

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**MODELAMENTO ELÉTRICO DE CÉLULAS SOLARES
SENSIBILIZADAS POR CORANTE**

Rocelito Lopes de Andrade

Dissertação de mestrado

Porto Alegre, novembro de 2016.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

MODELAMENTO ELÉTRICO DE CÉLULAS SOLARES
SENSIBILIZADAS POR CORANTE

Rocelito Lopes de Andrade

Dissertação realizada sob a orientação do Prof. Dr. Marcos José Leite Santos, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, novembro de 2016.

*Aos meus pais,
José Correa de Andrade (im memoriam) e
Teresinha Lopes de Andrade*

AGRADECIMENTOS

A minha esposa pela compreensão e pelo apoio.

Ao meu filho pela alegria contagiante.

Ao professor Marcos José Leite Santos, pela dedicação e pela excelência obtida em sua profissão.

A professora Dr.^a Célia de Fraga Malfatti pelos conselhos e confiança.

Ao PGCIMAT pela oportunidade.

Ao senhor Otelo José Machado pelas medidas de difração de raios x.

A todos os colegas do Laboratório de Materiais Aplicados e Interfaces, especialmente ao Matheus Costa de Oliveira e Emerson Kohlrausch pela paciência e inúmeros conhecimentos práticos repassados durante a montagem das DSSCs.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CME/UFRGS e CNANO/UFRGS.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	16
1.1 OBJETIVOS DA DISSERTAÇÃO.....	18
1.1.1 OBJETIVO GERAL	18
1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	18
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1 A CÉLULA SOLAR SENSIBILIZADA POR CORANTE.....	19
2.2 MODELAMENTOS MATEMÁTICOS DE SISTEMAS FÍSICOS	21
2.2.1 MODELAMENTO ELÉTRICO DE UMA CÉLULA SOLAR.....	22
2.3 PRINCIPAIS PARÂMETROS ELÉTRICOS DE UMA CÉLULA SOLAR.....	22
2.4 O MODELO DE LINHA DE TRANSMISSÃO PARA DSSCS	24
2.5 MODELO DE UM DIODO PARA DSSCS	27
2.5.1 I_{PH} - SEU SIGNIFICADO FÍSICO E SUA INFLUÊNCIA NA CURVA I-V.....	31
2.5.2 R_S E R_P - SEU SIGNIFICADO FÍSICO E SUA INFLUÊNCIA NA CURVA I-V.....	32
2.5.3 N E I_0 - SEU SIGNIFICADO FÍSICO E SUA INFLUÊNCIA NA CURVA I-V.....	35
2.6 ALGORITMO SPICE.....	38
2.7 PROPRIEDADES DO TiO_2.....	38
3. PARTE EXPERIMENTAL	41
3.1 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE TiO_2 DE 20 NM	41
3.2 SÍNTESE DE PARTÍCULAS SUBMICROMÉTRICAS DE TiO_2 DE 400 NM	41
3.4 OBTENÇÃO DA PASTA DE TiO_2	42
3.5 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS FILMES DE TiO_2 ATRAVÉS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	43
3.6 MONTAGEM DA DSSC.....	43
3.6.1 ELETRODO (ÂNODO).....	43
3.6.2 SENSIBILIZAÇÃO DO TiO_2	45
3.6.3 CONTRA ELETRODO (CÁTODO).....	45
3.6.4 SELAGEM	46
3.7 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DAS DSSCS.....	46
3.8 MÉTODO DE SIMULAÇÃO	48
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	49

4.1	OBTENÇÃO DOS VALORES DOS PARÂMETROS DO MODELO A PARTIR DA CURVA I-V	49
4.1.1	DEDUÇÃO DA EXPRESSÃO ANALÍTICA PARA DETERMINAÇÃO DE R_S	49
4.1.2	DEDUÇÃO DA EXPRESSÃO ANALÍTICA PARA DETERMINAÇÃO DE R_P	53
4.1.3	DEDUÇÃO DA EXPRESSÃO ANALÍTICA PARA DETERMINAÇÃO DE I_{PH}	55
4.1.4	DETERMINAÇÃO ITERATIVA DE N	56
4.1.5	DEDUÇÃO DA EXPRESSÃO ANALÍTICA PARA DETERMINAÇÃO DE I_0	57
4.1.6	OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS ELÉTRICOS A PARTIR DAS CURVAS I-V OBTIDAS EXPERIMENTALMENTE	58
4.2	CARACTERIZAÇÃO DO TiO_2	59
4.2.1	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA	59
4.2.2	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS FILMES DE TiO_2 DE 20 NM E 400 NM ATRAVÉS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X	59
4.3	CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DAS DSSCS	61
4.3.1	INFLUÊNCIA DA CAMADA ADICIONAL DE ESPALHAMENTO DE LUZ	62
4.3.2	INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE TRATAMENTO TÉRMICO DOS FILMES DE SC NO ELETRODO (500 °C X 600 °C)	65
4.3.3	INFLUÊNCIA DA CAMADA DE BARREIRA/ADESIVA TiO_2	67
4.3.4	INFLUÊNCIA DA ESPESSURA DA CAMADA DE TiO_2	69
4.3.5	INFLUÊNCIA DO TIPO DE CORANTE	71
4.3.6	CONSIDERAÇÕES SOBRE REPETITIVIDADE DOS PROCESSOS DURANTE CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA	73
4.4	VALIDAÇÃO DO MODELO PROPOSTO	74
4.5	SIMULAÇÕES	76
4.5.1	SIMULAÇÃO DA VARIAÇÃO DA RESISTÊNCIA SÉRIE E PARALELA	76
4.5.2	SIMULAÇÃO DA VARIAÇÃO DO FATOR DE IDEALIDADE	78
4.5.3	SIMULAÇÃO DA VARIAÇÃO DA CORRENTE DE ESCURO	80
4.5.4	SIMULAÇÃO DA VARIAÇÃO DA IRRADIÂNCIA	81
4.5.5	SIMULAÇÃO DA VARIAÇÃO DA TEMPERATURA	83
5.	CONCLUSÃO	86
6.	PERSPECTIVAS	88
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. (esquerda) Princípio de funcionamento da DSSC. “1, 2, 3, 4, 5 e 6” são reações para frente conforme definido no texto. “a,b,c” são as reações “para traz” que limitam a fotocorrente: (a) relaxação do estado excitado do corante, (b) recombinação dos elétrons do SC com o corante oxidado e (c) com o triiodeto no eletrólito. (direita) Amostra esquemática das células fotoeletroquímicas usando nanocristalino TiO_2 .¹¹ ... 20
- Figura 2. Micrografias de varredura de elétrons (SEM) de filmes mesoporosos preparados a partir de um coloide hidrotermicamente processado de titânia (TiO_2 de anatase). Esquerda¹². Centro e direita. 21
- Figura 3. Corrente e potência elétrica em função da diferença de potencial aplicada em uma DSSC de $0,20\text{cm}^2$ de área circular sob condições padrão de ensaio (irradiância $1.000\text{W}/\text{m}^2$, espectro solar AM1.5, temperatura de 24°C). Os principais parâmetros elétricos são destacados. I_{SC} é a corrente de curto circuito, V_{OC} é a tensão de circuito aberto, P_{M} é a potência máxima, I_{MP} e V_{MP} são respectivamente a corrente e a tensão no ponto de máxima potência. 23
- Figura 4. Representação de uma célula fotoeletroquímica sensibilizadas por corante com eletrodo poroso. (direita) Classificação das regiões em uma interface. (esquerda) Topologia de um modelo de linha de transmissão genérico. L representa o comprimento da linha de transmissão ou a profundidade da superfície porosa; A e B são regiões de interface representadas por impedâncias Z_A ($x = 0$) e Z_B ($x = L$). X_1 é a impedância do eletrólito dentro do poro. X_2 é a impedância da fase sólida do eletrodo poroso. ζ descreve a impedância na região de “interface ativa”.¹¹ 25
- Figura 5. (esquerda) Gráfico de Nyquist obtido por EIS de uma DSSC, sendo a abscissa a parte real e a ordenada a parte imaginária da impedância. R_h representa uma resistência pura atribuída ao FTO. Os três semicírculos são atribuídos a impedâncias relacionadas: [Z_1] ao transporte de cargas no contraeletrodo de platina/eletrólito; [Z_2] ao transporte de cargas na região TiO_2 /corante/eletrólito; [Z_3] a difusão Nernstiana verificada nas espécies redox dentro do eletrólito.⁷ (direita) Circuito equivalente utilizando as impedâncias obtidas por EIS sendo Z_1 representado por R_1 em paralelo com C_1 e Z_2 representado por R_2 em paralelo com C_2 26
- Figura 6. Circuito equivalente de uma DSSC obtido a partir do gráfico de Nyquist. (direita) aparência “tradicional” dos resultados de EIS; R_h corresponde à chamada resistência em série da célula. C_1 e C_2 são elementos de capacitância de Z_1 e Z_2 , respectivamente. (esquerda) R_2 é equiparada com a resistência de um diodo, uma fonte de corrente constante em paralelo com uma resistência R_{sh} foram empiricamente acrescentadas ao modelo. Figura adaptada.⁷ 27
- Figura 7. Topologia do modelo elétrico de um diodo aplicado a DSSCs. Composto por: fonte de corrente I_{PH} que representa a geração de carga elétrica na célula; diodo D que representa as características de recombinação de carga, resistência série R_s que representa as perdas no transporte de carga atravessando a célula através dos fios, contatos, eletrólito e FTO; resistência paralela R_p representa a perda de carga do FTO descoberto para a solução de eletrólito; V e I que representam respectivamente a tensão e a corrente elétrica presente nos terminais da célula solar.⁶⁴ 30
- Figura 8. Relação entre J_{SC} e V_{OC} com a intensidade luminosa para DSSCs. 32

Figura 9. Curvas I-V de DSSCs a diferentes irradiâncias revelando linearidade na relação irradiância x corrente gerada: (esquerda) 100%, 65% e 9,5% do espectro solar padronizado AM1.5 ³⁰ (direira) 80%, 60%, 40% e 20% do AM1.5 ⁵⁴	32
Figura 10. Modelo simplificado de uma DSSC operando em baixa frequência destacando diversos elementos resistivos (Adaptado). ⁴⁵	33
Figura 11. Geometria em corte transversal de uma típica DSSC retangular ressaltando as larguras passivas e ativas (W_{pass} e W_{act}) do substrato condutivo e as linhas de coleta de corrente correndo em paralelo com a película em ambos os lados da área ativa da célula. ¹¹	33
Figura 12. Efeito do comprimento lateral sobre a curva I-V de célula retangular. ⁸⁷	34
Figura 13. Curva I-V em função da resistência série e paralela em uma DSSC. ⁵⁵	34
Figura 14. $n(v)$ calculado a partir da Equação 11 para (esquerda) uma junção Schottky e para (direita) uma célula solar tipo multicristalina de silício. (centro) Fator de idealidade de uma DSSC em função do nível de Fermi E_f ⁹³	36
Figura 15. Influência de j_0 na curva I-V. ⁴⁵	38
Figura 16. Telas de parametrização e simulação no Microcap- SPICE.....	48
Figura 17. Modelo de um diodo. I_{PH} é uma fonte de corrente elétrica, I_D e V_D são respectivamente a corrente e a tensão no diodo D , R_P é a resistência paralela, R_S é a resistência em série, I_P é a corrente da resistência paralela, V e I são respectivamente, a tensão e a corrente elétrica aos terminais de saída da célula solar.....	49
Figura 18. Curva I-V de uma DSSC destacando os pontos de corrente de curto circuito (I_{SC}) e tensão de circuito aberto (V_{OC}).....	54
Figura 19. Topologia elétrica que representa o modelo um diodo em curto-circuito. I_{PH} é uma fonte de corrente elétrica, I_D e V_D são respectivamente a corrente e a tensão no diodo D , R_P é a resistência paralela, R_S é a resistência em série, I_P é a corrente da resistência paralela, V e I são respectivamente, a tensão e a corrente elétrica nos terminais de saída da célula solar.....	55
Figura 20: Imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas de TiO_2	59
Figura 21. Difractogramas de raios X obtidos para amostras de TiO_2	60
Figura 22. Dispersão média dos dados de leitura no claro igual a 0,203 mA.....	61
Figura 23. Caracterização elétrica das DSSCs 1 e 2 (Células padrão).....	62
Figura 24. (esquerda) Estrutura de uma DSSC com camada adicional de TiO_2 -400 nm. (direita) Processo de captura de luz na DSSC devido à adição de uma camada de dispersão.....	63
Figura 25. Caracterização elétrica das Células 3 e 4. Diferenciação das células padrão: Presença de camada adicional de TiO_2 utilizada como camada de espalhamento.....	64
Figura 26. Caracterização elétrica das Células 5 e 6. Diferenciação das células padrão: filme mesoporoso de TiO_2 tratado termicamente a 600 °C.....	65
Figura 27. Eletrodo (a) sem e (b) com camada de barreira/adesiva de TiO_2 . ¹²⁸	68
Figura 28. Caracterização elétrica das Células 7 e 8.....	68

Figura 29. Caracterização elétrica das Células 9 e 10. Diferenciação das células padrão: Espessura da camada de SC de 20 μ m.....	70
Figura 30. Diferenças entre complexo de Rutênio N3 e N719. ⁹²	72
Figura 31. Caracterização elétrica das Células 11 e 12. Diferenciação das células padrão: N719 como corante.....	72
Figura 32. Curva I-V das DSSCs 1 a 12. Dados experimentais (o) e simulação (-).....	75
Figura 33. Curvas I-V, obtidas da literatura ⁵⁵ , revelando o efeito da variação da resistência série e paralela em uma DSSC.....	77
Figura 34. Curvas I-V, obtidas por simulação neste trabalho, revelando o efeito da variação da resistência série (esquerda) e paralela (direita) na DSSC7.....	77
Figura 35. Curvas I-V, obtidas da literatura ⁴⁵ , revelando o efeito da variação do fator de idealidade em uma DSSC.....	78
Figura 36. Curvas I-V, obtidas por meio de simulação neste trabalho, revelando o efeito da variação do fator de idealidade da DSSC 10.	79
Figura 37. Curvas I-V, obtidas da literatura ⁴⁵ , revelando o efeito da variação de j_0 em uma DSSC.....	80
Figura 38. Curvas I-V, obtidas por simulação neste trabalho, revelando o efeito da variação de j_0 da DSSC 10.	80
Figura 39. Curvas I-V experimentais, obtidas da literatura, revelando o efeito da variação da irradiância em uma DSSC.	82
Figura 40. Curvas I-V, obtidas por simulação neste trabalho, revelando o efeito da variação da irradiância na DSSC 1.	82
Figura 41. Curvas I_{SC} -G e V_{OC} -G, obtidas por simulação, revelando respectivamente o efeito linear e logarítmico da variação da irradiância sobre I_{SC} e V_{OC} na DSSC 1.....	83
Figura 42. Curvas I-V experimentais, obtidas da literatura, revelando o efeito da variação da temperatura em uma DSSC.....	84
Figura 43. Curvas I-V, obtidas por simulação, revelando o efeito da variação da temperatura na DSSC 1. Da direita para a esquerda 298 °K, 303 °K, 308 °K e 313°K.	85
Figura 44. Curva V_{OC} -T, obtidas por meio de simulação, revelando o efeito linear da variação da temperatura na DSSC 1. Coeficiente angular de -1,8 mV.K ⁻¹	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Características das 12 células montadas	47
Tabela 2. Parâmetros obtidos a partir da caracterização elétrica das células 1 e 2. Dados interpolados: tensão de circuito aberto e corrente de curto circuito (V_{OC} e J_{SC}). Calculados: fator de forma, eficiência de fotoconversão, fator de idealidade, corrente de escuro, resistência paralela, resistência série e corrente fotogerada (EF, FF, n, J_0 , R_P , R_S e J_{PH})	62
Tabela 3: Parâmetros obtidos a partir da caracterização elétrica das células 3 e 4. Dados interpolados: tensão de circuito aberto e corrente de curto circuito (V_{OC} e J_{SC}). Calculados: fator de forma, eficiência de fotoconversão, fator de idealidade, corrente de escuro, resistência paralela, resistência série e corrente fotogerada (EF, FF, n, J_0 , R_P , R_S e J_{PH})	64
Tabela 4. Parâmetros obtidos a partir da caracterização elétrica das células 5 e 6. Dados interpolados: tensão de circuito aberto e corrente de curto circuito (V_{OC} e J_{SC}). Calculados: fator de forma, eficiência, fator de idealidade, corrente de escuro, resistência paralela, resistência série e corrente fotogerada (EF, FF, n, J_0 , R_P , R_S e J_{PH})	66
Tabela 5. Parâmetros obtidos a partir da caracterização elétrica das células 7 e 8. Dados interpolados: tensão de circuito aberto e corrente de curto circuito (V_{OC} e J_{SC}). Calculados: fator de forma, eficiência de fotoconversão, fator de idealidade, corrente de escuro, resistência paralela, resistência série e corrente fotogerada (EF, FF, n, J_0 , R_P , R_S e J_{PH})	69
Tabela 6. Parâmetros obtidos a partir da caracterização elétrica das células 9 e 10. Dados interpolados: tensão de circuito aberto e corrente de curto circuito (V_{OC} e J_{SC}). Calculados: fator de forma, eficiência de fotoconversão, fator de idealidade, corrente de escuro, resistência paralela, resistência série e corrente fotogerada (EF, FF, n, J_0 , R_P , R_S e J_{PH})	70
Tabela 7. Parâmetros obtidos a partir da caracterização elétrica das células 11 e 12. Dados interpolados: tensão de circuito aberto e corrente de curto circuito (V_{OC} e J_{SC}). Calculados: fator de forma, eficiência de fotoconversão, fator de idealidade, corrente de escuro, resistência paralela, resistência série e corrente fotogerada (EF, FF, n, J_0 , R_P , R_S e J_{PH})	73
Tabela 8. Parâmetros utilizados na parametrização dos circuitos elétricos equivalentes no simulador SPICE, obtidos a partir da caracterização elétrica e das expressões analíticas desenvolvidas neste trabalho.	74
Tabela 9. Alteração do FF, P_M e V_{OC} em função de n para as DSSCs 1, 10 e 3 mantendo os demais parâmetros constantes. (Dados provenientes do simulador).....	79
Tabela 10. Alteração do FF, P_M e V_{OC} em função de j_0 para as DSSCs 1, 10 e 11, mantendo os demais parâmetros constantes. (Dados provenientes do simulador).....	81

ABREVIATURAS

Sigla	Significado, unidade
A	Área, m ²
BC	Banda de condução
BG	Do inglês " <i>Band Gap</i> " (Banda de energia proibida)
BV	Banda de valência
D	Coefficiente de difusão, m ² s ⁻¹
d	Distancia, m
DRX	Difração de raios x
DSSC	Do inglês " <i>Dye sensitized solar cell</i> " (Célula solar sensibilizada por corante)
E	Energia redox, J
E energy, eV	Energia, eV
EG	Energia de gap, eV
EIS	Do inglês " <i>electrochemical impedance spectroscopy</i> " (espectroscopia de impedância eletroquímica)
eV	Elétron-Volt
FF	Fator de forma, %
FTO	Do inglês " <i>fluorine doped tin oxide</i> " F:SnO ₂ (Flúor dopado com óxido de Estanho)
G	Irradiância, W m ⁻²
I	Corrente, A
IC	Corrente no claro
IE	Corrente no escuro
I ₀	Corrente de escuro, A
I ⁻	Iodeto
I ₃ ⁻	Triiodeto
I _{PH}	Corrente foto gerada, A
I _{SC}	Corrente de curto circuito, A
I _M	Corrente máxima, A
J	Densidade de corrente, A m ⁻²
J ₀	Densidade de corrente no escuro, A m ⁻²
I _{PH}	Densidade de corrente foto gerada, A m ⁻²
I _{SC}	Densidade de corrente de curto circuito, A m ⁻²
L	Comprimento de difusão, m
k	Constante de Boltzmann, 1.3806504 ×10 ⁻²³ J K ⁻¹
m	Massa, kg
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MPPT	Do inglês " <i>maximum power point tracker</i> " (localizador de máxima potência)
n	Fator de idealidade, #

N	Densidade, m^{-3}
N3	Cis-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)-ruthenium(II)
N719	Cis-diisothiocyanato-bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)-ruthenium(II) bis(tetrabutylammonium)
PC	Parâmetro construtivo
PDE	Do inglês " <i>Parcial diferencial equation</i> " (equação diferencial parcial)
PE	Parâmetro elétrico
P_{IN}	Potência de entrada, W
P_M	Potência máxima, W
q	Carga elétrica elementar $1,602 \times 10^{-19} C$
R	Resistência elétrica, Ω
R^2	Coeficiente de determinação
Redox	Redução-oxidação
R_P	Resistência paralela, Ω
R_S	Resistência série, Ω
SPICE	Do inglês " <i>Simulation Program with Integrated Circuit Emphasis</i> " (Programa simulador com ênfase em circuito integrados)
SEM	Do inglês " <i>Scanning Electron Microscopy</i> " (Microscopia eletrônica de varredura)
SC	Semicondutor
T	Temperatura, K
TCO	Do inglês " <i>Transparent and Conductive Substrates</i> " (substrato transparente e condutivo)
TiO_2	Dióxido de Titânio
V	Tensão, V
V_M	Tensão máxima, V
V_D	Tensão sobre o diodo, V
V_T	Tensão térmica, V
w	Largura, m
XRD	Do inglês " <i>x-ray diffraction</i> " (Difração de raios x)
α	Coeficiente de absorção da luz, #
β	Coeficiente de recombinação, #
η	Eficiência de foto conversão, %
θ	Ângulo, graus
Φ	Fluxo de fótons incidente, $m^{-2} s^{-1}$

RESUMO

Este trabalho apresenta um novo e simples método para determinar os parâmetros elétricos I_{PH} , I_0 , n , R_P e R_S (corrente elétrica de irradiância e de escuro, fator de idealidade, resistência série e paralela) de células solares sensibilizadas por corante. Foram montadas células solares sensibilizadas por corantes que foram caracterizadas através de curvas de corrente *versus* potencial (sob iluminação e no escuro), estas curvas geraram os parâmetros necessários para alimentar o modelo do circuito elétrico que foi posteriormente utilizado para simular o circuito elétrico dos dispositivos e prever seu comportamento em diferentes situações. Para validar o modelo teórico foram montadas células solares variando os seguintes parâmetros: presença da camada de bloqueio/adesiva de TiO_2 , temperatura de tratamento térmico do filme semicondutor no eletrodo, espessura da camada de TiO_2 , presença de uma camada de espalhamento de luz e o tipo de sensibilizador. Adicionalmente foram simulados os efeitos da variação de irradiância, temperatura, resistência em série e paralela, fator de idealidade e corrente de escuro. As curvas $I \times V$ obtidas através do simulador foram comparadas com às curvas obtidas experimentalmente ou comparadas com a literatura, mostrando uma excelente concordância.

ABSTRACT

This work, presents a new and simple method for determining the electrical parameters I_{PH} , I_0 , n , R_P and R_S in dye sensitized solar cells. Dye sensitized solar cells were assembled and characterized by current *versus* potential curves (with and without illumination), these $I \times V$ curves were used to generate the parameters necessary to feed the electrical circuit simulation software and to generate theoretical curves on the model of a diode. In order to validate the model, dye sensitized solar cells were assembled and the following parameters were evaluated: the effect of a TiO_2 blocking/adhesive layer, heat treatment temperature of the semiconductor film at electrode, the thickness of the TiO_2 layer, the presence of a light scattering layer and the influence of the sensitizer. In addition, the following effects were simulated: irradiance, temperature, series and shunt resistance, ideality factor and dark current. The $I \times V$ curves obtained by simulation were compared to the experimental curves and data from the literature, showing a very good fitting.

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de fontes alternativas de energia tem recebido crescente atenção nos últimos anos, devido a crescente consciência sobre os impactos causados pelo uso de uma matriz energética baseada em combustíveis fósseis.¹ Dentro deste contexto, a energia solar surge como uma alternativa promissora, em virtude de seu grande potencial energético. No momento, cerca de 90% dos módulos solares comercializados são baseados em células fotovoltaicas de silício mono e poli cristalino,² que apresentam elevado custo, o que se torna um dos fatores que limitam a popularização da geração de energia através de células solares.^{1,3,4} As células solares sensibilizadas por corante, também conhecidas como DSSCs (*Dye Sensitized Solar Cells*), representam uma excepcional alternativa para a produção de módulos solares com custo extremamente baixo. Como um sistema fotoeletroquímico regenerativo, as DSSCs tipicamente compreendem um eletrodo de TiO₂ mesoporoso sensibilizado por corante, um eletrólito contendo um par redox, e um contraeletrodo de platina que serve como catalisador (devolve rapidamente os elétrons ao eletrólito) para a reação redox. O mecanismo de funcionamento destes dispositivos baseia-se na separação de cargas fotoinduzidas na interface semicondutor/corante/eletrólito.⁶ Atualmente essas células solares apresentam eficiência de fotoconversão de até 10% em sua configuração clássica⁵⁻¹², porém, este valor pode variar com a modificação dos componentes chegando a alcançar até 13%.^{1,13}

Para otimizar a eficiência de conversão nas DSSCs, é fundamental compreender os processos de recombinação e os mecanismos de transporte de corrente elétrica, ou seja, compreender e quantificar as perdas de energia elétrica no dispositivo. Para tanto, o modelamento elétrico é uma ferramenta muito útil para se quantificar as perdas devido aos processos de recombinação de portadores, bem como as perdas associadas ao transporte de corrente, também denominadas perdas de condução.¹⁴ Através do modelamento elétrico, é possível também comparar um conjunto de DSSCs onde são testados diferentes sensibilizadores, resistência e transparência dos substratos condutores, temperatura de tratamento térmico do filme SC no eletrodo, espessura do filme poroso, tamanho das nanopartículas empregadas, tratamento químico aplicado aos substratos condutores do eletrodo e contra eletrodo. É possível ainda prever o comportamento da DSSC em situações

diferentes das amostradas em laboratório podendo ser destinada na caracterização técnica comercial, no apoio à qualidade de fabricação das DSSCs ou ainda para testar novas hipóteses e fazer a predição e o aperfeiçoamento de desempenho de sistemas fotovoltaicos.^{3,7}

No campo da engenharia elétrica de aplicação o modelamento elétrico constitui uma ferramenta indispensável no projeto de agrupamento em módulos de células, os chamados *arrays*.^{15,16} Através do modelamento elétrico da célula solar podemos usar softwares populares e gratuitos de simulação computacional como o SPICE para obter a curva característica de tensão *versus* corrente (I-V) e assim parâmetros de caracterização como o fator de preenchimento ($FF=$ *fill fator*) e a tensão de circuito aberto (V_{OC}) da célula solar sob condições diversas de temperatura ou irradiância.¹⁷

1.1 OBJETIVOS DA DISSERTAÇÃO

1.1.1 Objetivo Geral

Esta pesquisa tem por objetivo geral a apresentação e a validação de um novo método para a obtenção dos parâmetros de modelamento elétrico (resistência série, resistência paralela, fator de idealidade, corrente de escuro e corrente elétrica de irradiância) de uma célula solar sensibilizada por corante a partir apenas das curvas I-V no claro e no escuro, para ser utilizado em softwares de simulação de circuitos elétricos.

1.1.2 Objetivos Específicos

- ❖ **Sintetizar e caracterizar** por raios X partículas nanométricas (20 nm) e submicrométricas (400 nm) de TiO₂
- ❖ **Montar doze conjuntos de DSSCs**, diferenciando cada conjunto através dos materiais e processos empregados: presença/ausência de camada espalhadora de luz, temperatura de tratamento térmico do filme SC no eletrodo, presença/ausência de camada de barreira/adesiva, espessura do filme de SC, influência do sensibilizador.
- ❖ **Gerar curvas tensão versus corrente** para células iluminadas e no escuro;
- ❖ **Obter equações que descrevem o circuito** elétrico equivalente das DSSCs;
- ❖ **Gerar os valores dos parâmetros** que compõem o modelo elétrico através das equações e das curvas obtidas;
- ❖ **Gerar as curvas I-V utilizando um simulador** de circuitos elétricos baseado em algoritmo SPICE parametrizado com os valores obtidos no item anterior;
- ❖ **Comparar as curvas I-V reais com as curvas geradas pelo simulador** validando assim o modelo proposto;
- ❖ **Simular curvas I-V nas DSSCs montadas variando fatores internos e externos** à célula (resistência série e paralela; fator de idealidade; corrente de escuro; irradiância; temperatura da DSSC) comparando e discutidos os resultados com relação à literatura.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A CÉLULA SOLAR SENSIBILIZADA POR CORANTE

Em 1991, um grupo de pesquisa liderado pelo professor M. Grätzel desenvolveu uma célula de conversão de energia solar em energia elétrica do tipo DSSC que causou grande interesse da comunidade científica. Ele mostrou que o uso de nanopartículas de TiO_2 (anatase) sensibilizadas por um corante resultava em geração eficiente de energia elétrica.^{18,19} As DSSC desenvolvidas por Grätzel tem grande versatilidade química, podem ser montadas com diferentes sensibilizadores, apresentam estabilidade energética e estrutural, baixo custo de produção, compatibilidade com o meio ambiente e geração de energia renovável com ótima eficiência.^{9,20, 21,31}

A estrutura típica de uma DSSC está representada na *Figura 1* (direita). O fotoanodo é composto por um filme mesoporoso de nanopartículas de TiO_2 com cerca de $10\mu\text{m}$ de espessura. As nanopartículas de TiO_2 apresentam dopagem do tipo-n (devido às vacâncias do oxigênio na rede cristalina). O filme de TiO_2 é depositado sobre um filme fino de FTO (*fluorine doped tin oxide*) suportado sobre uma lâmina de vidro. As nanopartículas de TiO_2 são cobertas por uma monocamada de sensibilizador (corante) que é adsorvido na superfície do TiO_2 através de grupos de ancoragem, principalmente carboxilatos e grupos fosfônicos. A estrutura mesoporosa do eletrodo de TiO_2 proporciona uma elevada área de superfície que permite a adsorção de grandes quantidades de sensibilizador. O contra eletrodo (cátodo) é composto por um filme de nanopartículas de platina depositadas sobre um filme de FTO suportado sobre vidro. A função do contra-eletrodo é auxiliar na rápida regeneração do sensibilizador. Para evitar o curto-circuito, o eletrodo e o contraeletrodo são mantidos afastados através de um espaçador termoplástico de cerca de $35\mu\text{m}$ que também auxilia na vedação da DSSC, sendo que uma camada de eletrólito líquido preenche o espaço entre os eletrodos.¹¹

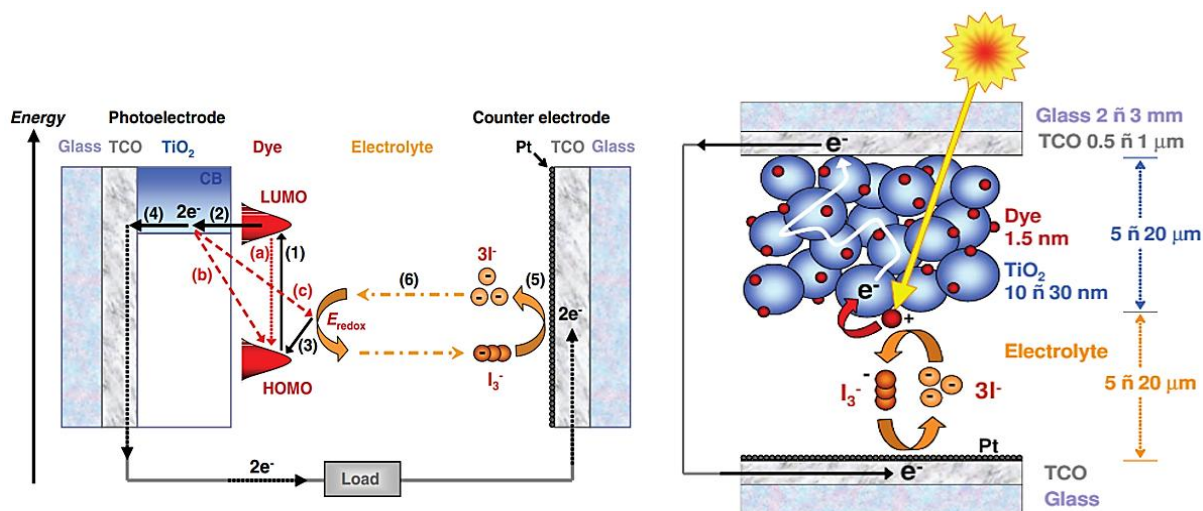


Figura 1. (esquerda) Princípio de funcionamento da DSSC. “1, 2, 3, 4, 5 e 6” são reações para frente conforme definido no texto. “a,b,c” são as reações “para trás” que limitam a fotocorrente: (a) relaxação do estado excitado do corante, (b) recombinação dos elétrons do SC com o corante oxidado e (c) com o triiodeto no eletrólito. (direita) Amostra esquemática das células fotoeletroquímicas usando nanocristalino TiO_2 .¹¹

O princípio que descreve a geração de fotocorrente é representado na Figura 1 (esquerda). **(1)** Quando o corante (normalmente um complexo de rutênio) absorve um fóton com energia suficiente, um elétron é excitado do orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO) para o orbital molecular desocupado de menor energia (LUMO). **(2)** Este processo é seguido pela injeção dos elétrons fotoexcitados para a banda de condução do semiconductor (normalmente TiO_2 - anatase) (Figura 2). **(3)** Este processo resulta na oxidação (perda de elétrons) do HOMO do corante, que precisa ser regenerado (reduzido) pela captura de elétrons a partir do eletrólito (tipicamente doadores iodetos I^- e aceitadores triiodetos I_3^- em solução com solvente orgânico de acetonitrila). **(4)** O elétron injetado no filme TiO_2 viaja principalmente por efeito de difusão (e fracamente por campo elétrico)²²⁻²⁴ até que ele encontra seu caminho para o eletrodo coletor onde é liberado para o circuito elétrico externo. O filme de TiO_2 (Figura 2) apresenta estabilidade química a longo prazo (resistência à fotocorrosão), baixo custo de obtenção, não toxicidade, baixa sensibilidade à presença de impurezas e o benefício que a grande área superficial proporciona à eficiência.²⁵⁻²⁷ **(5)** Na sequência do processo, o elétron retorna para a célula através de uma reação de redução do eletrólito no contraeletrodo. **(6)** O

circuito elétrico da célula é completado pelo transporte iônico do par redox no eletrólito.

Um dos objetivos da modelagem da operação da DSSC é explicar como os processos “1, 2, 3, 4, 5, 6” e “a,b,c” descritos na Figura 1 estão relacionados com a curva I-V da célula.^{6,9,11,18,31}

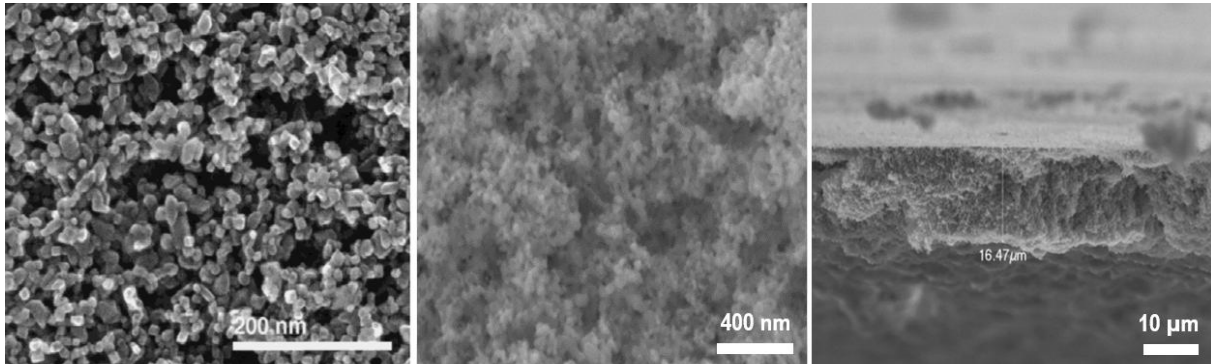


Figura 2. Micrografias de varredura de elétrons (SEM) de filmes mesoporosos preparados a partir de um coloide hidrotérmicamente processado de titânia (TiO_2 de anatase). Esquerda¹². Centro e direita.²⁸

Descrições completas e detalhadas do sistema de operação de um DSSC pode ser encontrada facilmente na literatura.^{6, 11, 18, 19, 21, 29, 30, 31}

2.2 MODELAMENTOS MATEMÁTICOS DE SISTEMAS FÍSICOS

A maioria dos sistemas físicos, independentemente de serem mecânicos, elétricos, térmicos, hidráulicos, biológicos, etc., podem ser caracterizados por equações diferenciais. A resposta de um sistema dinâmico a uma dada entrada (ou função de excitação) pode ser obtida resolvendo-se estas equações, que podem ser obtidas utilizando leis físicas que governam o sistema de interesse, por exemplo, as leis de Newton para sistemas mecânicos ou as leis de Kirchhoff para sistemas elétricos. A **descrição matemática das características dinâmicas** de um sistema é denominada modelamento matemático.

O primeiro passo na análise de um sistema é a obtenção de seu modelo. Deve-se sempre levar em conta que a obtenção de um modelo matemático razoável é a parte mais importante de toda a análise. Uma vez obtido, várias ferramentas analíticas ou por computador podem ser utilizadas para fins de análise e síntese. Os resultados obtidos são válidos somente na extensão da qual o modelo se aproxima

de um dado sistema físico.³² Na obtenção de um modelo, devemos estabelecer um compromisso entre a simplicidade do modelo e a precisão dos resultados da análise. A rapidez com a qual um computador pode desempenhar operações aritméticas nos permite empregar uma nova abordagem na formulação de modelos matemáticos. Ao invés de limitar o estudo de modelos simples, se necessário, pode-se incluir centenas de equações para descrever um sistema completo. Se não for necessário uma precisão extrema, entretanto, é preferível obter apenas um modelo razoavelmente simplificado.³³ Em geral, na solução de um novo problema, é desejável inicialmente construir um modelo simplificado de modo a ganhar conhecimento básico e geral para a solução. Posteriormente um modelo matemático mais completo poderá então ser elaborado e utilizado para uma análise mais integral.³³

2.2.1 Modelamento Elétrico De Uma Célula Solar

O modelamento elétrico de uma célula solar consiste de uma descrição do modelo matemático do dispositivo através de componentes elétricos, sejam estes passivos ou ativos. Os parâmetros reais dos dispositivos físicos são, na verdade, distribuídos espacialmente por toda a região do dispositivo e os modelos elétricos descrevem estes parâmetros na forma concentrada através de componentes elétricos/eletrônicos. Este fato, apesar de importante no entendimento da relação modelo x realidade, não invalida o modelamento, pois, se estivermos interessados na análise de características pontuais, o modelamento com parâmetros concentrados atenderá perfeitamente. Exemplos: energia de entrada versus corrente de saída ou tensão de saída versus corrente de saída. O modelamento elétrico com componentes concentrados será tão fiel à realidade quanto forem precisos os parâmetros de seus componentes e a topologia elétrica do modelo.

2.3 PRINCIPAIS PARÂMETROS ELÉTRICOS DE UMA CÉLULA SOLAR

A Figura 3 representa as características I-V (corrente x potencial) e P-V (potência x potencial) típicas de uma DSSC. A curva é registrada através da variação de tensão externa frente à fotovoltagem, ao mesmo tempo que se mede a corrente. A partir desta curva podem ser determinados os principais parâmetros

elétricos que caracterizam as DSSCs: corrente de curto circuito, tensão de circuito aberto, ponto de máxima potência, fator de forma e eficiência, conforme descritos a seguir.³⁴

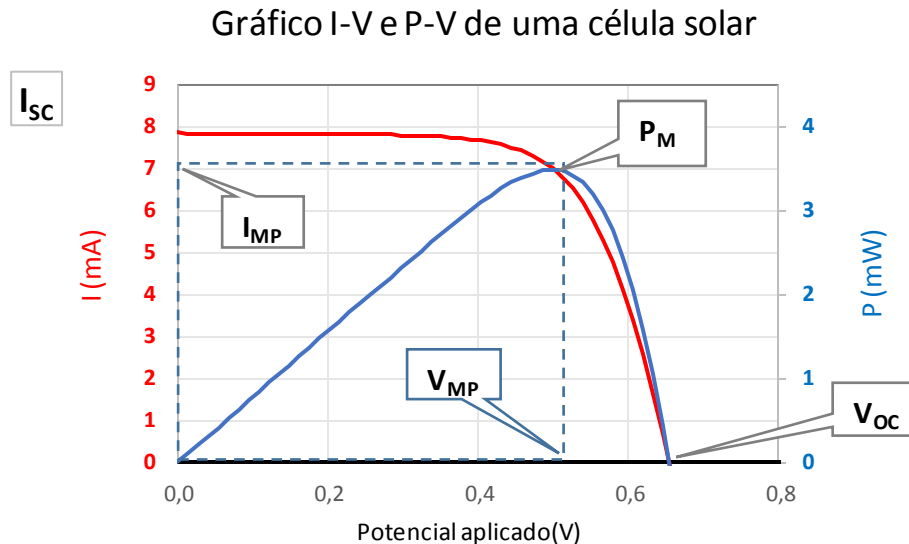


Figura 3. Corrente e potência elétrica em função da diferença de potencial aplicada em uma DSSC de $0,20\text{cm}^2$ de área circular sob condições padrão de ensaio (irradiância $1.000\text{W}/\text{m}^2$, espectro solar AM1.5, temperatura de 24°C). Os principais parâmetros elétricos são destacados. I_{sc} é a corrente de curto circuito, V_{oc} é a tensão de circuito aberto, P_m é a potência máxima, I_{MP} e V_{MP} são respectivamente a corrente e a tensão no ponto de máxima potência.

1) Corrente de Curto-Circuito (I_{sc}): é o maior valor de corrente gerada pela célula. A I_{sc} corresponde à corrente nas condições de curto-circuito, ou seja, quando a impedância conectada à célula corresponde a zero ohms. Neste caso a tensão de saída da célula é igual a zero ($V = 0$).

2) Tensão de Circuito Aberto (V_{oc}): diferença de energia entre o nível de Fermi do SC e o potencial do eletrólito influenciado por propriedades cinéticas. V_{oc} ocorre quando não há corrente alguma sendo fornecida pela célula ($I=0$).

3) Ponto de Máxima Potência (P_m): é o único ponto de operação, para valores instantâneos de irradiância e temperatura, em que os valores de corrente e tensão resultam em uma potência máxima. O ponto de potência máxima é definido pela seguinte equação:

$$P_m = I_{MP} \cdot V_{MP} \quad (1)$$

Onde I_{MP} e V_{MP} são respectivamente a corrente e a tensão no ponto de potência máxima. Os conversores eletrônicos que compatibilizam os parâmetros de tensão das células solares com as tensões da carga alimentada devem rastrear o ponto de potência máxima utilizando um sistema de controle automático, *maximum power point tracker (MPPT)*, de modo que seja disponibilizado à carga o máximo de energia disponível no painel solar ^{16,35,36}.

4) Fator de forma ou Fill Factor (FF): o fator de forma é essencialmente uma medida de qualidade da célula solar e revela a quadratura da curva I-V. O FF é a relação entre a potência máxima que a mesma pode fornecer a uma carga e o produto de I_{sc} e V_{oc} . É expresso por:

$$FF = \frac{I_{MP}V_{MP}}{I_{SC}V_{OC}} \quad (2)$$

5) Eficiência (EF): é a relação entre a potência elétrica máxima disponível na saída da célula e a potência da luz irradiada (P_{IN}), expressado por:

$$EF = \frac{I_{MP}V_{MP}}{P_{IN}} \quad (3)$$

2.4 O MODELO DE LINHA DE TRANSMISSÃO PARA DSSCS

As DSSCs são sistemas constituídos por várias interfaces, onde diferentes processos ocorrem. Por conta disto o modelamento elétrico do tipo “linha de transmissão” (LT) é uma opção.^{7,8,37-40} Neste modelo as diversas impedâncias que compõem a topologia da célula solar, e que representam suas diversas interfaces, são obtidas através da interpretação dos gráficos de Nyquist obtidos pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (*electrochemical impedance spectroscopy*) ou EIS.^{7,17,38-45}

A EIS baseia-se na análise da resposta elétrica de uma célula a qual é aplicada tensão periódica de frequência variável sobreposta a uma tensão de polarização constante (*bias*).⁴⁶ Esta técnica fornece uma visão detalhada das características elétricas de interfaces eletrodo/solução.^{47,48} Atualmente, a EIS é utilizada em uma ampla gama de estudos, abrangendo desde o transporte eletrônico em dispositivos semicondutores⁴⁹ até o estudo de processos cinéticos

eletroquímicos como os que ocorrem em células fotovoltaicas.^{6,50} A Figura 4 mostra um modelo de linha de transmissão na sua forma genérica para eletrodos porosos. O modelo consiste em vários elementos ligados em paralelo e em série. Este tipo de associação, que é tradicionalmente utilizada no modelamento de linhas de transmissão de energia elétrica de potência^{51,52}, é também adequado para descrever as diferentes interfaces presentes em uma DSSC. Este trabalho não pretende descrever a técnica de EIS, porém é possível encontrar na literatura métodos de modelamento do fluxo de íons dentro de um material poroso utilizando EIS e o modelo de linha de transmissão.^{53,44}

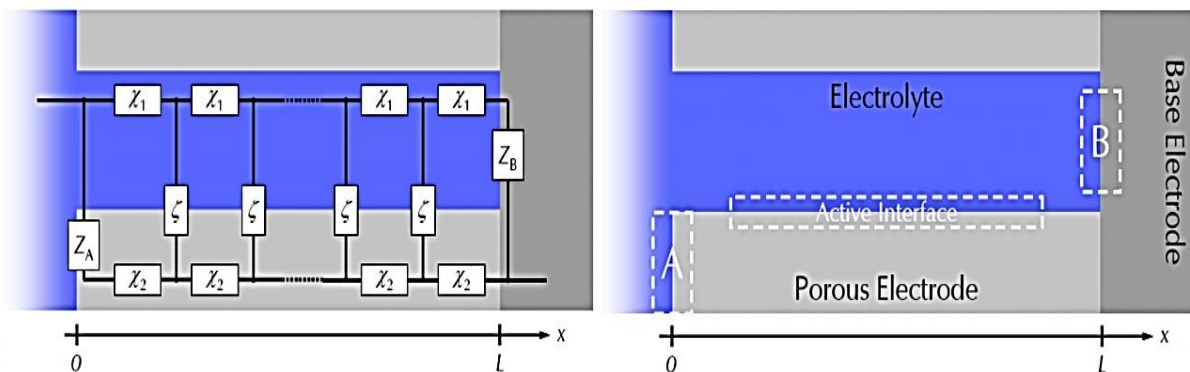


Figura 4. Representação de uma célula fotoeletroquímica sensibilizadas por corante com eletrodo poroso. (direita) Classificação das regiões em uma interface. (esquerda) Topologia de um modelo de linha de transmissão genérico. L representa o comprimento da linha de transmissão ou a profundidade da superfície porosa; A e B são regiões de interface representadas por impedâncias Z_A ($x = 0$) e Z_B ($x = L$). X_1 é a impedância do eletrólito dentro do poro. X_2 é a impedância da fase sólida do eletrodo poroso. ζ descreve a impedância na região de "interface ativa".¹¹

Em uma DSSC os processos de transporte e de recombinação são caracterizados por constantes de tempo relativamente distintas. Assim, a técnica de EIS aliada ao traçado dos gráficos de Nyquist é capaz de distinguir os diferentes mecanismos existentes e as respectivas impedâncias que elas representam. Na Figura 5 Z_1 representa a transferência de carga na região do contra eletrodo de platina/eletrólito (R_1 em paralelo com C_1); Z_2 representa processos eletrônicos de difusão-recombinação na camada de TiO_2 e na interface semiconductor/eletrólito (R_2 em paralelo com C_2); Z_3 representa a difusão nerstiniana das espécies redox no eletrólito modelada eletricamente por uma impedância de Walburg; R_h representa a

resistência ôhmica da célula, resultante da soma da resistência do vidro condutivo, normalmente feito de óxido de estanho dopado com flúor (FTO), e resistividade do eletrólito.^{7,8,11,39,44,54-58}

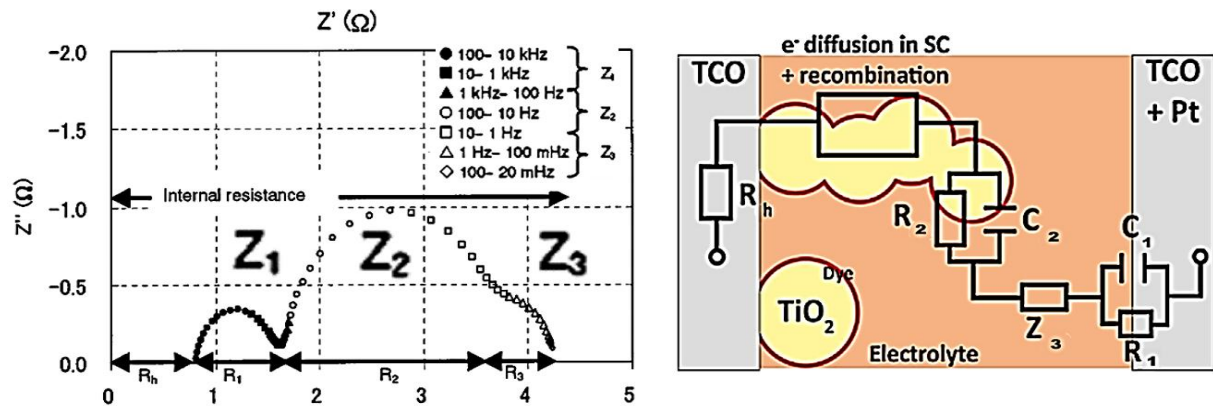


Figura 5. (esquerda) Gráfico de Nyquist obtido por EIS de uma DSSC, sendo a abscissa a parte real e a ordenada a parte imaginária da impedância. R_h representa uma resistência pura atribuída ao FTO. Os três semicírculos são atribuídos a impedâncias relacionadas: $[Z_1]$ ao transporte de cargas no contraeletrodo de platina/eletrólito; $[Z_2]$ ao transporte de cargas na região TiO_2 /corante/eletrólito; $[Z_3]$ a difusão Nernstiana verificada nas espécies redox dentro do eletrólito.⁷ (direita) Circuito equivalente utilizando as impedâncias obtidas por EIS sendo Z_1 representado por R_1 em paralelo com C_1 e Z_2 representado por R_2 em paralelo com C_2 .⁵⁹

O estudo da dependência dos valores de R_h , R_1 , R_2 e R_3 com V_{oc} indica que, enquanto R_h , R_1 e R_3 praticamente não variam com a alteração do V_{oc} , o valor de R_2 , denominada resistência de recombinação,^{36,45,60} está associado ao comportamento I-V de um diodo retificador, ou seja, à resistência dinâmica do diodo.^{7,56} No circuito elétrico equivalente da Figura 6, além das impedâncias R_h , $R_1//C_1$, $R_2//C_2$ e R_3 , a perda de eficiência relacionada com a inclinação diferente de zero da curva I-V nas condições de curto-circuito é representado empiricamente por uma resistência paralela R_P (R_{SH} : shunt resistance), e o processo de geração de fotocorrente é representado e por uma fonte de corrente.^{7,11}

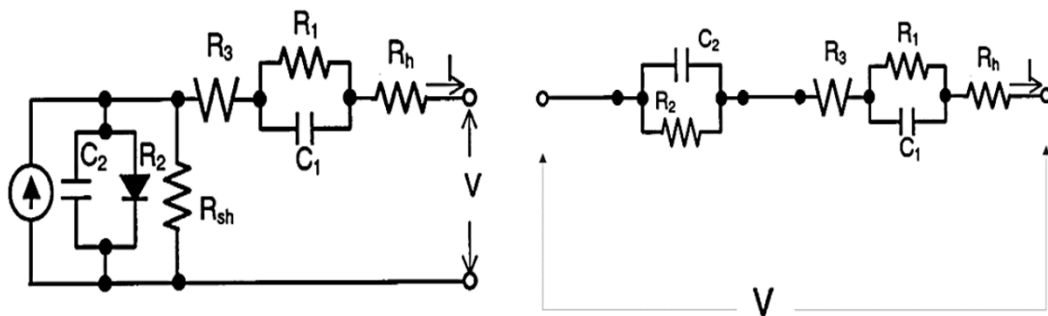


Figura 6. Circuito equivalente de uma DSSC obtido a partir do gráfico de Nyquist. (direita) aparência “tradicional” dos resultados de EIS; R_h corresponde à chamada resistência em série da célula. C_1 e C_2 são elementos de capacitância de Z_1 e Z_2 , respectivamente. (esquerda) R_2 é equiparada com a resistência de um diodo, uma fonte de corrente constante em paralelo com uma resistência R_{sh} foram empiricamente acrescentadas ao modelo. Figura adaptada.⁷

Em baixa frequência ou frequência zero, as capacitâncias do modelo de linha de transmissão podem ser desconsideradas, restando apenas as resistências⁷ e podemos afirmar que $R_3+R_1+R_h=R_s$.^{7,8,11,18,56,61,68} Desta forma, nas análises em estado estacionário, ou seja, em corrente contínua, as medições por espectroscopia levam resumidamente a três resistências: **(1)** R_2 que representa a característica I-V do diodo e é fortemente dependente de V_{OC} (seu valor decai exponencialmente em função de V_{OC} ^{30,36,57} **(2)** R_s (resistência série) que é a soma da resistência do FTO com a resistência da platina no contraeletrodo e da resistência que representa os processos de difusão Nerstiana do par redox do eletrólito⁷ e **(3)** R_p que leva em conta todas as perdas resistivas paralelas do dispositivo fotovoltaico, considerando assim a corrente de fuga.¹¹ Desta maneira, chega-se a uma conclusão muito importante: a experiência adquirida através do modelo elétrico de um diodo aplicado às células solares convencionais inorgânicas (células de primeira geração) pode ser aplicado às DSSCs.^{7,14,34,55,57,62}

2.5 MODELO DE UM DIODO PARA DSSCS

A espectroscopia de impedância eletroquímica utilizada para analisar células exige muito tempo e os dados obtidos são complicados de interpretar e explicar.⁶³ Desta forma, alternativamente ao modelo de linha de transmissão, destaca-se o modelo com um diodo que, apesar de não fornecer um detalhamento maior sobre as diversas parcelas que compõem as perdas por recombinação e condução como no modelo de linha de transmissão, é um modelo bastante útil e possui aplicações importantes por sumarizar, de forma bastante simples e prática as perdas por recombinação e condução, descrevendo com excelente precisão as principais características a curva I-V da célula solar sensibilizada por corante.^{3,11,30,64-66} A literatura descreve DSSCs de eletrólito líquido testadas analiticamente via modelo de um diodo e os resultados apresentaram boa relação com os dados experimentais.^{3,4, 55,67,68}

Para deduzir a equação que rege o modelo de um diodo para DSSCs deve-se considerar: **(1)** uma célula iluminada sob uma condição de estado estacionário, **(2)** injeção de elétrons fotoexcitados provenientes das moléculas do corante, onde ocorre o transporte de cargas pelo semiconductor mesoporoso e **(3)** a presença de fenômenos de recombinação de carga com eletrólito na interface do semiconductor/eletrólito (recombinação esta considerada linear com relação a densidade de elétrons livres). Cabe ressaltar que o uso de um modelo deriva-difusão com mobilidade constante é uma aproximação; no entanto, particularmente para estudos de estado estacionário esta é uma aproximação razoável, desde que parâmetros de correção (fator de idealidade) sejam eficazmente utilizados. As características I-V desta DSSC podem então ser obtidas através da resolução de uma equação diferencial de difusão, recombinação e geração de densidade de cargas ou equação de continuidade para a densidade de elétrons livres em estado estacionário: ^{5,10,34,69-72}

$$\underbrace{\Phi_0 \alpha e^{-\alpha x}}_{\text{geração}} + D \underbrace{\frac{\partial^2 c(x)}{\partial x^2}}_{\text{difusão}} - \underbrace{\frac{c(x) - c_0}{\tau}}_{\text{recombinação}} = 0 \quad (4)$$

Onde $c(x)$ é a concentração de elétrons livres em função da posição x na camada mesoporosa de TiO_2 ; c_0 é a concentração de elétrons na condição de escuro; τ é o tempo de vida dos elétrons livres da banda de condução; Φ_0 é a intensidade da luz incidente; α é o coeficiente de absorção do filme e D é o coeficiente de difusão de elétrons.

Sabendo que a corrente elétrica é a derivada da concentração de elétrons, a solução geral da Equação 4, usando as devidas condições de contorno, e em termos de I-V, pode ser representada pela Equação 5: ⁴⁵

$$i_r = q k_r c(v)^\beta \quad (5)$$

Onde i_r é a corrente de recombinação, q é a carga do elétron, k_r é uma constante, $c(v)$ é a concentração de elétrons em função do potencial v , e $\beta (=n^{-1})$ é o fator de (não)idealidade. A dependência da concentração de elétrons com relação

ao potencial $c(v)$ atende a uma distribuição de Boltzmann conforme descrito na equação (6):⁴⁵

$$c(v) = c_0 e^{\frac{E_F(x=0) - E_{redox}(x=d)}{kT}} = c_0 e^{-\frac{qV_{TiO_2}}{kT}} \quad (6)$$

Logo,
$$i_r = qk_r(c_0 e^{-\frac{qV_{TiO_2}}{kT}})^\beta \quad (7)$$

Considerando:
$$i_0 = qk_r c_0^\beta$$

$$i_r = i_0 (e^{-\frac{qV_{TiO_2}}{kT}})^\beta \quad (8)$$

Onde i_0 é denominado como corrente no escuro, c_0 é a densidade de elétrons na condição de equilíbrio no escuro, V_{TiO_2} é a tensão no fotoeletrodo e corresponde à diferença entre o nível de Fermi no TiO_2 e potencial redox no eletrólito.^{11,45}

O comportamento ideal de um diodo construído a partir de uma junção pn é descrito pela equação 9, conhecida como a equação do diodo ideal de Shockley (prêmio Nobel da física pela descoberta do transistor em 1954), expressão analítica que descreve o fluxo de portadores majoritários através de um contato de barreira Schottky:

$$i_D = i_0 e^{\frac{qV_D}{kT}} \quad (9)$$

Na equação de Shockley i_0 é a corrente de escuro do diodo, q é a carga do elétron, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta em °K.

Podemos concluir então que a corrente de recombinação de uma DSSC (equação 8) pode ser representada por uma junção semicondutora PN descrita pela equação de Shockley³⁴, porém, devemos salientar que a obtenção do valor de i_0 é totalmente diferente. Fato este que leva a comportamentos particulares, como é o caso da variação da fotocorrente em função da temperatura.

A equação da corrente através de um diodo criada por Shockley descreve adequadamente o fenômeno da recombinação, tendo em vista a dependência exponencial da corrente (e, portanto, da resistência) em função da tensão. Porém, ela é derivada do pressuposto de que os únicos processos que geram corrente no diodo são os processos de deriva, devido ao campo elétrico aplicado, processos de

difusão de portadores de carga e processos de geração-recombinação térmica. Ela também pressupõe que a corrente de geração-recombinação na região de depleção é insignificante. Devido a estas simplificações a equação de diodo ideal de Shockley não leva em conta o processo de fotogeração de corrente elétrica presentes quando o dispositivo é exposto à luz (caso da célula solar). Além disso, a equação de Shockley não descreve o nivelamento da curva I-V com valores altos de polarização direta que ocorre devido a preponderância das perdas geradas no transporte de corrente através das resistências série (R_S).⁷

Para criar um modelo elétrico que represente adequadamente os processos de recombinação de portadores de carga na região de depleção é adicionado à equação de Shockley um fator de ajuste n , mais comumente chamado de "fator de idealidade", para representar os processos de fotogeração de corrente elétrica quando a junção é exposta a luz é acrescentado em paralelo com o diodo uma fonte de corrente elétrica dependente da irradiância I_{PH} .⁷³ E para representar o processo de "nivelamento" da curva I-V com valores altos de polarização direta, uma resistência série R_S é adicionada ao modelo.⁷⁴ Assim, com equação de Shockley modificada, o modelo de um diodo pode mensurar todos processos de recombinação de portadores e todas as perdas associadas ao transporte de corrente.

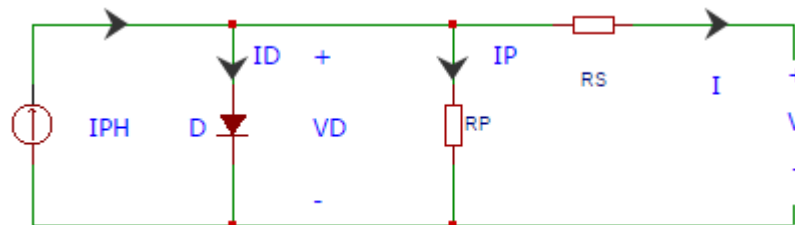


Figura 7. Topologia do modelo elétrico de um diodo aplicado a DSSCs. Composto por: fonte de corrente I_{PH} que representa a geração de carga elétrica na célula; diodo D que representa as características de recombinação de carga, resistência série R_S que representa as perdas no transporte de carga atravessando a célula através dos fios, contatos, eletrólito e FTO; resistência paralela R_P representa a perda de carga do FTO descoberto para a solução de eletrólito; V e I que representam respectivamente a tensão e a corrente elétrica presente nos terminais da célula solar.⁶⁴

Os circuitos internos da DSSC não podem ser analisados do ponto de vista puramente resistivo como acontece com baterias eletroquímicas. Utilizando as leis

de Kirchhoff sobre o modelo de um diodo e a equação de Shockley modificada o comportamento da célula fotoeletroquímica pode ser descrito pela função transcendental abaixo.^{4,45,64,64,75,76}

$$I = I_{PH} - I_0 \left(e^{\frac{q(V+R_S I)}{nkT}} - 1 \right) - \frac{V + R_S I}{R_P} \quad (10)$$

fotocorrente corrente de recombinação corrente de fuga

A Equação 10 descreve as variáveis I e V referente ao circuito da Figura 7. I e V representam a corrente e a tensão de saída da célula, I_{PH} representa a geração de carga elétrica na célula, I_0 é a corrente de escuro do diodo, R_S é a resistência série, n é o fator de idealidade, R_P é a resistência paralela.⁶⁴

2.5.1 I_{PH} - Seu Significado Físico E Sua Influência Na Curva I-V

A corrente gerada em uma DSSC varia de forma bastante linear com o fluxo radiante recebido pela superfície ativa da célula,³⁴ ou seja, com a irradiância (E_{light}), cuja unidade tradicionalmente empregada é $W.m^{-2}$. O parâmetro que relaciona I_{PH} com a irradiância chama-se responsividade (k), onde $I_{PH} = k \cdot E_{LIGHT}$. Para DSSCs tradicionais k vale entre 50 a 200 $mA.W^{-1}$.⁷⁷ Tal linearidade pode ser comprovada experimentalmente com relativa facilidade.^{50,54,78-80} Sendo que uma boa linearidade é obtida independentemente do comprimento de onda da luz incidente.¹⁵³ A referida linearidade não é verificada em algumas situações específicas de fabricação da célula: espessuras da camada de TiO_2 acima de $15\mu m$, temperaturas de tratamento térmico do filme mesoporoso de TiO_2 abaixo de $350^\circ C$ ou ausência de adesivo $TiCl_4$ geram um comportamento não linear da responsividade para baixas e altas irradiâncias.^{81,153} Conforme a temperatura da DSSC aumenta, aumento insignificante na corrente de curto-circuito é observado.⁵⁴

Assim, a fonte de corrente controlada ideal, presente no modelo de um diodo, representa o fenômeno da conversão energia luminosa incidente em corrente elétrica e é modelada apenas por um parâmetro de controle que chamaremos de I_{PH} .

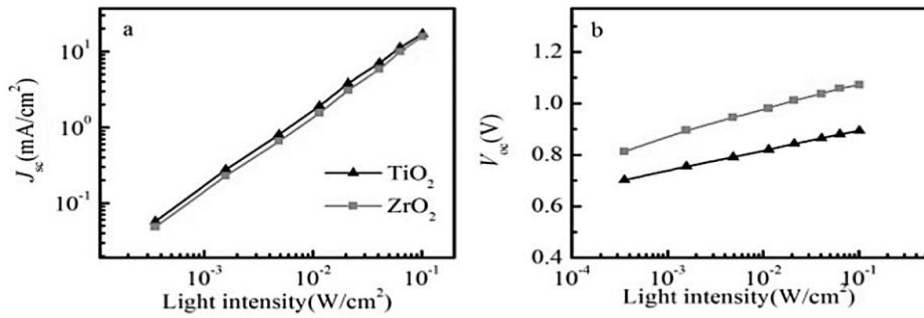


Figura 8. Relação entre J_{SC} e V_{OC} com a intensidade luminosa para DSSCs. ⁸²

Através das Figura 8 e Figura 9 verifica-se que a I_{SC} aumenta linearmente com a intensidade luminosa, enquanto a tensão V_{OC} aumenta em uma razão logarítmica. ^{14,30,83,84}

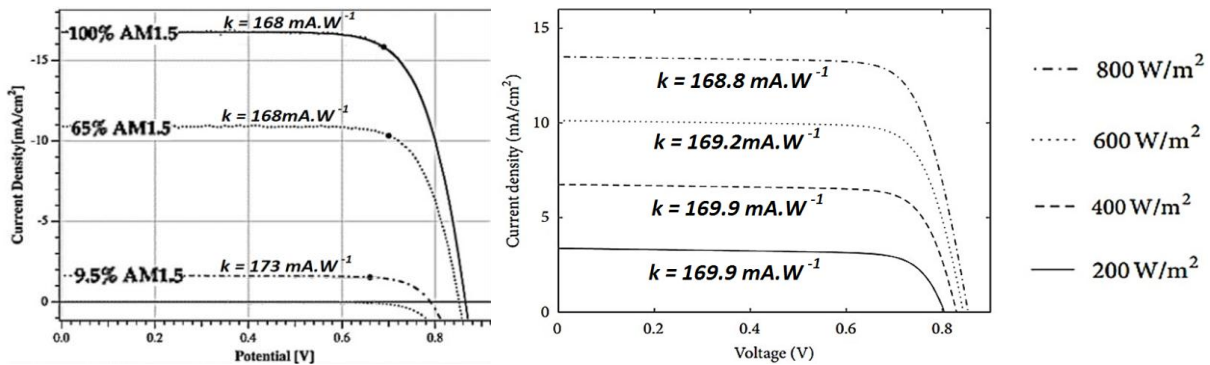


Figura 9. Curvas I-V de DSSCs a diferentes irradiâncias revelando linearidade na relação irradiância x corrente gerada: (esquerda) 100%, 65% e 9,5% do espectro solar padronizado AM1.5 ³⁰ (direira) 80%, 60%, 40% e 20% do AM1.5 ⁵⁴

2.5.2 R_S e R_P - Seu Significado Físico E Sua Influência Na Curva I-V

O valor das resistências elétricas apresentadas pela DSSC são um fator importante na definição de sua performance, logo, para obter melhoria do desempenho elétrico da DSSC sua determinação é necessária.¹⁴ As resistências das DSSCs no modelo de um diodo são parâmetros aglomerados, ou seja, conforme esquematizado na Figura 10, representam muitas resistências distribuídas dentro do dispositivo. Uma célula solar é um dispositivo tridimensional e, quando em estado estacionário, pode ser pensado como uma rede tridimensional de resistências e fontes de corrente. ¹¹

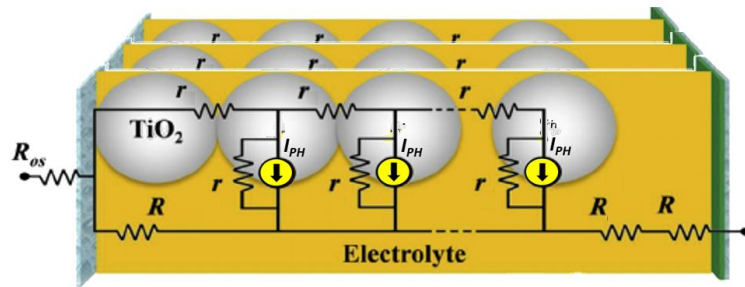


Figura 10. Modelo simplificado de uma DSSC operando em baixa frequência destacando diversos elementos resistivos (Adaptado).⁴⁵

A fotocorrente gerada por uma DSSC é recolhida para o circuito externo através do substrato condutivo, tipicamente FTO, que corresponde a aproximadamente 50% do preço da célula.⁸⁵

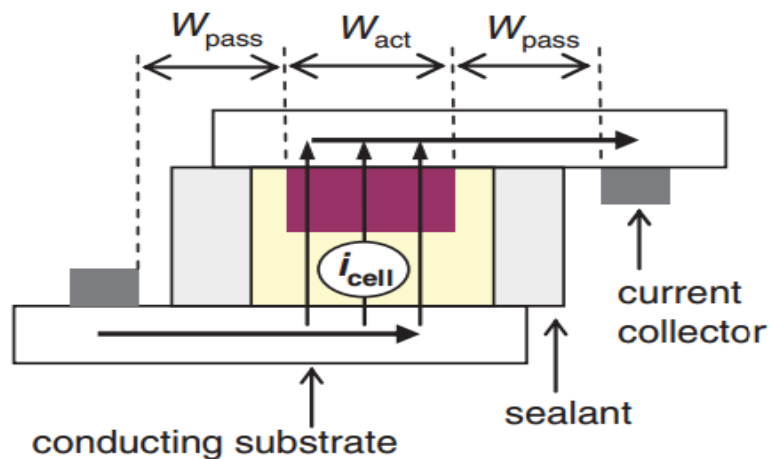


Figura 11. Geometria em corte transversal de uma típica DSSC retangular ressaltando as larguras passivas e ativas (W_{pass} e W_{act}) do substrato condutivo e as linhas de coleta de corrente correndo em paralelo com a película em ambos os lados da área ativa da célula.¹¹

A resistência de folha do FTO representa uma grande parte da resistência ôhmica série da célula.^{11,86} A contribuição total do FTO para a resistência série pode ser facilmente deduzida a partir da sua resistência de folha R_{sheet} e de suas dimensões como $R_{FTO} = 2R_{sheet}W_{act}W_{pass} + \frac{1}{2}R_{sheet}W_{act}^2$.¹¹ Note-se que R_{FTO} aumenta linearmente com o tamanho da área passiva, mas é proporcional ao quadrado da largura ativa, portanto, quando o tamanho da célula é aumentado ocorre um efeito muito pronunciado sobre a R_{FTO} . Para reduzir a R_S devido ao FTO utiliza-se um substrato com resistência elétrica de folha inferior e reduz-se as dimensões da célula. No entanto, com dimensões de células muito pequenas os

erros devido as medições fotovoltaicos ficam mais pronunciados.^{2,87} Além disso, existe um *tradeoff* entre transmitância ótica e resistência de folha.^{88,89}

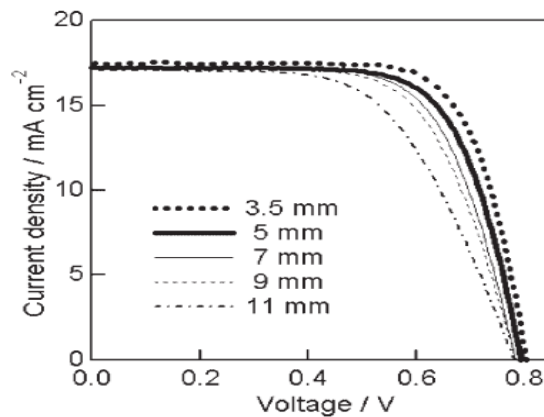


Figura 12. Efeito do comprimento lateral sobre a curva I-V de célula retangular.⁸⁷

Na seção 2.4 foi definido $R_S = R_{FTO} + R_1 + R_3$, assim, além da resistividade e geometria do FTO, elevadas rugosidades da camada de platina no contraeletrodo (R_1) e baixas espessuras da camada de eletrólito (R_3) reduzem o valor de R_S .⁵⁶ Valores elevados de R_S limitam a potência máxima gerada pela célula. A Figura 13 mostra que R_S contribui para reduzir a I_{SC} e o FF da célula, mas não afeta sua V_{oc} e, para valores baixos de R_P , a curva I-V da célula perde o formato característico e se reduz a uma reta.³⁰

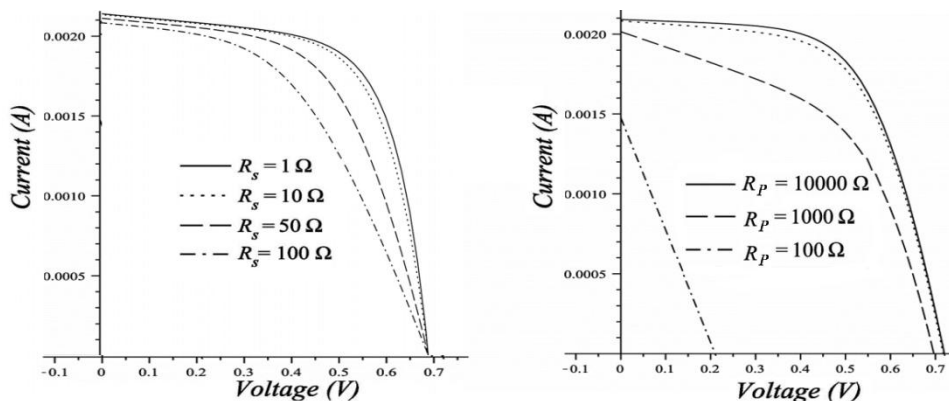


Figura 13. Curva I-V em função da resistência série e paralela em uma DSSC.⁵⁵

Em potenciais baixos o TiO_2 torna-se um isolante e há uma perda de carga significativa do FTO descoberto para a solução de eletrólito, a qual é conhecida como corrente de fuga pois reduz a corrente efetivamente produzida pela DSSC.^{36,45,90} A resistência paralela quantifica essa fuga de corrente do dispositivo fotovoltaico.⁹¹ Observa-se que a sensibilidade da célula aos parâmetros FF (fator de

forma) e da P_M (potência máxima), é muito maior para variações na R_S do que para variações na R_P . Assim, a manutenção da R_S em um valor baixo é decisiva para o desempenho da célula, e obtida por meio de projeto e fabricação adequados. Isto é ainda mais importante em células operadas em *arrays*, as quais operam em densidades de corrente mais elevadas.³⁶

2.5.3 n e I_0 - Seu Significado Físico E Sua Influência Na Curva I-V

O fator de idealidade n (também representado por β^{-1} e chamado de coeficiente de transferência do elétron a partir do TiO_2 ao eletrólito⁹²) introduzido *ad hoc* na equação 10 é o único parâmetro do modelo que não possui ainda uma clara interpretação física para as DSSCs. Uma das hipóteses mais aceitas e melhor suportada por dados experimentais e modelagens físicas é que sua necessidade advém da não linearidade da recombinação de carga do TiO_2 com eletrólito na interface de semiconductor/eletrólito com relação à densidade de elétrons livres, sendo que esta não linearidade seria causada pela recombinação através de estados de armadilhas de superfície na região de *gap* do semiconductor.^{11,30,60,93,94}

A representação da corrente elétrica do diodo descrita pela Equação 8 significa que o fator de idealidade n ($n=\beta^{-1}$) deveria refletir todos os desvios do fluxo de corrente a partir do modelo ideal, incluindo os efeitos conhecidos como: mecanismos de redução de potencial de barreira como o *image-force lowering* ou *Schottky-barrier lowering* induzida pelo campo de rebaixamento $\Delta\Phi_B$, a presença de estados de interface (defeitos) nas interfaces de transferência de carga, superposição de outros processos de transporte ao processo de emissão termiônica tais como geração e recombinação tipo *Shockley-Read-Hall* ou *quantum-mechanical tunneling* na interface, regime de alta injeção de minoritários e falta de homogeneidade de barreira espacial de interface.^{95,96} Por isso, é difícil esperar que, a priori, o fator de idealidade tenha um valor constante; deve sim ser uma função da tensão aplicada.⁹⁷ Além disso foi verificado na prática que n diminui ligeiramente com o aumento da intensidade da luz.³⁴

Assim, qualquer modelo baseado na Equação 10 com fator de idealidade constante não pode descrever consistentemente os resultados experimentais. Porém, apesar da Equação 10 não obedecer estritamente a todas as situações, ela

se aplica a muitos tipos de DSSCs dentro de um intervalo significativo de voltagens.⁶⁰ Na prática, no caso de junções pn, pode-se generalizar os fatores que configuram o fator de idealidade em dois efeitos principais: se n é um valor próximo de 2 indica que o processo de recombinação de corrente na região de depleção é dominante e se o fator de idealidade n está próximo de 1 indica que a corrente gerada por processos de difusão é dominante. Quando ambas as correntes são comparáveis, n tem um valor entre 1 e 2.⁹⁸ Além disso, tanto em DSSCs como em junções metal semiconductor (Schottky) ou ainda em junções pn o fator de idealidade diminui nas regiões de alta injeção de corrente.⁹⁷ Assim, o modelamento prático deve estabelecer qual é a região de trabalho da célula solar, para assim arguir corretamente o valor de n .

$$n = \frac{qV}{kT} \ln^{-1} \left(\frac{I}{I_0} + 1 \right) \quad (11)$$

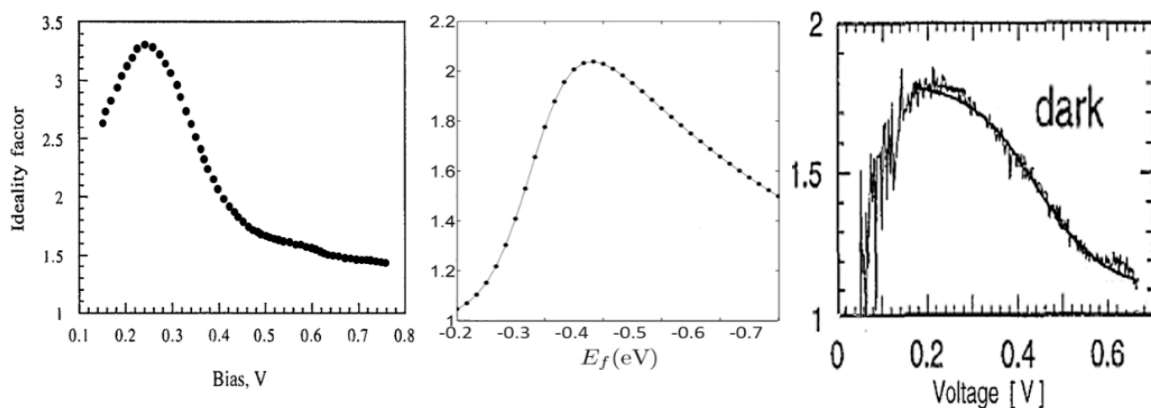


Figura 14. $n(v)$ calculado a partir da Equação 11 para (esquerda) uma junção Schottky⁹⁹ e para (direita) uma célula solar tipo multicristalina de silício¹⁰⁰. (centro) Fator de idealidade de uma DSSC em função do nível de Fermi E_f ⁹³

Alguns autores afirmam que as DSSCs frequentemente possuem “ n ” com valor próximo a 2.⁶⁰ Outros afirmam que n é frequentemente superior a 2.^{39,62,67} Outros ainda afirma que DSSCs de alto desempenho geralmente apresentam valores de “ n ” entre 2,2 e 2,7.^{3,36} A equação 12 relaciona V com n em uma DSSC.
12,45,101

$$v = \frac{nkT}{q} \ln \left(\frac{I}{I_0} + 1 \right) \quad (12)$$

j_0 é denominada “corrente de saturação no escuro” ¹⁰², “corrente de saturação reversa” ⁴⁵, “corrente de escuro” ou “*Exchange current density*”. ^{11,103} Sendo que j_0 representa a corrente de escuro por unidade de área. j_0 revela a taxa intrínseca de transferência de elétrons entre o eletrodo e o analito, ou seja, o número de elétrons que se recombina com as espécies oxidadas na superfície ou em solução eletrolítica na ausência de sobrepotencial. ^{54,104,105} No escuro, não há nem tensão nem corrente. Um equilíbrio entre os elétrons na banda de condução TiO_2 e o eletrólito será estabelecido, e há apenas um nível de Fermi, ou seja, $E_F = E_{Redox}$. ¹⁰⁴ Por conseguinte, uma corrente de escuro mais elevada indica a grande densidade e atividade dos estados de superfície do semicondutor. Assim, espera-se que uma boa célula solar tenha uma corrente de escuro no escuro muito baixa. ¹⁰²

O valor de j_0 nas DSSCs depende da natureza e da estrutura dos materiais que compõem o eletrólito e o eletrodo. ¹⁰⁶ Nas DSSCs, considerando que a corrente é gerada inteiramente por difusão ³⁴, j_0 é descrita pela equação 13. ¹⁰³ Onde q é a carga do elétron, D é o coeficiente de difusão de elétrons no SC, d é a espessura do eletrodo poroso, L é o comprimento de difusão de elétrons, c_0^n é a concentração de elétrons livres em equilíbrio no escuro.

$$j_0 = \frac{qDc_0^n}{L} \tanh\left(\frac{d}{L}\right) \approx \frac{qDc_0^n}{L} \quad (13)$$

A tensão gerada nos terminais da célula em circuito aberto é dada pela equação 14. ^{34,45} Assim, conforme mostrado na Figura 15, as células com baixo j_0 gerarão maior V_{OC} , logo serão mais eficientes que outras nas mesmas condições, porém com maior j_0 . ¹⁰⁷ Fica claro então que, para aumentar a eficiência das DSSCs, torna-se indispensável reduzir a j_0 ao máximo. ¹⁰⁸

$$V_{OC} = \frac{nkT}{q} \ln\left(\frac{I_{SC}}{I_0} + 1\right) \quad (14)$$

A concentração de elétrons de valência no escuro c_0 é fundamentalmente determinada pela escolha do par redox visto que no escuro os portadores de carga do SC estão totalmente depletados e não há entortamento de bandas.³⁴

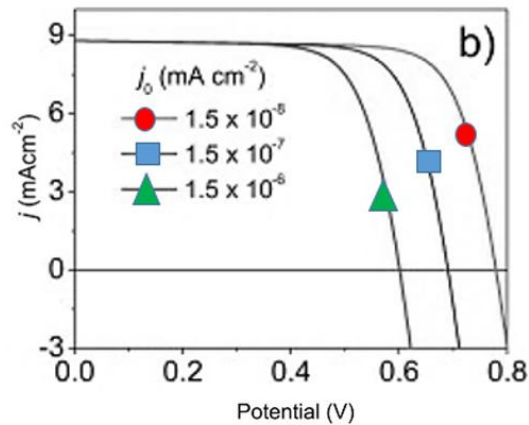


Figura 15. Influência de j_0 na curva I-V.⁴⁵

2.6 ALGORITMO SPICE

O algoritmo SPICE (*Simulation Program with Integrated Circuit Emphasis*),¹⁰⁹⁻¹¹² é um conhecido algoritmo simulador de circuitos eletrônicos analógicos (e digitais) tipo *general-purpose* de código aberto usado para prever o comportamento do circuito. A interface gráfica usada para executar SPICE neste trabalho foi Microcap versão 11.1.3 da empresa SPECTRUM disponíveis gratuitamente no endereço Internet <http://www.spectrum-soft.com/index.shtm>. O algoritmo SPICE usa equivalência elétrica de Norton e método de eliminação de Gauss para solução de matrizes com componentes lineares (tais como resistores) ou não-linear (como diodos) que, neste último caso, normalmente levam a equações transcendentais resolvidas pelo algoritmo iterativo de Newton-Raphson.

2.7 PROPRIEDADES DO TiO₂

O TiO₂ apresenta 3 fases polimórficas principais denominadas brookita, anatase e rutilo. Estas fases são formadas por sítios octaédricos ligeiramente distorcidos de Ti e O com pequenas diferenças no empacotamento dos átomos. Sendo essas diferenças cruciais para as propriedades distintas apresentadas. Dentre estas, podemos destacar as fases anatase e rutilo como as mais estudadas,

uma vez que são as mais comumente sintetizadas em laboratório e com maior aplicação fotocatalítica.

Normalmente a fase anatase é a fase mais produzida através de rotas hidrotérmicas, contudo em alguns processos é observada a formação de pequenas quantidades de brookita e/ou rutilo. De acordo com a literatura, a fase rutilo é a termodinamicamente mais estável e as fases brookita e anatase podem ser transformadas irreversivelmente em rutilo. Trabalhos experimentais descritos na literatura mostram que essa estabilidade apresenta dependência com o tamanho da nanopartícula. É observado que em partículas menores que 10 nm a fase mais estável é a anatase, para tamanhos entre 11-35 nm a fase mais estável é a brookita e acima de 35 nm é a fase rutilo. Devido a esta relação entre a estabilidade da fase polimórfica com o tamanho de cristalito, nanopartículas na fase anatase são raramente obtidas com tamanhos maiores que 35 nm enquanto nanopartículas de TiO_2 na fase rutilo são raramente observadas com dimensões menores que 35 nm. A explicação para essa dependência vem da relação entre a contribuição da energia de superfície e a energia do bulk do material, para a estabilidade do sistema. A diminuição do tamanho resulta em um aumento da razão superfície/volume tornando a energia superficial um fator mais importante para a energia termodinâmica total da partícula.

A explicação para o mecanismo envolvido na transição entre as fases anatase-rutilo não é trivial, sendo pouco abordado ou discutido na literatura. Esta transição de fase não ocorre em uma temperatura específica, sendo observada em uma extensa faixa de temperatura compreendida entre 400 e 1200 °C. De um modo geral, se encontra uma série de fatores que são discutidos como fatores que favorecem ou inibem a transição. Este processo é considerado reconstutivo; primeiro ocorre a ruptura das ligações Ti-O na fase anatase, seguido pelo rearranjo dos átomos e a formação de novas ligações Ti-O na fase rutilo. Este processo tem como início de nucleação do rutilo no plano (112) da anatase formando o plano (100) da rutilo. Vários estudos teóricos e experimentais mostram que a presença de defeitos na fase anatase favorece esta transição de fase. Em geral a transformação de fase anatase-rutilo é influenciada pelo método de preparação da amostra, presença de impurezas ou dopantes, defeitos no retículo cristalino e pela atmosfera presente durante a transformação. A energia necessária para promover a quebra

das ligações Ti-O tem forte dependência com a dopagem e quantidade de defeitos no TiO_2 . Alguns dopantes aumentam a estabilidade das ligações Ti-O da fase anatase, sendo necessária uma maior energia para promover a quebra das ligações, iniciando o processo de transição.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE TiO₂ DE 20 nm

As nanopartículas de TiO₂ de 20 nm a serem utilizadas nas células foram preparadas com base em metodologia descrita na literatura.²¹ 15,64 mL de isopropóxido de titânio 97% (Sigma-Aldrich) foi adicionado gota-a-gota 5,72 mL em uma solução de ácido acético (que evita a formação da fase rutilo) glacial à temperatura ambiente, sob vigorosa agitação por 15 minutos. Esta solução foi vertida em 72,5 mL de água, sob agitação, formando imediatamente um precipitado branco. Após 1 hora de agitação, adicionou-se, por gotejamento, 1 mL de ácido nítrico 63% (HNO₃ 63%) à solução que foi aquecida a 78°C por 8 horas, sob forte agitação para que ocorresse a peptização, isto é, a destruição dos aglomerados e redispersão em partículas primárias. A solução foi em seguida filtrada sobre de um filtro poroso de vidro para remover aglomerados não peptizadas. Foi adicionada água ao filtrado para ajustar a concentração final de sólidos para ~ 5% em peso. O crescimento das nanopartículas com cerca de 20 nm de diâmetro foi obtido em um sistema de autoclave à 250°C por 12 horas (a temperatura influencia no tamanho desejado das partículas). Durante esse processo ocorreu a sedimentação das nanopartículas e para redispersá-las adicionou-se 0,6 mL de HNO₃ 63% e utilizou-se um ultrassom de ponteira de 450 W por 30 ciclos de 2 segundos. A solução obtida foi centrifugada e lavada três vezes com etanol anidro para remover todo o excesso de ácido e remover a água. Após estes ciclos de centrifugação, obteve-se um precipitado de 40% de TiO₂ em etanol contendo traços de água.

3.2 SÍNTESE DE PARTÍCULAS SUBMICROMÉTRICAS DE TiO₂ DE 400 nm

O procedimento experimental para a síntese da pasta de partículas submicrométricas de TiO₂ com 400 nm de diâmetro, que serão utilizadas como camada de espalhamento da luz, foi realizado baseado na literatura.¹¹³ Tetracloreto de titânio (3N; TiCl₄, Sigma-Aldrich) foi utilizado como um material de partida para a fabricação de TiO₂ usando o método de precipitação homogênea. A fim de preparar a solução aquosa de TiOCl₂ a ser usada como uma solução estoque, TiCl₄ foi resfriado abaixo de 0°C. Para tanto foi colocado numa temperatura constante (0°C) em um recipiente de reação, em seguida, pedaços de gelo de água destilada foram

adicionados ao recipiente para a reação de hidrólise. Durante a reação ocorreram formação de produtos intermediários instáveis como TiO(OH)_2 , estes produtos intermediários formaram-se em primeiro lugar, mas, em seguida, dissolvem-se com a adição de pedaços de gelo de modo a formar uma solução de TiOCl_2 amarelo aquosa. Os pedaços de gelo arrefecem o calor da reação da solução de TiCl_4 , que ocorre a partir da reação com água e a umidade do ar, e também ajudam na reação seguinte através da formação de TiO(OH)_2 amarelado. Aqui, a concentração da solução aquosa da TiOCl_2 deve ficar em 2 M, e foi controlada por adição de pedaços de gelo. Segundo a literatura ¹¹³, esta solução aquosa TiOCl_2 pode ser mantida num estado estável sem precipitação, mesmo após um ano à temperatura ambiente. Finalmente, adicionou-se água destilada para se obter uma solução aquosa de TiOCl_2 com concentração de 0,5 M de Ti_{4+} para assim gerar uma precipitação homogênea. Por outro lado, a adição direta de uma grande quantidade de água no TiCl_4 facilmente a torna branca e turva com formação de Ti(OH)_4 pela hidrólise da solução de TiCl_4 , e sem formação de uma solução aquosa amarelo de TiOCl_2 . TiO_2 cristalino em pó não foi precipitado durante o processo.

A precipitação homogênea foi obtida através da alteração das taxas de aquecimento e tempo de reação de uma solução aquosa TiOCl_2 à temperatura ambiente até 100 °C sob uma pressão de 1 atm. Depois de terminada a precipitação o material precipitado foi filtrado utilizando água destilada e etanol. Durante a etapa inicial de filtração, os precipitados foram filtrados por água destilada cujo pH era controlado por uma solução de HCl para evitar peptização (destruição dos aglomerados e redispersão em partículas primárias) durante a filtragem. Quando o valor do pH do precipitado era > 4, os precipitados eram filtrados continuamente utilizando etanol até que o valor de pH dos precipitados tornava-se neutro. Aqui, a utilização de etanol serviu para evitar a aglomeração entre precipitados, bem como para lavá-los. O filtrado precipitado foi seco a 50 °C durante 12h para se obter o pó final.

3.4 OBTENÇÃO DA PASTA DE TiO_2

A pasta foi obtida preparando-se uma solução com 0,5326 g de etil-celulose 5-15 mPAS, 0,42 g de etil celulose 30-60 mPAS, solubilizados em 2,145 mL de etanol anidro. Após a total solubilização da etil-celulose, adicionou-se 7,9 mL de tolueno a esta solução. A solução de etil-celulose foi adicionada no TiO_2 concentrado obtido

anteriormente e homogeneizado, após isto adiciona-se 4,3 mL de Terpinol. A pasta foi então agitada e concentrada em ultrassom à 40°C até se tornar bem viscosa.

3.5 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS FILMES DE TiO₂ ATRAVÉS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Com a finalidade de estudo e comparação da cristalinidade, as pastas precursoras obtidas para utilização como filmes finos nanopososos de 20 nm e submicrométricas de 400 nm foram tratadas termicamente a 400/500/600 °C (nas mesmas condições de tratamento térmico dos filmes). Em seguida foram homogeneizadas em almofariz de ágata com pistilo até tornarem-se um pó. Após a homogeneização, os pós de TiO₂ obtidos foram caracterizados por difratometria de raios x usando difratômetro Rigaku Modelo D / Max-IIIc, com potência de 3 kW, diferença de potencial de aceleração de 40 kV, corrente 17,5mA; com radiação Cu-K α_1 $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$; no intervalo de varredura de 20° - 90° com incremento de varredura de 0,05°/0,4 s. Os difratogramas obtidos foram analisados conforme padrões obtidos na bibliografia.^{114, 14}

3.6 MONTAGEM DA DSSC

3.6.1 Eletrodo (Ânodo)

Os eletrodos foram construídos a partir de TCOs (*Transparent and Conductive Substrates*) adquiridos da empresa Solaronix (TCO22-15). São filmes de FTO (*fluorine-doped tin oxide* SnO₂:F) com resistência de 15 ohm/sq, espessura de 2,2 mm e transmitância de 83% sustentados sobre uma lâmina de vidro.

Deve-se salientar a importância que a limpeza dos substratos representa para a preparação do eletrodo, uma vez que uma limpeza minuciosa permite eliminar diversos contaminantes, nomeadamente compostos orgânicos, sais minerais e outros compostos presentes na atmosfera laboratorial, cuja presença influencia nomeadamente as propriedades elétricas dos filmes, a aderência ao substrato e em última análise o desempenho das DSSCs.

Passos da limpeza:

- i) Imersão em uma solução de água e detergente por 1 hora em um banho de ultrassom;

- ii) Lavagens com água destilada;
- iii) Lavagem com etanol;
- iv) Lavagem com acetona;
- v) Levado a uma estufa à 50°C para a evaporação dos solventes de limpeza;
- vi) Exposição a uma lâmpada de luz ultravioleta de 200 W por 30 minutos.

Pré-tratamento: Finalizada a etapa de limpeza, o substrato foi imerso em uma solução alcoólica de TiCl_4 40 mM, à 70°C por 30 minutos para a formação de uma fina “camada adesiva” ou também chamada de “camada de barreira” de TiO_2 , que foi posteriormente lavada com etanol anidro visando retirar qualquer excesso de TiCl_4 que ainda estivesse na superfície do substrato. Esta camada foi então sinterizada à 400 °C em um forno tubular por 30 minutos.

A pasta de nanopartículas de TiO_2 de 20 nm foi depositada por serigrafia sobre o substrato descrito anteriormente utilizando-se uma tela de poliéster impermeável com espessura de 91µm através de uma máscara porosa com área circular de 0,196 cm². Após a deposição, esperou-se 10 minutos para que houvesse o nivelamento do filme obtido e então o substrato foi depositado sobre uma chapa de aquecimento a temperatura à 125 °C por 10 minutos para que houvesse a evaporação dos solventes contidos na pasta. Após este período, repetiu-se a deposição de uma segunda camada de TiO_2 e o aquecimento a 125°C por 10 minutos para atingir-se a espessura ideal de 10 µm. Especificamente para as células com camada dispersiva de luz, foi depositada uma nova (terceira) camada de 5 µm de espessura utilizando a pasta de partículas de TiO_2 de 400 nm. O substrato foi levado ao forno e aquecido a uma taxa de 10 °C.min⁻¹ até atingir a temperatura de 400/500/600 °C (conforme o lote do experimento) onde permaneceu por 30 min, para haver a remoção dos compostos orgânicos, sinterização do filme e para promover a mudança do TiO_2 da fase amorfa para a fase cristalina anatase. Após sinterização o filme foi resfriado em temperatura ambiente.

Pós-tratamento: Após a sinterização do filme de TiO_2 foi realizada uma nova imersão do substrato na solução de 40 mM de tetracloreto de titânio (TiCl_4) em etanol a 70°C por 30 minutos, o que resulta no crescimento do pescoço interpartículas (*interparticle neck connections*) facilitando a percolação de elétrons através do TiO_2 e assim aumentando a taxa de injeção de elétrons. O eletrodo foi

então lavado novamente com etanol anidro, para a remoção de excesso de TiCl_4 , e levado ao forno a 400°C por 30 minutos.

3.6.2 Sensibilização Do TiO_2

O filme mesoporo de TiO_2 , já sinterizado, foi então imerso na solução do sensibilizador organometálico a base de rutênio adquirido da Solaronix (Ruthenizer 535-bisTBA (N719) e Ruthenizer 535 (N3) dissolvidos em etanol.

- ❖ N3 = cis-Bis(isothiocyanato) bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato ruthenium(II);
- ❖ N719 = cis-[RuL2(NCS)2]:2TBA onde L2 = 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato e TBA = Tetrabutylamônio;

De modo a ocorrer uma adequada adsorção do corante na superfície do eletrodo, o tempo destinado ao processo foi de 24 horas. Depois de sensibilizados, os fotoeletrodos foram mergulhados, durante alguns minutos em etanol com o objetivo de remover eventuais moléculas de corante que não estivessem adsorvidas à superfície do filme de TiO_2 , mas sim ligadas a outras moléculas de corante (agregados). Os fotoeletrodos foram secos com um jato de nitrogênio e procedeu-se à etapa de montagem das DSSCs.

3.6.3 Contra Eletrodo (Cátodo)

Os contraeletrodos foram construídos a partir do mesmo TCO utilizado para suportar o filme mesoporoso de TiO_2 , a saber, Solaronix (TCO22-15). Posteriormente foi realizado um furo com broca de diamante de 1 mm de diâmetro a uma distância aproximada de 0,6 mm da borda. As lâminas furadas foram limpas em ultrassom, seguido por lavagens com água destilada, etanol e acetona, após o qual o substrato foi levado a uma estufa a 50°C para a evaporação dos solventes de limpeza. Depois de evaporada a acetona, o substrato foi exposto a uma lâmpada de luz ultravioleta de 200 W por 30 minutos. Após limpeza do eletrodo, e com a finalidade de melhorar a condutividade do contraeletrodo e suas propriedades catalíticas, foi depositado $30\mu\text{L}$ de ácido cloroplátinico $0,01\text{mol L}^{-1}$ (Platisol da Solaronix) na superfície do FTO, e levado ao forno à 450°C por mais 30 minutos, para a ativação da platina. O aquecimento foi feito com uma rampa de $30^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e o resfriamento a temperatura ambiente.

3.6.4 Selagem

Após a aplicação da platina as DSSCs foram seladas rapidamente (o contraeletrodo revestido de platina perde lentamente a sua atividade quando expostos ao ar ambiente). As DSSCs foram fechadas utilizando-se um espaçador obtido da empresa SOLARONIX de nome comercial Meltonix 1170-25PF. Este espaçador possui espessura de 25 μm e é composto por um filme de vedação termoplástico feito de Surlyn® (polímero de marca registrada da Dupont). Este polímero quando aquecido a 100 °C funciona como adesivo que une os dois eletrodos e também funciona como agente selante para o líquido iônico. Para a união dos eletrodos, o conjunto foi submetido a uma prensa térmica. Após o fechamento, 30 μL de eletrólito, uma solução 40 mM de par redox $3\text{I}^-/\text{I}_3^-$ em acetonitrila, foi injetada através do furo previamente fabricado no contra eletrodo. Para facilitar a entrada do eletrólito na célula e promover uma boa penetração no filme, o processo foi realizado por meio da aplicação de vácuo em um dessecador para que o ar localizado dentro da célula saísse, permitindo que o eletrólito líquido preenchesse todo o espaço, sem a formação de bolhas. Após a introdução do eletrólito na célula, o orifício localizado no contraeletrodo foi vedado com o termoplástico e uma lamínula de microscópio para evitar a evaporação do eletrólito.

3.7 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DAS DSSCS

As DSSCs foram caracterizadas eletricamente em uma sala climatizada através de medidas de curvas de corrente elétrica *versus* potencial elétrico no intervalo entre -0,2V e +1,1V com dezoito e diferentes níveis de tensão (intervalo médio de 78 mV). Foram montados doze DSSCs conforme características listadas na Tabela 1. Para cada DSSC foram efetuadas cinco medições I-V, sendo três medições com iluminação (IC1, IC2 e IC3) e duas medições no escuro (IE1 e IE2) totalizando 36 curvas I-V. As curvas I-V de geração de fotocorrente foram obtidas em um sistema da Oriel Instruments, constituído por uma lâmpada de xenônio de 300 W, com intensidade de luz incidente de 100 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, alimentada por uma fonte modelo 66485 gerando um espectro tipo AM1.5 relativo a referência spectral solar padronizada pela ASTM G-173 (*American Society for Testing and Materials Terrestrial Reference Spectra for Photovoltaic Performance Evaluation*). Os valores de tensão/corrente foram fornecidos/medidos por um instrumento tipo fonte-

amperímetro (SourceMeter®) fabricado pela empresa Keithley modelo 2410-c. Este aparelho fornece tensão enquanto faz medições de corrente sem a necessidade de mudar as conexões. Através de uma rotina imposta por um programa de computador acoplado ao equipamento gera-se uma diferença de potencial em formato de rampa (V) nos terminais da célula e simultaneamente mede a corrente (I) na saída da célula. As medidas no escuro foram efetuadas enclausurando a célula em uma câmara escura especialmente construída para esta finalidade. Cada tipo de célula montada possuía uma diferenciação em relação a uma célula tomada como padrão conforme Tabela 1.

Tabela 1. Características das 12 células montadas

DSSCs	Característica da DSSCs
1 e 2	Padrão*; Filme de TiO ₂ com 10 µm de espessura, tratado termicamente a 500 °C, sensibilizador N3; presença de camada adicional de TiO ₂ de 400 nm; presença de camada de barreira (underlayer).
3 e 4	Presença de camada adicional de TiO ₂ -rutila 400 nm utilizada como camada de espalhamento;
5 e 6	Temperatura de tratamento térmico do filme mesoporoso de TiO ₂ : 600 °C;
7 e 8	Ausência de camada de barreira (<i>underlayer</i>);
9 e 10	Filme mesoporoso de TiO ₂ com 20 µm de espessura
11 e 12	Corante utilizado: N719.

Os resultados obtidos pelas curvas I-V tanto no claro como no escuro foram gerados considerando que temperatura na DSSC durante o ensaio foi constante no valor de 24 °C e considerando a irradiância presente no ensaio como constante. Para evitar que o calor da lâmpada de tungstênio de alta potência, utilizada para o levantamento das curvas I-V, provocasse o aquecimento célula durante os ensaios foi ajustado o tempo de varredura da tensão de forma que o tempo total do ensaio fosse de apenas 12 segundos.

3.8 MÉTODO DE SIMULAÇÃO

A simulação elétrica do modelo de um diodo foi realizada utilizando o algoritmo SPICE (*Simulation Program with Integrated Circuit Emphasis*). Para permitir a simulação da célula solar foi necessário desenhar e parametrizar o modelo conforme segue (Figura 16) para as doze células montadas.

- 1) RS: O valor ôhmico da resistência serie;
- 2) RP: O valor ôhmico da resistência paralela;
- 3) D: A corrente de escuro, o fator de idealidade, a temperatura de operação e o bandgap do material utilizado pelo diodo semiconductor;
- 4) IPH: O valor correspondente ao iluminamento através da fonte de corrente;
- 5) V1: Os níveis do gerador de tensão tipo rampa (valor máximo = 1,1V, valor mínimo = 0V e tempo de subida = 15s)

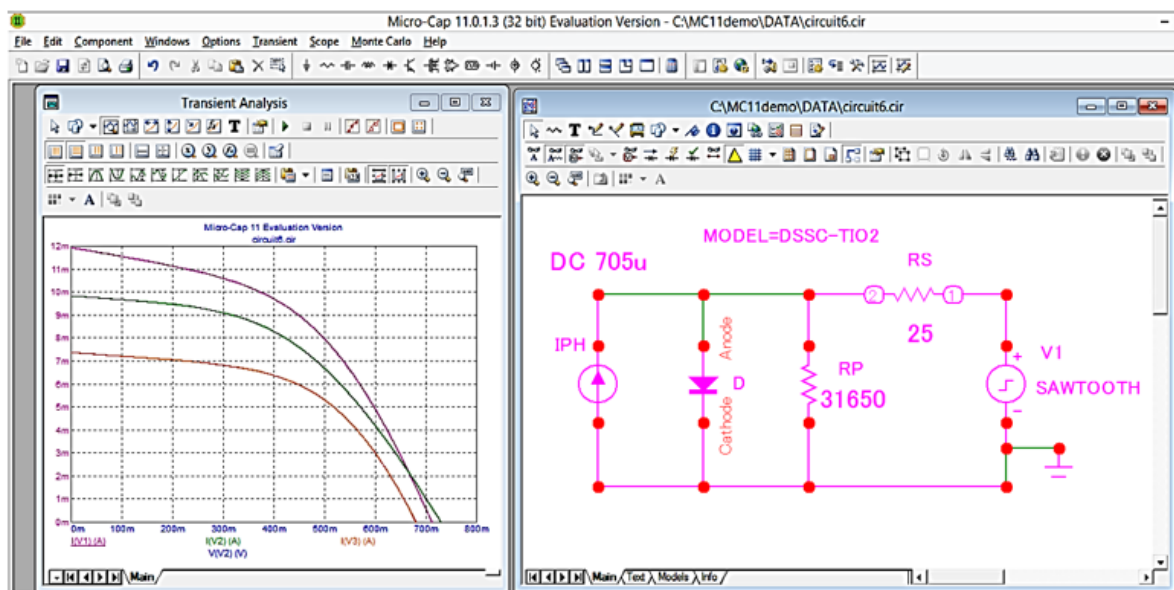


Figura 16. Telas de parametrização e simulação no Microcap- SPICE.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 OBTENÇÃO DOS VALORES DOS PARÂMETROS DO MODELO A PARTIR DA CURVA I-V

Conforme objetivo deste trabalho e de acordo com contextualizado na revisão bibliográfica o modelo elétrico utilizado no presente estudo foi a do modelo de um diodo também chamado de modelo de exponencial única. A topologia deste modelo está descrita na Figura 17

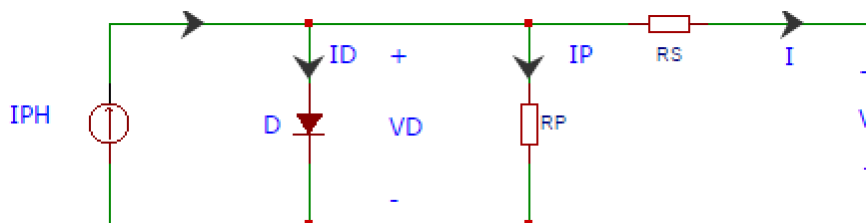


Figura 17. Modelo de um diodo. I_{PH} é uma fonte de corrente elétrica, I_D e V_D são respectivamente a corrente e a tensão no diodo D , R_P é a resistência paralela, R_S é a resistência em série, I_P é a corrente da resistência paralela, V e I são respectivamente, a tensão e a corrente elétrica aos terminais de saída da célula solar.

Definido o modelo, o desafio passa a ser a obtenção dos valores dos parâmetros do modelo: R_S , R_P , I_{PH} , I_0 e n . Este trabalho se propõe a obter estes cinco parâmetros utilizando apenas dados obtidos das curvas I-V no claro e no escuro da DSSC. Para tanto será realizado o equacionamento teórico do circuito utilizando a técnica de análise de circuitos chamada *leis de Kirchhoff*, a saber, “a soma das correntes em um nó é igual a zero” e “a soma das quedas de tensão em um circuito fechado é igual a zero”. Adicionalmente às leis de Kirchhoff serão utilizados: a equação de Shockley para o diodo, a lei de ohm, técnica de derivação implícita, definição de resistência dinâmica e metodologia numérica para determinação do coeficiente de uma função exponencial.

4.1.1 Dedução Da Expressão Analítica Para Determinação De R_S

Aplicando as **leis de Kirchhoff das correntes** no circuito da Figura 17 tem-se que:

$$I = I_{PH} - I_D - I_P \quad (15)$$

Pela **equação de Shockley**:

$$I_D = I_0 \left(e^{\frac{qV_D}{nkT}} - 1 \right) \quad (16)$$

Então, substituindo (16) em (15) tem-se:

$$I = I_{PH} - I_0 \left(e^{\frac{qV_D}{nkT}} - 1 \right) - I_P \quad (17)$$

Pela **lei de Kirchhoff das tensões** aplicada ao modelo verificamos que:

$$V_D = V + R_S I \quad (18)$$

E pela **lei de Ohm** a corrente do resistor R_P vale:

$$I_P = \frac{V_D}{R_P} \quad (19)$$

Como definido na literatura ^{73,115,116} a variável V_T , também chamada de tensão térmica, será considerada como:

$$V_T = \frac{kT}{q} \quad (20)$$

Aplicando as equações (18), (19) e (20) em (17) obtém-se:

$$I = I_{PH} - I_0 \left(e^{\frac{V+R_S I}{nV_T}} - 1 \right) - \frac{V + R_S I}{R_P} \quad (21)$$

Onde I_0 é a corrente de escuro do diodo; q é a carga de um elétron: $1,60 \times 10^{-19} \text{C}$; n é o fator de idealidade; k é a constante de Boltzman: $1,38 \times 10^{-23} \text{J/K}$; R_S é a resistência série $[\Omega]$; R_P é a resistência em paralela $[\Omega]$; V_T é a tensão térmica $[\text{V}]$.

Na equação 21, considerando:

$I=y$, $V=x$, $A=1/(nV_T)$, $B=R_S/(nV_T)$, $C=1/R_P$ e $D=R_S/R_P$, temos:

$$y = I_{PH} - I_0(e^{Ax+By} - 1) - Cx - Dy \quad (22)$$

Se:

$$y' = \frac{dy}{dx} \quad \text{então} \quad I' = \frac{dI}{dV} \quad (23)$$

Aplicando **derivação implícita** em (22) tem-se:

$$y' = -I_0(e^{Ax+By} - 1)' - C - Dy' \quad (24)$$

Ou

$$y' = -I_0 e^{Ax+By} (A + By') - C - Dy' \quad (25)$$

$$y'(1 + D + I_0 B e^{Ax+By}) = -I_0 A e^{Ax+By} - C \quad (26)$$

Ou ainda

$$y' = \frac{-I_0 A e^{Ax+By} - C}{1 + D + I_0 B e^{Ax+By}} \quad (27)$$

Usando a igualdade definida em (18) tem-se que

$$Ax + By = \frac{V_D}{nV_T} \quad (28)$$

Logo

$$y' = \frac{-I_0 A e^{\frac{V_D}{nV_T}} - C}{1 + D + I_0 B e^{\frac{V_D}{nV_T}}} \quad (29)$$

E

$$y'^{-1} = -\frac{1 + D + I_0 B e^{\frac{V_D}{nV_T}}}{I_0 A e^{\frac{V_D}{nV_T}} + C} \quad (30)$$

Substituindo as constantes A, B, C, D e a variável y pelos termos originais temos:

$$I'^{-1} = - \frac{1 + \frac{R_S}{R_P} + R_S \frac{I_0}{nV_T} e^{\frac{V_D}{nV_T}}}{\frac{I_0}{nV_T} e^{\frac{V_D}{nV_T}} + \frac{1}{R_P}} \quad (31)$$

Usando a definição de **resistência dinâmica** de um diodo¹¹⁷:

$$R_D = \frac{dV_D}{dI_D} \quad (32)$$

E substituindo (20) em (16) temos que:

$$I_D = I_0 \left(e^{\frac{V_D}{nV_T}} - 1 \right) \quad (33)$$

Logo, aplicando (33) em (32) tem-se:

$$\frac{1}{R_D} = \frac{dI_D}{dV_D} = \frac{I_0 e^{\frac{V_D}{nV_T}}}{nV_T} \quad (34)$$

Ou seja:

$$R_D = \frac{dV_D}{dI_D} = \frac{nV_T}{I_0 e^{\frac{V_D}{nV_T}}} \quad (35)$$

Usando (18) em (35) tem-se:

$$R_D = \frac{nV_T}{I_0 e^{\frac{V+IR_S}{nV_T}}} \quad (36)$$

Assim substituindo a (36) em (31) temos:

$$I'^{-1} = - \frac{1 + \frac{R_S}{R_P} + \frac{R_S}{R_D}}{\frac{1}{R_D} + \frac{1}{R_P}} \quad (37)$$

Que pode ser rescrita como:

$$-I'^{-1} = \frac{R_D R_P}{R_D + R_P} \left(1 + \frac{R_S}{R_P} + \frac{R_S}{R_D} \right) = \frac{R_D R_P}{R_D + R_P} \left(\frac{R_S}{\frac{R_D R_P}{R_D + R_P}} + 1 \right) \quad (38)$$

Ou seja

$$-I'^{-1} = R_S + \frac{R_D R_P}{R_D + R_P} \quad (39)$$

Conforme (23) tem-se que:

$$I'^{-1} = \frac{dV}{dI} \quad (40)$$

Que nos leva a relação entre os pontos I-V e os valores das resistências do modelo:

$$-\frac{dV}{dI} = R_S + \frac{R_D R_P}{R_D + R_P} \quad (41)$$

A partir desta última equação, podemos obter facilmente a expressão que determina o valor de R_S como segue:

$$R_S = -\frac{dV}{dI} - \frac{R_D R_P}{R_D + R_P} \quad (42)$$

4.1.2 Dedução Da Expressão Analítica Para Determinação De R_P :

Para células solares comerciais de silício é muito comum que o valor de R_P seja desprezado, ou seja, considerando o valor da resistência como infinita.^{118,119} Porém para DSSCs tal consideração não é válida, principalmente para as DSSCs montadas em laboratório onde é possível ocorrer perda de carga significativa do FTO descoberto para a solução de eletrólito, a qual gera uma corrente de fuga que reduz a corrente efetivamente produzida pela DSSC.^{36,45}

Antes de iniciar a dedução R_P é apropriado lembrar a nomenclatura dos dois pontos importantes da curva I-V: "tensão em circuito aberto", conhecido como V_{OC} e

"corrente de curto-circuito", conhecido como I_{SC} . Como mostrado na Figura 18, a tensão (V) no ponto I_{SC} é igual a zero, e no ponto de V_{OC} a corrente (I) é zero.

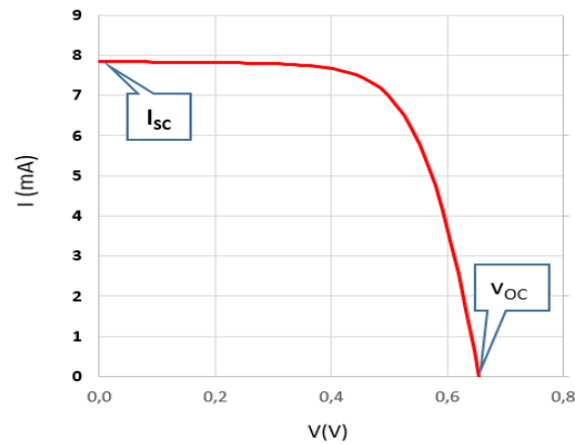


Figura 18. Curva I-V de uma DSSC destacando os pontos de corrente de curto circuito (I_{SC}) e tensão de circuito aberto (V_{OC}).

Considerando a equação 36, que define o valor de R_D e os valores das variáveis n , V_T , R_S , I_{SC} , R_P e I_0 relativas a DSSCs publicadas na literatura^{11,45,54} podemos afirmar que o valor de R_D no ponto de I_{SC} é várias ordens de grandeza superior a R_P .

Logo, pode-se afirmar que:

$$\frac{([R_D]_{I_{SC}} R_P)}{([R_D]_{I_{SC}} + R_P)} \approx R_P \quad (43)$$

Para equacionar o valor de R_P utiliza-se a equação (42), considerando a equação (43), sobre duas condições de contorno, a saber: região onde $V=1V$ e região onde $I=I_{SC}$ ou $V=0V$

$$\left\{ \begin{array}{l} R_S = \left[-\frac{dV}{dI} \right]_{I=I_{SC}} - R_P \quad (44) \\ R_S = \left[-\frac{dV}{dI} \right]_{V=1V} - \frac{([R_D]_{V=1V} R_P)}{([R_D]_{V=1V} + R_P)} \quad (45) \end{array} \right.$$

Visto que dV/dI é obtido da curva I-V, pode-se concluir que as equações (44) e (45) formam um sistema de duas equações por duas incógnitas, que pode ser facilmente resolvido como:

$$I_p \approx \frac{\left[\frac{dV}{dI} \right]_{V=1V} - \left[\frac{dV}{dI} \right]_{I=I_{SC}} + \sqrt{\left(\left[\frac{dV}{dI} \right]_{I=I_{SC}} - \left[\frac{dV}{dI} \right]_{V=1V} \right)^2 - 4[R_D]_{V=1V} \left(\left[\frac{dV}{dI} \right]_{I=I_{SC}} - \left[\frac{dV}{dI} \right]_{V=1V} \right)}}{2} \quad (46)$$

4.1.3 Dedução Da Expressão Analítica Para Determinação De I_{PH}

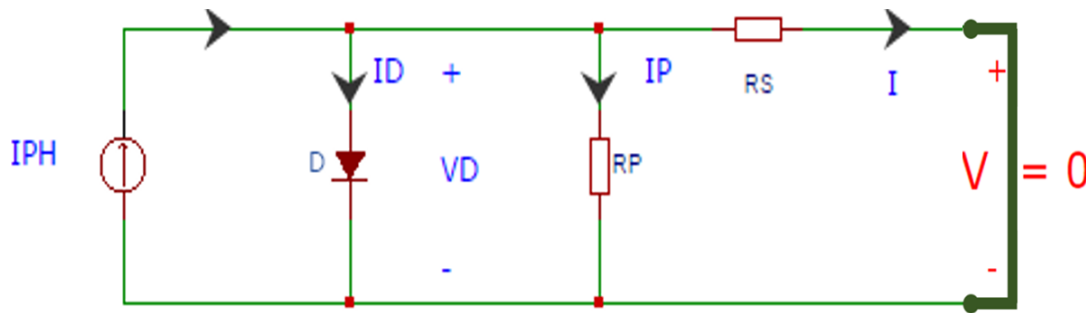


Figura 19. Topologia elétrica que representa o modelo um diodo **em curto-circuito**. I_{PH} é uma fonte de corrente elétrica, I_D e V_D são respectivamente a corrente e a tensão no diodo D , R_P é a resistência paralela, R_S é a resistência em série, I_P é a corrente da resistência paralela, V e I são respectivamente, a tensão e a corrente elétrica nos terminais de saída da célula solar.

Tendo por base a *Figura 19* que representa o modelo de um diodo **em curto-circuito** e considerando que, neste caso, a tensão de saída da célula V é igual a zero, pode-se reescrever a equação 21 como:

$$I = I_{PH} - I_o \left(e^{\frac{R_S I}{nV_T}} - 1 \right) - \frac{R_S I}{R_P} \quad (47)$$

Logo

$$I_{PH} = I + I_o \left(e^{\frac{R_S I}{nV_T}} - 1 \right) + \frac{R_S I}{R_P} \quad (48)$$

Ou

$$I_{PH} = I \left(1 + \frac{R_S}{R_P} \right) + I_o \left(e^{\frac{R_S I}{nV_T}} - 1 \right) \quad (49)$$

Sabendo pela lei de ohm que:

$$I_D = \frac{V_D}{R_D} \quad (50)$$

Considerando a *equação 18* e a *equação 16*, que definem respectivamente o valor de V_D e I_D , e lembrando que estamos analisando o caso onde $V=0$ pode-se reescrever a *equação 49* como:

$$I_{PH} = I \left(1 + \frac{R_S}{R_P} + \frac{R_S}{R_D} \right) \quad (51)$$

Assim, podemos obter o valor de I_{PH} considerando o ponto de $I=I_{SC}$ através da seguinte equação

$$I_{PH} = I_{SC} \left(1 + \frac{R_S}{R_P} + \frac{R_S}{[R_D]_{I_{SC}}} \right) \quad (52)$$

Sendo que, segundo a equação (35), na situação da Figura 19 ($V=0$) $[R_D]_{I_{SC}}$ vale:

$$[R_D]_{I_{SC}} = \frac{nV_T}{I_0 e^{\frac{I_{SC} R_S}{nV_T}}} \quad (53)$$

4.1.4 Determinação Iterativa De n

Conforme relatado na revisão bibliográfica o fator de idealidade na realidade não possui um valor constante. (Ver *equação 11* e *Figura 14* da revisão bibliográfica). Assim, qualquer modelo baseado em um fator de idealidade constante não pode descrever consistentemente os resultados experimentais em toda a sua extensão. Porém, apesar da definição de um valor fixo para n não obedecer estritamente a todas as situações, ela pode ser aplicada dentro de um intervalo significativo de voltagens.⁶⁰

$$n = \frac{qV}{kT} \ln^{-1} \left(\frac{I}{I_0} + 1 \right) \quad (54)$$

Para atender o objetivo deste estudo, ou seja, a obtenção de um modelo prático e simples deve ser estabelecida a região de trabalho da célula solar e arguir

um valor fixo para n que melhor se ajuste nesta região. Como a região de interesse de aplicação da célula solar é a região de geração de energia, o intervalo foi escolhido $0 \leq V \leq V_{OC}$.

Assim, foi definido neste estudo um método mais fácil, rápido e preciso para determinar o fator de idealidade n no circuito com topologia de um diodo em DSSCs: através de um ajuste numérico dos pontos I-V obtidos durante a caracterização elétrica no escuro, no intervalo $0 \leq V \leq V_{OC}$. O ajuste dos pontos é realizado de forma a otimizar o valor dos parâmetros de uma equação previamente selecionada através de um procedimento iterativo que minimiza o valor reduzido de qui-quadrado (χ^2). O referido ajuste foi realizado tendo por base a equação de Shockley expressa na forma $y = a*(\exp(b*x) - 1)$. Onde "y" representa a corrente I , "x" representa V e "b" representa $1/(nV_T)$. Ou seja:

$$n = \frac{1}{bV_T} \quad (55)$$

Para efetuar o ajuste, e assim arguir o valor de n , foi utilizado o software OriginPro 8 com parâmetros de iteração *default*, a saber:

Fit control:

- Parameters' CI computation method: Asymptotic-Symmetry based;
- Use Reduced Chi-Sqr;
- Iterations: Max number of iterations = 400; Tolerance = 1E-9;
- Derivative Delta Method: Delta =0,05; Minimum=5E-30; Maximum =5E-30;

4.1.5 Dedução Da Expressão Analítica Para Determinação De I_0

Para definir uma expressão analítica para I_0 serão consideradas as seguintes aproximações:

$$I_{PH} \approx I_{SC} \quad (56)$$

$$\frac{V_{OC}}{e^{nV_T}} - 1 \approx \frac{V_{OC}}{e^{nV_T}} \quad (57)$$

$$I_{PH} + \frac{V_{OC}}{R_p} \approx I_{PH} \quad (58)$$

Aplicando (56), (57) and (58) em (21) na região de $V=V_{OC}$, $I=0$ obtemos o valor de I_0 como:

$$I_0 \approx I_{SC} e^{-\frac{V_{OC}}{nV_T}} \quad (59)$$

4.1.6 Obtenção Dos Parâmetros Elétricos A Partir Das Curvas I-V Obtidas Experimentalmente

Segue a descrição passo a passo para obtenção dos parâmetros elétricos:

- i) Através da curva I-V medida experimentalmente, sob iluminação, determinar V_{OC}^* and I_{SC}^* ;
- ii) Através da curva I-V medida experimentalmente, sob iluminação, obter a derivada dV/dI nos pontos $V=1V^*$ e $V=0V^*$;
- iii) Através da curva I-V medida experimentalmente, sem iluminação, determinar n seguindo o método do *capítulo 4.1.4*;
- iv) Utilizar a equação (59) para calcular o valor de I_0 ;
- v) Utilizar a equação (36) para calcular o valor de R_D nas regiões de $V = 0V^*$ e $V=1V^*$;
- vi) Utilizar a equação (46) para calcular o valor de R_P ;
- vii) Utilizar a equação (42) para calcular o valor de R_S considerando dV/dI e R_D na região de $1V$;
- viii) Utilizar as equações (52) para calcular o valor de I_{PH} ;
- ix) Em posse das cinco variáveis I_0 , R_P , R_S , I_{PH} e n , usar um software de simulação de circuitos eletrônicos, tal como o Microcap (SPICE), para gerar as curvas I-V da DSSC.
- x) *Realizar interpolação linear para obter os valores nos pontos exatos destacados, lembrando, conforme Figura 18, que $V=0V \Leftrightarrow I=I_{SC}$

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO TiO₂

4.2.1 Caracterização Morfológica

Como pode se observado na Figura 20, as nanopartículas de TiO₂ apresentam formato aproximadamente esférico e diâmetro médio de 17 nm.

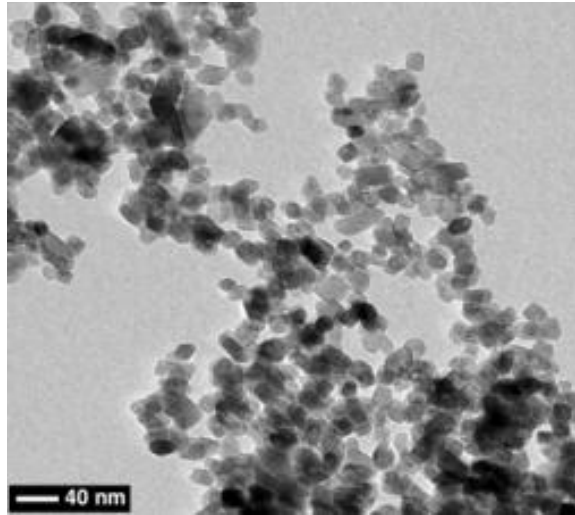


Figura 20: Imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas de TiO₂.

4.2.2 Caracterização Estrutural Dos Filmes De TiO₂ De 20 nm E 400 nm Através De Difração De Raios X

Como o filme de TiO₂ representa uma parte significativa do dispositivo e a fase polimórfica (amorfo, anatase ou rutila) afeta as propriedades elétricas e ópticas do TiO₂, as nanopartículas de TiO₂ utilizadas para obtenção do filme mesoporoso e para camada de espalhamento de luz foram sintetizadas e caracterizadas por difração de raios X. A Figura 21 mostra os difratogramas de raios X obtidos das amostras de TiO₂ de ca. 20 nm e 400 nm de diâmetro.^{21,113} As nanopartículas de 20 nm foram tratadas termicamente a (a) 400 °C, (b) 500 °C e (c) 600 °C e a amostra de partículas de 400 nm foi tratada termicamente a (d) 500 °C (todas por uma hora). O difratograma da amostra de TiO₂ de 20 nm tratada a 400 °C apresenta picos de difração característicos da fase anatase (JCPDS 21-1272). O fato de não haver a formação de fases secundárias é desejado, uma vez que a fase anatase é a mais favorável para aplicação em DSSCs.^{120,121} Os difratogramas das amostras tratadas a 500 °C e 600 °C apresentam picos de difração característicos da fase anatase e da

fase rutila (PDF 21-1276) e comparando a intensidade dos picos é possível observar que a fase anatase é dominante. Conforme previsto pela literatura a amostra (d), utilizada neste trabalho como dispersante de luz, a apresenta preponderância da fase rutila.¹¹³

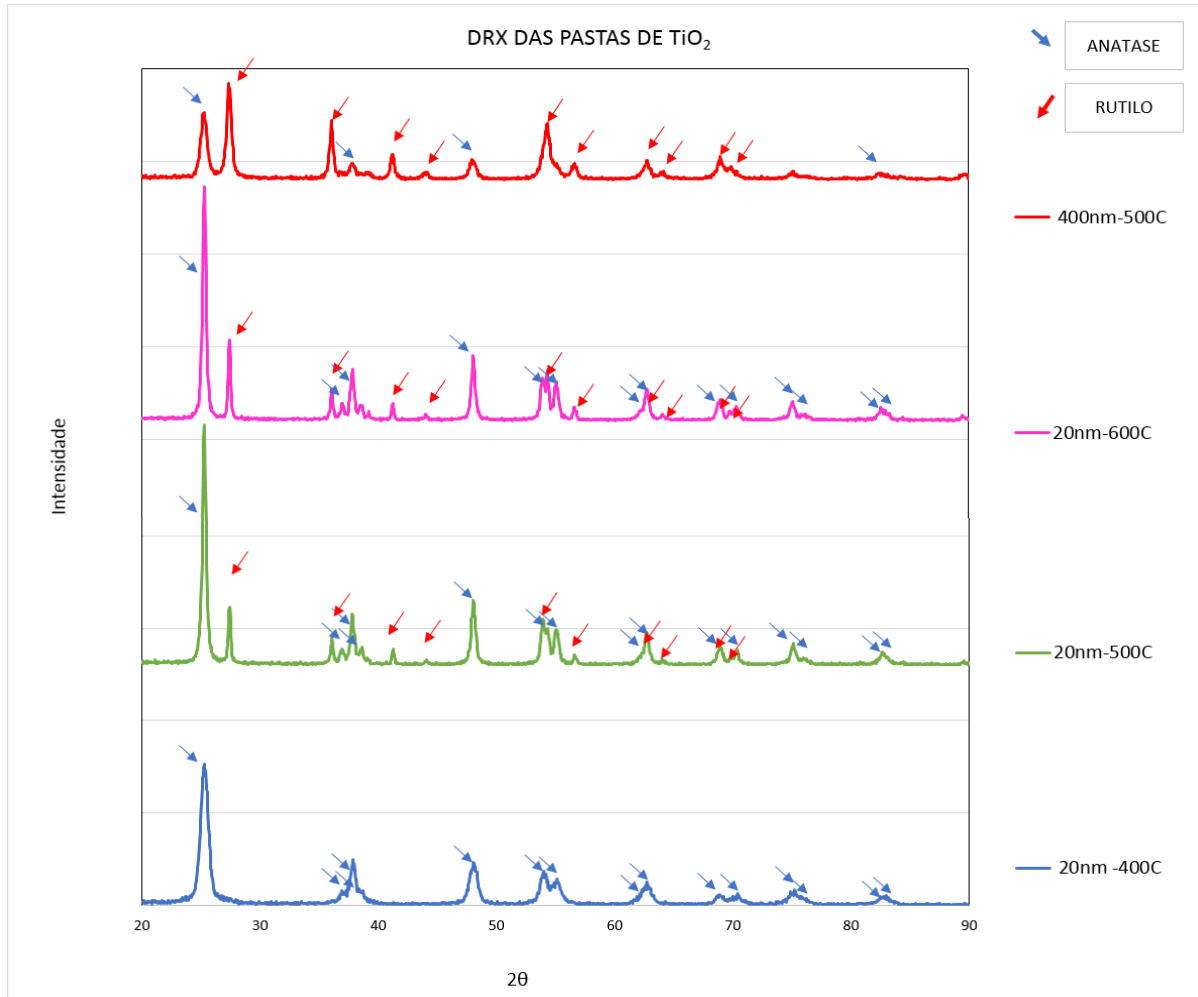


Figura 21. Difratomogramas de raios X obtidos para amostras de TiO₂.

4.3 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DAS DSSCS

Foram montados doze DSSCs (ver Tabela 1), cada DSSC foi caracterizada eletricamente a partir de cinco medidas de I-V, sendo três medidas com iluminação (IC1, IC2 e IC3) e duas medições no escuro (IE1 e IE2) totalizando 36 curvas I-V. O gráfico da *Figura 22* mostra a média, referente as doze células montadas, da dispersão dos dados experimentais IC1, IC2 e IC3 em função do potencial aplicado.

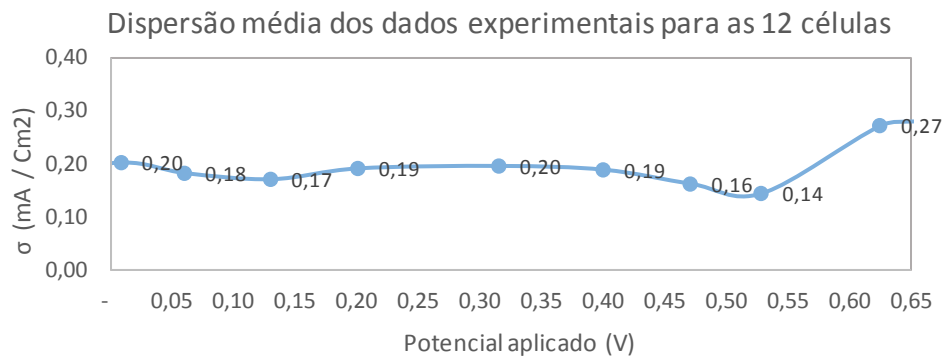


Figura 22. Dispersão média dos dados de leitura no claro igual a 0,203 mA.

A Figura 23 mostra as curvas de corrente versus potencial para as DSSCs 1 e 2 (células padrão). Como pode ser observado, quando medido no escuro as curvas mostram comportamento de diodo, que é descrito pela equação de Shockley. As duas DSSCs apresentam pequena corrente no escuro, que é resultado de excitação térmica dos elétrons da banda de valência para a banda de condução. Sob irradiação as DSSCs 1 e 2 apresentaram fotocorrente média de 7,42 mA.cm⁻². Na Tabela 2 são mostrados os parâmetros obtidos das curvas I-V apresentadas na Figura 22.

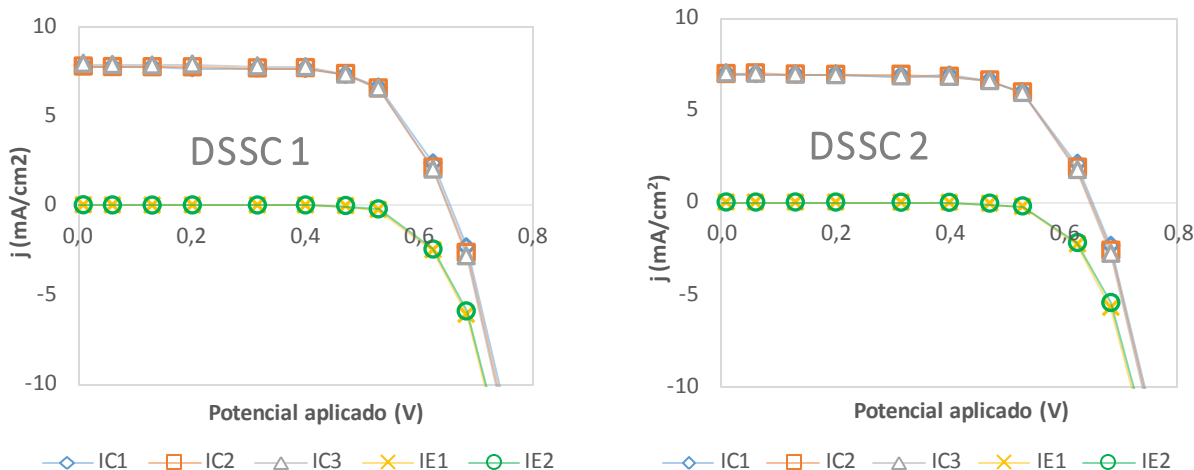


Figura 23. Caracterização elétrica das DSSCs 1 e 2 (Células padrão).

Tabela 2. Parâmetros obtidos a partir da caracterização elétrica das células 1 e 2. Dados interpolados: tensão de circuito aberto e corrente de curto circuito (V_{OC} e J_{SC}). Calculados: fator de forma, eficiência de fotoconversão, fator de idealidade, corrente de escuro, resistência paralela, resistência série e corrente fotogerada (EF, FF, n , J_0 , R_P , R_S e J_{PH})

	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	EF (%)	n -	J_0 (nA.cm ⁻²)	R_P (k Ω)	R_S (Ω)	J_{PH} (mA.cm ⁻²)
DSSC 1	0,65	7,84	68	3,49	1,93	13,2	7,70	5,86	7,85
DSSC 2	0,65	7,00	69	3,12	1,88	8,23	4,93	6,44	7,01
Média	0,65	7,42	68	3,30	1,91	10,69	6,32	6,15	7,43

4.3.1 Influência da camada adicional de espalhamento de luz

Devido à existência de recombinação de carga na DSSC (o que resulta em uma perda de elétrons fotogerados durante o transporte) a espessura da película do fotoeletrodo, d , deve ser menor do que o comprimento de difusão de elétron, L , (isto é, $d < L$). Idealmente, todos os elétrons fotogerados difundem através de uma curta distância dentro da película do fotoeletrodo e atingem o ânodo transparente antes que ocorra a recombinação. À medida que a película do fotoeletrodo se torna mais fina, a perda de energia encontrada pelos elétrons fotogerados é reduzida. Esta competição dinâmica entre a geração e a recombinação dos elétrons tem sido considerada como um gargalo que limita as DSSC de atingir eficiências de conversão mais elevadas do que os valores atuais de 10 ~ 13%.¹²² A melhoria da eficiência de captura de luz do fotoeletrodo é uma abordagem que pode reduzir a

necessidade de uma maior espessura do filme no fotoeletrodo. Reduzir a espessura, sem perder fotogeração, serviria para reduzir a taxa de recombinação e melhorar o desempenho das DSSCs.¹²² Uma abordagem para aumentar a captação de luz é através do espalhamento da luz dentro da célula. Para tanto, uma camada adicional com característica espalhadora de luz (TiO₂-rutila com 400 nm de diâmetro¹²⁶) é aplicada sobre a camada original do semicondutor. Devido ao tamanho suficientemente grande das partículas, a camada adicional tem área de superfície baixa o que praticamente não gera aderência do corante. Como mostrado na Figura 24, a camada adicional causa a dispersão da luz (*Light scattering*) gerando um aumento do percurso da mesma dentro do fotoeletrodo o que leva ao aumento da probabilidade de interação entre as moléculas de corante e os fótons, ou seja, aumentado na corrente gerada sem perda de tensão e gerando um **ganho de eficiência** ($\approx 1\%$).^{123,125,126} A bibliografia recomenda como espessura ótima da camada adicional de espalhamento como 4-5 μm .¹²⁵ Apesar do aumento da eficiência da célula provocado pelo **aumento da fotocorrente em 16%** com a **manutenção dos valores de V_{oc}**¹²⁴, a literatura informa uma **degradação do FF** em torno de 5%¹²⁶, assim é esperado uma degradação das resistências internas.

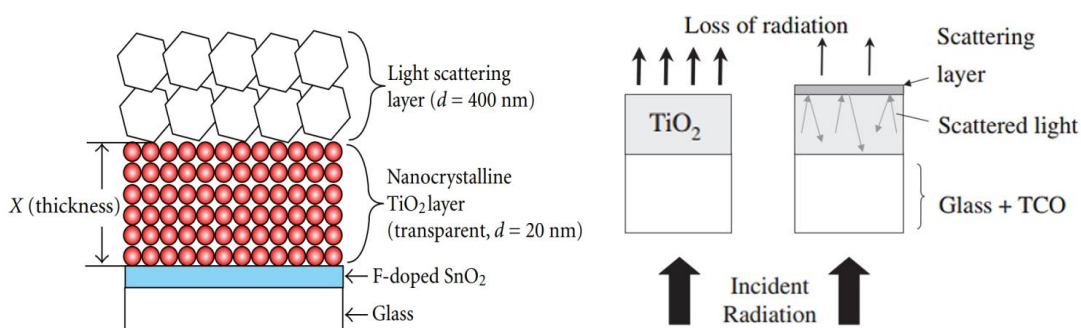


Figura 24. (esquerda) Estrutura de uma DSSC com camada adicional de TiO₂-400 nm.¹²⁵ (direita) Processo de captura de luz na DSSC devido à adição de uma camada de dispersão.¹²⁶

A Figura 25 mostra as curvas de corrente *versus* potencial obtidas das DSSCs 3 e 4 que foram montadas com a adição de uma camada de ca. de 5 μm de espessura de partículas de TiO₂ com cerca de 400 nm de diâmetro. O objetivo desta camada é aumentar o espalhamento da luz dentro da célula, mantendo assim a luz mais tempo dentro do dispositivo, aumento a captação de luz pela corante.¹²⁶

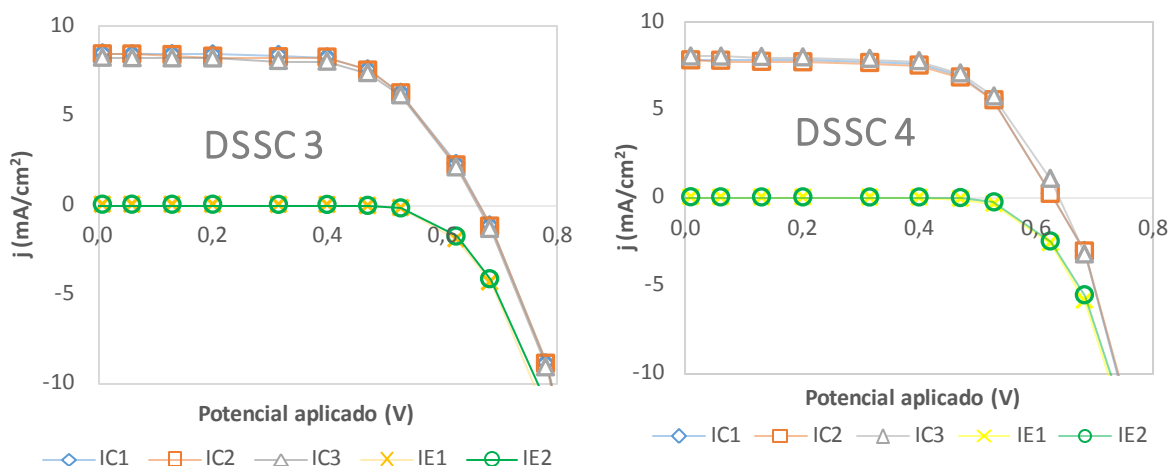


Figura 25. Caracterização elétrica das Células 3 e 4. Diferenciação das células padrão: Presença de camada adicional de TiO_2 utilizada como camada de espalhamento.

É importante observar que no dispositivo padrão o filme de TiO_2 com cerca de $10 \mu\text{m}$ de espessura é constituído por partículas com cerca de 20 nm de diâmetro, portanto há cerca de 500 camadas de nanopartículas, considerando que cada molécula de corante tem menos de 1 nm , a espessura da camada fotoativa é inferior a 500 nm , logo adicionar uma camada de espalhamento de luz deve contribuir para aumentar a geração de pares elétron-buraco. Através dos parâmetros obtidos a partir da caracterização elétrica das células 3 e 4 (Tabela 3), comparadas com as células padrão 1 e 2 (Tabela 2), pode se observar uma total concordância dos resultados com a literatura, tendo em vista que a camada adicional realmente **melhorou a eficiência (2%)**, a **fotocorrente aumentou (10%)**, o **V_{OC} manteve-se constante** e o **fator de forma degradou (7%)**.

Tabela 3: Parâmetros obtidos a partir da caracterização elétrica das células 3 e 4. Dados interpolados: tensão de circuito aberto e corrente de curto circuito (V_{OC} e J_{SC}). Calculados: fator de forma, eficiência de fotoconversão, fator de idealidade, corrente de escuro, resistência paralela, resistência série e corrente fotogerada (EF, FF, n, J_0 , R_P , R_S e J_{PH})

	V_{OC} (V)	J_{SC} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	FF (%)	EF (%)	n -	J_0 ($\text{nA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	R_P ($\text{k}\Omega$)	R_S (Ω)	J_{PH} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)
DSSC 3	0,662	8,40	62	3,43	2,22	64,7	3,21	7,98	8,42
DSSC 4	0,633	7,89	66	3,29	1,93	18,5	3,00	7,02	7,91
Média	0,65	8,14	64	3,36	2,07	41,59	3,10	7,50	8,16

Adicionalmente às informações da literatura podemos afirmar que a degradação do FF deve-se ao aumento da resistência série (22%) visto que, como demonstrado no capítulo 4.5.1 (Simulação da Variação da Resistência Série), 22% de incremento em R_S levam a um decréscimo de 8,8% no FF, e, como demonstrado no capítulo 4.5.2 (Simulação Da Variação Do Fator De Idealidade), aumentos no fator de idealidade na ordem de 0,2 geram um aumento no FF de $\approx 1\%$.

4.3.2 Influência da temperatura de tratamento térmico dos filmes de SC no eletrodo (500 °C x 600 °C)

Com o objetivo de avaliar o efeito da temperatura de tratamento térmico nas propriedades elétricas das DSSCs, as células 5 e 6 foram diferenciadas das células padrão 1 e 2 pela alteração na temperatura de tratamento térmico do fotoanodo. Ao invés de 500 °C utilizado nas células padrão, os filmes utilizados nas células 5 e 6 foram aquecidos a 600 °C. É importante ressaltar que a 400 °C as partículas de TiO_2 já se soldam uma as outras (sinterização) o que facilita um deslocamento mais fácil dos elétrons entre as partículas do semiconductor. Como pôde ser observado nos difratogramas de raios X do capítulo. com aquecimento até cerca de 500 °C a estrutura cristalina do TiO_2 é anatase, mas em 600 °C a fase rutila está presente de forma substancial.

A Figura 26 mostra as curvas de corrente versus potencial obtidas para os dispositivos 5 e 6.

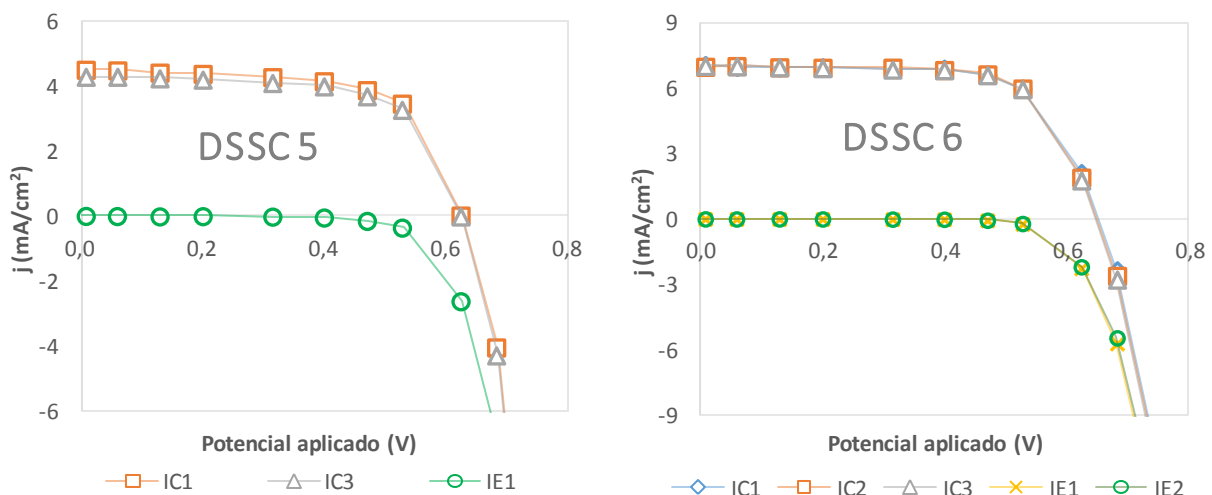


Figura 26. Caracterização elétrica das Células 5 e 6. Diferenciação das células padrão: filme mesoporoso de TiO_2 tratado termicamente a 600 °C.

Tabela 4. Parâmetros obtidos a partir da caracterização elétrica das células 5 e 6. Dados interpolados: tensão de circuito aberto e corrente de curto circuito (V_{OC} e J_{SC}). Calculados: fator de forma, eficiência, fator de idealidade, corrente de escuro, resistência paralela, resistência série e corrente fotogerada (EF, FF, n , J_0 , R_p , R_s e J_{PH})

	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	EF (%)	n -	J_0 (nA.cm ⁻²)	R_p (k Ω)	R_s (Ω)	J_{PH} (mA.cm ⁻²)
DSSC 5	0,625	4,41	67	1,84	1,96	14,7	1,86	5,93	4,42
DSSC 6	0,650	7,02	68	3,09	1,84	6,22	2,49	6,47	7,04
Média	0,637	5,71	67	2,47	1,90	10,47	2,17	6,20	5,73

Através dos parâmetros obtidos a partir da caracterização elétrica das células 5 e 6, comparadas com as células padrão 1 e 2, podemos observar uma concordância dos resultados com a literatura, tendo em vista que o aumento da temperatura de tratamento térmico do fotoanodo realmente gerou uma **substancial redução da corrente gerada** (23%), uma grande **redução da resistência paralela** (1/3) e o **V_{OC} foi essencialmente o mesmo**. A resistência série aumentou, porém apenas 1%, fato este que julgamos devido aos motivos sumarizados no capítulo 4.3.6(Considerações sobre repetitividade dos processos durante caracterização elétrica)

Segundo a literatura¹²⁷ **os valores de V_{OC} em células montadas com filmes de mesma espessura de anatase e rutilo são essencialmente os mesmos**, ou seja, a pequena diferença (0,02 eV) do nível de Fermi entre as duas estruturas cristalinas não acarreta mudanças significativas de V_{OC} . Porém, a fotocorrente de curto-circuito da célula baseada em rutilo (puro) é cerca de 30% inferior do que a da célula com anatase (puro).¹²⁷ A área de superfície por unidade de volume do filme rutilo, é cerca de 25% menor do que a do filme anatase. Assim, a fotocorrente inferior do filme de rutilo correlaciona-se com uma quantidade menor de corante adsorvido, devido a uma menor área de superfície por unidade de volume em comparação com a do filme anatase¹²⁷. Estudos descritos na literatura¹²⁷ mostram que devido a diferenças na extensão da conectividade interpartículas associado com a densidade de empacotamento das partículas, o coeficiente efetivo de difusão de elétrons da fase anatase é cerca de dez vezes superior ao da fase rutilo. Além disso estudos de espectroscopia de intensidade-modulada de fotocorrente e SEM (*Scanning Electron Microscopy*) sugerem que o transporte de elétrons é mais lento na fase rutilo do que na fase anatase.¹²⁷ Assim, o efeito esperado nas células com

eletrodos sinterizados a temperaturas superiores a 500°C, gerando o aparecimento da fase rutila, é uma **substancial redução da corrente gerada** e uma **diminuição da resistência paralela** devido a maior porosidade (menor empacotamento) da fase rutila.

4.3.3 Influência da camada de barreira/adesiva TiO₂

A camada nanométrica de TiO₂ depositada entre o eletrodo coletor (FTO) e o filme mesoporoso de TiO₂ é formada a partir da imersão do FTO em TiCl₄. Esta camada possui duas funções e por conta disto é chamada de “camada de barreira” ou “camada adesiva”. Conforme esquematizado na *Figura 27*, a função “adesiva” melhora a transferência de carga elétrica entre o semicondutor e o FTO, ou seja, aumenta a área de contato e assim reduz a resistência série da DSSC. Porém existe uma espessura ótima (em torno de 50 nm) a partir da qual o benefício do aumento da área de contato é anulado pela resistência série adicional imposta pela espessura da camada adicional de TiO₂ que tende a bloquear a injeção de elétrons proveniente do TiO₂ sensibilizado.¹²⁸ A camada adicional de TiO₂ também funciona como uma “camada de barreira” minimizando a fuga de elétrons do FTO com as espécies oxidadas do par redox.¹²⁹ O filme semicondutor poroso de TiO₂ aplicado por serigrafia não recobre totalmente o FTO, deixando áreas de contato direto entre FTO e eletrólito. A reação dos elétrons do substrato com as espécies oxidadas do eletrólito é favorecida por conta da alta concentração de elétrons no SnO₂ dopado em relação ao TiO₂. Desta maneira, adicionalmente ao efeito adesivo, que **reduz a resistência série**, o efeito esperado com a presença da camada nanométrica e uniforme de TiO₂ é uma melhora na força de ligação entre o FTO e a camada de TiO₂ poroso resultando em uma diminuição na recombinação de cargas na interface entre o FTO e os íons presentes no eletrólito o que eletricamente é representado pelo **aumento da resistência paralela**^{130,131,128, 90} e pela **redução da corrente de escuro** I_0 .¹³²

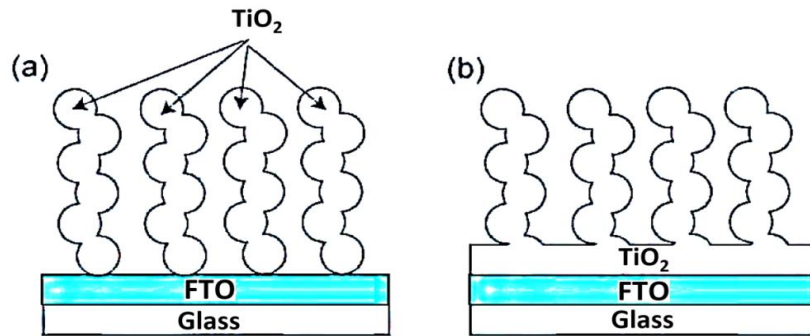


Figura 27. Eletrodo (a) sem e (b) com camada de barreira/adesiva de TiO_2 .¹²⁸

A Figura 28 mostra as curvas de corrente versus potencial para as DSSCs 7 e 8 que foram montados sem a deposição da camada de barreira/adesiva de TiO_2 .

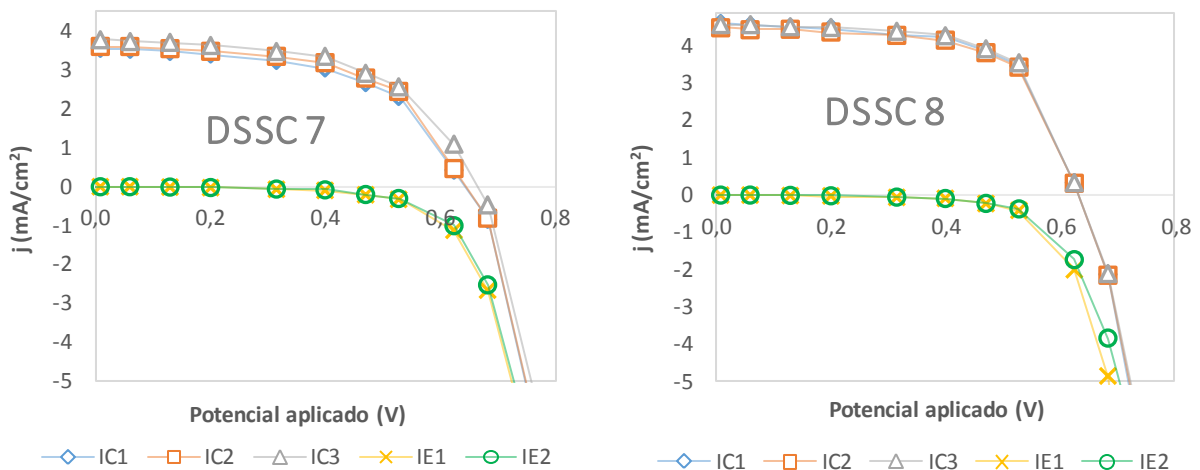


Figura 28. Caracterização elétrica das Células 7 e 8.

Através dos parâmetros obtidos a partir da caracterização elétrica das células 7 e 8 (Tabela 5), comparadas com as células padrão 1 e 2, podemos observar uma total concordância dos resultados com a literatura, tendo em vista que a retirada da camada de barreira/adesiva realmente **reduziu a resistência paralela (72%), aumentou a resistência série (26%) e aumentou a corrente de escuro (10 nA x 240 nA)**.

Tabela 5. Parâmetros obtidos a partir da caracterização elétrica das células 7 e 8. Dados interpolados: tensão de circuito aberto e corrente de curto circuito (V_{OC} e J_{SC}). Calculados: fator de forma, eficiência de fotoconversão, fator de idealidade, corrente de escuro, resistência paralela, resistência série e corrente fotogerada (EF, FF, n, J_0 , R_P , R_S e J_{PH})

	V_{OC} (V)	j_{sc} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	EF (%)	n -	j_0 (nA.cm ⁻²)	R_P (k Ω)	R_S (Ω)	I_{PH} (mA.cm ⁻²)
DSSC 7	0,65	3,66	58	1,38	2,68	246	1,27	8,74	3,68
DSSC 8	0,63	4,55	62	1,79	2,53	237	2,22	6,76	4,57
Média	0,64	4,10	60	1,59	2,61	242	1,75	7,75	4,12

4.3.4 Influência da espessura da camada de TiO_2

A espessura do filme de TiO_2 é um dos fatores fundamentais para a obtenção de uma boa eficiência de conversão das DSSCs. A eficiência desses dispositivos, em um primeiro momento, melhora com o aumento da espessura, uma vez que uma maior quantidade de espécies sensibilizadoras deverá estar presente em um filme mais espesso, contribuindo dessa forma para o aumento da injeção de cargas no semicondutor. No entanto, a partir de uma determinada espessura a contribuição favorável é superada pelo aumento tanto da resistência do filme quanto pelas armadilhas presentes no semicondutor. O aumento da espessura do filme poroso **amplia a resistência série** e também a probabilidade da recombinação de elétrons, os quais terão que percorrer um caminho mais longo até seguir para o circuito externo.¹³³ A literatura informa que o aumento da espessura de 10 μm para 20 μm gera uma **degradação no fator de forma** de 3% e uma **redução do V_{OC}** de 10%.¹²⁵

A Figura 29 mostra as curvas de corrente versus potencial para as DSSCs montadas com filmes mesoporosos de TiO_2 com 20 μm de espessura.

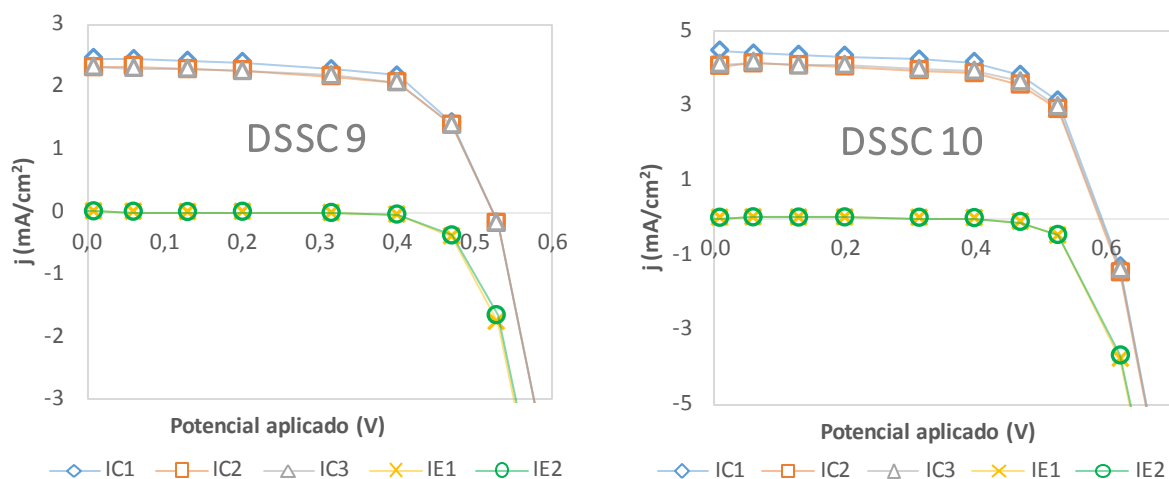


Figura 29. Caracterização elétrica das Células 9 e 10. Diferenciação das células padrão: Espessura da camada de SC de 20 μ m.

Através dos parâmetros obtidos a partir da caracterização elétrica das células 9 e 10 (Tabela 6), comparadas com as células padrão 1 e 2, podemos observar uma total concordância dos resultados com a literatura tendo em vista que a utilização do filme mais espesso realmente acarretou no **aumento da resistência série** (18%), provocou uma **redução do V_{OC}** de 14% e uma **degradação do fator de forma** de 5%.

Tabela 6. Parâmetros obtidos a partir da caracterização elétrica das células 9 e 10. Dados interpolados: tensão de circuito aberto e corrente de curto circuito (V_{OC} e J_{SC}). Calculados: fator de forma, eficiência de fotoconversão, fator de idealidade, corrente de escuro, resistência paralela, resistência série e corrente fotogerada (EF, FF, n , J_0 , R_P , R_S e J_{PH})

	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	EF (%)	n -	J_0 (nA.cm ⁻²)	R_P (k Ω)	R_S (Ω)	J_{PH} (mA.cm ⁻²)
DSSC 9	0,522	2,36	61	0,84	1,46	1,73	3,04	7,92	2,37
DSSC 10	0,593	4,22	69	1,77	1,51	0,77	3,09	6,56	4,23
Média	0,558	3,29	65	1,30	1,48	1,25	3,07	7,24	3,30

Estes resultados deixam claro que a obtenção de fotoanodos com espessura adequada é necessária para um melhor desempenho das DSSCs. De acordo com a literatura¹²⁵, a espessura ótima da camada de TiO₂ nanocristalino depende do eletrólito e do tamanho das partículas de TiO₂, mas não do coeficiente de absorção

do corante.¹²⁵ Para as células estudadas neste trabalho a literatura define 10 a 12µm como espessura ótima.^{128,134}

4.3.5 Influência do tipo de corante

As propriedades fotofísicas e eletroquímicas do sensibilizador (corante) são fundamentais na definição do desempenho das DSSCs. Primeiro através do potencial de oxidação que definirá a tensão máxima de circuito aberto possível e segundo através das propriedades de absorção, que ditam o valor da corrente de curto circuito, além da dinâmica global de transferência de elétrons que irão influenciar nas perdas.¹³⁷ Na verdade, o corante deve ter um amplo espectro de absorção, com um alto coeficiente de extinção e o comprimento de onda máximo situado de preferência próximo do infravermelho para melhorar a captura dos fótons incidentes. Além disso, os níveis de energia devem ser adequados tanto para a banda de condução do semicondutor como para o potencial redox do condutor de buracos. No que diz respeito à estrutura, o corante deve ligar-se fortemente à superfície do semicondutor para assim prover uma estabilidade a longo prazo.¹³⁵ O corante N3 foi o primeiro sensibilizador utilizado em DSSCs no início da década de 1990. Ele é capaz de sensibilizar semicondutores de alto BG (*Band Gap*) como o TiO₂ em comprimentos de onda de até 700 nm gerando eficiência de 10% e servindo como *benchmark* para todas as células seguintes, sendo que ainda hoje é utilizado como uma referência importante.¹⁹,

Em 2006, Nazeeruzzin et al. informou um novo corante, N719 (Figura 30), que era semelhante ao N3, mas que conseguia uma eficiência de conversão de 11,18%. A alteração dos contra-íons do N3 (variando sua protonação de quatro para dois) no N719 gera uma **eficiência de conversão mais elevada** (11,2%) do que o N3 (10%) devido ao **aumento da tensão gerada** (≈30%), apesar de **gerar uma corrente menor** (≈4%).^{136,137,137} Desde então o corante N719 tornou-se um paradigma para DSSCs de alta performance.^{138,92, 139,140}

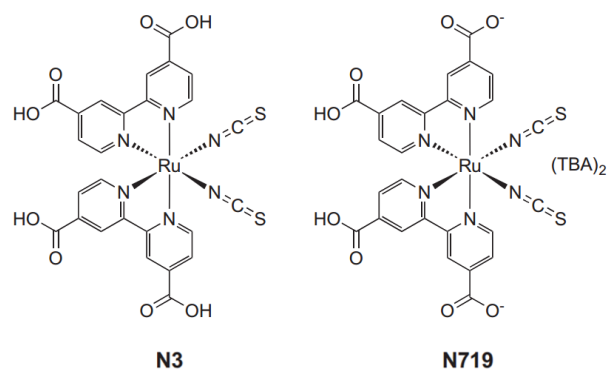


Figura 30. Diferenças entre complexo de Rutênio N3 e N719. ⁹²

A Figura 31 mostra as curvas de corrente versus potencial das células 11 e 12 sensibilizadas com o corante N719.

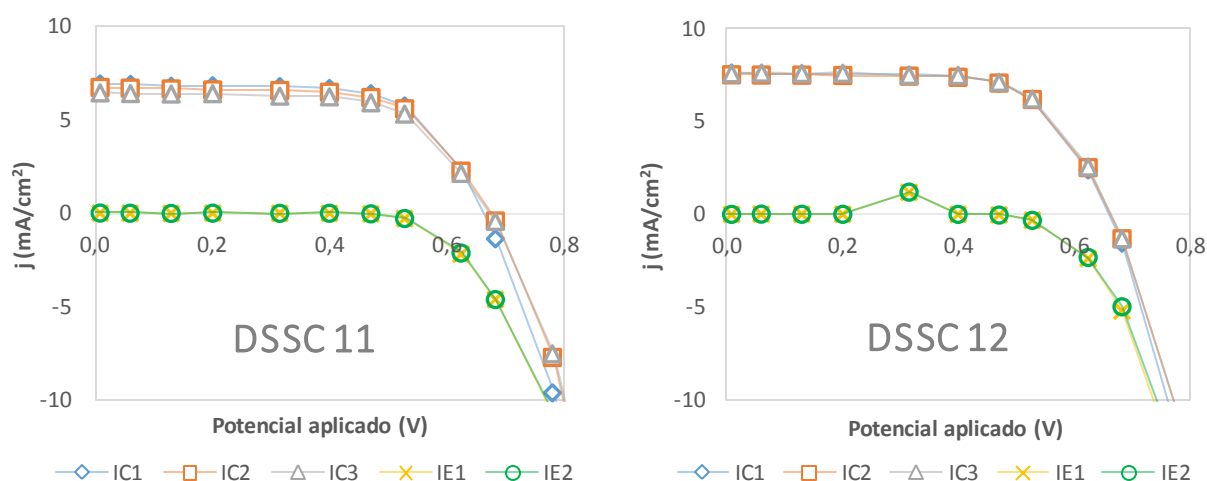


Figura 31. Caracterização elétrica das Células 11 e 12. Diferenciação das células padrão: N719 como corante.

Através dos parâmetros obtidos a partir da caracterização elétrica das células 11 e 12 (Tabela 7), comparadas com as células padrão 1 e 2, podemos observar uma concordância dos resultados com a literatura tendo em vista que a utilização do corante N719 realmente **reduziu** I_{SC} em 4% e aumentou a **resistência série** (25%) levando a uma **redução do fator de forma** (5%). Conforme previsto na literatura, o V_{OC} das células 11 e 12 aumentou, porém menos que o esperado (4,3%), fato este que julgamos devido aos motivos sumarizados no capítulo 4.3.6(Considerações sobre repetitividade dos processos durante caracterização elétrica)

Tabela 7. Parâmetros obtidos a partir da caracterização elétrica das células 11 e 12. Dados interpolados: tensão de circuito aberto e corrente de curto circuito (V_{OC} e J_{SC}). Calculados: fator de forma, eficiência de fotoconversão, fator de idealidade, corrente de escuro, resistência paralela, resistência série e corrente fotogerada (EF, FF, n, J_0 , R_p , R_s e J_{PH})

	V_{OC} (V)	J_{SC} ($mA.cm^{-2}$)	FF (%)	EF (%)	n -	J_0 ($nA.cm^{-2}$)	R_p ($k\Omega$)	R_s (Ω)	J_{PH} ($mA.cm^{-2}$)
DSSC 11	0,678	6,70	64	2,97	2,46	125	5,12	8,82	6,71
DSSC 12	0,674	7,57	66	3,41	2,33	88,1	6,74	6,51	7,58
Média	0,678	7,14	65	3,19	2,40	106,6	5,93	7,66	7,15

O efeito esperado com a utilização do N719 seria um **incremento no V_{OC}** da ordem de 30% e uma pequena **redução no I_{SC}** da ordem de 4%, porém, como o **fator de forma** do N719 é 5,1% ¹³⁷ **menor** em relação ao N3, maiores perdas elétricas e/ou eletroquímicas são esperadas através de uma degradação das resistências internas.

4.3.6 Considerações sobre repetitividade dos processos durante caracterização elétrica

Apesar da disciplina seguida com respeito a metodologia de montagem das células, não se pode deixar de destacar que todo o processo de montagem, e boa parte da síntese dos produtos utilizados, foi manual e variações em alguns parâmetros de fabricação podem afetar a repetitividade dos experimentos. Citamos alguns dos parâmetros que possuem relevância na repetitividade dos resultados e que não possuem controle absoluto: tempo de fechamento da célula, pequenos vazamentos, evaporações ou microbolhas de eletrólito, posição do filete de tinta prata sobre o FTO dos eletrodos, repetibilidade do processo serigráfico de deposição do SC e irregularidades na deposição da platina no contraeletrodo.

4.4 VALIDAÇÃO DO MODELO PROPOSTO

Com base na caracterização elétrica experimental, juntamente com as expressões analíticas deduzidas neste trabalho, obtivemos os parâmetros do modelo de um diodo possibilitando assim a construção dos circuitos elétricos equivalentes e a geração das curvas I-V no software simulador. As curvas geradas através do circuito elétrico equivalente, simulado via algoritmo SPICE, foram então comparadas com as curvas I-V experimentais geradas durante caracterização elétrica.

Tabela 8. Parâmetros utilizados na parametrização dos circuitos elétricos equivalentes no simulador SPICE, obtidos a partir da caracterização elétrica e das expressões analíticas desenvolvidas neste trabalho.

	n	I_0 (nA)	R_p (k Ω)	R_s (Ω)	I_{PH} (mA.cm ⁻²)
DSSC1	1,93	13,1	7,70	5,86	7,85
DSSC2	1,88	8,23	4,93	6,44	7,01
DSSC3	2,22	64,7	3,21	7,98	8,42
DSSC4	1,93	18,5	3,00	7,02	7,91
DSSC5	1,96	14,7	1,86	5,93	4,42
DSSC6	1,84	6,22	2,49	6,47	7,04
DSSC7	2,68	246	1,27	8,74	3,68
DSSC8	2,53	237	2,22	6,76	4,57
DSSC9	1,46	1,73	3,04	7,92	2,37
DSSC10	1,51	0,771	3,09	6,56	4,23
DSSC11	2,46	125	5,12	8,82	6,71
DSSC12	2,33	88,1	6,74	6,51	7,58

Para validar o modelo proposto, as curvas I-V geradas pelo software de simulação foram plotadas sobre os dados I-V experimentais obtidos durante caracterização elétrica. Lembrando que experimentalmente foram executadas três medições: iC1, iC2 e iC3. Os resultados estão demonstrados abaixo (Figura 32).

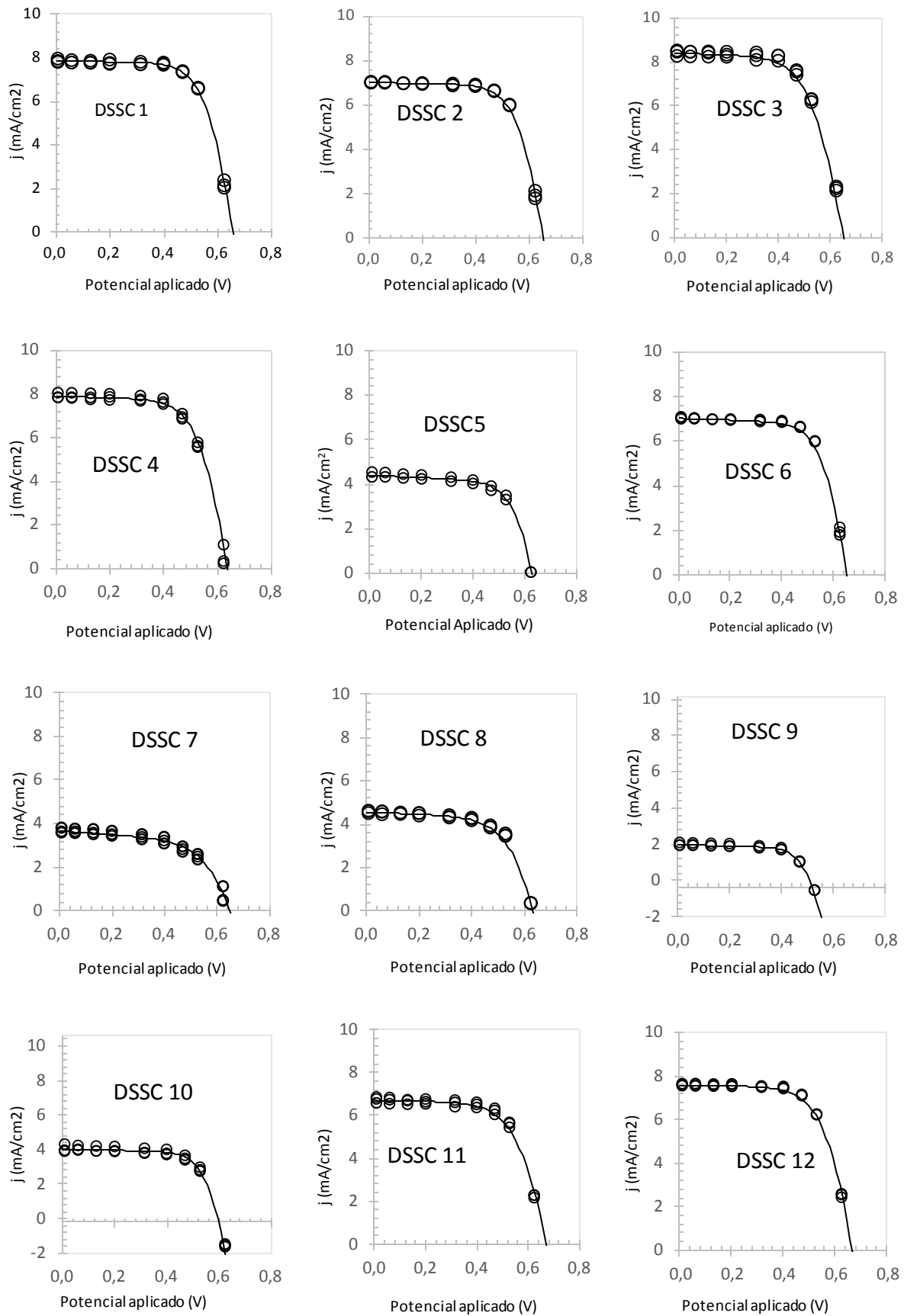


Figura 32. Curva I-V das DSSCs 1 a 12. Dados experimentais (o) e simulação (-).

Como pode ser observado na Figura 32, através da sobreposição dos dados I-V experimentais com as curvas I-V provenientes da simulação do modelo elétrico equivalente, verificou-se um excelente ajuste nas doze diferentes tipos de DSSCs montadas, revelando uma forte correlação entre o modelo e as curvas I-V experimentais, independentemente dos diferentes valores de I_{SC} , V_{OC} e FF das curvas obtidas, validando assim a topologia proposta, os parâmetros obtidos e por conseguinte as expressões analíticas deduzidas neste trabalho.

4.5 SIMULAÇÕES

Um modelamento elétrico correto pode ser utilizado para simular curvas I-V com diferentes valores de parâmetros, o que o torna uma poderosa ferramenta para análise e projeto de DSSCs de alta eficiência. Neste trabalho, já tendo validado o modelamento de acordo com a caracterização elétrica, efetuamos diversas simulações com respeito a variação de fatores internos à célula (resistência série e paralela; fator de idealidade; corrente de escuro) e fatores externos à célula (irradiância; temperatura da DSSC). Cada resultado da simulação foi comparado com a literatura e os resultados foram discutidos. Embora os fatores externos irradiação e temperatura não tenham sido testados experimentalmente, o modelo foi testado para estes fatores e comparados com a literatura com o objetivo de avaliarmos a validade do mesmo também nestas situações.

4.5.1 Simulação Da Variação Da Resistência Série e Paralela

❖ *Resultados previstos na literatura:*

De acordo com a literatura, apesar o valor de V_{OC} não depender de R_S , os valores das resistências internas do modelo afetam diretamente o fator de forma da célula solar.⁵⁴ Ainda, segundo a literatura, tanto R_S como R_P contribuem para a degradação do fator de forma da curva I-V, mas, devido a posição física das resistências na DSSC o efeito de R_S é dominante.⁵⁵

A Figura 33 abaixo, obtida da literatura, mostra a variação da curva I-V em função da variação das resistências série R_S e Resistência paralela R_P em uma DSSC.

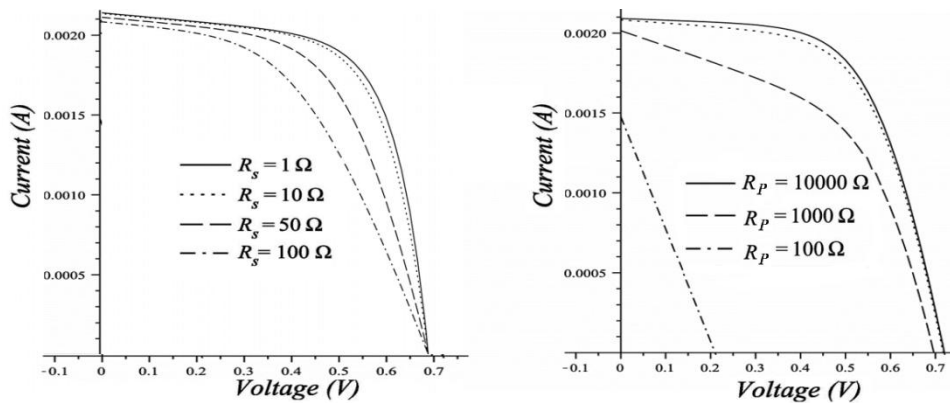


Figura 33. Curvas I-V, obtidas da literatura⁵⁵, revelando o efeito da variação da resistência série e paralela em uma DSSC.

❖ *Resultados obtidos na simulação:*

A Figura 34 ilustra a simulação da variação do valor de R_S e R_P na DSSC 7.

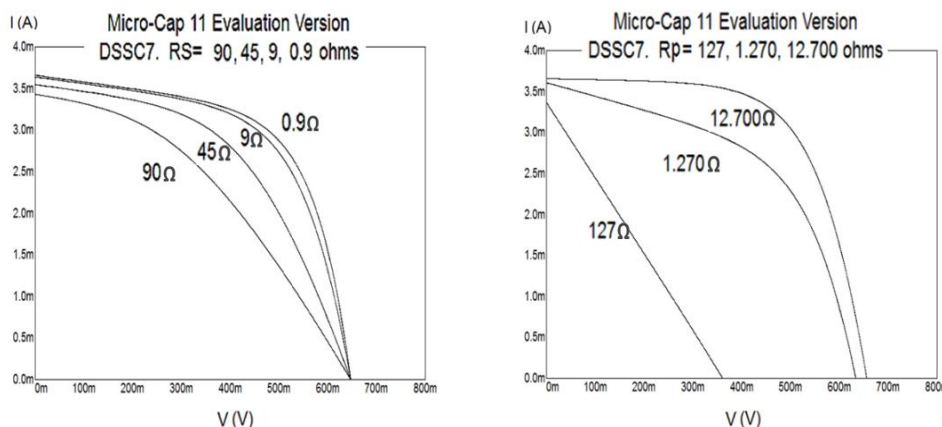


Figura 34. Curvas I-V, obtidas por simulação neste trabalho, revelando o efeito da variação da resistência série (esquerda) e paralela (direita) na DSSC7.

❖ *Comparação: dados literatura x simulação*

Simulando a variação dos valores das resistências série e paralelo no modelo proposto através do SPICE-Microcap observamos a concordância dos resultados obtidos com o previsto pela literatura, pois, além da coincidência do formato das curvas I-V da literatura (Figura 33) e da simulação (Figura 34), o aumento de R_S não resultou em alteração de V_{OC} , já a diminuição de R_P afetou tanto I_{SC} como V_{OC} .

Adicionalmente, utilizando o modelo elétrico equivalente e o simulador Spice-Microcap foi possível ratificar e quantificar a previsão feita pela literatura sobre a

dominância de R_S sobre R_P na degradação do FF. Abaixo exemplificação numérica, obtida via simulação, relativo à DSSCs 7 no entorno dos valores nominais:

$$\frac{dFF}{dR_P} \approx 1\% \quad , \quad \frac{dFF}{dR_S} \approx -40\%.$$

4.5.2 Simulação Da Variação Do Fator De Idealidade

❖ *Resultados previsto na literatura:*

Conforme bibliografia consultada ^{93,97} o fator de idealidade está relacionado com os processos de recombinação, sendo que estes são uma função complexa da concentração de portadores fazendo com que a recombinação varie dramaticamente com a tensão aplicada. Ou seja, n não é constante, mas, no caso das DSSC tradicionais, na região $0,3 < V < 0,8$, seu valor varia entre 1,4 e 2,7. ^{3,36,60} A alteração no valor absoluto do fator de idealidade traz severas alterações na curva I-V. ^{60,92} A Figura 35, obtida da literatura ⁴⁵, mostra as curvas J-V em função da variação (isolada) de n . Aplicando a equação 14, fornecida pela literatura, a variação de n de 1,3 a 1,7 gera um aumento de V_{OC} de 159,4mV para a DSSC 10.

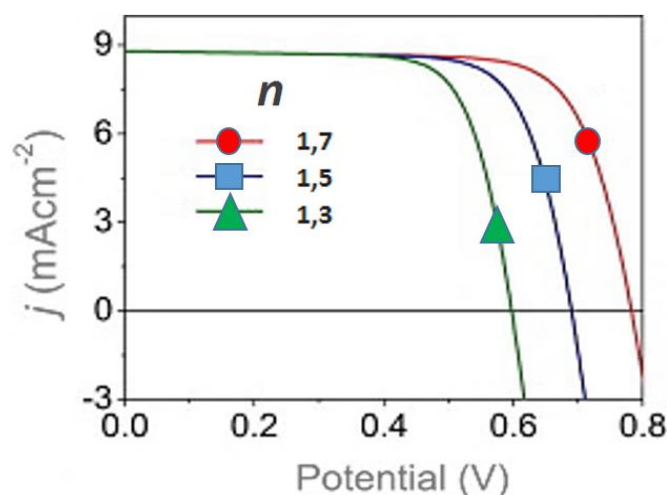


Figura 35. Curvas J-V, obtidas da literatura ⁴⁵, revelando o efeito da variação do fator de idealidade em uma DSSC.

❖ *Resultados obtidos na simulação:*

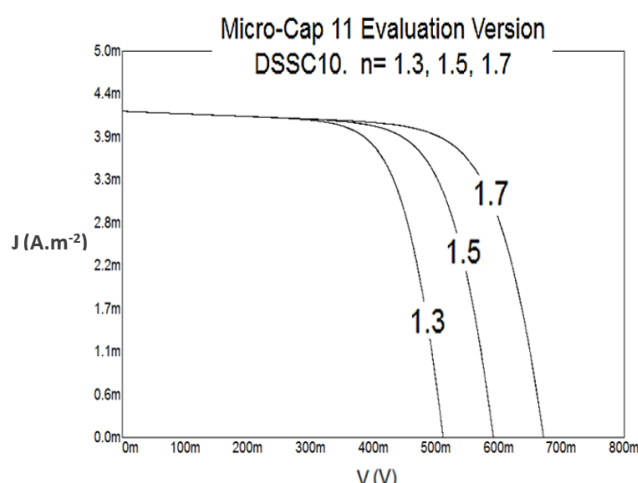


Figura 36. Curvas J-V, obtidas por meio de simulação neste trabalho, revelando o efeito da variação do fato de idealidade da DSSC 10.

❖ *Comparação: dados literatura x simulação*

Simulando a variação dos valores do fator de idealidade no modelo proposto através do SPICE-Microcap observamos plena concordância dos resultados obtidos com o previsto pela literatura, pois, além da coincidência do formato das curvas J-V da literatura (Figura 35) e da simulação (Figura 36), podemos observar que o aumento de n de 1,3 para 1,7 não afetou o valor de I_{SC} porém resultou no aumento de V_{OC} em 160,3 mV, muito próximo do valor da literatura de 159,4 mV. Adicionalmente, utilizando o modelo elétrico equivalente e o simulador Microcap foi possível obter o fator de forma FF e a potência máxima P_M para diferentes valores de n levando-nos a seguinte conclusão: o aumento do fator de idealidade (mantendo fixos os demais parâmetros: R_S , R_P , I_0 , I_{PH}) eleva a potência máxima fornecida e eleva também o fator de forma. Este é um exemplo de importante informação quantitativa, retirada via simulação, que pode orientar o projetista de DSSCs. Abaixo exemplificação numérica relativo às DSSCs 1, 10 e 3.

Tabela 9. Alteração do FF, P_M e V_{OC} em função de n para as DSSCs 1, 10 e 3 mantendo os demais parâmetros constantes. (Dados provenientes do simulador)

	DSSC 1			DSSC 10			DSSC 3		
n	1,63	1,93	2,23	1,3	1,5	1,7	1,92	2,22	2,52
FF (%)	65,72	66,91	67,80	69,53	69,86	69,99	60,887	62,00	62,79
P_M (mW)	2,89	3,49	4,08	1,51	1,76	2,00	2,99	3,52	4,04
V_{OC} (V)	0,561	0,664	0,767	0,515	0,595	0,675	0,584	0,664	0,767

4.5.3 Simulação Da Variação Da Corrente De Escuro

❖ *Resultados previsto na literatura:*

A literatura informa que V_{OC} está fortemente relacionada com I_0 , (Figura 37). Utilizando a equação 14, fornecida pela literatura^{34,45}, alimentada com os parâmetros da DSSC 10, obtemos que, para cada ordem de diminuição de magnitude na I_0 o ganho em V_{OC} é de 89,3 mV. Assim reduzir a corrente de escuro I_0 é uma estratégia importante para melhorar V_{OC} . Uma camada de bloqueio de elétrons entre a camada ativa e o ânodo pode enfraquecer eficazmente recombinação superficial na interface FTO-eletrólito reduzindo I_0 .¹³²

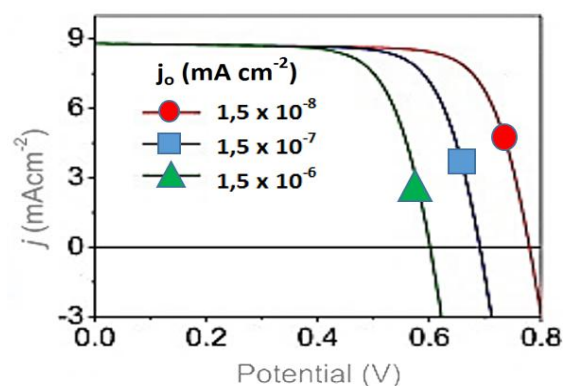


Figura 37. Curvas J-V, obtidas da literatura⁴⁵, revelando o efeito da variação de j_0 em uma DSSC.

❖ *Resultados obtidos na simulação:*

A Figura 38 ilustra a simulação da variação do valor de j_0 na DSSC 10.

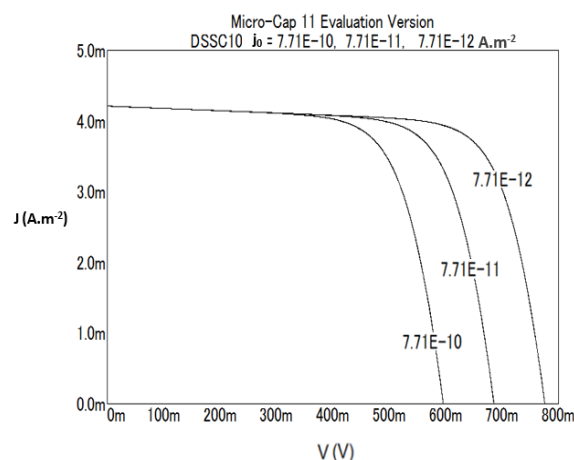


Figura 38. Curvas J-V, obtidas por simulação neste trabalho, revelando o efeito da variação de j_0 da DSSC 10.

❖ *Comparação: dados literatura x simulação*

Simulando a variação do valor da corrente de escuro no modelo proposto através do SPICE-Microcap observamos a plena concordância dos resultados obtidos com o previsto pela literatura, pois, além da coincidência do formato das curvas I-V da literatura (Figura 37) e da simulação (Figura 38), podemos observar que o aumento de J_0 em duas ordens de grandeza não afetou o valor de I_{SC} porém resultou, no caso da DSSC 10, uma redução de V_{OC} em 180.3 mV, ou seja, 90,1 mV para cada ordem de grandeza de diminuição de magnitude na corrente de escuro, sendo que a previsão feita pela literatura foi de 89,3 mV.

Adicionalmente, utilizando o modelo elétrico equivalente e o simulador Microcap foi possível obter o fator de forma FF e a potência máxima P_M para diferentes valores de J_0 levando-nos a seguinte conclusão: baixas correntes de escuro (mantendo fixo os demais parâmetros) elevam a potência máxima fornecida e elevam o fator de forma. Este é um exemplo de importante informação quantitativa, retirada via simulação, que pode orientar o projetista de DSSCs. Abaixo exemplificação numérica relativo às DSSCs 1, 10 e 11.

Tabela 10. Alteração do FF, P_M e V_{OC} em função de j_0 para as DSSCs 1, 10 e 11, mantendo os demais parâmetros constantes. (Dados provenientes do simulador)

	DSSC 1			DSSC 10			DSSC 11		
j_0 (nA.cm ⁻²)	132	13,2	1,32	0,771	0,0771	0,0077	1250	125	12,5
FF	65,7%	68,1%	70,2%	69,9%	71,7%	73,1%	61,5%	64,5%	66,9%
P_M (mW)	3,01	3,49	3,97	1,76	2,09	2,41	2,46	2,97	3,49
V_{OC} (V)	0,584	0,653	0,721	0,595	0,687	0,778	0,584	0,675	0,767

4.5.4 Simulação Da Variação Da Irradiância

❖ *Resultados previsto na literatura:*

A literatura informa que a corrente de saída de uma DSSC aumenta linearmente com a irradiância.^{79,141,142} Com o aumento da irradiação solar o maior número de fótons atinge a DSSC o que resulta em um incremento na excitação do corante e na transferência de elétrons na banda de condução do eletrodo, resultando em um aumento linear da fotocorrente (exceção se os limites de

saturação forem atingidos ou em casos onde a concentração de I_3^- for muito baixa). Apesar do aumento da corrente gerada ser linear com a irradiância a relação da tensão da DSSC com a irradiância é logarítmica^{12,45,79,101} o que também pode ser observado na equação 12. A Figura 39, obtida da literatura¹⁴³, mostra curvas J-V experimentais em função da variação da irradiância em uma DSSC.

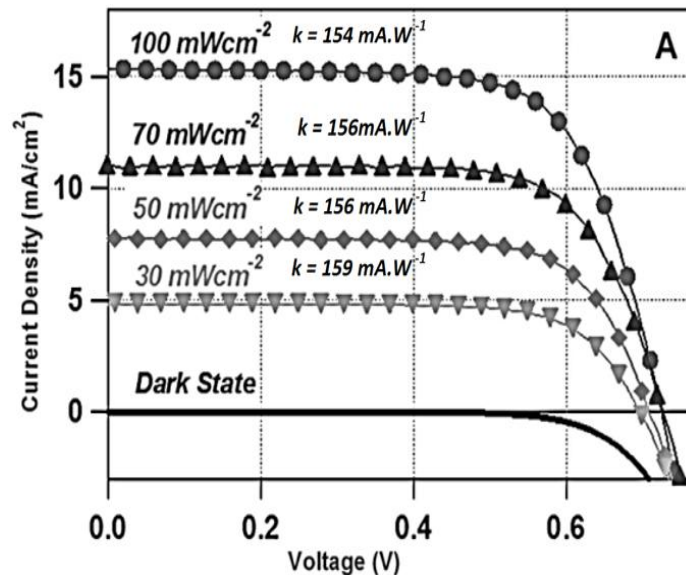


Figura 39. Curvas J-V experimentais, obtidas da literatura, revelando o efeito da variação da irradiância em uma DSSC.¹⁴³

❖ *Resultados obtidos na simulação:*

A Figura 40 ilustra a simulação da variação do valor da irradiância na DSSC 1.

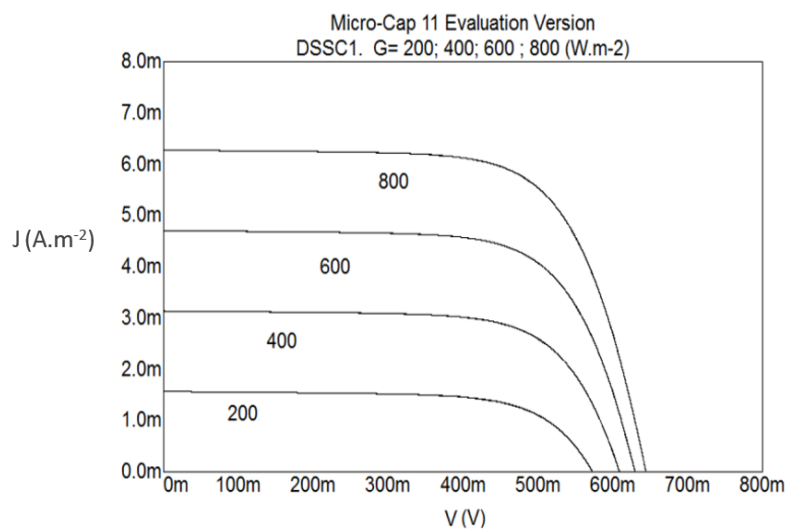


Figura 40. Curvas J-V, obtidas por simulação neste trabalho, revelando o efeito da variação da irradiância na DSSC 1.

❖ Comparação: dados literatura x simulação

Simulando a variação do valor da irradiância no modelo proposto através do SPICE-Microcap observamos a plena concordância dos resultados obtidos com os dados experimentais fornecidos pela literatura, pois, além da coincidência do formato das curvas J-V experimentais (Figura 39) e simuladas (Figura 40), podemos constatar, conforme ilustrado na Figura 41, que a variação da irradiância gera uma variação perfeitamente linear (Coeficiente angular constante de $7,84 \text{ mA.cm}^{-2}$ e coeficiente de determinação $R^2 = 1$) em I_{SC} e uma variação logarítmica (coeficiente de determinação $R^2 = 0,99998$) em V_{OC} .

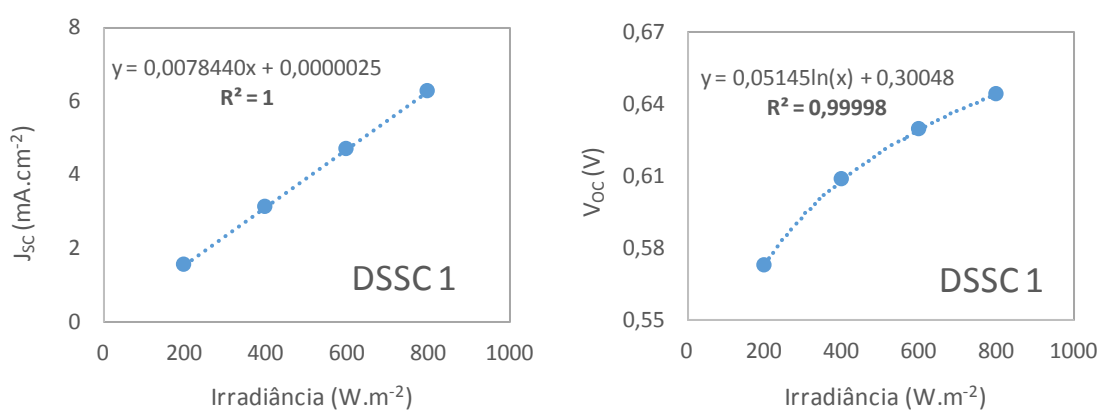


Figura 41. Curvas J_{SC} -G e V_{OC} -G, obtidas por simulação, revelando respectivamente o efeito linear e logarítmico da variação da irradiância sobre J_{SC} e V_{OC} na DSSC 1.

4.5.5 Simulação Da Variação Da Temperatura

❖ Resultados previsto na literatura:

De acordo com a literatura, um aumento insignificante na corrente de curto-circuito é observado a medida que a temperatura da DSSC aumenta, no entanto, a tensão de circuito aberto diminui rápida e **linearmente** (Figura 42). A variação de V_{OC} segundo a literatura é da ordem de $\approx -2\text{mV.K}^{-1}$ dependendo, entre outros fatores, do tipo de eletrólito utilizado.^{72, 144, 145, 146} e da irradiância¹⁴⁹ As razões para este decréscimo linear de V_{OC} variam conforme o autor consultado:

Razão 1: Com a elevação da temperatura ocorre um aumento significativo da probabilidade das reações de recombinação da corrente dos elétrons injetados no fotoeletrodo com o triiodeto do eletrólito^{147, 148, 149, 150} o que gera uma diminuição **linear** do V_{OC} sem modificar a corrente de curto circuito.^{141, 149, 151, 152}

Razão 2: Segundo outros autores o aumento da temperatura causa a redução na tensão de circuito aberto V_{OC} devido a redução do *bandgap* do SC. À medida que a tensão de circuito aberto do sistema depende da diferença entre o potencial redox do eletrólito e o nível de Fermi do TiO_2 , o potencial redox deve ser tão positivo quanto possível, a fim de assegurar valores elevados de V_{OC} . Porém, conforme a temperatura aumenta, o *bandgap* do TiO_2 presente no eletrodo diminui o que resulta em menor distância entre o potencial redox do eletrólito e o nível de Fermi TiO_2 e, portanto, reduz a V_{OC} ¹⁰⁵

Razão 3: há autores⁷² por sua vez, tendo por base a equação da continuidade, bem como experimentos práticos, que demonstram que com o aumento da temperatura ocorre uma diminuição linear do nível de quase-Fermi do elétron relativo ao nível de Fermi do redox, o que leva a uma queda do V_{OC} .

Razão 4: Alguns autores^{153,54} ainda associam a variação de V_{OC} com a temperatura em função da dependência exponencial da corrente de escuro com a temperatura.

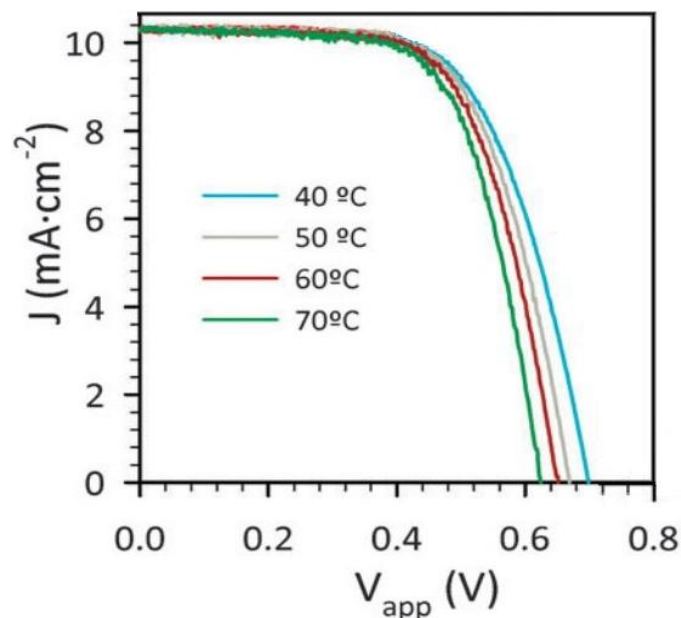


Figura 42. Curvas J-V experimentais, obtidas da literatura¹⁵⁴, revelando o efeito da variação da temperatura em uma DSSC.

❖ *Resultados obtidos na simulação:*

A Figura 43 ilustra a simulação da variação do valor da temperatura na DSSC 1.

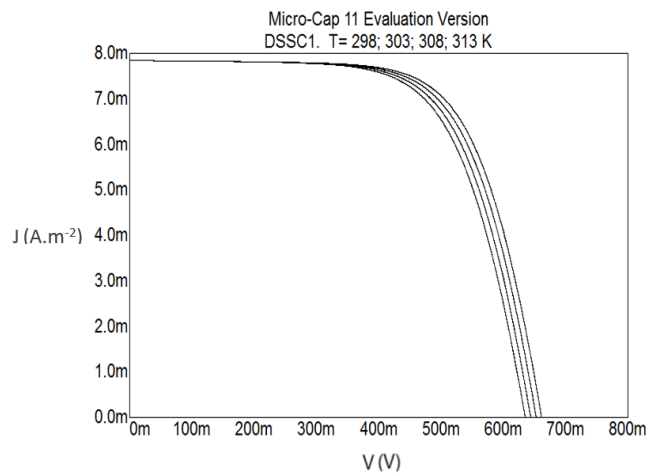


Figura 43. Curvas J-V, obtidas por simulação, revelando o efeito da variação da temperatura na DSSC 1. Da direita para a esquerda 298 °K, 303 °K, 308 °K e 313°K.

❖ *Comparação: dados literatura x simulação*

Simulando a variação da temperatura no modelo proposto através do SPICE-Microcap observamos a concordância dos resultados obtidos com o previsto pela literatura, pois, além da coincidência do formato das curvas J-V da literatura (Figura 42) e da simulação (Figura 43), podemos constatar, conforme ilustrado na Figura 44, que a variação da temperatura gera uma variação perfeitamente linear (coeficiente de determinação $R^2 = 1$) em V_{OC} na razão de $-1,8 \text{ mV} \cdot K^{-1}$, valor este condizente com a literatura: $\approx -2 \text{ mV} \cdot K^{-1}$.

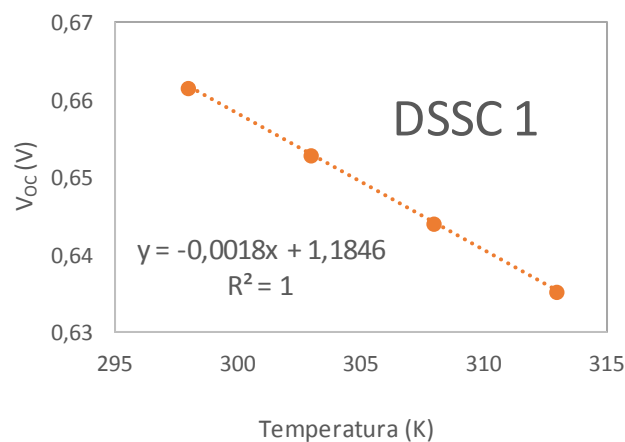


Figura 44. Curva V_{OC} -T, obtidas por meio de simulação, revelando o efeito linear da variação da temperatura na DSSC 1. Coeficiente angular de $-1,8 \text{ mV} \cdot K^{-1}$.

5. CONCLUSÃO

Através da metodologia apresentada neste trabalho foi possível verificar a influência de cinco diferentes **parâmetros construtivos** (presença/ausência de camada espalhadora de luz, modificação da temperatura de tratamento térmico do fotoanodo, presença/ausência de camada de barreira/adesiva, modificação da espessura do filme de SC, modificação do tipo de corante), a variação de quatro **fatores internos** à célula (resistência série e paralela, fator de idealidade, corrente de escuro) e três fatores externos à célula (irradiância, temperatura da DSSC). A adição de uma camada de TiO₂ 400 nm aumentou a fotocorrente em 10%, manteve o V_{OC} inalterado e elevou a resistência série em 22%. O aumento da temperatura de tratamento térmico do filme SC no eletrodo de 500 °C para 600 °C, reduziu da corrente gerada em 23%, manteve o V_{OC} e reduziu a resistência paralela em 66%. A retirada da camada de barreira/adesiva provocou uma diminuição da resistência paralela em 72%, um aumento da resistência série em 26% e um aumento na corrente de escuro (10 nA x 240 nA). O aumento da espessura da camada de TiO₂ de 10µm para 20µm provocou uma diminuição de 14% no V_{OC} e um aumento de 18% na resistência série. A troca do corante N3 por um corante menos protonado (N719), gerou um aumento de 4,3% no V_{OC}, uma redução de 3,8% na corrente I_{SC} e um aumento na resistência série de 28%.

Através da simulação foi possível observar ainda:(i) apesar de não afetar o valor de V_{OC}, o aumento da resistência série reduz a I_{SC} e afeta substancialmente o FF, (ii) a sensibilidade do FF da célula em relação ao R_P é cerca de quarenta vezes menor que a sensibilidade do FF em relação à R_S, (iii) foi possível verificar um aumento linear da fotocorrente I_{SC} com a irradiância e no caso da V_{OC} um aumento logarítmico, (iv) foi possível verificar uma redução linear de V_{OC} com relação a variação da temperatura de $\approx -1,8\text{mV}\cdot\text{K}^{-1}$, (v) foi possível verificar que, mantendo fixo os demais parâmetros, a elevação do fator de idealidade eleva o fator de forma e potência máxima e (vi) foi possível verificar que a redução da corrente de escuro afeta minimamente I_{SC} mas aumenta o V_{OC} e o FF das DSSCs.

Este trabalho apresentou um modelo teórico para estimar os parâmetros de estado estacionário de células solares sensibilizadas por corante a partir da sua

curva I-V no claro e no escuro. O modelo teórico desenvolvido foi validado com resultados experimentais coletados durante experimentos práticos realizados utilizando um software de simulação de circuitos elétricos baseado no algoritmo SPICE. O efeito da temperatura e iluminação sobre a curva I-V foi sistematicamente estudado. Todos os parâmetros do modelo foram deduzidos de forma analítica com exceção do fator de idealidade n do diodo onde o mesmo foi obtido a partir de métodos iterativos de dispersão.

Foi mostrado que as curvas I-V simuladas pelo modelo desenvolvido neste trabalho se ajustaram consideravelmente bem às curvas I-V experimentais nos doze diferentes tipos de DSSCs montadas, independentemente dos diferentes valores de I_{SC} , V_{OC} e FF das curvas obtidas, revelando uma forte correlação entre o modelo proposto e as curvas de I-V experimentais. Além disso, mostramos que o modelo pode simular diferentes tipos de curvas I-V a partir da definição de diferentes parâmetros elétricos. Utilizando a metodologia desenvolvida neste trabalho foram efetuadas diversas análises sobre diversas DSSCs ficando comprovado que a modelagem a partir de softwares de simulação de engenharia elétrica é uma ferramenta que permite ligar as características fotovoltaicas das DSSCs com as propriedades internas dos materiais e tecnologias de fabricação para assim melhorar seu desempenho.

6. PERSPECTIVAS

(1) Extensão do estudo para proporcionar um modelamento válido para situações não estáticas.

Os modelos de estado estacionário de células solares sensibilizadas por corante não levam em consideração, por exemplo, as capacitâncias associadas ao dispositivo, logo existe uma limitação na predição características dinâmicas, tais como a resposta da célula solar sobre as componentes de corrente alternada. Para a concepção de uma unidade eletrônica de alto desempenho no condicionamento de energia, é importante ter informações precisas sobre as características estáticas e **dinâmicas** da célula solar. Assim uma validação do modelo proposto, ou o desenvolvimento de ajustes neste, para utilização em sistemas dinâmicos é uma proposta interessante para estudos futuros.

(2) Estudo da variabilidade das resistências e fator de idealidade do modelo

Segundo a literatura consultada¹⁵⁵ o principal problema do modelo elétrico de um diodo está em definir " R_s " e " n " como constantes. Estudos indicam que parte do valor da resistência série das DSSCs é dependente da corrente elétrica que por sua vez está relacionada com a transferência de cargas e transporte de massa na região do contraeletrodo. Além disso o fator de idealidade comprovadamente não é um valor fixo.^{11,64} Mesmo que neste trabalho tenhamos verificado um excelente ajuste da curva I-V para vários valores de corrente e utilizando valores fixos de R_s e n , acreditamos ser válido um estudo da variação destas grandezas em função da irradiância, da temperatura e da corrente elétrica, além de estender a validade do modelo para tensões maiores que V_{OC} .

(3) Criação de um programa de computador para identificação automática dos parâmetros elétricos do modelo de um diodo. No *capítulo 4.1.6* foi elaborado um "passo a passo" para efetuar a simulação de uma DSSC. Este passo a passo pode servir de base para a criação de um programa de computador, sendo que a entrada do programa são os pontos I-V, temperatura e irradiância e a saída é o modelo elétrico pronto para simulação e análises.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Sonai, G.S., Melo, M.A., Nunes J.B., Megiatto, J.D., Nogueira A.F.; Células solares sensibilizadas por corantes naturais: um experimento introdutório sobre energia renovável para alunos de graduação. *Quim. Nova* **2015**, *38*(10), 1357-1365
- 2 Toivola, M., Peltola, T., Miettunen, K., Halme, J., Lund, P.; Thin film nano solar cells from device optimization to upscaling. *J Nanosci Nanotechnol* **2010**, *10*(2), 1078–1084
- 3 Murayama, M., Mori, T.; Evaluation of treatment effects for high performance dye-sensitized solar cells using equivalent circuit analysis. *Thin Solid Films* **2006**, *509*(1-2), 123-126
- 4 Murayama, M., Mori, T.; Novel Tandem cell structure of dye sensitized solar cell for improvement in photocurrent. *Thin Solid Films* **2008**, *516*(9), 2716-2722
- 5 Meng, N., Leung, M.K.H., Leung, D.Y.C., Sumathy, K.; Theoretical modeling of TiO₂/TCO interfacial effect on dye-sensitized solar cell performance. *Solar Energy Materials & Solar Cells* **2006**, *90*(13), 2000-2009
- 6 Grätzel, M; Photoelectrochemical cells. *Nature* **2001**, *414*(6861), 338-344
- 7 Han L., Koide N., Chiba Y., Mitate T.; Modeling of an equivalent circuit for dye-sensitized solar cells. *Applied Physics Letters* **2004**, *84*(13), 2433-2435
- 8 Kern, R., Sastrawan, R., Ferber, J., Stangl, R., Luther, J.; Modeling and interpretation of electrical impedance spectra of dye solar cells operated under open-circuit conditions. *Electrochimica Acta* **2002**, *47*(26), 4213–4225
- 9 Obotowo, I.N., Obot, I.B., Ekpe, U.J.; Organic sensitizers for dye-sensitized solar cell (DSSC): Properties from computation, progress and future perspectives. *Journal of Molecular Structure* **2016**, *1122*, 80-87.
- 10 Ni, M., Leung, M.K.H., Leung, D.Y.C., Sumathy, K.; An analytical study of the porosity effect on dye-sensitized solar cell performance; *Sol Energy Mater Sol Cells* **2006**, *90*(9), 1331–1344
- 11 Halme, J., Vaherma, P., Miettunen, K., Lund, P.; Device Physics of Dye Solar Cells; *Adv. Mater* **2010**, *22*(35), 210-234
- 12 Grätzel, M., Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2004**, *164*(1–3), 3–14
- 13 Yella, A., Lee, H.W., Tsao, H.N., Yi, C., Chandiran, A.K., Nazeeruddin, M.K., Diao, E.W., Yeh, C.Y., Zakeeruddin, S.M., Grätzel, M.; Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II/III)—based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency. *Science* **2011**, *334*(6056), 629–634
- 14 Ocakoglu, K. ; Yakuphanoglu, F. ; Durrant, Jr.; The effect of temperature on the

charge transport and transient absorption properties of K27 sensitized DSSC. *Solar Energy Materials And Solar Cells* **2008**, 92(9), 1047-1053

15 Chin, V.J., Salam, Z., Ishaque, K.; Cell modelling and model parameters estimation techniques for photovoltaic simulator application: A review. *Applied Energy* **2015**, 154, 500-519

16 Chin, V.J., Salam, Z., Ishaque, K.; Cell modelling and model parameters estimation techniques for photovoltaic simulator application: A review. *Applied Energy* **2015**, 154, 500-519

17 Bay, L., West, K.; An equivalent circuit approach to the modelling of the dynamics of dye sensitized solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2005**, 87(1-4), 613-628

18 Santos, A.J.; *Separação e Recombinação de Cargas em Células Solares Fotoeletroquímicas*, disponível em www.repositorio.ufal.br/bitstream/riufal/1016/1/Tese_AgnaldoJosedosSantos_2010.pdf (acesso em 15/06/2016)

19 O'Regan, B., Grätzel, M.; A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films **1991**, *Nature*, 353(6346), 737–740

20 Sengupta, D., Dasa, P., Mondala, B., Mukherjee, K.; Effects of doping, morphology and film-thickness of photo-anode materials for dye sensitized solar cell application – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2016**, 60, 356–376

21 Barbe, C.J.; Arendse, F., Comte, P., Jirousek, M., Lenzenmann, F., Shklover, V., Grätzel, M.; Nanocrystalline titanium oxide electrodes for photovoltaic applications. *Journal of the American Ceramic Society* **1997**, 80(12), 3157-3171

22 Grätzel, M.; Heterogeneous Photochemical Electron Transfer. *CRC Press: Boca Raton* **1989**, FL

23 O'Regan, B., Moser, J., Anderson M., Grätzel, M.; Vectorial Electron Injection into Transparent Semiconductor Membranes and Electric Field Effects on the Dynamics of Light-Induced Charge Separation. *The Journal of Physical Chemistry* **1990**, 94(24), 8720-8726

24 Hagfeldt, A. ; Bjorksten, U. ; Lindquist, Se.; Photoelectrochemical Studies Of Colloidal TiO₂-Films - The Charge Separation Process Studied By Means Of Action Spectra In The UV Region. *Solar Energy Materials And Solar Cells* **1992**, 27(4), 293-304

25 Landmann, M., Rauls E., Schmidt W.G.; The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2012**, 24(19), 195503

26 Costal, A. C. F. M., Vilarl, M. A., Liral, H. L., Kiminamill, R.H.G.A., Gamal, L.;

-
- Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO₂; *Cerâmica* **2006**, 52(324), 255-259
- 27 Castro, A. L. et al; Synthesis of anatase TiO₂ nanoparticles with high temperature stability and photocatalytic activity. *Solid State Sciences* **2008**, 10(5), 602-606
- 28 Bandy, J., Zhang Q., Cao, G.; Electrophoretic Deposition of Titanium Oxide Nanoparticle Films for Dye-Sensitized Solar Cell Applications. *Materials Sciences and Applications* **2011**, 2(10), 1427-1431
- 29 Grätzel, M.; Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells; *Inorganic chemistry* **2005**, 44(20), 6841-51
- 30 Wang, Q., Ito, S., Grätzel, M., Fabregat-Santiago, F., Mora-Sero, I., Bisquert, J.; Characteristics of high efficiency dye-sensitized solar cells; *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110(50), 25210-25221
- 31 Jørgensen, M., Carlé, J.E., Søndergaard, R.R., Lauritzen, M., Dagnæs-Hansen, N.A., Byskov, S.L., Andersen, T.R., Larsen-Olsen, T.T., Böttiger, A.P.L., Andreasen, B., Fu, L., Zuo, L., Liu, Y., Bundgaard, E., Zhan, X., Chen, H., Krebs, F.C.; The state of organic solar cells—A meta analysis. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2013**, 119(2013), 84-93
- 32 Ogata K.; *Engenharia de controle moderno*; Printice/Hall: Rio de Janeiro, **1985**, p.76.
- 33 Ogata K.; *Engenharia de controle moderno*; Printice/Hall: Rio de Janeiro, **1985**, p.77.
- 34 Sodergren, S., Hagfeldt, A., Olsson, J.; Lindquist, S.-E.; Theoretical models for the action spectrum and the current-voltage characteristics of microporous semiconductor films in photoelectrochemical cells. *Journal of physical chemistry* **1994**, 98(21), 5552-5556
- 35 Ganesh, D., Moorthi, S., Sudheer, H.; A Voltage Controller in Photo-Voltaic System with Battery Storage for Stand-Alone Applications. *International Journal of Power Electronics and Drive System (IJPEDS)* **2012**, 2(1), 9-18
- 36 Tavares, M.A.P.; *Manual de Engenharia para Sistemas Fotovoltaicos*, disponível em www.portal-energia.com/downloads/livro-manual-de-engenharia-sistemas-fotovoltaicos-2014.pdf (acesso em 15/02/2016)
- 37 Zou, X., Fan, H., Tian, Y., Zhang, M., Yan, X.; Chemical bath deposition of Cu₂O quantum dots onto ZnO nanorod arrays for application in photovoltaic devices. *RSC Adv.*, **2015**, 5, 23401-23409
- 38 Santiago, F.F., Bisquert, J., Belmonte, G.G., Boschloo, G., Hagfeldt, A.; Influence of electrolyte in transport and recombination in dye-sensitized solar cells studied by impedance spectroscopy. *Solar Energy Materials & Solar Cells* **2005**, 87 (2005), 117–131

-
- 39 Ondersma, J.W., Hamann, T.W.; Impedance Investigation of Dye-Sensitized Solar Cells Employing Outer-Sphere Redox Shuttles. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*(1),638–645
- 40 Tributsch, H., Calvin, M.; Electrochemistry of Excited Molecules: Photoelectrochemical Reactions of Chlorophylls. *Photochem. Photobiol* **1971**, *14*(2), 95–112
- 41 Zou, X., Fan, H., Tian, Y., Zhang, M., Yan, X.; Chemical bath deposition of Cu₂O quantum dots onto ZnO nanorod arrays for application in photovoltaic devices. *RSC Advances* **2015**, *5*, 23401-23409
- 42 Ondersma, J.W., Hamann, T.W.; Impedance Investigation of Dye-Sensitized Solar Cells Employing Outer-Sphere Redox Shuttles. *J. Phys. Chem.* **2010**, *114*(1), 638–645
- 43 Bay, L., West, K.; An equivalent circuit approach to the modelling of the dynamics of dye sensitized solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2005**, *87*(1-4), 613-628
- 44 Wang, Q., Moser, J. E., Grätzel, M.; Electrochemical Impedance Spectroscopic Analysis of Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*(31),14945
- 45 Sarker, S., Seo, H.W., Kim, D.M.; Calculating current density–voltage curves of dye-sensitized solar cells: A straight-forward approach. *Journal of Power Sources* **2014**, *248*, 739–744
- 46 Fabregat-Santiago, F., Bisquert, J., Palomares, E., Otero. L., Kuang, D., Zakeeruddin, S. M., Grätzel, M.; Correlation between photovoltaic performance and impedance spectroscopy of dye-sensitized solar cells based on ionic liquids *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*(17), 6550-6560
- 47 Lasia, A.; Impedance of porous electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1995**, *397*, 27-33
- 48 Lasia, A.; Nature of the two semi-circles observed on the complex plane plots on porous electrodes in the presence of a concentration gradient. *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *500*(1-2), 30-35
- 49 Carvalho, L.A., Andrade, A.R.; espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. *Quim. Nova* **2006**, *29*(4), 796-804
- 50 Cao, F.; Oskam, G.; Meyer, G. J.; Searson, P. C.; Electron Transport in Porous Nanocrystalline TiO₂ Photoelectrochemical Cells. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*(42), 17021-17027
- 51 Stevenson, W.D. *Elements of Power System Analysis*; McGraw-Hill: New York, **1982**, Cap. 6
- 52 Grainger, J.J. *Power System Analysis*; McGraw-Hill: New York, **1994**, p. 212-215.

-
- 53 Bisquert J., Marcus, R.A.; Device Modeling of Dye-Sensitized Solar Cells. *Multiscale Modelling of Organic and Hybrid Photovoltaics* **2013**, 352, 325-395
- 54 Tripathi, B., Yadav, P., Kumar, M.; Effect of varying illumination and temperature on steady-state and dynamic parameters of dye-sensitized solar cell using AC impedance modeling. *International Journal of Photoenergy* **2013**, 2013, <http://dx.doi.org/10.1155/2013/646407>
- 55 Guliania, R., Jainb, A., Kapoora, A.; Exact Analytical Analysis of Dye-Sensitized Solar Cell: Improved Method and Comparative Study; *The Open Renewable Energy Journal* **2012**, 5, 49-60
- 56 Han, L., Koide, N., Chiba, Y., Islam, A., Mitate, T.; Modeling of equivalent circuit for dye sensitized solar cells: improvement of efficiency of dye-sensitized solar cell by reducing internal resistance, *C. R. Chime* **2006**, 9(5-6), 645-651
- 57 Lagemaat, J.V., Park, N.-G., Frank, A.J.; Influence of Electrical Potential Distribution, Charge Transport, and Recombination on the Photopotential and Photocurrent Conversion Efficiency of Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells: A Study by Electrical Impedance and Optical Modulation Techniques; *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104(9), 2044-2052
- 58 Hoshikawa, T., Kikuchi, R., Eguchi, K.; Impedance analysis for dye-sensitized solar cells with a reference electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2006**, 588, 1(1), 59–67
- 59 Cisneros, R., Beley, M., Fauvarque, J.-F., Lopicque, F.; Investigation of electron transfer processes involved in DSSC's by wavelength dependent electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta* **2015**, 171, 49–58
- 60 Bisquert J., Mora-Sero I.; Simulation of Steady-State Characteristics of Dye-Sensitized Solar Cells and the Interpretation of the Diffusion Length. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, 1(1), 450–456
- 61 Longo, C., Nogueira, A. F., Paoli, M.-A.- J.; Solid-State and Flexible Dye-Sensitized TiO₂ Solar Cells: a Study by electrochemical Impedance Spectroscopy *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106(23), pp 5925–5930
- 62 Lopes. A., Araujo, A., Mendes, A., Andrade, L.; A dye-sensitized solar cell model implementable in electrical circuit simulators. *Solar Energy* **2015**, 122, 169-180
- 63 Hanmina, T. et al; An improved method to estimate the equivalent circuit parameters in DSSCs. *Solar Energy* **2009**, 83(5), 715–720
- 64 Koide, N., Islam, A., Chiba, Y., Han, L.; Improvement of efficiency of dye-sensitized solar cells based on analysis of equivalent circuit. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: chemistry* **2006**, 182(3), 296-305

-
- 65 Murayama, M., Mori, T.; Equivalent circuit analysis of dye sensitized solar cell by using one diode model: effect of Carboxylic acid treatment of TiO₂ electrode. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2006**, *45(1B)*, 542-545
- 66 Boschloo, G., Lindström, H., Magnusson, E., Holmberg, A., Hagfeldt, A.; Optimization of dye-sensitized solar cells prepared by compression method. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2002**, *148(1-3)*, 11-15
- 67 Agnaldo, J.S., Bastos, J.B.V., Cressoni, J.C., Viswanathan, G.M.; Células solares de TiO₂ sensibilizadas por corante. *Rev. Bras. Ensino Fís. [online]* **2006**, *28(1)*, 77-84
- 68 Hafeza, H.S., Yahia, I.S., Sakr, G.B., Abdel-Mottaleb, M.S.A., Yakuphanoglu, F.; Extraction of the DSSC parameters based TiO₂ under dark and illumination conditions. *Advances in Materials and Corrosion* **2012**, *1*, 8-13
- 69 Gomez, R., Salvador, P.; Photovoltage Dependence on Film Thickness and Type of Illumination in Nanoporous Thin Film Electrodes According to a Simple Diffusion Model. *Solar Energy Materials & Solar Cells* **2005**, *88(4)*, 377-388
- 70 Tripathi, B., Yadav, P., Kumara, M.; Theoretical upper limit of short-circuit current density of TiO₂ nanorod based dye-sensitized solar cell; *Results in Physics* **2013**, *3*, 182-186
- 71 Anta, J.A., Idigoras, J., Guillen, E., Villanueva, -C.J., Mandujano, -R.H.J., Oskam, G., Pelleja, L., Palomares, E.; A continuity equation for the simulation of the current-voltage curve and the time-dependent properties of dye-sensitized solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 10285-10299
- 72 Lobato, K., Peter, L.M.; Direct measurement of the temperature coefficient of the electron quasi-Fermi level in dye-sensitized nanocrystalline solar cells using a titanium sensor electrode. *Journal of Physical Chemistry B*, **2006**, *110(43)*, 21920-21923
- 73 Agnaldo, J.S., Bastos, J.B.V., Cressoni, J.C., Viswanathan, G.M.; Células solares de TiO₂ sensibilizado por corante (TiO₂ dye sensitized solar cells). *Revista Brasileira de Ensino de Física* **2006**, *28(1)*, 77-84
- 74 Sze, S.M., Kwok, K.N.; *Physics of Semiconductor Devices (3rd. Ed.)*; John Wiley & Sons: New Jersey, Hoboken, **2007**, p.722.
- 75 Guliani, R., Jain, A., Sharma, S., Kaur, D., Guliani, A., Kapoor, A.; Analysis of Electrical Characteristics using a Lambert W-Function Technique and MATLAB Simulation for Dye Sensitized ZnO Solar Cell. *The Open Renewable Energy Journal*, **2013**, *6*, 23-28
- 76 Zhang C., Zhang J., Hao, Y., Lin, Z., Zhu, C.; A simple and efficient solar cell parameter extraction method from a single current-voltage curve. *Journal of applied physics* **2011**, *110(6)*, 064504
- 77 Guo, X.-Z., Luo, Y.-H., Li, C.-H., Qin, D., Li, D.-M., Meng, Q.-B.; Can the incident

photo-to-electron conversion efficiency be used to calculate short-circuit current density of dye-sensitized solar cells. *Current Applied Physics* **2012**, *12(1)*, 54-58

78 Shi, Y., Dong, X.; The Factors Influencing Nonlinear Characteristics of the Short-Circuit Current in Dye-Sensitized Solar Cells Investigated by a Numerical Model. *ChemPhysChem* **2013**, *14(9)*, 1985–1992

79 Huang, S. Y., Schlichtho, G., Nozik, A. J., Gratzel, M., Frank, A.J.; Charge Recombination in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101(14)*, 2576-2582

80 Ocakoglu, K., Yakuphanoglu, F., Durrant, J.R., Icli, S.; The effect of temperature on the charge transport and transient absorption properties of K27 sensitized DSSC. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2008**, *92(9)*, 1047–1053

81 Trupke, T., Würfel, P; Dependence of the Photocurrent Conversion Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells on the Incident Light Intensity. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104(48)*, 11484-11488

82 Bi, D. et al; Using a two-step deposition technique to prepare perovskite (CH₃NH₃PbI₃) for thin film solar cells based on ZrO₂ and TiO₂ mesostructures. *RSC Advances* **2013**, *3*, 18762-18766

83 Yum, J.-H. et al; A cobalt complex redox shuttle for dye-sensitized solar cells with high open-circuit potentials. *Nature Communications* **2012**, *3(631)*, 1-8

84 Yohannes, T., Inganas, O.; All-solid-state photoelectrochemical energy conversion with the conjugated polymer poly[3-(4-octylphenyl)-2,2'-bithiophene]. *Synthetic Metals* **1999**, *107(2)*, 97–105

85 Tributsch, H.; Reaction of Excited Chlorophyll Molecules at electrodes and in Photosynthesis. *Photochem. Photobiol* **1972**, *16(4)*, 261–269

86 Reeves, G.K.; Harrison, H.B.; Obtaining the specific contact resistance from transmission line model measurements. *IEEE Transactions on Electron Devices* **1982**, *3(5)*, 111–113

87 Ito, S., Nazeeruddin, M.K., Liska, P., Comte, P., Charvet, R., Péchy, P., Jirousek, M., Kay, A., Zakeeruddin, S.M., Grätzel, Mi.; Photovoltaic characterization of dye-sensitized solar cells: effect of device masking on conversion efficiency. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **2006**, *14(7)*, 589-601

88 Granqvist, C. G.; Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2007**, *91(17)*, 1529–1598

89 Exarhos, G., Zhou, X.; Discovery-based design of transparent conducting oxide films. *Thin Solid Films* **2007**, *515(18)*, 7025–7052

90 Manca, M. et al; Charge recombination reduction in dye-sensitized solar cells by means of an electron beam-deposited TiO₂ buffer layer between conductive glass and photoelectrode. *Thin Solid Films* **2010**, *518(23)*, 7147-7151

-
- 91 Yong, V., Ho, S.T., Changa, R.P.H.; Modeling and simulation for dye-sensitized solar cells; *Applied Physics Letters* **2008**, *92*(14), 143506
- 92 Gratzel, M; Recent Advances in Sensitized Mesoscopic Solar Cells. *Accounts Of Chemical Research* **2009**, *42*(11), 1788-1798
- 93 Ansari-Rad, M., Abdi, Y., Arzi, E.; Reaction Order and Ideality Factor in Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells: A Theoretical Investigation. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*(20), 10867–10872
- 94 Salvador, P., Hidalgo, M.G., Zaban, A., Bisquert, J.; Illumination Intensity Dependence of the Photovoltage in Nanostructured TiO₂ Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*(33), 15915–15926
- 95 Tung, R.T.; Electron transport at metal-semiconductor interfaces: General theory. *Phys. Rev. B* **1992**, *45*(23), 13509-13523
- 96 Werner, J.H., Gttler, H.H.; Barrier Inhomogeneities at Schottky contacts. *J. Appl.Phys.* **1991**, *69*(3), 1522-1533.
- 97 Evangelou, E.K., Papadimitriou, L., Dimitriades, C.A., Giakoumakis, G.E.; Extraction of Schottky Diode (and p-n Junction) Parameters from I-V Characteristics. *Solid State Electronics* **1993**, *36*(11), 1633-1635
- 98 Sze, S.M., Kwok K.N.; *Physics of Semiconductor Devices (3rd. Ed.)*; John Wiley & Sons: Hoboken, New Jersey, **2007**, p.98.
- 99 Lyakas, M., Zaharia, R., Eizenberg, M.; Analysis of nonideal Schottky and p-n junction diodes-Extraction of parameters from I-V plots. *Journal of Applied Physics* **1995**, *78*(9), 5481-5489
- 100 Zhao, J., Wang, A., Altermatt, P.P., Green, M.A.; 18.2% Efficient Multicrystalline Silicon Cell. *Proceedings of 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Anaheim* **1997**, 227-230.
- 101 Villanueva, J.-C., Oskama, G., Anta, J.A.; A simple numerical model for the charge transport and recombination properties of dye-sensitized solar cells: A comparison of transport-limited and transfer-limited recombination. *Solar Energy Materials & Solar Cells* **2010**, *94*(1), 45–50
- 102 Shanmugam, M., Baroughi, M.F., Galipeau, D.; Effect of atomic layer deposited ultra thin HfO₂ and Al₂O₃ interfacial layers on the performance of dye sensitized solar cells. *Thin Solid Films* **2010**, *518*(10), 2678-2682
- 103 Tayyan, A.A.; Dye-sensitized solar cell: parameters calculation and model integration. *J. Electr. Dev.* **2011**, *11*, 616–624
- 104 Ferber, J., Stangl, R., Luther, J.; An electrical model of the dye-sensitized solar cell. *Solar Energy Materials and Solar Cells.* **1998**, *53*(1–2), 29–54
- 105 Ocakoglu, K., Yakuphanoglu, F., Durrant, J.R., Icli, S.; The effect of temperature on the charge transport and transient absorption properties of K27 sensitized DSSC.

Solar Energy Materials and Solar Cells **2008**, 92(9), 1047-1053

106 Ito, S., Liska, P., Comte, P., Charvet, R., Pechy, P., Bach, Mende, L.S., Zakeeruddin S.M., Kay, A., Nazeeruddin, M.K., Grätzel, M.; Control of dark current in photoelectrochemical (TiO₂/I₂-I₃²⁻) and dye-sensitized solar cells. *Chemical communications (Cambridge, England)* **2005**, 34, 4351-4353

107 Barnes, P.R.F., Anderson, A.Y., Juozapavicius, M., Liu, L., Li, X., Palomares, E., Fornelb, A., O'Regan, B.C.; Factors controlling charge recombination under dark and light conditions in dye sensitized solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13(8), 3547–3558

108 Grätzel, M.; *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2003**, 4(2), 145–153

109 Mitcheson, P.D.; *Semiconductor Modelling in SPICE*, disponível em www3.imperial.ac.uk/pls/portallive/docs/1/56133736.PDF (acesso em 15/02/2016)

110 Massobrio, G., Antognetti, P.; *Semiconductor Device Modelling with SPICE*; McGraw-Hill: New York, **1987**, p.1.

111 Kielkowski, R.M.; *Inside Spice: Overcoming the Obstacles of Circuit Simulation*; McGraw-Hill: New York, **1994**, p.1.

112 Rashid, M.H.; *SPICE for circuits and electronics using PSpice*; Prentice Hall: New Jersey, **1995**, p.1.

113 Kim, S.J., Park, S.D., Jeong, Y.H.; Homogeneous Precipitation of TiO₂ Ultrafine Powders from Aqueous TiOCl₂ Solution. *J. Am. Ceram. Soc.* **1999**, 82(4), 927–932

114 Li, W., Liang, R., Hu, A., Huang, Z., Zhou, Y.N.; Generation of oxygen vacancies in visible light activated one-dimensional iodine TiO₂ photocatalysts. *RSC Adv.* **2014**, 4, 36959-36966

115 Kamali, S.K., Rahim, N.A., Mokhlis, H., Tyagi, V.V.; Photovoltaic electricity generator dynamic modeling methods for smart grid applications: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2016**, 57, 131-172

116 Rezvani, A., Gandomkar, M.; Modeling and control of grid connected intelligent hybrid photovoltaic system using new hybrid fuzzy-neural method Original. *Solar Energy* **2016**, 127, 1-18

117 Thanh, T.H., Quang, V.L., Thanh, D.H.; Determination of the dynamic resistance of the quantum dots solar cells by one I–V curve and electrochemical impedance spectra. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2015**, 143, 269-274

118 Matos, C.M.; *Procedimentos para caracterização e qualificação de módulos fotovoltaicos*, disponível em www.iee.usp.br/lsf/sites/default/files/Mestrado_Cristina_Ramos.pdf (acessado em 20/03/2016)

-
- 119 Bissels, G.M.M.W., Schermer, J.J., Asselbergs, M.A.H., Haverkamp, E.J., Mulder, P., Bauhuis, G.J., Vlieg, E.; Theoretical review of series resistance determination methods for solar cell. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2014**, *130*, 605–614
- 120 Khanna, P.K., Singh, N., Charan, S.; Synthesis of nano-particles of anatase-TiO₂ and preparation of its optically transparent film in PVA. *Materials Letters, Amsterdam* **2007**, *61*(25), 4725-4730.
- 121 Park, N.G., Lagemaat, J., Frank, A.J.; Comparison of dye-sensitized rutile and anatase-based TiO₂ solar cells. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*(38), 8989-8994
- 122 Wanga, Z.S., Kawauchib, H., Kashimab, T., Arakawac, H.; Significant influence of TiO₂ photoelectrode morphology on the energy conversion efficiency of N719 dye-sensitized solar cell. *Coordination Chemistry Reviews* **2004**, *248*(13–14), 1381–1389
- 123 Zhang, Q. et al; Light scattering with oxide nanocrystallite aggregates for dye-sensitized solar cell application. *Journal of Nanophotonics* **2010**, *4*(1), 041540-23
- 124 Ito, S.; *Investigation of Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: Ruthenium-Complex Dyes, Metal-Free Dyes, Metal-Complex Porphyrin Dyes and Natural Dyes, Solar Cells - Dye-Sensitized Devices*, disponível em <http://www.intechopen.com/books/solar-cells-dye-sensitized-devices/investigation-of-dyes-for-dye-sensitized-solar-cells-ruthenium-complex-dyes-metal-free-dyes-metal-co> (acesso em 10/08/2016)
- 125 Ito, S., Nazeeruddin, M.K., Zakeeruddin, S.M., et al.; Study of Dye-Sensitized Solar Cells by Scanning Electron Micrograph Observation and Thickness Optimization of Porous Electrodes. *International Journal of Photoenergy* **2009**, *special section*, 1-8
- 126 Hore, S., Vetter, C., Kern, R., Smit, H., Hirsch, A.; Influence of scattering layers on efficiency of dye-sensitized solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, *90*, 1176-1188
- 127 Park, N.G., Lagemaat, J.V., Frank, A.J.; Comparison of dye-sensitized rutile and anatase-based TiO₂ solar cells. *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*(38), 8989-8994.
- 128 Ito, S., Murakami, T.N., Comte, P., Liska, P., Grätzel, C., Nazeeruddin, M.K., Grätzel, M.; Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10%. *Thin Solid Films* **2008**, *516*(14), 4613-4619
- 129 Vesce, L. et al; Optimization of nanostructured titania photoanodes for dye-sensitized solar cells: study and experimentation of TiCl₄ treatment. *Journal of Non-Crystalline Solids, Amsterdam* **2010**, *356*, *37*(40), 1958-1961
- 130 Yu H., Zhang S.Q., Zhao H.J., Will G., Liu P.R.; An efficient and low-cost TiO₂ compact layer for performance improvement of dye sensitized solar cells.

Electrochimica Acta. **2009**, *54(4)*, 1319-1324.

131 Patrocínio, A.O.T., Paterno, L.G., Iha, N.Y.M.; Layer-by-layer TiO₂ films as efficient blocking layers in dye-sensitized solar cells. *J. Photochem. Photobiol. A* **2009**, *205(1)*, p. 23-29.

132 Qi, B., Wang, J.; Open-circuit voltage in organic solar cells. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 24315-24325

133 Huang, C.Y. et al.; The effects of hydrothermal temperature and thickness of TiO₂ film on the performance of a dye-sensitized solar cell. *Solar Energy Materials and Solar Cells, Amsterdam* 2006, *90(15)*, 2391-2397

134 Wei, M. et al.; Highly efficient dye-sensitized solar cells composed of mesoporous titanium dioxide. *Journal of Materials Chemistry, Cambs* **2006**, *16(13)*, 1287-1293

135 Karlsson, K.M.; *Design, Synthesis and Properties of Organic Sensitizers for Dye Sensitized Solar Cells*, disponível em www.diva-portal.org/smash/get/diva2:413894/FULLTEXT01.pdf (acesso em 18/05/2016)

136 Nazeeruddin, M.K., Angelis, F., Fantacci, S., Selloni, A., Viscardi, G., Liska, P., Ito, S., Takeru B., Grätzel, M.; Combined Experimental and DFT-TDDFT Computational Study of Photoelectrochemical Cell Ruthenium Sensitizers. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127(48)*, 16835-16847

137 Nazeeruddin, M.K., Baranoff, E., Grätzel, M.; Dye-sensitized solar cells: A brief overview. *Solar Energy* **2011**, *85(6)*, 1172–1178

138 Nazeeruddin, M.K. et al; Acid–Base Equilibria of (2,2'-Bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid)ruthenium(II) Complexes and the Effect of Protonation on Charge-Transfer Sensitization of Nanocrystalline Titania. *Inorg. Chem.* **1999**, *38(26)*, 6298–6305

139 Nazeeruddin, M.K., Pechy, P., Renouard, T.; Zakeeruddin, S.M., Humphry-Baker, R.; Comte, P., Liska, P., Cevey, L., Costa, E., Shklover, V., Spiccia, L., Deacon, G.B., Bignozzi, C., Gratzel, M.; Engineering of efficient panchromatic sensitizers for nanocrystalline TiO₂-based solar cells. *Journal Of The American Chemical Society* **2001**, *123(8)*, 1613-1624

140 Rahman, M.M., Kob, M.J., Lee, J.J.; Novel energy relay dyes for high efficiency dye-sensitized solar cells. *Nanoscale* **2015**, *7*, 3526-3531

141 Huang, S.Y., Schlichtho, G., Nozik, A.J., Gratzel, M., Frank, A.J.; Charge Recombination in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells. *Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101(14)*, 2576–2582

142 Ocakoglu, K., Yakuphanoglu, F., Durrant, J.R., Icli, S.; The effect of temperature on the charge transport and transient absorption properties of K27 sensitized DSSC. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2008**, *92(9)*, 1047–1053

143 Hwang, D., Kim, D.Y., Jo, S.M., Armel, V., MacFarlane, D.R., Kim, D., Jang, S.-

Y.; Highly Efficient Plastic Crystal Ionic Conductors for Solid-state Dye-sensitized Solar Cells. *Scientific Reports* **2013**, 3(3520), 1-7

144 Snaith, H.J., Mende, L.S., Grätzel, M.; Light intensity, temperature, and thickness dependence of the open-circuit voltage in solid-state dye-sensitized solar cells. *Physical Review B* **2006**, 74(4), 045306

145 Kuang, D., Wang, P., Ito, S. Zakeeruddin, S.M., Grätzel, M.; Stable mesoscopic dye-sensitized solar cells based on tetracyanoborate ionic liquid electrolyte. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128(24), 7732–7733

146 Sebastian, P.J., Olea, A., Campos, J., Toledo, J.A., Gamboa, S.A.; Temperature dependence and the oscillatory behavior of the opto-electronic properties of a dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cell. *Solar Energy Materials & Solar Cells* **2004**, 81(3), 349–361

147 Krasovec, U.O., Berginc, M., Hocevar, M., Topic, M.; Unique TiO₂ paste for high efficiency dye-sensitized solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2009, 93(3), 379–381

148 Berginc, M., Krasovec, U.O., Hocevar, M., Topic, M.; Performance of dye-sensitized solar cells based on ionic liquids: Effect of temperature and iodine concentration. *Thin Solid Films* 2008, 516(20), 7155–7159

149 Berginc, M., Krasovec, U.O., Jankovec, M., Topic, M.; The effect of temperature on the performance of dye-sensitized solar cells based on a propyl-methylimidazolium iodide electrolyte. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2007, 91(9), 821–828

150 Kuang, D.B., Wang, P., Ito, S., Zakeeruddin, S.M., Gratzel, M.; Stable mesoscopic dye-sensitized solar cells based on tetracyanoborate ionic liquid electrolyte. *Journal of the American Chemical Society* 2006, 128(24), 7732–7733

151 Kusama, H., Kurashige, M., Arakawa, H.; Influence of nitrogen containing heterocyclic additives in I⁻/I⁻³ redox electrolytic solution on the performance of Ru-dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cell. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2005**, 169(2), 169–176

152 Valls, I.G., Yu, Y., Ballesteros, B., Oro, J., Cantu, M.L.; Synthesis conditions, light intensity and temperature effect on the performance of ZnO nanorods-based dye sensitized solar cells. *Journal of Power Sources* **2011**, 196(15), 6609–6621

153 Sze, S.M., Kwok K.N.; *Physics of Semiconductor Devices (3rd. Ed.)*; John Wiley & Sons: Hoboken, New Jersey, **2007**, p.725.

154 Raga S.R., Santiago, F.F.; Temperature effects in dye-sensitized solar cells. . :

Phys. Chem. Chem. Phys. **2013**, *15*, 2328-2336.

155 Giannuzzi, R., Manca, M., Gigli, G.; A new electrical model for the analysis of a partially shaded dye-sensitized solar cells module. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **2013**, *21*(7), 1520–1530