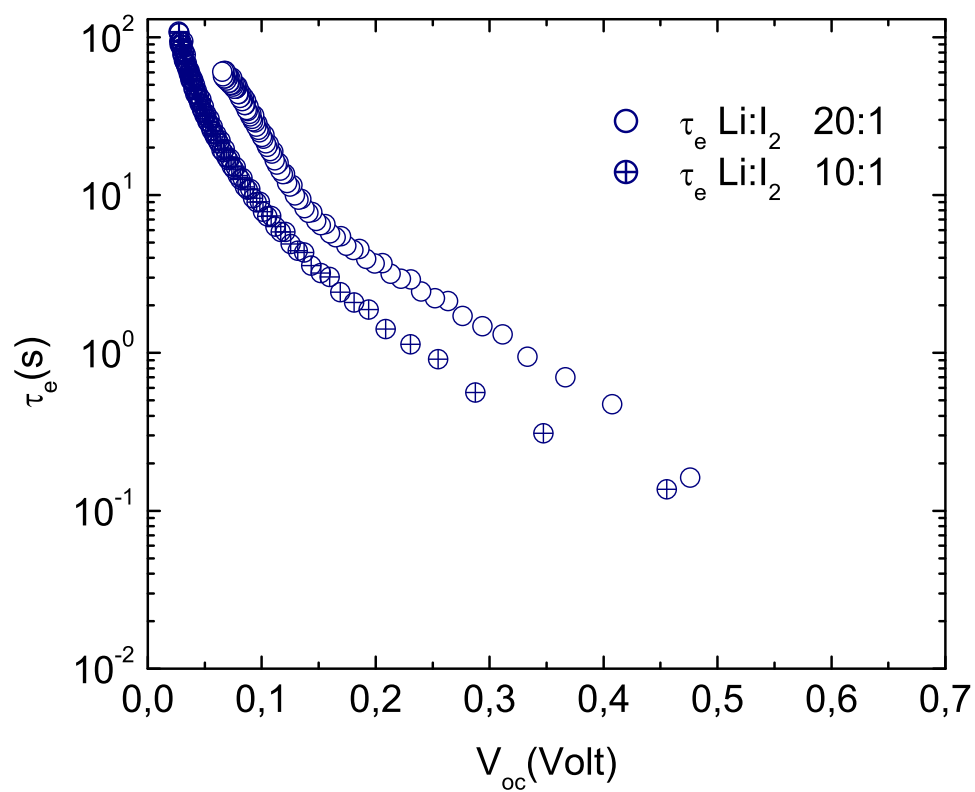


Figura 4.7: Transiente de decaimento de V_{oc} de duas DSCs com diferentes eletrólitos poliméricos. DSC (c) usando Li:I₂ 20:1 e (d) com Li:I₂ 10:1. Os valores de τ_e foram calculados a partir da equação (4.3).

O tempo de permanência do elétron na banda de condução do semicondutor, em condições de circuito aberto, aumenta significativamente com a diminuição do potencial de forma semelhante e praticamente linear em células de ZnO e ZnO:Ga [66, 67]. Um estudo comparativo entre DSCs líquidas de TiO₂ e de ZnO foi feito por Quintana *et al* [67]. Em DSCs líquidas de TiO₂, um comportamento muito diferente foi observado, no qual o tempo de permanência do elétron aumentou de forma praticamente exponencial com a diminuição do potencial, sugerindo uma mudança no mecanismo de recombinação diferente do que ocorreu em DSCs de ZnO (Vide Fig. 4.8). Esse comportamento exponencial, embora não observado em células solares de ZnO e ZnO:Ga [66, 67], foi também observado neste trabalho em DSCs poliméricas de TiO₂ e tem sido atribuído à recombinação via substrato condutor transparente que passa a ser dominante em relação à recombinação via TiO₂ nanoestruturado na região de baixo potencial elétrico [69].

Existem modelos para explicar o comportamento eletrônico em DSCs via o processo de múltiplo aprisionamento/liberação de elétrons em armadilhas rasas e profundas localizadas no semicondutor. Assume-se que uma grande quantidade de elétrons está aprisionada em estados localizados abaixo da BC do TiO₂. Elétrons aprisionados podem ser excitados termicamente à BC e se moverem livremente até serem aprisionados novamente, dessa forma, os elétrons são submetidos a milhares de eventos do tipo aprisionamento/liberação até atingirem o substrato condutor transparente [66, 67]. Pode-se assim, justificar uma dependência do transporte eletrônico com a intensidade luminosa através de uma distribuição energética de armadilhas. A explicação para a presença de estados eletrônicos no BG do ZnO pode ser usada para explicar de forma semelhante estados localizados no TiO₂ e se deve, em parte, a defeitos intrínsecos tais como vacâncias de oxigênio e titânio intersticial, originando seu caráter intrínseco tipo *n* [70]. Como a maioria das armadilhas pro-

fundas e rasas já estaria ocupada, os elétrons injetados a partir do estado excitado do complexo N719 poderiam se mover livremente pela BC do TiO_2 , resultando num transporte eletrônico mais rápido, porém numa cinética de recombinação de carga também mais rápida [66].

Na avaliação geral do comportamento de curvas $J-V$ de DSCs, pode-se notar uma grande complexidade na explicação física desse sistemas, causando assim, uma dificuldade em se usar uma função simples de poucos parâmetros para se fazer uma simulação teórica dessas curvas.

4.3 Caracterização de DSCs Poliméricas

As DSCs de eletrólito polimérico costumam apresentar menor mobilidade iônica frente o que se observa em DSCs de eletrólitos líquidos. Foi comprovado experimentalmente que existe uma competição entre os dois tipos de recombinação presentes: a recombinação entre elétrons injetados no TiO_2 e buracos existentes no corante e a recombinação entre elétrons e espécies oxidadas do eletrólito, I_2^- . Devido a esses dois canais de perdas, a simulação das curvas $I-V$ das DSCs foram feitas usando um modelo matemático da curva de duplo diodo definido por [58, 61]

$$I = I_L - I_d \left[\exp \left(\frac{qV_L}{m_1 k_B T} \right) - 1 \right] - k I_L \left[\exp \left(\frac{qV_L}{m_2 k_B T} \right) - 1 \right] \quad (4.4)$$

onde I_L é a corrente de curto-circuito na intensidade de luz irradiada, q é a carga elementar, T é a temperatura absoluta, k_B é a constante de Boltzmann e k , I_d , m_1 , e m_2 são constantes de ajuste. As constantes m_1 e m_2 são denominadas de constantes de fidelidade do diodo. V_L está relacionado ao potencial aplicado V

durante a caracterização, e está definido juntamente com a resistência interna em série (R_s) pela relação

$$V_L = V + IR_s . \quad (4.5)$$

Os dois primeiros termos do lado direito da equação (4.4) representam uma corrente independente de fotovoltagem, I_L , definida pela corrente de curto-circuito, e um termo independente de corrente de recombinação de escuro. Esses dois termos representam a função usual de um diodo. Já o último termo da equação representa uma dependência da iluminação na corrente de escuro, descrita pela recombinação entre elétrons que foram injetados no TiO_2 e estão retornando antes de sair da célula e se juntando com as espécies oxidadas, que em eletrólitos poliméricos são os íons I_2^- . A escolha desses ajustes foram puramente empíricos, para DSCs de eletrólito polimérico, mas como mostra simulação via curva de um diodo foi incapaz de plotar a curva $I - V$ em DSCs sob radiação maiores do que 10 mW/cm^2 [61]. As DSCs de eletrólito líquido já foram testadas analiticamente via curva de um diodo ($k = 0$) e apresentaram boa concordância [71].

Um bom ajuste para o conjunto completo de curvas da DSC polimérica da Fig. 4.9 foi obtido com os seguintes valores para os parâmetros da equação 4.4: $R_s = 60 \pm 2 \text{ } \Omega$; $m_1 = 2,36 \pm 0,1$; $I_d = 1,3 \pm 0,03 \text{ nA}$; $m_2 = 4,04 \pm 0,4$; $k = (1,9 \pm 0,1) \times 10^{-4}$. Os valores de R_s , m_1 e I_d foram determinados através da curva $J - V$ de uma curva $J - V$ de escuro. Já os valores de m_2 e k são encontrados através das curvas $I - V$ em diferentes intensidade de luz. O alto valor da resistência em série R_s está compatível com a baixa condutividade do eletrólito polimérico utilizado ($10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$). Esse método de caracterização apresenta a vantagem de determinar uma função característica para a curva $J - V$ que é ímpar para cada DSC montada. Nessa DSC foi utilizado eletrólito polimérico a base de poli(epicloridrina-

co-óxido de etileno) contendo NaI e I₂ e partículas de TiO₂ adsorvidas com corante cis-[(dcbH₂)₂Ru-(SCN)₂] (onde dcbH₂=4,4'-(CO₂H)₂-2,2'-bipiridina). Outros detalhes sobre o corante utilizado e a metodologia empregada na montagem podem ser encontrados na referência [61].

No próximo capítulo, discutiremos nossa proposta para descrição das relações de fotocorrente-voltagens em DSCs.

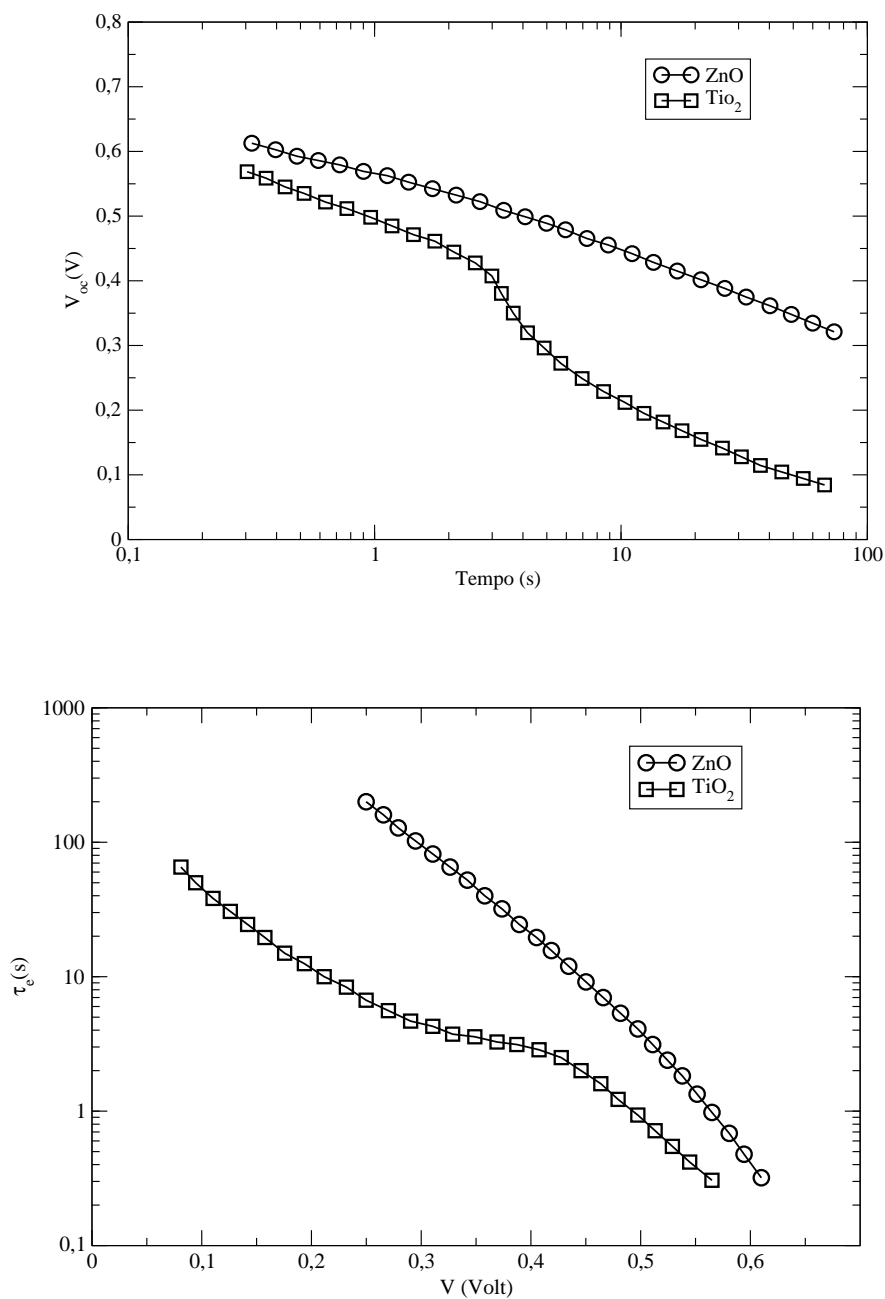


Figura 4.8: Transientes de decaimento de V_{oc} de DSCs líquidas de ZnO e TiO₂. Os valores de τ_e foram calculados a partir da equação (4.3) – Figura adaptada da Ref. [67].

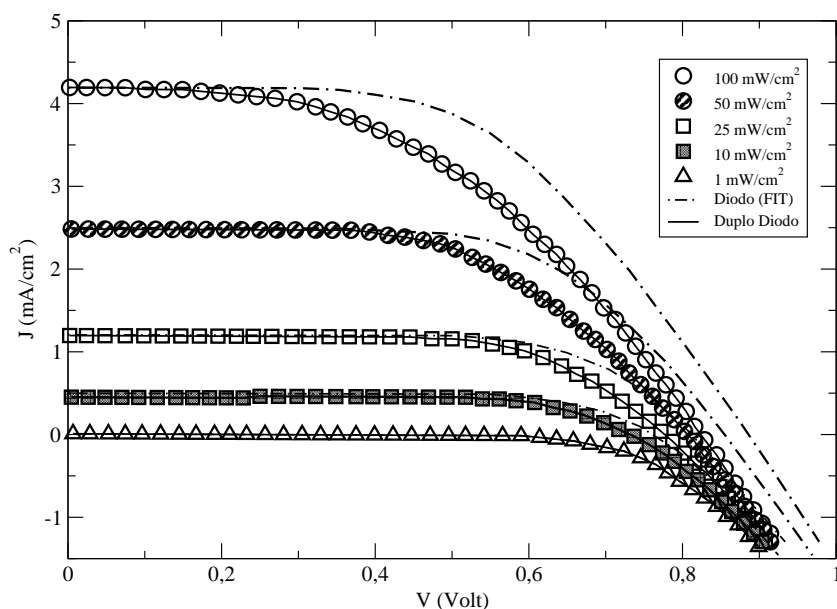


Figura 4.9: Curvas características $J - V$ de uma DSC de eletrólito polimérico, usando diferentes intensidades luminosas. As linhas cheias são curvas teóricas obedecendo a equação (4.4) foram simuladas com valores sobre pontos $J - V$ de dados experimentais. Cada linha corresponde a uma mesma equação de duplo diodo na respectiva densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}). Nas curvas em linhas tracejadas, desconsiderou-se as perdas dependente da intensidade luminosa (i. e. $k=0$), o ajuste não foi possível – Figura reproduzida da Ref. [61].

Capítulo 5

Resultados: Relações de Fotocorrente-voltagem

5.1 Especificidades da Fotocorrente-voltagem em DSCs

As DSCs têm sido estudadas de diferentes formas. Por se tratar de sistemas nanoestruturados, muitas vezes as descobertas empíricas são importantes na formulação de modelos que podem descrever satisfatoriamente o comportamento dos portadores de cargas no interior da célula. Neste capítulo, mostraremos resultados analíticos de funções que podem ser usadas para simular as curvas $J - V$ das DSCs.

As curvas $I - V$ podem ser consideradas de grande importância na caracterização de dispositivos fotovoltaicos [6, 72, 73, 74]. O trabalho pioneiro que levou a invenção da célula de Grätzel, do inglês *dye sensitized solar cell* - DSC, tornou-se uma referência bastante recomendada no estudo das DSCs e também no estudo de

dispositivos fotovoltaicos em geral [8, 23].

Trabalhos teóricos e experimentais, identificando uma certa dependência linear da fotocorrente e fotovoltagem gerada em DSCs com a variação da potência de radiação luminosa, com a temperatura e com a espessura do filme de TiO_2 podem ser encontrados nas referências [59, 75]. Esses trabalhos não explicam a dependência não linear das curvas $J - V$ sob potência de radiação constante. Além disso, a variabilidade no processo de montagem das DSCs produz grande diferença nos resultados, como foi visto no capítulo 4. Entre as mudanças no processo de fabricação podemos citar a escolha do corante utilizado, a temperatura de sinterização, a espessura do filme nanoporoso e os diferentes tamanhos das nanopartículas de TiO_2 , o tipo de tratamento químico que pode ser feito na superfície semicondutora, as diversidades do substrato condutor como a sua resistência e transparência, o tipo de contra-eletrodo utilizado etc. Essa diversidade leva a uma significativa variação qualitativa e quantitativa das fotocorrente e tensão características e dos parâmetros relevantes, como a voltagem de circuito aberto V_{oc} , a densidade de corrente de curto circuito J_{sc} ou o fator de preenchimento $-FF$. Tal variabilidade tem desencorajado as tentativas de identificar padrões (possivelmente “escondidos”) que poderiam trazer importantes propriedades sobre os mecanismos de regeneração dos processos de conversão fotoeletroquímica. Neste trabalho, estamos partindo de equações gerais usadas na eletroquímica, usando princípios básicos e chegamos a um modelo matemático universal para expressar curvas $J - V$ em DSCs.

O crescente interesse científico em DSCs decorre de suas características incomuns e modo de operação distinto de células solares Si. Entre essas características temos:

- (i) Eficiente separação de cargas produzidas pela injeção eletrônica a partir do corante em escala de tempo de picosegundo e subpicosegundo [76, 77];

- (ii) Condução de portadores consistindo apenas em elétrons injetados em vez de pares de elétron-buraco, devido ao largo bandgap TiO_2 [8, 23];
- (iii) Alta densidade óptica, devido à grande área específica da superfície de semicondutor nanoporoso sensibilizado por corante [76];
- (iv) Alta eficiência quântica;
- (v) Recombinação de carga desprezível com o corante sensibilizador oxidado (eletrólitos líquidos) [8, 23, 59];
- (vi) Duplo canal de recombinação de cargas entre elétrons e buracos e entre elétrons e espécies oxidadas do eletrólito, implicam em modelagem de curvas $J - V$ de DSCs via equação de duplo diodo (eletrólitos poliméricos) [61];
- (vii) Processo de recombinação de cargas em segunda ordem com a concentração de I_3^- [59]. Esse processo é atribuído à reação de separação de $2\text{I}_2^- \rightarrow \text{I}_3^- + \text{I}^-$ que ocorre na superfície do TiO_2 , devido ao fato de que o I_2 atua como aceitador de elétrons (eletrólitos líquidos);
- (viii) Comportamento universal de colapso de dados para todas as curvas $J - V$ de DSC via função de renormalização [53].

Um fato importante que contribuiu para a derivação e subsequente interpretação das curvas características $J - V$ consiste em interpretar como a corrente de recombinação é anulada no estado de curto circuito. Esse resultado foi experimentalmente comprovado e indicou que a corrente de recombinação dominante em DSCs líquidas ocorre entre elétrons que estão na banda de condução e espécies redox do eletrólito (íons I_3^-) [59].

5.2 Equações de Butler-Volmer e de Nernst

Dentro de uma abordagem eletroquímica, podemos analisar quantitativamente uma DSC usando as leis da física envolvidas no processo de geração de fotocorrente, e assim formular novas equações que regem as curvas $J-V$ desses sistemas. Considerando o uso de eletrólito líquido, com reações de recombinação de segunda ordem (com baixa concentração de I_2 [59]), podemos explicitar as leis físicas envolvidas partindo da lei de conservação da carga. A equação de geração de fotocorrente é definida por [41]:

$$J_{\text{ph}} = J_{\text{in}} - J_{\text{r}} , \quad (5.1)$$

onde J_{ph} é a densidade de fotocorrente gerada, J_{in} é a densidade de corrente de injeção na BC do semiconductor e J_{r} é a densidades de corrente de recombinação entre elétrons da BC e as espécies oxidadas do eletrólito.

A corrente de injeção é proporcional à potência de radiação:

$$J_{\text{in}} = qAI_0 , \quad (5.2)$$

onde q é a carga elementar, A é uma constante de proporcionalidade entre a energia recebida I_0 e a energia que é aproveitada para injetar elétrons na BC. O valor de I_0 pode ser obtido através do cálculo da potência recebida P_0 , onde $P_0 = \frac{1}{kT} \int_0^{\infty} EI_E dE$, sendo que I_E é o fluxo de fótons na respectiva energia quântica.

A partir das equações de Butler-Volmer e de Nernst, vamos desenvolver um modelo matemático para descrever as curvas $J-V$ em DSCs. Admitiremos algumas hipóteses que serão enumeradas a seguir.

Hipótese I

Assumindo que o número de elétrons injetados na BC do semicondutor depende unicamente da radiação incidente (isso pode ser justificado pela alta eficiência quântica produzida nesse sistema).

A diferença de população eletrônica no semicondutor, do claro para o escuro ($n - n_0$), é um fator importante na derivação da fotovoltagem. O valor de n é calculado por [34]:

$$n = n_0 \exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right), \quad (5.3)$$

onde V é a diferença de potencial causada pela variação do nível de Fermi no TiO_2 sensibilizado, do escuro E_{F_0} , para o claro E_F e é definida como:

$$qV = E_F - E_{F_0} . \quad (5.4)$$

O valor de n_0 para células de Grätzel não é obtido da mesma forma que para uma célula de Si, pois não se tem uma junção, mas uma interface TiO_2 /corante/eletrólito, ou seja:

$$n_0 = N_c \exp[(E_c - E_{\text{redox}})/k_B T] , \quad (5.5)$$

onde N_c é a densidade efetiva de estados na BC, e $E_c - E_{\text{redox}}$ é a diferença entre as energias potenciais da BC e da substância oxi-redutora [59].

Hipótese II

Assumindo que, nesse sistema, a densidade de corrente de recombinação é anulada em curto-circuito, e que a fotocorrente de injeção pode ser redefinida pelo estado de curto-circuito J_{sc} , então a densidade de corrente de recombinação pode

ser expressa por

$$J_r = J_{sc} - J \quad . \quad (5.6)$$

Hipótese III

Admitindo que a solução está homogênea e com baixa densidade de corrente iônica, então a densidade de corrente de recombinação é regida pela equação de Butler-Volmer, ou seja [50, 78],

$$-J_r = J_0 \left[\exp(-\alpha_C u f \eta) - \exp(\alpha_A u f \eta) \right] \quad , \quad (5.7)$$

onde J_0 denota um fator de densidade de corrente que depende da concentração da solução, u é o número de elétrons transferidos na reação e, conseqüentemente, a ordem da razão de reação dos elétrons recombinados α_A e α_C são os coeficientes de transferência anódica e catódica, respectivamente e $\eta = V$ é o potencial e $f \equiv q/k_B T$. A equação de Botler-Volmer pode ser reescrita com algumas simplificações para ser aplicada em DSCs [59]

$$J_r = q k_{et} c_{ox}^m (n^{u\alpha} - n_0^{u\alpha}) \quad , \quad (5.8)$$

onde k_{et} denota uma razão entre os elétrons que são transferidos para o semicondutor e os que são recombinados sem sair da célula, c_{ox} é a concentração das espécies oxidadas, $n - n_0$ é a diferença entre a população de elétrons no semicondutor no claro e no escuro respectivamente, m e u são expoentes que representam a ordem de concentração para as espécies oxidadas e para os elétrons, respectivamente, e $\alpha = \alpha_A$ é o coeficiente de transferência de elétrons.

Usando a equação (5.3), podemos reescrever a equação (5.8) da seguinte

forma:

$$J_r = qk_{et}c_{ox}^m n_0^{u\alpha} [\exp(u\alpha qV/k_B T) - 1] . \quad (5.9)$$

É importante observar que n_0 representa o valor da população de elétrons na condição de escuro. Essa condição passa a ser afetada pelo potencial V quando a DSC está recebendo luz. Em $V = 0$ (estado de curto-circuito) a corrente de recombinação é anulada, satisfazendo a hipótese II.

Um parâmetro importante em célula solar é a voltagem de circuito aberto, V_{oc} e neste caso, não há fotocorrente J_{ph} , no circuito. Fazendo o uso das equações (5.2), (5.3) e (5.8) chega-se facilmente a uma expressão para V_{oc} , ou seja:

$$V_{oc} = \frac{k_B T}{u\alpha q} \ln \left(\frac{AI_0}{k_{et}n_0^{u\alpha} c_{ox}^m} + 1 \right) . \quad (5.10)$$

O valor da fotocorrente J_{ph} pode ser calculado pelo gradiente da concentração das espécies oxidadas, através da equação de difusão [59]:

$$J_{ph} = -zFD \frac{dc_{ox}(x)}{dx} , \quad (5.11)$$

onde z é o número de elétrons transferidos (do TiO_2) para uma espécie oxidada, F é a constante de Faraday, D é o coeficiente de difusão e c_{ox} é a concentração das espécies oxidadas, variando de $x = 0$ ($SnO_2:F/TiO_2$), até $x = d$ (contra-eletrodo de Pt). Assumindo que a concentração das espécies oxidadas não varia significativamente dentro da célula, ou seja:

$$\frac{1}{d} \int_0^d c_{ox}(x) dx = c_{ox}^0 , \quad (5.12)$$

onde c_{ox}^0 é a média da concentração inicial das espécies oxidadas. Dessa forma, a

equação (5.11) pode ser resolvida, ou seja:

$$c_{\text{ox}} = B - \frac{J_{\text{ph}}}{zFD}x, \quad (5.13)$$

onde o valor da constante B é encontrado usando a equação (5.12)

$$B = c_{\text{ox}}^0 + \frac{J_{\text{ph}}}{2zFD}x. \quad (5.14)$$

A expressão para concentração das espécies oxidadas em função da fotocorrente e da distância x entre o semicondutor e o contra eletrodo é dada por:

$$c_{\text{ox}}(x) = c_{\text{ox}}^0 + \frac{J_{\text{ph}}}{2zFD}d - \frac{J_{\text{ph}}}{zFD}x. \quad (5.15)$$

O valor da concentração no eletrodo positivo ($x = d$) de uma DSC em operação depende também da fotocorrente, ou seja,

$$c_{\text{ox}}(d) = c_{\text{ox}}^0 - \frac{J_{\text{ph}}}{2zFD}d. \quad (5.16)$$

A equação de Nernst define a variação do potencial como uma função de x , ou seja,

$$\Delta V = -\frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{c_{\text{ox}}^0}{c_{\text{ox}}(x)} \right), \quad (5.17)$$

onde ΔV representa o potencial dos terminais da DSC que é obtido fazendo $x = d$, medido na ausência de luz.

O número de elétrons presente no semicondutor ao receber luz, em função de parâmetros macroscópicos, pode ser encontrado fazendo-se uso das equações (5.3), (5.10), (5.16) e (5.17). O valor de n depende da intensidade da fotocorrente em

curto-circuito e da variação na concentração das espécies oxidadas ao receber luz, ou seja:

$$n = n_0 \left(\frac{c_{ox}^0}{c_{ox}^0 - \frac{J_{sc}d}{2zFD}} \right) . \quad (5.18)$$

Na condição de curto-circuito, um resultado que também depende da variação da concentração das espécies oxidadas é obtido com as equações (5.8) e (5.18), ou seja:

$$J_r = qk_{et}c_{ox}(x)^m n_0^{u\alpha} \times \left[\left(\frac{c_{ox}^0}{c_{ox}^0 - \frac{J_{cc}d}{2zFD}} \right)^{u\alpha} - 1 \right] . \quad (5.19)$$

As recombinações de segunda ordem na concentração das espécies oxidadas, $m = 2$, foram comprovadas experimentalmente como predominantes em DSCs de eletrólito líquido com baixa concentração de I_3^- [32, 59]. Calculando-se esse valor como a diferença entre o quadrado da média e a média do quadrado de $c_{ox}(x)$, obtém-se:

$$J_r = qk_{et}n_0^{u\alpha} \left[(c_{ox}^0)^2 + \frac{1}{3} \left(\frac{J_{cc}d}{2zFD} \right)^2 \right] \times \left[\left(\frac{c_{ox}^0}{c_{ox}^0 - \frac{J_{cc}d}{2zFD}} \right)^{u\alpha} - 1 \right] . \quad (5.20)$$

Em curto-circuito o resultado obtido com conservação da carga é

$$qAI_0 = J_{cc} + qk_{et}n_0^{u\alpha} \left[(c_{ox}^0)^2 + \frac{1}{3} \left(\frac{J_{cc}d}{2zFD} \right)^2 \right]$$

$$\times \left[\left(\frac{c_{ox}^0}{c_{ox}^0 - \frac{J_{sc}d}{2zFD}} \right)^{u\alpha} - 1 \right]. \quad (5.21)$$

O valor de J_r para concentrações baixas (0,2 mM de I_2) pode ser desconsiderado por ser desprezível, já que os termo entre os primeiros colchetes da equação (5.21), não ultrapassam o valor limite de $\frac{4}{3}(c_{ox}^0)^2$. Isso justifica o valor nulo que estamos adotando para a corrente de recombinação quando a DSC permanece em estado de curto circuito. Entretanto, não sabemos, em princípio, exatamente como o potencial varia na interface semiconductor/eletrólito em consequência de cargas externas aplicadas à DSC. Uma série de fatores estão associados a essa questão, que serão detalhados mais adiante.

5.3 Equação de Fotocorrente-voltagem

A equação do diodo é bastante usada para se calcular parâmetros de células solares. No entanto, uma aplicação apropriada seria em células fotovoltaicas de semicondutores de estado sólido, tendo em vista que esses sistemas não apresentam correntes iônicas. As constantes de ajustes m_1 , m_2 , k e I_d da equação (4.4) dificilmente poderiam ter explicação física através das equações de Butler-Volmer e de Nernst. Contrário a isso, uma caracterização via equações de diodo e de duplo diodo tem a vantagem de ser uma equação única ajustando-se apenas as correntes de curto circuito na respectiva iluminação e permite se obter um resultado importante que é a resistência interna em série.

Em sistemas fotoeletroquímicos de DSCs, existe uma dependência da fotovoltagem com a população de elétrons que atuam como portadores de carga no

semicondutor – semelhantemente ao que ocorre com as espécies oxidadas difundindo-se no eletrólito. No semicondutor, elétrons injetados causam variações no nível de energia de Fermi, de modo que $n = n_0 \exp(qV/k_B T)$. Essa dependência exponencial do potencial, juntamente com a dependência exponencial das espécies oxidadas c_{ox} sugerem uma exponencial semelhante para descrever a dependência de como as espécies oxidadas variam na interface semicondutora, de acordo com a fotovoltagem externa que está sendo gerada na DSC, ou seja:

$$V = V_{\text{oc}} - (\gamma k_B T/q) \ln(c_{\text{oc}}/c) . \quad (5.22)$$

onde c_{oc} e c representam as concentrações das espécies oxidadas nos estados de circuito aberto e de fotovoltagem V , respectivamente, e γ representa um único parâmetro de ajuste do modelo. Fisicamente, γ quantifica a fração da fotovoltagem que afeta a variação da concentração das espécies oxidadas. Considerando que a concentração de triiodetos em DSCs pode variar bastante dentro do eletrólito (com a fotovoltagem), não podemos esperar que o valor de γ seja pequeno próximo a uma unidade, pois isto implicaria que $c \propto n$. Por enquanto, não sabemos no início, o que realmente ocorre com as espécies oxidadas no interior da DSC, mas vamos considerar que a concentração dessas espécies, no estado de circuito aberto seja a maior possível, e que o parâmetro γ seja uma grandeza positiva.

Estamos propondo, nesta tese de doutorado, uma nova expressão analítica para descrever a fotocorrente J , em função da fotovoltagem V de sistemas fotoeletroquímicos. Para isso, tomamos como ponto de partida as equações de Nernst e de Boltler-Volmer por serem bastante empregadas nesses sistemas. Usando a equação (5.10) no estado de circuito aberto V_{oc} , é possível determinar uma expressão para o retorno de elétrons (k_{et}) e juntamente com as equações (5.9) e (5.22)

formulamos uma nova forma de descrever a função $J - V$ de DSC, dada por [53]:

$$J = J_{sc} \left[1 - \frac{\exp(mq(V - V_{oc})/\gamma k_B T)}{\exp(u\alpha q V_{oc}/k_B T) - 1} \left(\exp(u\alpha q V/k_B T) - 1 \right) \right] . \quad (5.23)$$

Essa expressão analítica deve ser verdadeira para todas as células solares fotoeletroquímicas sensibilizadas por corante, mas no contexto de proporcionar maior clareza e discernimento, podemos torná-la mais simples, para se tornar mais prática e útil. Essa praticidade está sendo mostrada na próxima seção.

5.4 Equação Simplificada

A corrente de recombinação tem validade para voltagens mensuráveis, em regime de alta voltagem ($V > 80\text{mV}$) [32, 59]). Abaixo desse potencial, a corrente de recombinação torna-se insignificante. Para qualquer célula útil, ocorre $n \gg n_0$ por várias ordens de grandeza, de forma que podemos reescrever a equação (5.23) por [53]:

$$J = J_{sc} \left[\frac{\exp(V_{oc}/V_s) - \exp(V/V_s)}{\exp(V_{oc}/V_s) - 1} \right] . \quad (5.24)$$

Considerando inicialmente somente DSCs líquidas, tomamos $m \approx 2$ devido às reações de recombinação serem de segunda ordem (experimentalmente comprovadas) e $u\alpha \approx 0,7$ [32, 59]. A voltagem característica V_s da DSC é definida por

$$V_s \equiv (k_B T/q) \frac{1}{u\alpha + m/\gamma} \approx \frac{1}{40(0.7 + 2/\gamma)} \text{Volts} , \quad (5.25)$$

e representa uma dimensão de decaimento exponencial. Especificamente, V_s quantifica a redução da fotovoltagem correspondente a uma diminuição da densidade da

corrente de recombinação por um fator de $1/e$ onde e representa o número de Euler. As equações (5.23) e (5.24) representam o primeiro dos três novos resultados do modelo que faz uma abordagem analítica da curva $J - V$ das DSCs via equações de Nernst e Botler-Volmer.

5.5 Comparação com Experimentos

A equação (5.24) foi testada inicialmente em DSCs de eletrólitos líquidos, encontradas na literatura e mostrou boa concordância com curvas experimentais [53]. A Fig. 5.1 compara o modelo com curvas de fotocorrente-voltagens experimentais extraídas da Ref. [59], que possibilitou os resultados mostrados na Tab. 2.1 cujos procedimentos de montagens das DSCs são mostrados sumariamente na seção 2.8. Impondo um tratamento químico de 15 min na superfície semicondutora lavadas com complexos de piridina, foi possível obter resultados bastantes adversos em cada célula se comparada com uma mesma DSC sem tratamento químico na sua superfície. Os eletrodos de semicondutores de TiO_2 foram tratados com as seguintes substâncias: 3- vinilpiridina (VP), 4-terc-butilpiridina (TBP) e poli(2-vinilpiridina) (PVP). Essas DSCs foram testadas na radiação de AM 1.5 e os tratamentos na superfície de certa forma não afetaram as correntes de injeção de cada DSC, mas as curvas $J - V$ apresentaram características distintas.

O bom acordo com os dados experimentais comprova a validade do modelo representado pelas equações (5.23) e (5.24). Os valores estimados de V_s nessas DSCs de eletrólito líquido foram: 0,057 (sem tratamento), 0,061 (VP), 0,065 (TBP), e 0,068 (PVP). Essas alterações acabam afetando diretamente não só a voltagem de circuito aberto de cada célula mas também o fator de preenchimento (FF) de cada

DSC tratada.

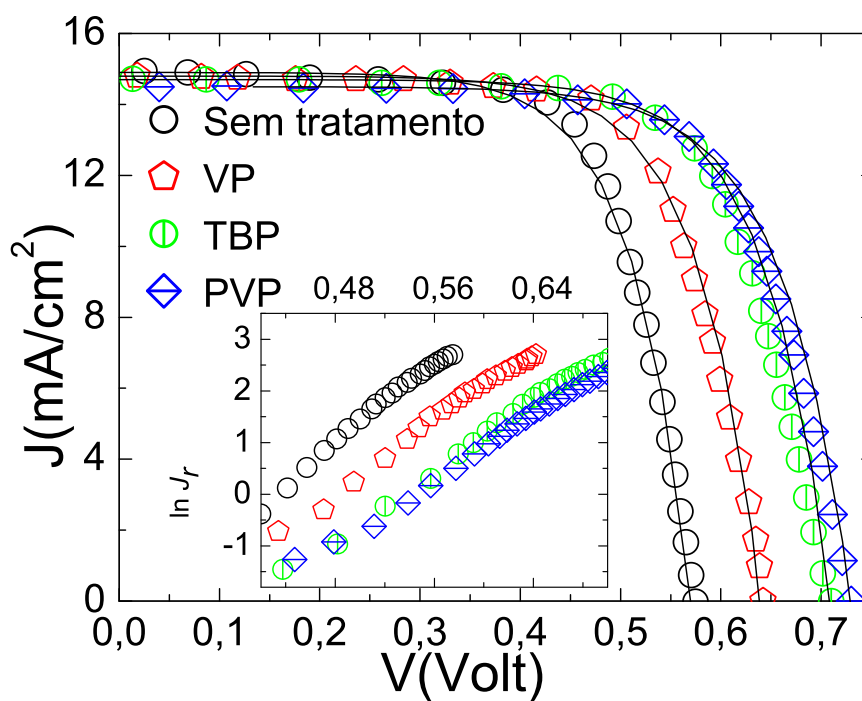


Figura 5.1: Curvas características típicas de fotocorrente-voltagens em DSCs de TiO_2 de eletrólito líquido sob potência de radiação 100 mW/cm^2 , extraídas da Ref. [59]. Os quatro conjuntos de dados possuem diferentes características devido a tratamentos químicos diversos (ver texto), e mesmo assim, em cada caso, as curvas teóricas (linhas sólidas), correspondentes à equação (5.24) estão fazendo um bom ajuste para as curvas experimentais. O gráfico interno mostra uma relação logarítmica para a densidade de corrente de recombinação densidade J_r versus tensão que são consistentes com a equação (5.9).

A equação (5.24) também pode ser utilizada para modelar curvas de fotocorrente-voltagem de DSCs de nanopartículas de ZnO mostrando boa concordância. Com os dados das curvas $J - V$ mostradas na Fig. (4.3) foi possível avaliar os valores da voltagem característica V_s , bem como modelar as curvas de corrente-voltagem que estão sendo mostradas na Fig. 5.2. Os resultados da análise dessas curvas podem ser vistos na Tab. 5.1. Pode-se observar uma variação nos valores dos FF e V_s .

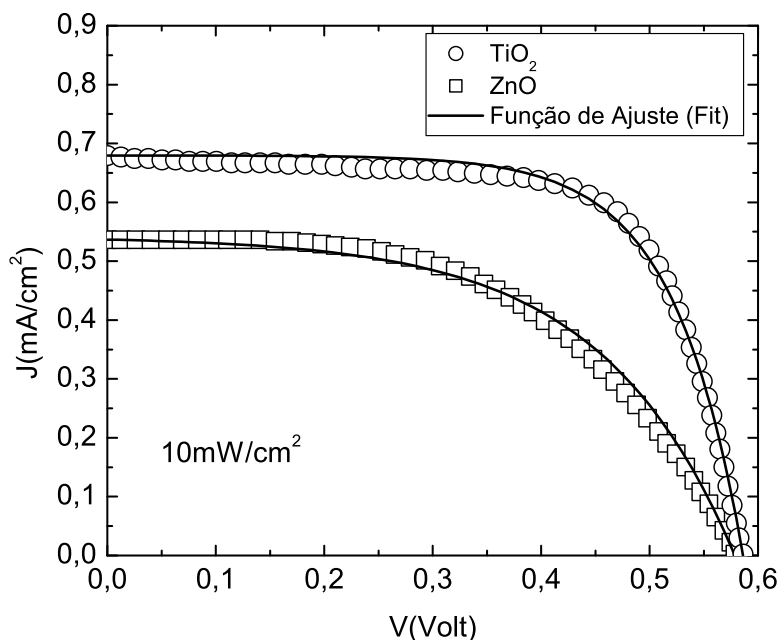


Figura 5.2: Modelagem de curvas via função característica de corrente-voltagem em DSCs de nanopartículas de TiO_2 ($FF=0,69$ e $\eta = 2,7\%$) e ZnO ($FF=0,49$ e $\eta = 1,6\%$) – adsorvidas com corante N719 aplicado por 1 min a 50°C – sob iluminação de 10 mW/mm^2 , usando eletrólito líquido – Dados extraídos da Ref. [67].

DSC (mW/cm^2)	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (Volt)	FF	η (%)	V_s (Volt)	V_{oc}/V_s
TiO_2	0,68	0,59	0,69	2,7	0,063	9,16
ZnO	0,54	0,58	0,49	1,6	0,123	4,70

Tabela 5.1: Resultados de modelagem de curvas via função característica de corrente-voltagem (equação (5.24) – método desenvolvido por Agnaldo *et al* [53]) em DSCs de nanopartículas de TiO_2 e ZnO (Fig. (5.2)) – A curva $J - V$ foi extraída da Ref. [67].

Resultados importantes podem ser vistos através da análise de curvas $J - V$ da mesma DSC sob diferentes intensidades de radiação. Pode-se observar a variação dos parâmetros envolvidos com maior clareza sobre os aspectos quantitativos referentes à variação no decaimento da voltagem característica V_s , ocasionando um aumento nos respectivos fatores de preenchimento (FF) e eficiência (η). Esses aspectos mostram de forma indireta a taxa de variação na corrente de recombinação nas respectivas potências de radiação incidente. O valor característico de V_s quantifica a redução da fotovoltagem correspondente a uma diminuição da densidade da corrente de recombinação por um fator de $1/e$, como já foi definido anteriormente. Uma análise desse tipo foi feita através de dados extraídos da Ref. [61].

A Fig. 5.3 mostra a modelagem das curvas obtidas na Ref. [61] que possibilitou o estudo das DSCs de eletrólito polimérico em diferentes intensidades de radiação. Os resultados obtidos mostram uma boa modelagem nas curvas de fotocorrente-voltagem. Para radiação de 100 mW/cm^2 , os resultados foram $FF = 0,47$, $\eta = 1,60$, $V_s = 0,252$ e $V_{oc}/V_s = 3,23$; enquanto que na radiação de 10 mW/cm^2 os resultados obtidos foram $FF = 0,72$, $\eta = 2,60$, $V_s = 0,081$ e $V_{oc}/V_s = 9,06$. Os valores intermediários podem ser vistos através da Tab. 5.2.

I_0 (mW/cm^2)	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (Volt)	FF	η (%)	V_s (Volt)	V_{oc}/V_s
100	4,19	0,82	0,47	1,6	0,252	3,23
50	2,48	0,81	0,57	2,3	0,172	4,70
25	1,20	0,78	0,65	2,4	0,116	6,73
10	0,46	0,74	0,73	2,6	0,081	9,06

Tabela 5.2: DSC polimérica sob diferentes potências de iluminação I_0 (100 mW/cm^2 , 50 mW/cm^2 , 25 mW/cm^2 e 10 mW/cm^2) e usando mesmo corante N719. Mudando-se apenas a iluminação incidente, observa-se valores distintos para os principais parâmetros envolvidos. Dados experimentais extraídos da Ref. [61].

As curvas experimentais sob potência de radiação de 100 mW/cm^2 mostra-

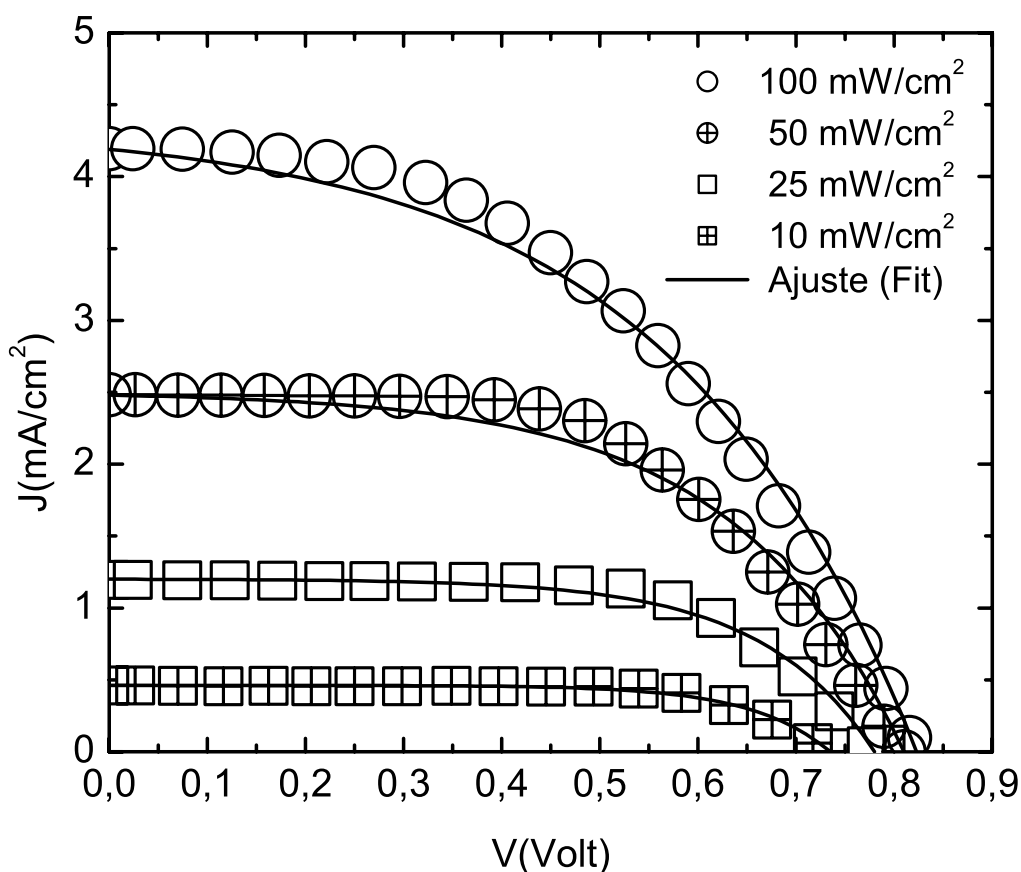


Figura 5.3: Curvas características $J - V$ de uma DSC de eletrólito polimérico, usando diferentes intensidades luminosas. As linhas cheias são curvas teóricas obedecendo a equação (5.24) foram simuladas com valores sobre pontos $J - V$ de dados experimentais [61]. Cada linha corresponde a uma mesma equação na respectivas densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}) e voltagem de circuito aberto (V_{oc}). Em baixas intensidades, observa-se uma melhor aproximação dos pontos teóricos (Fit) dos pontos experimentais.

das na Fig. (4.5) foram modeladas através das respectivas funções de fotocorrente-voltagem (equação (5.24)) e possibilitou uma boa modelagem mostradas através da Fig. 5.4. Esses resultados estão sendo resumidos na Tab. 5.3 de forma complementar aos mostrados na Tab. 4.1. Um perfeito ajuste de curvas sob potência de radiação de 10 mW/cm^2 está sendo descrito na Fig. 5.5 e um resumo está sendo feito na Tab. 5.4. Pode-se observar facilmente que a grandeza V_s tem uma relação inversa com o fator de preenchimento (FF) e a razão V_{oc}/V_s apresenta uma relação direta com essa grandeza. Esse resultado está sendo discutido na próxima seção.

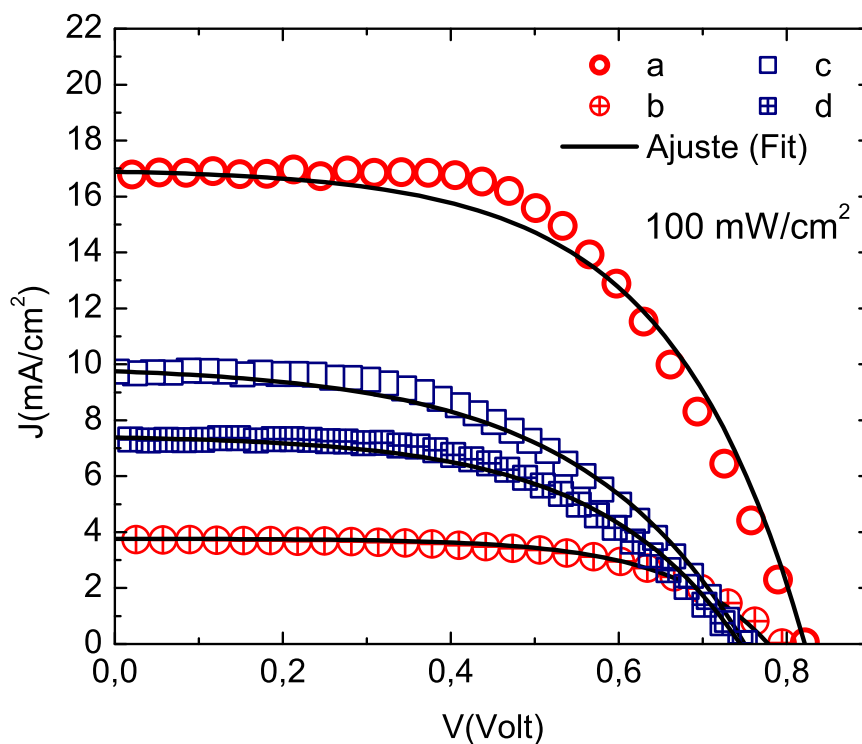


Figura 5.4: Análise dos resultados das DSCs analisadas nas curvas da Fig (4.5). Curvas características geradas pela função de fotocorrente-voltagem descrita pela equação (5.24). Nas DSCs (a) e (b) foi empregado eletrólito líquido, enquanto que (c) e (d) representam DSCs de eletrólitos poliméricos usando diferentes concentrações de Li:I₂. Em todas as células foi utilizado o mesmo tipo de corante N719, o mesmo tipo de substrato condutor e mesma forma de sinterização, sob potência de radiação 100 mW /cm².

DSC	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (Volt)	FF	η (%)	V_s (Volt)	V_{oc}/V_s
a	17,1	0,82	0,57	7,8	0,160	5,14
b	3,80	0,79	0,60	1,8	0,114	6,84
c	9,80	0,75	0,49	3,6	0,195	3,85
d	7,40	0,74	0,53	2,9	0,168	4,40

Tabela 5.3: Resultados de DSCs sob mesma potência de iluminação ($I_0=100$ mW/cm²) e usando mesmo corante N719. (a) e (b) DSCs com mesmo eletrólito líquido de acetonitrila e (c) (d) com eletrólito polimérico. (a), (c) e (d) usando TiO₂ Degussa P25, e (b) usando TiO₂ Vetec 267.

DSC	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (Volt)	FF	η (%)	V_s (Volt)	V_{oc}/V_s
a	1,74	0,75	0,72	9,5	0,064	11,69
b	0,41	0,68	0,61	1,7	0,097	6,98
c	0,87	0,61	0,60	3,2	0,096	6,31
d	0,75	0,61	0,60	2,7	0,096	6,32

Tabela 5.4: Resultados de DSCs sob mesma potência de iluminação ($I_0=10$ mW/cm²) e usando mesmo corante N719. (a) e (b) DSCs com mesmo eletrólito líquido de acetonitrila e (b) (c) com eletrólito polimérico. (a), (c) e (d) usando TiO₂ Degussa P25, e (b) usando TiO₂ Vetec 267.

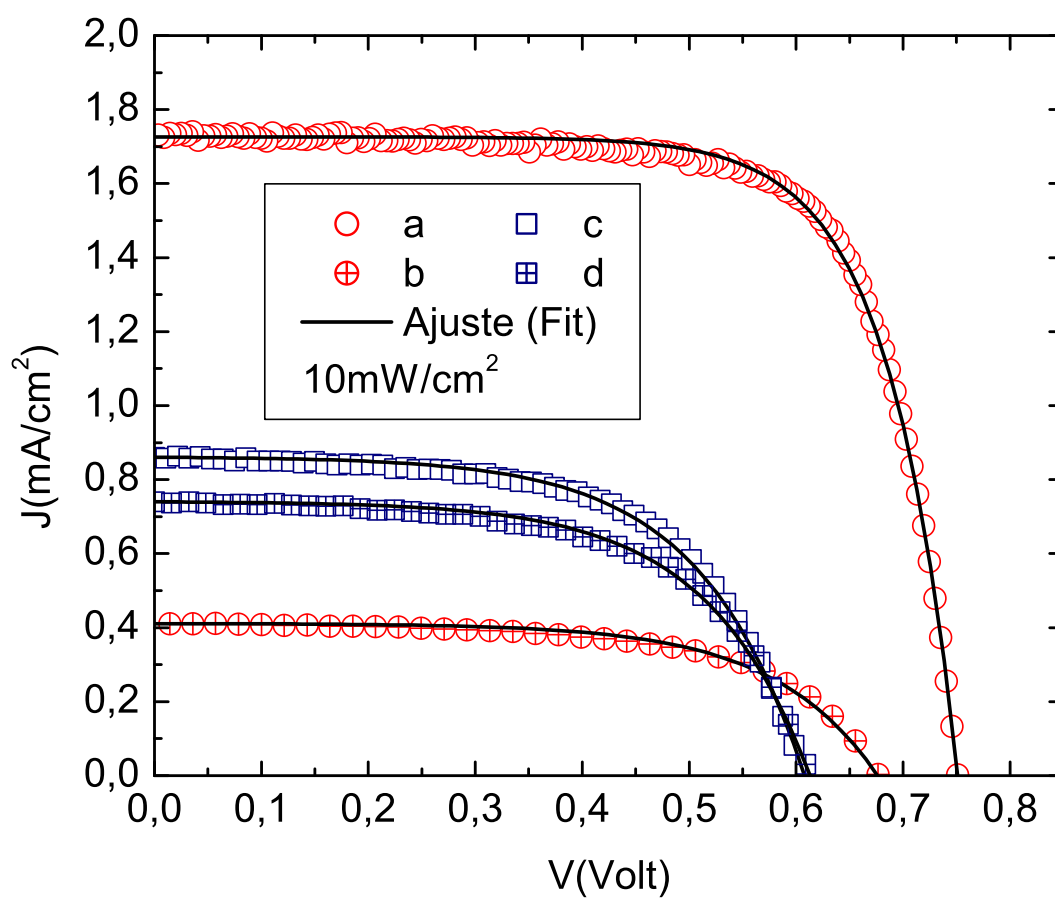


Figura 5.5: Simulação de DSCs da Fig.(4.5) através da curva característica gerada pela função de fotocorrente-voltagem descrita pela equação (5.24). (a) e (b) são DSCs de eletrólito líquido, enquanto que (c) e (d) são DSCs de eletrólitos poliméricos usando diferentes concentrações de Li:I₂. Potência de radiação: 10 mW/cm².

5.6 Comportamento de Colapso de Dados

Sabendo que é possível descrever a curva característica de corrente-voltagem de acordo com as respectivas densidades de corrente de curto-circuito e voltagem de circuito aberto, aplicamos, então, essa função descrita pela equação 5.24 de forma renormalizada de acordo com os respectivos valores de J_{sc} e V_{oc} como uma função única para descrever todas DSCs de TiO_2 . Segundo a teoria apresentada anteriormente, todas as células solares de TiO_2 sensibilizadas por corante devem satisfazer equação 5.23 na íntegra, assim como a equação 5.24, supondo que as hipóteses da seção 5.2 estão sendo observadas. Se renormalizarmos a fotovoltagem para obtermos uma medida adimensional $V^* \equiv V/V_{oc}$, então cada DSC deve satisfazer as seguintes relações ideais de fotocorrente renormalizada:

$$J^{(R)} \equiv \frac{1 - \left[1 - (J/J_{sc}) \left(1 - \exp(-V_{oc}/V_s) \right) \right]^{V_s/V_{oc} v_s}}{1 - \exp(-1/v_s)} . \quad (5.26)$$

Aqui v_s corrige a forma ou fator de preenchimento da fotocorrente renormalizada. A Fig. (5.6) mostra o colapso de dados previsto. A escolha de $v_s = 1/40$, foi feita com base no valor de $k_B T$ em temperatura ambiente, para idealizar, o que corresponde à nossa estimativa de um limite superior para fatores de preenchimento (ver próximo capítulo). No entanto, podemos obter o colapso de dados de qualquer valor de v_s (não mostrados). Isto pode ser visto mais claramente se linearizarmos as curvas definindo as coordenadas X^* e Y^* como sendo

$$X^* \equiv 1 - V/V_{oc} \quad (5.27)$$

$$Y^* \equiv -V_s/V_{oc} \ln \left[1 - \frac{J}{J_{sc}} \left(1 - \exp(-V_{oc}/V_s) \right) \right] . \quad (5.28)$$

O gráfico inserido na Fig. 5.6 mostra o colapso de dados em uma linha reta. Todas as células solares, sensibilizadas por corante, apresentam o mesmo padrão universal no comportamento (J^R) das curvas de fotocorrente-voltagem. A linha tracejada mostra as incertezas superiores e inferiores nas medidas com erros correspondentes a 1% na densidade de fotocorrente de curto-circuito. Observa-se que o colapso de dados ocorre em uma linha reta, dentro da tolerância de erro.

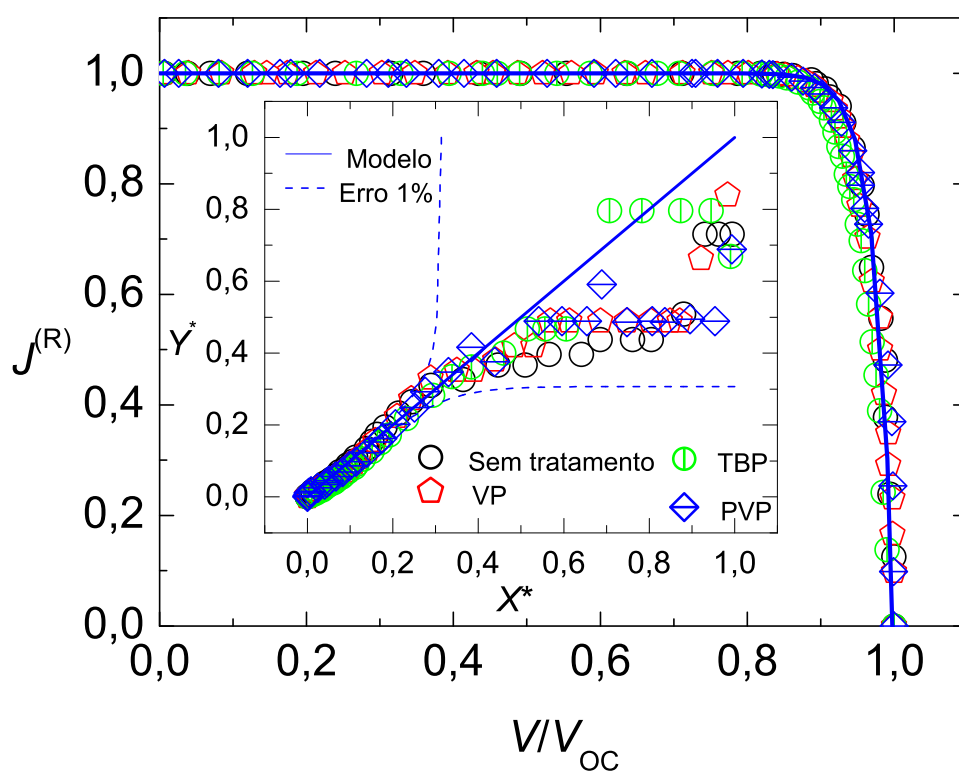


Figura 5.6: Fotocorrente renormalizada J^R versus V/V_{oc} para as curvas mostradas na Fig. 5.1. O colapso de dados em uma única e universal função invariante ao longo de uma variedade de curvas provenientes de dados de DSCs de TiO_2 sob tratamentos químicos. De fato, podemos linearizar as curvas, como mostrado no gráfico inserido nessa figura e explicado no texto. As linhas tracejadas mostram as incertezas superiores e inferiores nas medidas com erros correspondentes a 1% na densidade de fotocorrente de curto-circuito [53].

Capítulo 6

Resultados: Fatores de Preenchimento

6.1 Equação Transcendental para o FF

O fator de preenchimento (FF) é obtido através do produto entre a fotocorrente e a fotovoltagem que maximizam a geração de energia, dividido pelo produto de $J_{sc}V_{oc}$. Vale observar que a voltagem característica (V_s) varia juntamente com o FF via γ . De acordo com a função de fotocorrente-voltagem desenvolvida no capítulo 5 (Vide equações (4.2) e (5.24)), o valor de $V_s \rightarrow \infty$ (corresponde a um comportamento puramente resistivo ou ôhmico) resulta em $FF = 1/4$. Se $V_s \rightarrow 0$ resulta em $FF = 1$ que seria um fator de preenchimento perfeito, mas teoricamente impossível, exceto em $T = 0$ K. DSCs de TiO_2 de eletrólito líquido costumam apresentar $FF = 0,6 - 0,7$.

Vamos considerar o problema do ponto de vista de simetria e invariância de escala. O fator de preenchimento não pode depender de J_{sc} , pois essa grandeza é

cancelada na relação que calcula o FF . Ele também permanece invariante sob uma transformação de escala $V_{oc} \rightarrow \lambda V_{oc}$, $V_s \rightarrow \lambda V_s$. De fato, sem variação não é possível alterar a proporção das áreas geométricas. A invariância de FF para λ arbitrária, implica que FF pode depender de V_{oc} e V_s , na forma

$$FF = FF(V_{oc}/V_s) ; \quad (6.1)$$

$$FF\{V_{OT}\} = \frac{V_{OT}}{V_{oc}} \left[\frac{\exp(V_{oc}/V_s) - \exp(V_{OT}/V_s)}{\exp(V_{oc}/V_s) - 1} \right] , \quad (6.2)$$

onde V_{OT} corresponde ao valor da fotovoltagem que maximiza a eficiência da DSC.

6.2 Resultados Numéricos

A dependência funcional exata parece envolver uma equação transcendental. Estamos buscando uma solução analítica usando a Função W de Lambert. No entanto, esse problema apresenta soluções através de cálculo numérico. A Fig. 6.1 mostra FF como uma função de V_{oc}/V_s . Esse resultado foi obtido via simulação computacional da equação (6.2).

Um outro resultado importante foi obtido na análise das curvas de fotocorrente voltagem da Fig. (5.9), ou seja, testando-se V_s na equação (5.25), obtém-se: $\gamma = -7,65$ (Sem tratamento); $\gamma = -6,89$ (VP); $\gamma = -6,34$ (TBP); $\gamma = -6,02$ (PVP). Esse valor negativo persiste em todas as DSCs estudadas nesta tese (não mostrados), mesmo que o valor da ordem de reação das espécies oxidadas (m) mude de 2 para 1, continuamos a obter um valor negativo com a mudança de um fator de 2 para 1. Lembrando que a ordem de reação ($m = 2$) foi obtida experimentalmente em

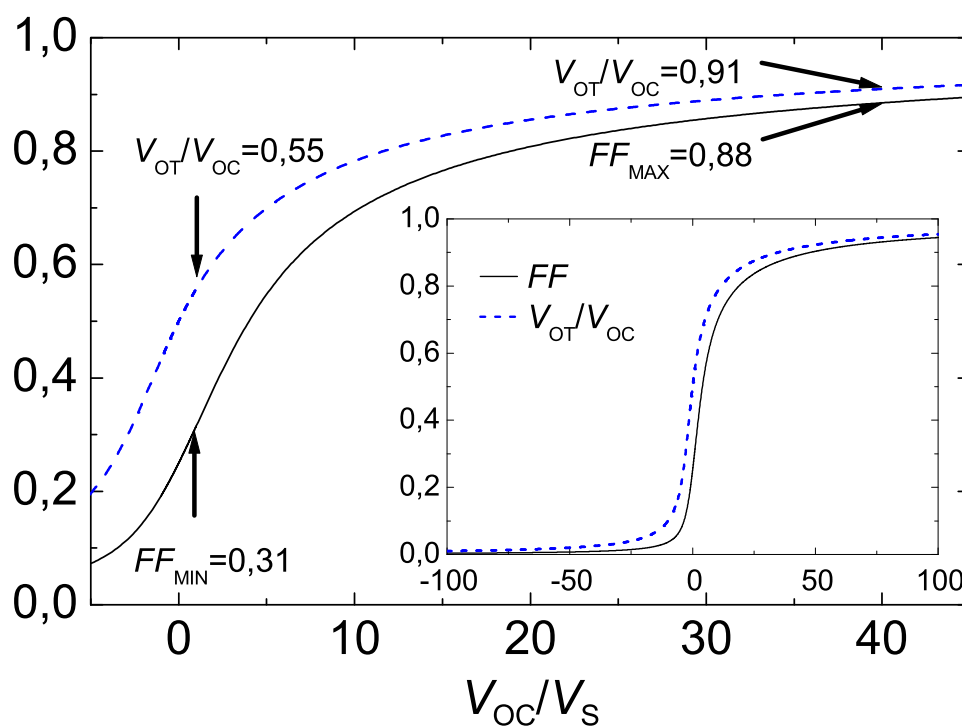


Figura 6.1: Teoricamente, pode-se prever os valores de FF e a razão da fotovoltagem que otimiza a geração de fotocorrente V_{OT}/V_{OC} em função da razão V_{OC}/V_S , onde V_S representa uma fotovoltagem característica (equação 5.25). Nossa estimativa para o pior caso, em DSC líquida, indica um limite inferior do valor do FF usando $V_{OC}/V_S = 1$ e idealizamos um limite superior utilizando $V_{OC}/V_S = 40$. O gráfico inserido mostra uma imagem mais completa.

DSCs de eletrólito líquido com baixa concentração de iodo (I_3^- em DSC de eletrólito líquido e I_2^- em DSC de eletrólito polimérico), como é o caso das DSCs estudadas nesta tese de doutorado.

É importante se fazer comentários a respeito dos valores que normalmente foram encontrados para V_s e seu significado físico. Os valores encontrados correspondem a γ negativos e, portanto, sugerem que a concentração das espécies oxidadas do eletrólito (íons I_3^- em DSC líquida ou I_2^- em DSC de eletrólito polimérico) diminui com o aumento da fotovoltagem. Isso pode parecer à primeira vista contraintuitivo. Uma alta fotovoltagem sugere uma maior população eletrônica na banda de condução do semicondutor e uma maior corrente de injeção. Além disso, a regeneração do corante cria espécies íons I_3^- na proporção de um íon para cada dois elétrons injetados (DSC de eletrólito líquido).

Poderíamos supor que estamos diante de uma teoria aparentemente inconsistente, mas um fato importante e que já foi mencionado anteriormente é que sob condições de curto-circuito, a densidade de corrente de recombinação tende a zero, i. e. $J_r = 0$. Isso pode ser explicado de forma bastante consistente da seguinte forma: a taxa de regeneração do corante oxidado não depende da fotovoltagem (zero em curto-circuito), mas depende da taxa de injeção de elétrons. Portanto, a dependência ocorre na voltagem de circuito aberto (V_{oc}), ou alternativamente, na energia radiante. Essa constatação está de acordo com a expectativa de uma menor camada de depleção produzindo um eficiente fluxo de corrente externa.

6.3 Limites Superiores e Inferiores

Os resultados acima nos permitem estimar limites inferiores e superiores para

FF . Comportamento puramente ôhmico corresponde a $V_s \rightarrow \infty$ e $FF=1/4$, no entanto, não podemos imaginar esse estado em DSC real. Para qualquer dispositivo útil, o maior valor aceitável de V_s não deve ultrapassar V_{oc} , que nos dá um limite inferior de $FF = 0,31$ e uma voltagem de operação ótima $V_{OT} = 0,55 V_{oc}$. Ao se considerar $V_s = 1/40$ Volts, ou seja, idealizando $m/\gamma \rightarrow 0$ e $u\alpha = 1$, chegamos a um limite superior de $FF = 0,88$ e uma voltagem de operação ótima $V_{OT} = 0,91 V_{oc}$, como mostrado na Fig. 6.1. Para $u\alpha = 0,7$ e $m/\gamma \rightarrow 0$ obtemos FF ligeiramente menor. A Fig. 6.1 permite que se faça uma estimativa entre V_s , V_{oc} e FF e assim, passa a ter uma aplicação prática. Nós estimamos as barras de erro para os pontos experimentais dentro da regressão, pois se ajustam aos valores de V_s (não mostrados). As DSCs que construímos no Laboratório de Nanotecnologia e energia solar (LNES) da Unicamp tinham valores de FF dentro desses limites.

6.4 Mudanças no Valor do FF

Finalmente, nossos resultados podem explicar o valor elevado do fator de preenchimento das DSCs. A corrente de recombinação torna-se insignificante assim que fotovoltagem decai para $V = V_{oc} - V_s$ (equações (5.9) e (5.24)). Se $V_s \ll V_{oc}$ (como de fato acontece), então a fotocorrente se aproxima de zero perto de seu valor de curto-circuito, mesmo se a fotovoltagem cair só um pouco. Pode-se observar na Fig. 6.1 que um aumento em V_{oc} – por exemplo, devido a uma variação na potência de radiação – deveria resultar em um alto valor no FF apenas se V_s variar menos do que V_{oc} . Esse comentário pode ser melhor avaliado através da Tab. 5.2, em que se pode observar que para menor taxa de incidência de luz resulta em maior diminuição no valor de V_s do que no valor de V_{oc} , resultando em maior FF para

menores intensidades de radiação, caracterizando uma propriedade das DSCs que são mais eficientes sob radiação difusa.

6.5 Como Melhorar a Eficiência

Um comentário importante sobre a eficiência de conversão é que, como não podemos esperar que V_s se altere significativamente, um aumento na eficiência vai depender principalmente no aumento da fotovoltagem de circuito aberto (V_{oc}), que depende também, da redução das perdas devido à recombinação de carga na interface do semiconductor nanoporoso — esse é de fato o principal desafio para se melhorar a eficiência das DSCs. Além disso, sabemos que $c \sim n^{1/\gamma}$, onde γ tem o valor negativo em todas as DSCs estudadas nesta tese de doutorado. Em outras palavras, encontramos evidências de um comportamento de uma lei de potência fracional ou de escala exponencial. Nossa hipótese é que, o valor negativo de γ surge do fato de que um valor de n maior conduz a uma maior corrente de recombinação que consome as espécies oxidadas do eletrólito. Efeitos de localização da função de onda e propriedades de transportes desempenham um papel importante nesse contexto [41].

Em resumo, nossos resultados teóricos parecem representar bem o comportamento real observado em células solares de nanopartículas sensibilizadas por corante e parecem fornecer novas interpretações sobre o seu funcionamento. Entre os importantes resultados aqui relatados, notamos que a Fig. 6.1 permite que se calcule graficamente o valor de FF sabendo V_{oc}/V_s , ou vice-versa. Além disso, sabendo-se um ou outro, pode-se obter facilmente toda a curva teórica de fotocorrente-voltagem via equação (5.24). A partir de apenas três pontos principais (V_{oc} , J_{sc} e outro ponto

intermediário, como por exemplo $(J_m; V_m)$, pode-se assim, reconstruir toda a curva via técnicas gráficas computacionais de ajuste não-linear. Os resultados aqui apresentados podem, assim, permitir novos avanços e, eventualmente, proporcionar as inovações tecnológicas.

Capítulo 7

Conclusão

7.1 Resumo dos Avanços

Nesta tese de doutorado, estudamos os processos de conversão de energia solar em células fotoeletroquímicas. As células solares de TiO_2 nanocristalino sensibilizado por corante (DSC) foram objeto de estudo em particular, sobre as quais se procurou entender os mecanismos de perdas que acarretam baixas eficiências dos sistemas fotovoltaicos. As leis da termodinâmica impõem limites teóricos nas eficiências que podem ser calculadas por diferentes métodos. Em DSCs, o limite teórico de conversão de energia solar em energia elétrica é de 27%. Atualmente, o limite teórico está longe de ser alcançado, mas um controle das perdas por recombinação de cargas pode elevar a eficiência das DSCs para próximo de 15%.

Os principais efeitos que ocorrem quando uma DSC recebe luz são: a injeção de elétrons, a difusão eletrônica no semicondutor nanocristalino, a recombinação de cargas causando perdas e a geração de fotocorrente. Os processos de recombinação nessas células ocorrem de forma distinta das células de Si. As perdas por recom-

binção em DSCs de TiO_2 ocorrem em segunda ordem com a concentração das espécies oxidadas. Assim, as células com menor corrente de recombinação são aquelas que apresentam menor concentração de espécies oxidadas no eletrólito. Quando a célula opera em curto-circuito, a corrente de recombinação assume valor desprezível, comparado ao valor da fotocorrente.

As caracterizações feitas no TiO_2 permitiram uma análise quantitativa dos percentuais de rutilo e anatase no semicondutor que produziu as DSCs mais eficientes. Há uma variação de 1% nesses percentuais causado pela sinterização do TiO_2 . Em contrapartida, as análises dos respectivos *band gap* se mostraram consistentes com a literatura. Essa análise pode ser feita através da reflectância difusa, usando-se a função de Kubelka-Munk.

As pesquisas experimentais, relacionadas a esta tese, produziram DSCs com eficiência variando de 1,8–7,8% usando TiO_2 e eletrólitos líquido e polimérico. A maior eficiência obtida pode ser considerada como um resultado importante se considerarmos que o recorde de eficiência em DSC ainda é de 11% usando eletrólito líquido e de 5 % usando eletrólito polimérico [24]. DSCs com partículas de TiO_2 de tamanho acima de 100 nm produziram baixa eficiência de conversão mesmo em eletrólito líquido. As DSCs mais eficientes foram as que continham partículas de TiO_2 com tamanho em torno de 20 a 40 nm e com elevada área de absorção e boa aderência do corante sensibilizador. As DSCs poliméricas, cujo eletrólito foi construído com o polímero P(EO-EPI)87/13 contendo íons de iodo e iodeto de lítio se mostraram mais eficientes quando a razão molar $\text{LiI}:\text{I}_2$ foi de 20:1 e não de 10:1 como é utilizado em DSCs de eletrólito líquido. Outras configurações foram feitas, mas apenas os resultados mais importantes foram apresentados.

As leis físicas que regem a geração de fotocorrente em DSCs são descritas por equações transcendentais. As curvas de fotocorrente-voltagem em células de Si

podem ser modeladas a partir da equação do diodo e as DSCs de TiO_2 de eletrólitos poliméricos podem ser modeladas a partir da equação do duplo diodo. Nesta tese de doutorado mostrou-se que as curvas DSCs de TiO_2 de eletrólitos líquidos e em gel puderam ser modeladas via equação característica de fotocorrente-voltagem. Os resultados foram bastante consistentes, possibilitando a identificação de um parâmetro muito útil que é a voltagem característica V_s . Esse parâmetro quantifica a redução da fotovoltagem correspondente a uma diminuição da densidade da corrente de recombinação por um fator de $1/e$. Esse método permitiu a comprovação de que a concentração das espécies oxidadas no eletrólito, de uma DSC em operação, aumenta com a redução da fotovoltagem gerada (γ negativo), passando por um mínimo no estado de V_{oc} . Assim, o sistema passa a ter um máximo de espécies oxidadas no estado de curto-circuito. Esse efeito é condizente pelo fato de que em curto-circuito a recombinação é desprezível.

Um resultado muito importante apresentado nesta tese de doutorado foi a função de renormalização das funções características das DSCs. Seja qual for o valor do V_{oc} , do J_{sc} e de V_s , existe uma convergência para uma única função renormalizada que causa um colapso de dados, convergindo todas as curvas J-V para uma única curva. Esse efeito é importante do ponto de vista estatístico pois mostra que esses sistemas podem ser descritos por uma função universal renormalizada.

O último resultado descrito numericamente foi a solução para o fator de preenchimento (FF). Uma simulação numérica das funções características de fotocorrente-voltagem, variando-se a razão V_{oc}/V_s , permitiu um resultado gráfico que mostra o padrão do modelo matemático da função que descreve o FF . Assim, ao se analisar o FF de uma DSC, pode-se facilmente descobrir a razão V_{oc}/V_s correspondente e assim fazer uma estimativa do valor da constante γ .

7.2 Discussão

O modelo descrito nesta tese é importante por apresentar uma única constante relacionada à sua função. Existem outras constantes pertinentes que são diretamente identificadas pelos parâmetros físicos da DSCs, como a densidade de corrente de curto-circuito J_{sc} e a voltagem de circuito aberto V_{oc} . Como a complexidade de funcionamento de uma DSC envolve muitas variáveis no processo de fabricação (variáveis pertinentes ao TiO_2 , ao eletrólito, ao vidro condutor, ao corante, às espessuras, à condutividade etc.), e de certa forma essas variáveis estão diretamente relacionadas com os valores obtidos nos parâmetros principais, então o modelo defendido elimina todas essas variáveis pelo fato de que os parâmetros J_{sc} e V_{oc} carregam em si várias dessas grandezas.

Outro ponto que merece ser debatido é que em baixa intensidade de radiação (10 mW/cm^2) e baixa densidade de fotocorrente de curto-circuito, a função característica de fotocorrente-voltagem apresentou um melhor ajuste aos dados experimentais. Essas observações podem ser explicadas pelo fato que em alta densidade de fotocorrente e alta intensidade de radiação, as hipóteses da seção 5.2 podem não ocorrer. Esse fato precisa ser melhor estudado e é uma proposta para produzir futuros artigos científicos.

Toda pesquisa experimental desta tese de doutorado foi desenvolvida no Laboratório de Nanotecnologia e Energia Solar (LNES) da Unicamp. Esse suporte científico foi muito importante para uma melhor compreensão de todo o estado da arte de produção de DSCs.

7.3 Perspectivas para o Futuro

Os conhecimentos e inovações apresentados nesta tese de doutorado estão sendo utilizados para fabricar e caracterizar novas DSCs no Laboratório de Energia Solar do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas. A sensibilização do TiO_2 com corantes orgânicos naturais, a espectroscopia de absorção transiente, e os estados de superfícies são temas que podem ser estudados no futuro permitindo a produção de artigos que serão publicados em periódicos indexados.

Referências Bibliográficas

- [1] M. Grätzel, J. –E. Moser, *Solar Energy Conversion*, Electron Transfer in Chemistry, **5**, 589, eds V. Balzani and I. R. Gould, Wiley-VCH, New York (2001).
- [2] W. A. Gazotti, A. F. Nogueira, E. M. Girotto, M. C. Galazzi, M. A. De Paoli, *Synthetic Metals*, **108**, 151 (2000).
- [3] A. F. Nogueira, J. R. Durrant, M. A. De Paoli, *Advanced Materials*, **13**, 826 (2001).
- [4] L. S. Roman, M. Berggren, O. Inganäs, *App. Phys. Lett.*, **75**, 3557 (1999).
- [5] R. Aldabó, *Energia Solar*, Artiliber Editora, São Paulo (2002).
- [6] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices* J. Wiley & Sons, New York (1981).
- [7] A. F. Nogueira, Tese de Doutorado, *Células Solares de Grätzel com Eletrólito Polimérico*, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas – SP, **A**, 132 (2001).
- [8] M. Grätzel, *Nature*, **414**, 338 (2001).
- [9] C. H. Henhy, *J. Appl. Phys.*, **51**, 4494 (1980).
- [10] E. J. Cassagnol, *Semicondutores Física e Eletrônica*, B. T. IBRAPE, São Paulo (1972).

-
- [11] H. Gerischer, Z. Phys. Chem., **26**, 223 (1960).
- [12] H. Gerischer, Z. Phys. Chem., **27**, 48 (1960).
- [13] H. Gerischer. Electrochim Acta, **35**, 1677 (1990).
- [14] A. Fujishima e K. Honda, Nature, **238**, 37 (1972).
- [15] H. Gerischer, M. E. Michel-Beyerle, F. Rebenrost e H. Trisbutsch, Electrochim. Acta, **13**, 1509 (1968).
- [16] H. Gerischer, Photochem. Photobiol., **16**, 243 (1972).
- [17] C. G. Garcia, Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, (1998).
- [18] M. Gleria e R. Memming, Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main), **98**, 303 (1975).
- [19] W. D. K. Clark e N. Sutin, J. Am. Chem. Soc., **99** 4676 (1977).
- [20] A. Hammet, R. D. Wright, K. R. Seddon e J. B. Goodenough, J. Phys. Chem., **25**, 3280 (1979).
- [21] M. Fujihira e T. Osa, Nature, 264, 349 (1976).
- [22] B. Durham, J. V. Caspar, J. K. Nagle e T. J. Meyer, J. Am. Chem. Soc., **104**, 4803 (1982).
- [23] B. O' Regan, M. Grätzel, Nature, **53**, 737 (1991).
- [24] M. Wang, J. Liu, Ngoc-Le Cevey-Ha, Soo-Jin Moon, P. Liska, R. Humphry-Baker, Jacques-E. Moser, C. Grätzel, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *High efficiency solid-state sensitized heterojunction photovoltaic device*. Rapid Communication - Nano Today, doi:10.1016/j.nantod.2010.04.001 (2010).

- [25] C. J. Brabec, N. S. Sariciftcin e J. C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.*, **11** 14 (2001).
- [26] Inovação Tecnológica
<http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=010115030919>
(05/2010).
- [27] A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Chem. Rev.*, **95**, 49 (1995).
- [28] J. R. Durrant, J. Nelson e D. R. Klug, *Mater. Sci. Technol.*, **16**, 1345 (2000).
- [29] N. Kopidakis, K. D. Benkstein, J. van de Lagemaat, A. J. Frank, Q. Yuan, e E. A. Schiff, *Phys. Rev. B*, **73**, 045326 (2006).
- [30] J. van de Lagemaat, N. Kopidakis, N. R. Neale, e A. J. Frank, *Phys. Rev. B* **71**, 035304 (2005).
- [31] N. J. Cherepy, G. P. Smestad, M. Grätzel, e J. Z. Zhang, *J. Phys. Chem. B* **101**, 9342 (1997).
- [32] S. K. Deb, S. Ferrere, A. J. Frank, B. A. Gregg, S. Y. Huang, A. J. Nozik, Z. Schlichthörl, e A. Zaban, *Conf. Rec. IEEE Photovoltaic Spec. Conf.* **26**, 507 (1997).
- [33] J. B. Rocha Filho, M. A. Salami e V. Hillebrand. Construção e caracterização de uma célula fotoelétrica para fins didáticos. *Rev. Bras. Ens. Fís.*, **28**, 555 (2006).
- [34] S. M. Rezende, *Materiais e Dispositivos Eletrônicos*, 2ª Edição, ELF, São Paulo, 330 (2004).
- [35] M. B. Prince, *J. Appl. Phys.*, **26**, 534 (1955).

- [36] J. S. Agnaldo, Dissertação de Mestrado, *Resistência Interna em Células Solares de Si e TiO₂* (2005).
- [37] J. H. Werner, S. Kolodinski e H. J. Queisser, *Novel optimization principles and efficiency limits for semiconductor solar cells* Phys. Rev. Lett. **72**, 3851 (1994).
- [38] J. R. Bolton, A. F. Haught, R. T. Ross, *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*, Academic Press, New York, 297 (1981).
- [39] G. Boschloo, A. Hagfeldt, *Accounts of Chemical Research*, **42**, No. 11, 1819 (2009).
- [40] Jacobus W. Swart *Semicondutores – Fundamentos, Técnicas e Aplicações*. Editora Unicamp. Primeira Edição(2008).
- [41] J. Nelson, *Phys. Rev. B*, **59**, 15374 (1999).
- [42] S. Munnix and M. Schemmits, *Phys. Rev. B*, **31**, 3369 (1985).
- [43] A. F. Nogueira, Dissertação de Mestrado, *Conversão de Energia Luminosa em Eletricidade Utilizando TiO₂/corante/Eletrólito Sólido Polimérico*, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas – SP, 30 (1998).
- [44] M. Martini, Tese de Doutorado, *Propriedades fotoeletroquímicas do Polipirrol-Dodecilsulfato*, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas – SP (1998).
- [45] D. B. Riffel, Dissertação de Mestrado, *Unidade de Osmose Reversa Acionada por Energia Solar Fotovoltaica sem Baterias: Simulação, Projeto e Validação Experimental*, Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Elétrica, Fortaleza – CE, (2005).

- [46] A. J. Nozik, e R. Memming, *J. Phys. Chem.*, **100** 13061 (1996).
- [47] H. O. Finklea, *Semiconductor electrodes*, Elsevier, New York - USA (1988).
- [48] Departamanto Nacional de Produção Mineral - DNPM *Anuário Mineral Brasileiro*,
http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriaDocumento/AMB2006/L_2006.pdf
(05/2010).
- [49] I. V. M. Lima, P. C. M. Carvalho E F. S. A. Cavalcante. *Estado da arte das células solares sensibilizadas a corante*. The 8th Latin-American Congress on Electricity Generation and Transmission - CLAGTEE (2009).
- [50] A. J. Bard e L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Nova Iorque (EUA) (1980).
- [51] M. C. Ribeiro, Dissertação de Mestrado, *Efeito de Movimentos Convectivos Sobre Curvas de Corrente*, Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, Departamento de Física, Florianópolis – SC (2008).
- [52] J. S. Agnaldo, J. B. V. Bastos, J. C. Cressoni, e G. M. Viswanathan, *Células Solares de TiO₂ Sensibilizado Por Corante*, *Rev. Bras. Ens. Fís.* **28** (2006).
- [53] J. S. Agnaldo, J. C. Cressoni, e G. M. Viswanathan, *Universal aspects of photocurrent-voltage characteristics in dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ photoelectrochemical cells*, *Phys. Rev. B*, **79**, 035308 (2009).
- [54] P. W. Anderson, *Phys. Rev.*, **109**, 1492 (1958).
- [55] F. A. B. F. Moura, Tese de Doutorado, *Transição de Anderson em Sistemas de Baixa Dimensionalidade com Desordem Correlacionada*, Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Física, Recife – PE, 5 (2003).

- [56] Laboratory for Photonic and Interfaces (LPI),
<http://isic2.epfl.ch/page58671-en.html>, (05/2010).
- [57] Sustainable Technologies International (STI),
<http://www.sta.com.au/webcontent4.htm>, (05/2010).
- [58] J. N. Freitas, A. S. Gonçalves, M-A De Paoli, J. R. Durrant, A. F. Nogueira, *The role of gel electrolyte composition in the kinetics and performance of dye-sensitized solar cells*, *Eletochim Acta*, **53**, 7166 (2008).
- [59] S. Y. Huang, G. Schlichthörl, A. J. Nozik, M. Grätzel and A. J. Frank, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 2576 (1997).
- [60] Susan G. Yan and Joseph T. Hupp, *J. Phys. Chem.*, **100**, 6867 (1996).
- [61] A. F. Nogueira, M -A. De Paoli, I. Montanari, R. Monkhouse, J. Nelson and J. R. Durrant, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 7517 (2001).
- [62] I. O. Mazali, Tese de Doutorado, *Sistemas Químicos Integrados: Óxidos Semicondutores (SnO_2 e Nb_2O_5) obtidos pelo Processo MOD NOS Poros e Matrizes com Esqueleto Niobofosfato e de Sílica (VYCOR)*. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas – SP, 100 (2001).
- [63] G. Cristallo, E. Roncari, A. Rinaldo, F. Triferò. *Appl. Catal. A*, **209**, 249 (2001).
- [64] Y. H. Zhang, C. K. Chan, J. F. Porter, W. Guo. *J. Mater. Res.*, **13**, 9, 2602 (1998).
- [65] A. Kitiyanan, S. Sakulkaemaruehai, Y. Suzuki, S. Yoshikawa. *Composites Science and Technology*, **66**, 1259 (2006).

- [66] A. S. Gonçalves, Tese de Doutorado, *Células Solares de ZnO:Ga Nanocristalino Sensibilizado por Corante*, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, UNESP - Araraquara – SP (1998).
- [67] M. Quintana, T. Edvinsson, A. Hagfeldt, and G. Boschloo, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 1035 (2007).
- [68] A. Zaban, M. Greenshtein, J. Bisquert, *Chem. Phys. Chem.*, **4**, 859 (2003).
- [69] J. P. Cameron, L. M. Peter, *How does back-reaction at the conducting glass substrate influence the dynamic photovoltage response of nanocrystalline dye-sensitized solar cells?* *Journal of Physical Chemistry B*, **109** n. 15, 7392 (2005).
- [70] U. Ozgur, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S. J. Cho, H. A. Morkoc, *Comprehensive review of ZnO materials and devices.* *Journal of Applied Physics*, **98**, n. 4, 0413011 (2005).
- [71] U. Bach, Y. Tachibana, J. -E Moser, S. A. Haque, J. R. Durrant, M. Gratzel, D. J. Klug, *Am. Chem. Soc.*, **121**, 7445 (1999).
- [72] D. A. Fraser, *The Physics of Semiconductor Devices* Claredon Press, Oxford (1990).
- [73] G. Burns, *Solid State Physics* Academic Press Inc. New York (1985).
- [74] H. J. Snaith and M. Grätzel, *Applied Phys. Lett.*, **89**, 262114 (2006).
- [75] H. J. Snaith, L. Schmidt-Mende, M. Grätzel, M. Chiesa, *Phys. Rev. B*, **74**, 045306 (2006).
- [76] J. R. Durrant, J. Nelson, D. R. Klug, *Materials Science and Technology*, **16**, 1345 (2000).

-
- [77] N. J. Cherepy, G. P. Smestad, M. Grätzel, and J. Z. Zhang, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 9342 (1997).
- [78] A. Więckowski, *Interfacial Electrochemistry: Theory, Experiment, and Applications*, CRC Press (1999).

Currículo Vitae

DADOS PESSOAIS

Nome: Agnaldo José dos Santos

Nome nas citações: J. S. Agnaldo

E-mail: agnaldo.dossantos@gmail.com

FORMAÇÃO ACADÊMICA

1. Graduação: Bacharelado em Física pela Universidade Federal de Alagoas (2000 - 2004).

Bolsa IC: Fundação de Amparo à Pesquisa de Alagoas / Conselho Nacional de Pesquisa, CNPq/FAPEAL (2002/2004).

Pesquisa: Propagação de pulsos e feixes luminosos em meios não lineares.

Orientadora: Solange Bessa Cavalcanti.

2. Pós-Graduação: Mestrado *Stricto Sensu* em Física da Matéria Condensada (2004 - 2005).

Tema: Resistência Interna em Células Solares de Si e TiO₂.

Bolsa: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES.

Orientador: Madras Viswanathan Gandhi Mohan.

3. Pós-Graduação: Doutorado *Stricto Sensu* em Física da Matéria Condensada (2006 - 2010).

Tema: Separação e Recombinação de Cargas em Células Solares Fotoeletroquímicas.

Bolsa: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES.

Orientador: Madras Viswanathan Gandhi Mohan.

TRABALHOS CIENTÍFICOS PUBLICADOS

1. J. S. Agnaldo, J. B. V. Bastos, J. C. Cressoni, e G. M. Viswanathan, *Células Solares de TiO_2 Sensibilizado Por Corante*, Revista Brasileira de Ensino de Física, **28**. ISSN 1806-1117 (2006).

2. J. S. Agnaldo, J. C. Cressoni, e G. M. Viswanathan, *Universal aspects of photocurrent-voltage characteristics in dye-sensitized nanocrystalline TiO_2 photoelectrochemical cells*, Phys. Rev. B, Condensed Matter and Materials Physics, **79**, 035308 - DOI: 10.1103/PhysRevB.79.035308 (2009).

TRABALHO COMPLETO PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSO

1. H. A. Amaro, J. S. Agnaldo, G. M. Viswanathan, L. C. Molion. Pesquisa e Desenvolvimento de Painéis Solares de TiO_2 Voltados para Agricultura. In: XVI CBA Congresso Brasileiro de Agrometeorologia, *Pesquisa e Desenvolvimento de Painéis Solares de TiO_2 Voltados para Agricultura*, Belo Horizonte - MG (2009).

TRABALHO APRESENTADO EM CONGRESSO NA FORMA ORAL

1. Recombinação Eletrônica em Célula Solar Fotoeletroquímica de TiO_2 . Congresso de Engenharia Ciência e Tecnologia CONECTE-2009.
2. Células Solares de TiO_2 Sensibilizadas por Corante. I Workshop de Pós-Graduação em Física (2008).

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS NA FORMA DE PAINÉIS

1. J. S. Agnaldo, J. C. Cressoni, A. F. Nogueira and G. M. Viswanathan, *Fill Factor and Efficiency Characteristics of Dye Sensitized Nanocrystalline TiO_2 Photoelectrochemical Cell*. LatinDisplay 2008. Campinas - SP (2008).
2. J. S. Agnaldo, J. B. Bastos, J. C. Cressonie e G. M. Viswanathan, *Pesquisa e Desenvolvimento de Células Solares de TiO_2 Sensibilizado por Corante: Um Projeto*

Financiado pelo Banco do Nordeste do Brasil, Congresso Acadêmico 2004, Universidade Federal de Alagoas, Maceió – AL (2004).

3. J. S. Agnaldo, J. B. Bastos, J. C. Cressoni e G. M. Viswanathan, *Recombination Kinetics in TiO₂ Dye Solar Cells*, XXVIII - Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Santos - SP (2005).

4. J. S. Agnaldo, J. B. Bastos, J. C. Cressoni e G. M. Viswanathan, *Recombinação Cinética em Célula Solar de TiO₂*, XXII Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, Maceió – AL (2005).

5. J. S. Agnaldo, J. B. Bastos, J. C. Cressoni e G. M. Viswanathan, *Simulação Computacional de uma Célula de TiO₂ Sensibilizado por Corante*, X Congresso Regional de Engenharia Química do Norte e Nordeste, Universidade Federal da Bahia, Salvador – BA (2005).

6. J. S. Agnaldo, A. S. Morais, J. B. Bastos, J. C. Cressoni, e G. M. Viswanathan, *Células Solares de TiO₂ Sensibilizado por Corante*, Congresso Acadêmico 2005, Universidade Federal de Alagoas, Maceió – AL (2005).

7. J. S. Agnaldo, J. B. Bastos, J. C. Cressoni e G. M. Viswanathan, *Research and Development of TiO₂ Dye Sensitized Solar Cells: A Project Financed by the Banco do Nordeste do Brasil*, Workshop Conversion and Energy Storage, Brasília – DF (2004).

RESUMOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS

1. LАWNP'09 Latin American Workshop on Nonlinear Phenomena. *Fill Factor and Efficiency Characteristics of Dye Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Photoelectrochemical Solar Cell*. Armação de Búzios - RJ (2009).

2. J. S. Agnaldo, J. C. Cressoni, A. F. Nogueira and G. M. Viswanathan, *Fill Factor and Efficiency Characteristics of Dye Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Photoelectrochemical Cell*. LatinDisplay 2008. Campinas - SP (2008).
3. F. S. Passos, J. S. Agnaldo, G. M. Viswanathan. *Células Solares de nanopartículas de TiO₂ Sensibilizadas por corante*. Congresso Acadêmico UFAL, Maceió - AL (2006).
4. J. S. Agnaldo, J. C. Cressoni, J. B. Bastos, G. M. Viswanathan. *Recombination Kinetics in TiO₂ Dye Solar Cells*. XXVIII - Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Santos - SP. PROGRAMA, v. 1. p. 72-72 (2005).
5. J. S. Agnaldo, J. C. Cressoni, J. B. Bastos, G. M. Viswanathan. *Simulação Computacional de uma Célula de TiO₂ Sensibilizado por Corante*. X congresso Regional dos estudantes de Engenharia Química Norte/Nordeste, Salvador (2005).
6. J. S. Agnaldo, J. C. Cressoni, J. B. Bastos, G. M. Viswanathan. *Recombinação Cinética em Célula Solar de TiO₂*. XXII ENFNNE Programa Científico, v. 1. p. 47-47. Maceió - AL (2005).
7. J. S. Agnaldo, J. C. Cressoni, J. B. Bastos, G. M. Viswanathan. *Research and Development of TiO₂ Dye Sensitized Solar Cells: A Project Financed by the Banco do Nordeste do Brasil*. Workshop Conversion and Energy Storage, Brasília - DF (2004).
8. J. S. Agnaldo, J. C. Cressoni, J. B. Bastos. *Pesquisa e Desenvolvimento de Células Solares de TiO₂ Sensibilizado por Corante: Um Projeto Financiado pelo Banco do Nordeste do Brasil*. Congresso Acadêmico - UFAL, Maceió - AL (2004).

PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS

1. XVI CBA Congresso Brasileiro de Agrometeorologia Belo Horizonte - MG (2009).
2. LAWNP'09 Latin American Workshop on Nonlinear Phenomena. Armação de Búzios - RJ (2009).
3. Congresso de Engenharia Ciência e Tecnologia CONECTE-2009 - UFAL (2009).
4. LatinDisplay 2008. Campinas - SP (2008).
5. I Seminário Estadual de Energia. Maceió - AL (2008).
6. 1 Seminário Estadual de Energia. Maceió - AL (2008).
7. I Workshop de Pós-Graduação em Física. UFAL Maceió - AL (2008).
8. XXXI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada. Águas de Lindóia - SP (2008).
9. Encontro Nacional de Negócios em Energia. Maceió - AL (2007).
10. Ciclo de Palestras Energia e Desenvolvimento Sustentável. UFAL Maceió - AL (2006).
11. XXVIII - Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada. Santos - SP (2005).
12. XXIII EFNNE Encontro de Físicos do Norte e Nordeste. Maceió - AL (2005).
13. Congresso Acadêmico UFAL 2005.(2005).
14. Congresso Acadêmico - UFAL.Congresso Acadêmico - UFAL Maceió - AL (2004).
15. Workshop Conversão e Armazenamento de Energia, UNB Brasília (2004).
16. Electrons in semiconductor heterostructures, molecular aggregate and 1D system UFAL Maceió - AL (2004).
17. Semana de Astronomia. Usina Ciência - UFAL Maceió - AL (2003).
18. Extensão universitária em Amostra de Espelhos e Imagens. Serviço Social do

Comércio, SESC Maceió - AL (2001).

ORIENTAÇÕES

Trabalho de Conclusão de Curso

1. Orientada: Andrezza Cordeiro dos Anjos. Nanotecnologia: Uma Abordagem Multidisciplinar. Graduação em Física - Licenciatura - Universidade Federal de Alagoas (2009).

BANCAS

Concurso para Professor de Física do Campus do Sertão

1. K. C. Serra, J. S. Agnaldo. Participação como membro integrante de banca de concurso para professor assistente do Campus do Sertão (2010).

Trabalho de Conclusão de Curso

2. K. C. Serra, M. F. Lima; J. S. Agnaldo. Participação em banca de Andrezza Cordeiro dos Anjos. Nanotecnologia: Uma abordagem Multidisciplinar. Graduação em Física - Licenciatura - Universidade Federal de Alagoas (2009).

OUTRAS PRODUÇÕES BIBLIOGRÁFICAS

1. M. Maciel: Reportagem ou entrevista - Tecnologias/Alagoas - TV Educativa - AL (2008).

2. Felipe Farias: Reportagem ou entrevista - Alagoas se destaca em pesquisa de

energia solar. Maceió AL: Gráfica Editora Gazeta de Alagoas, (Jornal Gazeta de Alagoas, 844 (16/12/2007)).

PROJETOS DE PESQUISA

Doutorado Sanduíche no Brasil.

1. Caracterização e Avaliação dos Parâmetros de Eficiência de Células Fotoeletroquímicas de TiO₂ Nanocristalino Sensibilizado por Corante.

Instituto de Química - Unicamp - SP. Laboratório de Nanotecnologia e Energia Solar LNES (2008-2009).

ATIVIDADES DE ENSINO

1. Universidade Federal de Alagoas - UFAL.

Enquadramento Funcional: Professor Adjunto Regime DE.

Professor de Física e Matemática do Campus do Sertão. Cursos de Engenharia Civil e de Produção (2010).

2. Universidade Federal de Alagoas - UFAL.

Enquadramento Funcional: Professor Substituto, Carga horária: 20h (2006-2008).

Cursos: Engenharia Civil, Engenharia Ambiental, Engenharia de Agrimensura, Física Licenciatura, Física Bacharelado, Farmácia, Meteorologia, Zootecnia e Agronomia.

Ensino de Graduação - Disciplinas ministradas:

Física Laboratório 1, 2 e 3;

Laboratório de Física;

Física 1;

Elementos de Física.

3. Faculdade de Formação de Professores de Penedo - Fundação Educacional do Baixo São Francisco - FFPP.

Enquadramento Funcional: Professor colaborador (2004).

Ensino de Graduação - Disciplinas ministradas:

Física Básica 1;

Física Básica 2.

4. Secretaria de Educação do Estado de Alagoas.

Enquadramento Funcional: Professor bolsista (2001-2002).

Ensino Médio - Disciplinas ministradas:

Física 1;

Matemática;

Física 2;

Física 3.