

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

MATHEUS COSTA DE OLIVEIRA

**CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR CORANTE: ESTUDO DO EFEITO
DE INTERFACE PLASMÔNICA GERADA POR NANOPARTÍCULAS DE OURO**

PORTO ALEGRE, 2018.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

MATHEUS COSTA DE OLIVEIRA

**CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR CORANTE: ESTUDO DO EFEITO
DE INTERFACE PLASMÔNICA GERADA POR NANOPARTÍCULAS DE OURO**

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Projeto Tecnológico – QUI” do Curso de Química Industrial, como requisito parcial para obtenção do grau de Químico Industrial.

Prof. Dr. Marcos José Leite Santos
Orientador

PORTO ALEGRE, 2018.

Acredito que a vida seja muito mais complexa do que só escolhas. Todos que já conviveram comigo me influenciaram de algum modo para que eu chegasse até aqui, dedico a vocês. E especialmente a minha mãe que nunca deixou de acreditar em mim e sempre me apoiou à sua maneira.

AGRADECIMENTOS

Antes de tudo, agradeço ao meu orientador, Professor Marcos, que sempre em todos esses anos me guiou não somente pela graduação, mas também na vida, de uma maneira que faltam palavras para dizer como tudo isso foi importante. Meu mais sincero obrigado.

Agradeço aos meus amigos e colegas que além de me apoiar, compartilharam vários materiais indispensáveis para os estudos, me apoiaram nos momentos pré-prova e compartilharam muitos conhecimentos enquanto estudávamos juntos.

A todos os colegas do Laboratório de Materiais Aplicados e Interfaces (LAMAI) que me ajudaram em reações que precisavam ser removidas em horários nada amigáveis, que me ajudaram com dúvidas acadêmicas e compartilharam bons momentos de risadas ao colocarmos alguns vídeos no *YouTube*. Não é, Émerson e Rafael?

À Carolina, por ser a melhor parceira que alguém possa ter na vida, por sempre ter me ajudado a não duvidar da minha capacidade e me compreender nos meus momentos mais difíceis. Muito obrigado por ter me mostrado como é viver ao teu lado.

Agradeço imensamente a família da Carolina, principalmente à Marilda e ao Chico, por terem me recebido de braços sempre abertos, a alegria e o amor de vocês são sensacionais.

E finalmente, agradeço aos meus irmãos, à minha mãe e minha tia/mãe que, mesmo não estando sempre juntos a mim, me apoiaram e acreditaram que meu futuro seria bom. Mãe, Tia Neca, vocês são demais, amo vocês.

RESUMO

Neste trabalho é descrito um estudo sobre resposta fotoeletroquímica assistida por plasmon gerado por nanopartículas de ouro, incorporadas em células solares sensibilizadas por corante. Para realizar o estudo foram montados dispositivos com duas configurações: $\text{TiO}_2/\text{Au}_{\text{nanop}}/\text{Corante}$ e $\text{TiO}_2/\text{Corante}/\text{Au}_{\text{nanop}}$. Foi observado que a presença do material plasmônico resultou em melhora da fotocorrente gerada e na eficiência de energia convertida, contudo foi observado um decréscimo no fator de preenchimento (*fill factor*). Através de modelagem elétrica das células solares foi possível observar a relação da presença das nanopartículas de ouro com a diminuição da resistência em paralelo e o aumento na resistência em série, simultaneamente. A melhora na fotocorrente foi relacionada a combinação do forte campo elétrico e do espalhamento de luz associado ao plasmon. Adicionalmente, foi observado que o aumento geral da eficiência depende da interface que o material plasmônico está presente. A maior eficiência foi obtida na configuração $\text{TiO}_2/\text{Au}_{\text{nanop}}/\text{Corante}$, atribuída a uma maior densidade de elétrons fotoexcitados que podem ser transferidos para a banda de condução do TiO_2 .

PALAVRAS-CHAVE: plasmon de superfície, nanopartículas de ouro, DSSC, células solares sensibilizadas por corante.

ABSTRACT

This work describes a study on plasmon assisted photoelectrochemical response generated by gold nanoparticles, incorporated in dye-sensitized solar cells. To carry out the study were mounted devices with two configurations: $\text{TiO}_2/\text{Au}_{\text{nanop}}/\text{Dye}$ and $\text{TiO}_2/\text{Dye}/\text{Au}_{\text{nanop}}$. It was observed that the presence of the plasmonic material resulted in improved photocurrent generated and converted energy efficiency, however a decrease in the fill factor was observed. Through the electrical modeling of the solar cells, it was possible to observe the relation of the presence of the gold nanoparticles with the decrease of the resistance in parallel and the increase in the resistance in series, simultaneously. The improvement in the photocurrent was related to the combination of the strong electric field and the light scattering associated with plasmon. In addition, it was observed that the general increase in efficiency depends on the interface that the plasmonic material is present. The higher efficiency was obtained in the configuration $\text{TiO}_2/\text{Au}_{\text{nanop}}/\text{Dye}$, attributed to a higher density of photoexcited electrons that can be transferred to the conduction band of TiO_2 .

KEY WORDS: surface plasmon, gold nanoparticles, DSSC, dye sensitized solar cells.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação dos níveis energéticos e o funcionamento de uma DSSC	14
Figura 2: Células unitárias das fases rutilo (a) anatase (b) e brookita (c).	16
Figura 3: Ilustração esquemática mostrando a arquitetura dos dispositivos: nanopartículas de ouro colocadas no topo do filme mesoporoso de TiO_2 ($\text{TiO}_2/\text{Au}_{\text{nanop}}/\text{Corante}$) e nanopartículas de ouro colocadas sobre o filme de TiO_2 já sensibilizado com corante ($\text{TiO}_2/\text{Corante}/\text{Au}_{\text{nanop}}$).	23
Figura 4: (a) Imagens de MET das nanopartículas de TiO_2 e (b) das nanopartículas de ouro. 25	
Figura 5: (a) Espectros de absorção do corante N3, do filme mesoporoso de TiO_2 , das nanopartículas de ouro em solução e das nanopartículas de ouro depositadas em um substrato. (b) Espectros de extinção normalizados das nanopartículas de ouro e do N3 adsorvidos em nanopartículas de ouro.	26
Figura 6: Espectros de absorção de $\text{TiO}_2/\text{Corante}$, $\text{TiO}_2/\text{Corante}/\text{Au}_{\text{nanop}}$ e $\text{TiO}_2/\text{Au}_{\text{nanop}}/\text{Corante}$	28
Figura 7: (a) Corrente <i>versus</i> potencial para nanopartículas de ouro depositadas após sensibilização do TiO_2 ($\text{TiO}_2/\text{Corante}/\text{Au}_{\text{nanop}}$), antes da sensibilização ($\text{TiO}_2/\text{Au}_{\text{nanop}}/\text{Corante}$) e para a DSSC padrão ($\text{TiO}_2/\text{Corante}$). (b) Comparação entre os dados experimentais e simulados da modelagem elétrica.	30
Figura 8: IPCE dos dispositivos $\text{TiO}_2/\text{Corante}$, $\text{TiO}_2/\text{Au}_{\text{nanop}}/\text{Corante}$ e $\text{TiO}_2/\text{Corante}/\text{Au}_{\text{nanop}}$	31
Figura 9: Esquema ilustrando os mecanismos de excitação plasmônica que ocorrem nos dispositivos montados.	32

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros elétricos e eficiência dos dispositivos montados.	28
Tabela 2. RS e RSH obtidos através dos dados presentes na Figura 7 (b).	29
Tabela 3. Custos da produção de diferentes tipos de painéis solares.	33

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 REFERENCIAIS TEÓRICOS.....	13
2.1 O Efeito Fotovoltaico.....	13
2.2 Células Solares Sensibilizadas por Corante.....	13
2.3 Fotoanodo de Semicondutor	14
2.4 Dióxido de Titânio	16
2.5 Propriedades Estruturais do TiO ₂	16
2.6 Estabilidade Termodinâmica do TiO ₂	17
2.7 Parâmetros Elétricos de uma Célula Solar - Curvas de Corrente versus Potencial	17
2.8 Fatores que Contribuem para Diminuição na Potência.....	19
2.9 Medidas de Eficiência de Conversão de Luz Incidente em Corrente Elétrica (IPCE) ...	19
3 OBJETIVOS	20
4 PROPOSTA TECNOLÓGICA	21
5 METODOLOGIA.....	21
5.1 Síntese e deposição das nanopartículas de ouro	22
5.2 Síntese das nanopartículas de TiO ₂ e preparação da pasta	21
5.3 Caracterização óptica e morfológica.....	22
5.4 Montagem das células solares sensibilizadas por corante	22
5.5 Caracterização das células solares	23
6 RESULTADOS	24
7 ANÁLISE DA VIABILIDADE ECONÔMICA.....	32
8 CONCLUSÕES.....	34
BIBLIOGRAFIA	35
ANEXO 1.....	42

1 INTRODUÇÃO

A crescente necessidade por novas fontes de energia limpa e renovável, como a energia solar, tem impulsionado a procura por métodos inovadores que permitam utilizar a radiação solar que chega à Terra. Dentro deste contexto, várias formas de energias chamadas renováveis competem para preencher esta lacuna, na matriz energética mundial, que deveria ser gerada pela diminuição no uso dos combustíveis fósseis. Para que as novas formas de energia renovável possam contribuir efetivamente para a matriz energética alguns quesitos devem ser simultaneamente preenchidos: deve ser de ampla disponibilidade para permitir a captação de considerável fração da demanda de energia, seu preço deve ser competitivo a curto ou médio prazo, além disso, a demanda por espaços territoriais não deve ser o fator limitante e não deve comprometer a produção de alimentos. Para a geração de eletricidade em escala comercial, o principal obstáculo tem sido o custo das células solares. Até 2005 os custos de capital variam entre 5 e 15 vezes os custos unitários de uma usina a gás natural que opera com ciclo combinado. Contudo, nos últimos anos tem-se observado redução nos custos de capital. Os valores estão situados na faixa de US\$ 200 a US\$ 300 por megawatt-hora e entre US\$ 3 e US\$ 7 mil por quilowatt instalado. Dentro deste contexto, as células solares de terceira geração surgem como uma tecnologia promissora, uma vez que ao contrário de células baseadas em silício que tem seu máximo de eficiência determinado pelo limite de Shockley-Queisser (31% máximo de eficiência), as células de terceira geração podem atingir eficiências muito maiores.

De acordo com a *Tesla Energy*, o mundo atualmente consome 20 trilhões de kWh de energia por ano. Isso é energia suficiente para alimentar uma única casa familiar por 1,8 bilhões de anos ou fornecer energia a uma usina nuclear por 2300 anos. O setor de energia elétrica dos EUA sozinho produz mais de 2.000 milhões de toneladas métricas de CO₂, que é como queimar 225 bilhões de galões de gasolina. A Agência de Proteção Energética dos Estados Unidos (EPA, na sigla em inglês) diz que exigiria 1,6 bilhão de acres de floresta nos EUA para anular os danos ambientais. Uma vez que a humanidade pode confiar em fontes de energia renováveis para o nosso consumo de energia, 50% dos recursos mais sujos de geração de energia podem se aposentar cedo. Teríamos uma rede de energia mais limpa, menor e mais estável.

Grandes avanços em nanofabricação permitiram o estudo de arranjos de nanoestrutura bem organizados, como nanoburacos e grades de relevo, proporcionando melhor compreensão e descrição dos modos de propagação do plasmon. No entanto, o estudo de nanopartículas

metálicas com formato controlado e pequena distribuição de tamanho têm atraído crescente atenção, devido à necessidade de rotas sintéticas simples e eficientes, que requerem aparato experimental simples. Nanopartículas metálicas com diâmetro menor que o comprimento de onda incidente apresentam ressonância de plasmon de superfície localizada, que resultam da interação entre os elétrons nas nanopartículas e o campo eletromagnético incidente. A separação de carga dentro da nanopartícula leva a propriedades ópticas extraordinárias relacionadas à absorção melhorada e à dispersão da luz.

O TiO_2 puro apresenta um grande *band gap*, que é um fator limitante para o desenvolvimento de células solares sensibilizadas por corante (DSSCs, na sigla em inglês) eficientes. Para contornar esta desvantagem, o semicondutor é sensibilizado para aumentar o intervalo de comprimentos de onda que podem ser absorvidos. Considerando uma sensibilização eficiente de um filme mesoporoso com 10 μm de espessura composto de nanopartículas de TiO_2 com cerca de 20 nm de diâmetro, a camada sensibilizadora tem aproximadamente 100 nm de espessura. Portanto, a camada não é suficientemente espessa para permitir altas taxas de absorção. Uma alternativa para aumentar a absorção de luz em filmes tão finos é o uso de substratos plasmônicos. A contribuição dos materiais plasmônicos para a eficiência das células solares resulta de uma variedade de efeitos concorrentes. Por exemplo, como o plasmon é um efeito de superfície, a distância entre as nanopartículas e o substrato afeta fortemente a interação do campo plasmônico com o meio.

2 REFERENCIAIS TEÓRICOS

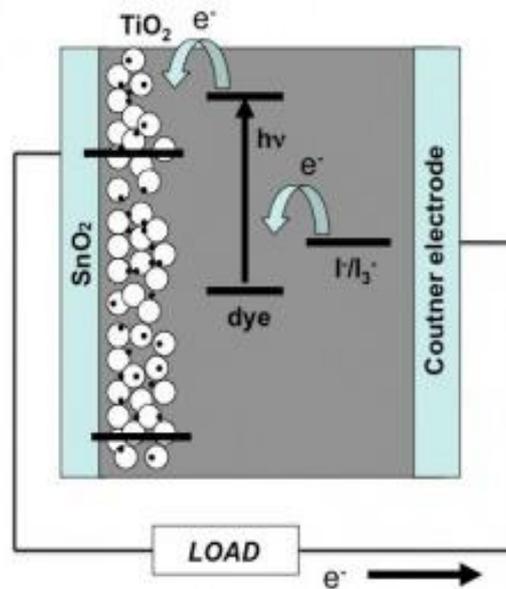
2.1 O Efeito Fotovoltaico

A operação das células solares é baseada na habilidade de materiais semicondutores em converter luz incidente diretamente em eletricidade, através do efeito fotovoltaico. De uma forma simples, neste processo a luz incidente que atinge a superfície do semicondutor com energia maior ou igual a diferença de energia entre o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução, resulta na geração de portadores de cargas que são transportados e separados pela estrutura do dispositivo, produzindo corrente elétrica.

2.2 Células Solares Sensibilizadas por Corante

As células solares sensibilizadas por corantes têm chamado a atenção desde o trabalho publicado Grätzel em 1991.¹ Até a publicação deste trabalho o processo de sensibilização de semicondutores era conhecido, contudo não resultava em geração eficiente de fotocorrentes, uma vez que a interface sensibilizador/semicondutor era muito pequena, resultando em uma pequena densidade de elétrons fotogerados.^{2,3,4,5} A grande contribuição de Grätzel foi a utilização de TiO₂ nanoparticulado para obtenção de um filme mesoporoso, que resultou em grandes áreas superfícies, permitindo a sensibilização por grandes quantidades de corantes. O aumento no caminho óptico da camada de sensibilizador resultou em uma grande densidade de portadores de carga e, portanto, em células solares que alta eficiência de geração de fotocorrente.^{6,7,8} O dispositivo apresenta um arranjo relativamente simples, onde o fotoanodo é constituído por semicondutor transparente (óxido de estanho dopado com flúor) coberto por um filme mesoporoso de nanopartículas de TiO₂, com espessura de cerca de 10 µm. O contra eletrodo é constituído por um eletrodo semicondutor transparente coberto com uma camada de nanopartículas de platina, que tem a função de catalisador. Os eletrodos são montados em um arranjo do tipo sanduíche separados por um espaçador de cerca de 15 µm. O mecanismo de funcionamento dessas células (Figura 1) é baseado em princípios químicos. Ao absorver luz com energia suficiente para fotoexcitar um elétron do HOMO para LUMO de um sensibilizador (corante), os mesmos são injetados na banda de condução do óxido metálico.

Figura 1: Representação dos níveis energéticos e o funcionamento de uma DSSC.⁶



Este processo envolve, portanto, a oxidação do HOMO e a redução do LUMO, em alguns casos chamado de fotocorrosão. Para evitar a degradação do corante é necessário que um mediador (par redox) promova sua regeneração, doando um elétron para o HOMO do corante. A espécie então oxidada do par redox migra até o cátodo onde é reduzida, formando um ciclo.⁹ Todo este processo de migração de cargas é dirigido por um campo elétrico dentro do dispositivo.¹⁰⁻¹³

2.3 Fotoanodo de Semicondutor

O fotoanodo é constituído por semicondutores nanoestruturados podendo ser nanoesferas, nanobastões, nanotubos entre outros, de óxidos metálicos como TiO₂, ZnO, Nb₂O₅ ou Ta₂O₅. Nas últimas décadas a busca por dispositivos que apresentam ótimas propriedades elétricas como zero resistência em série e resistência paralela infinita, tem resultado no estudo sistemático de nanoestruturas apresentando vários formatos, contudo a melhor relação entre geração de fotocorrente e condutividade tem sido obtida pela combinação de nanopartículas de TiO₂ de 20 nm aproximadamente esféricas e nanopartículas de TiO₂ de 400 nm que tem a função de aumentar o espalhamento de luz dentro do dispositivo, este efeito ocorre devido ao grande tamanho dessas partículas (400 nm), além do fato de que estas partículas maiores não recebem o tratamento com corante. Nestes filmes mesoporosos as nanopartículas são interconectadas em uma rede tridimensional que permite a condução eletrônica e ao mesmo tempo permite a permeação do par redox.^{14,15,16}

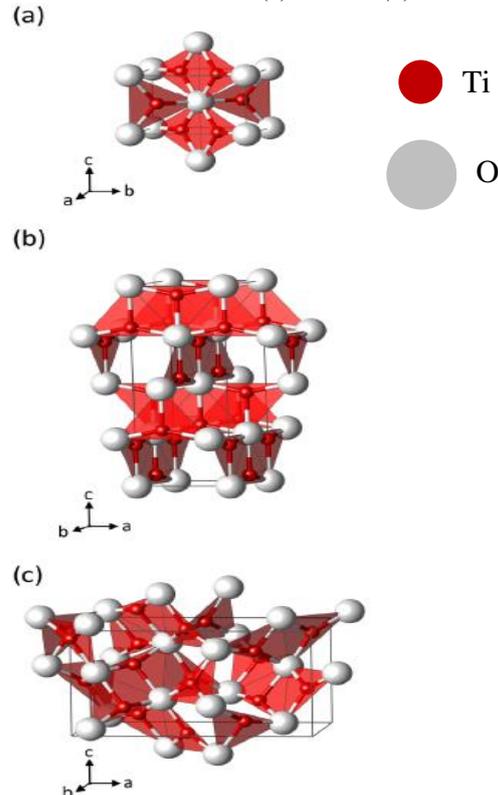
2.4 Dióxido de Titânio

Entre os óxidos nanocristalinos o TiO_2 tem sido mais estudado devido a propriedades como a posição da banda de condução, que propicia para a injeção de elétrons de complexos de rutênio. A fase rutilo é a preferida na indústria de pigmentos, pois espalha a luz de maneira mais eficiente e é mais estável e durável que os pigmentos à base da fase anatase. De acordo com a literatura a fase rutilo é a termodinamicamente mais estável, contudo a fase anatase apresenta maior condutividade e menor recombinação dos portadores de carga, sendo, portanto, mais utilizada para aplicação em células solares.^{17,18,19}

2.5 Propriedades Estruturais do TiO_2

O TiO_2 apresenta 3 fases polimórficas principais denominadas brookita, anatase e rutilo, onde podemos observar na Figura 2 as células unitárias características destas três fases. Podemos observar que tais 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.^{20,21}

Figura 2: Células unitárias das fases rutilo (a) anatase (b) e brookita (c).²²



2.6 Estabilidade Termodinâmica do TiO_2

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.^{23,24} 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.

2.7 Parâmetros Elétricos de uma Célula Solar - Curvas de Corrente versus Potencial

Os parâmetros elétricos de uma célula solar podem ser obtidos através de curvas de corrente *versus* potencial. Para entender a medida de corrente *versus* potencial podemos considerar o comportamento de um diodo no escuro: quando aplicamos potencial a um diodo no escuro, a barreira de potencial pode ser vencida e elétrons vão fluir através do diodo, para gerar a corrente os elétrons devem se recombinar em algum ponto da célula. A curva de corrente *versus* potencial é descrita através da equação de Shockley para um diodo. Sob iluminação a geração de energia ocorre dentro da célula e a direção da corrente é invertida em comparação a um diodo no escuro. Como a densidade de portadores de carga aumentam exponencialmente com o potencial aplicado, observamos o comportamento retificador da célula. A diferença de potencial entre os dois contatos (eletrodos) é igual a separação das energias dos níveis de *quasi-Fermi* (energia dos elétrons e buracos móveis). A célula solar produz o máximo de fotocorrente quando não houver uma diferença de potencial no circuito, ou seja, em condição de curto-circuito (I_{SC}). Seguindo o mesmo raciocínio a voltagem máxima é obtida quando a corrente é zero, sendo chamado de potencial de circuito aberto (V_{OC}). O controle da eficiência da célula solar pode ser obtido através de outros parâmetros

que também são extraídos da curva I_xV , como a potência máxima (P_{MAX}), potência teórica (P_{TH}), fator de preenchimento (FF) e eficiência (η).

A corrente gerada pela célula solar (I) é determinada pela subtração da corrente gerada pela luz (I_L) da corrente do diodo no escuro (I_E), Equação 5. A corrente que passa pela carga é dada pela Equação 6, onde o termo m se refere ao fator de idealidade de um diodo.

$$I = I_L - I_E \quad \text{Equação 5}$$

$$I = I_L - I_0 \left[\exp\left(\frac{eV}{mk_B T}\right) - 1 \right] \quad \text{Equação 6}$$

O potencial de circuito aberto é definido pela Equação 7.

$$V_{OC} = \frac{mk_B T}{e} \times \ln\left[\left(\frac{I_L}{I_0}\right) + 1\right] \quad \text{Equação 7}$$

A potência máxima, P_{MAX} , produzida pelo dispositivo é alcançada quando a resistência externa se iguala à resistência interna da célula solar, ou seja, o produto de corrente *versus* potencial é máximo. Este ponto corresponde à corrente máxima (I_M) e o potencial máximo (V_M). Definimos o fator de preenchimento, FF , na Equação 8, como a razão entre a potência produzida pela célula solar e a potência teórica, P_{TH} , quanto mais à curva IV se aproxima da forma retangular, maior é a potência máxima e a eficiência.

$$FF = \frac{P_{MAX}}{P_{TH}} = \frac{I_M V_M}{I_{SC} V_{OC}} \quad \text{Equação 8}$$

A eficiência de conversão de energia solar em eletricidade para uma célula solar (η) é definida como potência gerada no ponto máximo, P_{MAX} , em condições padrão bem definidas, dividida pela potência da radiação incidente, Equação 9. As condições mais frequentes são de irradiância 100 mW cm^{-2} , espectro de referência AM 1.5 e temperatura de 25°C ,

$$\eta = \left(\frac{P_{MAX}}{\text{Irradiância} \times \text{Área}} \right) \times 100\% \quad \text{Equação 9}$$

2.8 Fatores que Contribuem para Diminuição na Potência

A recombinação de pares elétron-buraco fotogerados resulta em uma significativa fração da perda de eficiência de células solares. A recombinação ocorre em sítios ocupados por impurezas, em defeitos da própria estrutura cristalina e na superfície do semiconductor. As impurezas assim como os defeitos originam níveis de energia entre o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução, agindo como armadilhas para o elétron fotogerado aumentando a recombinação. Esta recombinação reduz tanto a voltagem como a corrente de saída em uma célula. A deposição de camadas de passivação de óxidos com grandes energias de *gap* tem resultado na diminuição das taxas de recombinação. Outra fonte de perda está na razão entre o número de portadores fotogerados e o número de portadores que atingem a junção e são coletados para o circuito externo. Em materiais cristalinos as propriedades de transporte são boas e o transporte dos portadores é muito efetivo. Em filmes policristalinos e amorfos, entretanto, a perda no transporte é muito grande devido à presença de contornos de grãos e uma estrutura não organizada, respectivamente. Uma forma de otimizar a absorção de luz é encontrada nas células solares tipo “*tandem*”. Estas apresentam maior eficiência (c. 30 %) pois são constituídas de várias células empilhadas, cada uma operando de acordo com os princípios já descritos. A primeira célula deve apresentar um SC com alto E_g e converter a radiação mais energética (menor comprimento de onda). A luz transmitida é então convertida pela célula imediatamente abaixo.

A transmissão da corrente elétrica produzida por uma célula solar também envolve perdas ôhmicas. A resistência em série afeta o desempenho da célula, principalmente pela redução do fator de preenchimento. R_S é a resistência em série, R_L é a resistência da carga externa. Deste modo as Equações 5 e 6 podem ser modificadas pela adição de R_S , resultando nas Equações 10 e 11.

$$I = I_L - I_0 \left[\exp\left(\frac{e(V + I_L R_S)}{mk_B T}\right) \right] \quad \text{Equação 10}$$

$$V_{OC} = \frac{mk_B T}{e} \times \ln\left[\frac{I_L}{I_0} + 1\right] \quad \text{Equação 11}$$

2.9 Medidas de Eficiência de Conversão de Luz Incidente em Corrente Elétrica (IPCE, na sigla em inglês)

A eficiência de conversão de luz incidente em corrente elétrica pode ser expressa em termos da eficiência de coleta de luz (*LHE*), relativa ao rendimento quântico para o processo de injeção de elétrons (ϕ_{inj}) e eficiência de coleta dos elétrons injetados pelo substrato coletor (η), Equação 12.

$$IPCE(\lambda) = LHE(\lambda) \times \phi_{inj} \times \eta \quad \text{Equação 12}$$

O desempenho da célula solar é investigado através da resposta espectral do sistema, ou seja, pela curva IPCE *versus* comprimento de onda que pode ser representado pela Equação 13:

$$IPCE = \frac{\text{elétrons coletados}}{\text{fótons incidentes}} = \frac{\text{fotocorrente (A)} \times \frac{1}{e}}{\frac{\text{irradiância (W)}}{\text{energia do fóton } (\frac{hc}{\lambda})}} \quad \text{Equação 13}$$

Na Equação 13, h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz, λ é o comprimento da luz incidente e “ e ” é a carga elementar do elétron. As constantes c , h e e podem ser combinadas em um único termo e o resultado é a Equação 14:

$$IPCE = \frac{1250 \times \text{densidade de fotocorrente (mA.cm}^{-2}\text{)}}{\text{irradiância (Wm}^{-2}\text{)} \times \lambda \text{ (nm)}} \quad \text{Equação 14}$$

3 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi avaliar a potencialidade de utilização de nanopartículas de ouro na fabricação de células solares sensibilizadas por corante com eficiência acima dos dispositivos padrões,

- ✓ - Sintetizar nanopartículas de ouro com distribuição de tamanho pequena;
- ✓ - Estudar o efeito das nanopartículas de ouro nas propriedades óticas e elétricas das nanopartículas de TiO₂;
- ✓ - Estudar o efeito fotoeletroquímico das nanopartículas de ouro dentro da célula solar sensibilizada por corante;
- ✓ - Montar e caracterizar células solares sensibilizadas por corante e avaliar o efeito das nanopartículas de ouro na eficiência do dispositivo.

4 PROPOSTA TECNOLÓGICA

Embora no Brasil o desenvolvimento desta tecnologia ainda seja pouco difundido e embrionário, em vários países, pequenos módulos de DSSC utilizados para geração de energia em casas e prédios, ainda pequenas usinas solares já têm sido desenvolvidas por empresas como a *Sharp* que tem produzido módulos, a *G24 Power Limited* que tem produzido mochilas, luminárias e carregadores de *smart-phones* e *tablets*, além de empresas como a *TDK. Co*, a *Sustainable Technology International* e a *Jintex Corporation*. Podemos observar este grande avanço na pesquisa e desenvolvimento de diversos modelos de células solares no Anexo 1.

O Anexo 1 nos mostra que desde a década de 1980 existem várias companhias desenvolvendo células solares para conversão de energia, e nos últimos 10 anos o número de empresas interessadas em melhorar este segmento de produtos é cada vez maior. Entre as principais características destas células solares podemos destacar o baixo custo de produção, a possibilidade de montar dispositivos flexíveis e boa transparência para utilização em janelas de edifícios sustentáveis. Com o objetivo de aumentar a eficiência e a estabilidade dos dispositivos, estudamos a modificação do dispositivo padrão já utilizado no mercado.

5 METODOLOGIA

5.1 Síntese das nanopartículas de TiO_2 e preparação da pasta

A abordagem utilizada para obter nanopartículas de TiO_2 baseia-se no trabalho de Grätzel²⁶, 5,72 mL de ácido acético glacial (*Merck*) foram adicionados gota a gota em 15,64 mL de isopropóxido de titânio (*Aldrich*, 97%) sob agitação à temperatura ambiente durante 15 minutos. Depois disso o precursor modificado foi rapidamente adicionado a 72,5 mL de água deionizada sob agitação vigorosa, formando um precipitado branco. Esta mistura foi mantida sob agitação constante durante uma hora à temperatura ambiente para completar a reação de hidrólise. Neste ponto, adicionou-se 1,0 mL de ácido nítrico (*Merck*, 63%), com agitação durante 8 horas a 78 °C. Por fim, adicionaram-se 95 mL de água à mistura para aquecer a 230 °C na autoclave durante 12 horas. Durante esse processo deve ocorrer a sedimentação das nanopartículas e para dispersá-las deve ser adicionado 0,6 mL de HNO_3 63% e dispersão em ultrassom de ponteira de 450 W por 30 ciclos de 2 segundos. A solução obtida será centrifugada e lavada três vezes com etanol anidro para remover todo o excesso de ácido e remover a água. Após estes ciclos de centrifugação, será obtido um precipitado de 40% de TiO_2 em etanol contendo traços de água. As amostras foram calcinadas a 450 °C durante 30

minutos, para se obter a fase anatase do TiO₂. Para a pasta duas variações de etilcelulose em pó foram utilizadas, EC 5-15 mPas e EC 30-60 mPas. Estas foram completamente dissolvidas em etanol formando uma solução com 10% em peso das celuloses. Então esta solução é misturada com as nanopartículas de TiO₂ previamente sintetizadas. É adicionado 70% em massa de terpineol ao frasco de reação sob agitação constante para que haja uma mistura homogênea. Por fim, a pasta é concentrada, a 70 °C sob forte agitação por cerca de 6 horas, eliminando todos traços de água e o etanol. A pasta final é composta das seguintes porcentagens mássicas, 18% TiO₂, 9% etilcelulose e 73% terpineol.²⁷

5.2 Síntese e deposição das nanopartículas de ouro

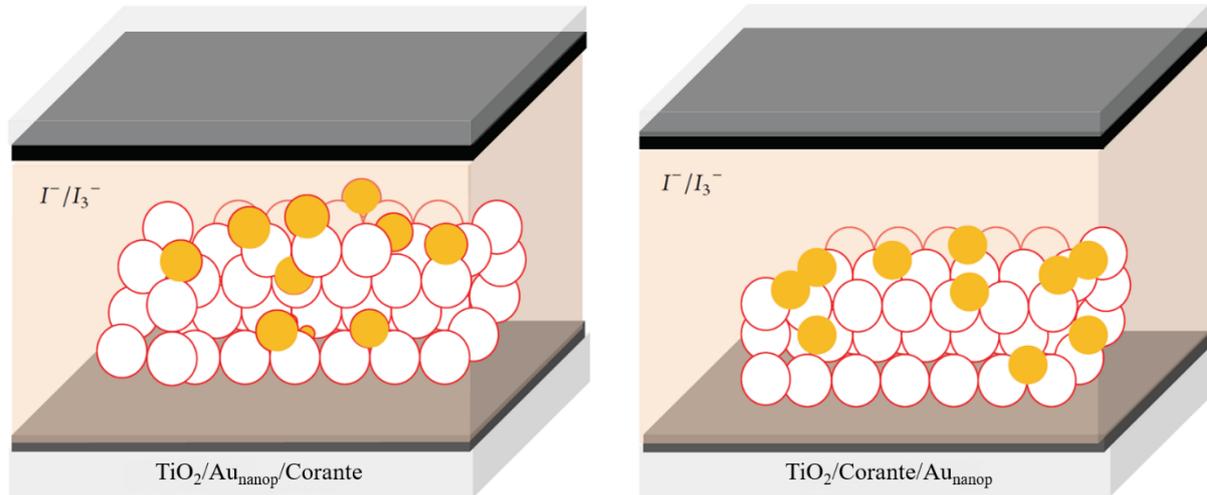
As nanopartículas de ouro coloidais foram preparadas de acordo com métodos descritos na literatura.²⁵ Uma solução aquosa de 1 mmol.L⁻¹ HAuCl₄.H₂O (*Aldrich* 99,99%, 100 mL) foi mantida em refluxo à 120 °C em um banho de silicone e sob constante agitação. Em seguida, 2,5 mL de citrato de sódio (*Sigma-Aldrich*, 10 mmol.L⁻¹) foram rapidamente adicionados ao balão de reação. Ao entrar em ebulição atentou-se a mudança de coloração para vermelho, caracterizando a formação das nanopartículas do metal. Água ultra purificada (*mili-Q*) foi utilizada durante toda síntese. O filme das nanopartículas de ouro foi obtido por *drop-casting* de 10 µL da solução de Au_{nanop} já concentrada sobre o substrato, seguido da secagem em ambiente controlado a 50 °C para obtenção do filme nanométrico

5.3 Montagem das células solares sensibilizadas por corante

As células serão montadas em um arranjo do tipo sanduíche. No fotoanodo, um substrato condutor transparente (FTO – *Fluorine-doped Tin Oxide*), a pasta foi depositada por *screen-printing* ou serigrafia. Este, previamente imerso em solução aquosa de 40 mmol.L⁻¹ de TiCl₄ a 80 °C durante 30 minutos. Em seguida, o substrato foi aquecido numa placa de aquecimento a 125 °C durante 20 minutos, seguido por aquecimento a 500 °C para sinterização em um forno tubular. Após arrefecer até 40 °C, os substratos foram imersos na solução do corante N-3 (*Solaronix*, 40 mmol.L⁻¹). Os contra eletrodos foram preparados pelo revestimento da superfície do FTO com 30 µL da solução de ácido hexacloroplatínico (1 mmol.L⁻¹) e aquecimento a 500 °C. O mediador, responsável pela regeneração do corante, foi colocado entre o fotoanodo sensibilizado com corante e o contra eletrodo. A célula solar foi selada utilizando uma película polimérica de baixa temperatura de fusão (*Meltonix*). Para os dispositivos contendo nanopartículas de ouro, foram montadas duas configurações diferentes, onde 10 µL de dispersão de nanopartículas de ouro concentrada foram depositados em gotas

(i) sobre a película mesoporosa TiO_2 ($\text{TiO}_2/\text{Au}_{\text{nanop}}/\text{Corante}$) e (ii) por cima do TiO_2 já sensibilizado com corante ($\text{TiO}_2/\text{Corante}/\text{Au}_{\text{nanop}}$) como mostrado na Figura 3

Figura 3: Ilustração esquemática mostrando a arquitetura dos dispositivos: nanopartículas de ouro colocadas no topo do filme mesoporoso de TiO_2 ($\text{TiO}_2/\text{Au}_{\text{nanop}}/\text{Corante}$) e nanopartículas de ouro colocadas sobre o filme de TiO_2 já sensibilizado com corante ($\text{TiO}_2/\text{Corante}/\text{Au}_{\text{nanop}}$).⁴⁶



5.4 Caracterização óptica e morfológica

Os espectros de absorção do filme de TiO_2 mesoporoso, TiO_2 sensibilizado com corante ($\text{TiO}_2/\text{Corante}$), solução de nanopartículas de ouro, nanopartículas de ouro em filme, nanopartículas de ouro adsorvidas entre o TiO_2 e o corante ($\text{TiO}_2/\text{Au}_{\text{nanop}}/\text{Corante}$) e nanopartículas de ouro colocadas sobre o TiO_2 já sensibilizado com corante ($\text{TiO}_2/\text{Corante}/\text{Au}_{\text{nanop}}$) foram obtidas num espectrofotômetro *Shimadzu UV-2450PC*. Os espectros dos filmes depositados foram obtidos pelo método de reflectância difusa. As caracterizações morfológicas de TiO_2 e nanopartículas de ouro foram obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) nos equipamentos *Libra Zeiss 120* e *Philips CM300*, respectivamente.

5.5 Caracterização das células solares

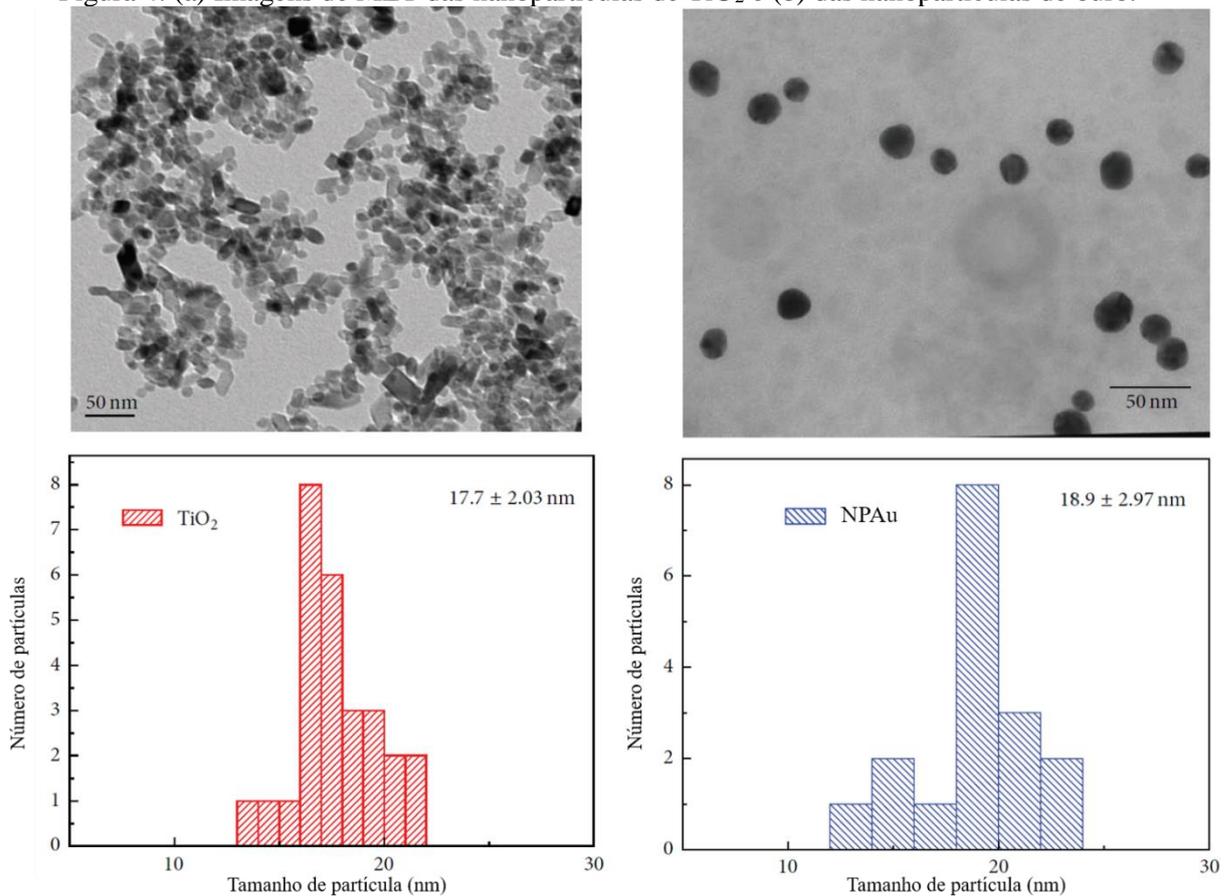
O desempenho das DSSCs montadas foi avaliado quanto à densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), potencial de circuito aberto (V_{oc}) e eficiência de conversão de fóton incidente em corrente (IPCE - *Incident Photon to Current Efficiency*). Os espectros de ação de fotocorrente foram obtidos num sistema da *Oriel* constituído por uma lâmpada de xenônio de 300 W, alimentada por uma fonte modelo 68820, com seleção do comprimento de onda feita por um monocromador. As medidas de intensidade luminosa foram obtidas através de um sensor de energia radiante, modelo 70260. O feixe colimado de luz policromática é

decomposto em um monocromador do tipo *Cornerstone*, equipado com uma rede de difração de 1800 linhas mm^{-1} e focalizado sobre a amostra de maneira a irradiar uniformemente a superfície ativa das células solares. A intensidade da luz pseudo-monocromática será determinada por um medidor de potência, modelo 70260, conectado a um sensor de intensidade luminosa, modelo 70261, que é posicionado perpendicularmente à saída do feixe de luz. Os valores de corrente e tensão serão medidos por um picoamperímetro *Keithley* modelo 2410-C, capaz de medir potenciais de 1 μV a 1100 V e correntes de 10 pA a 1 A.

6 RESULTADOS

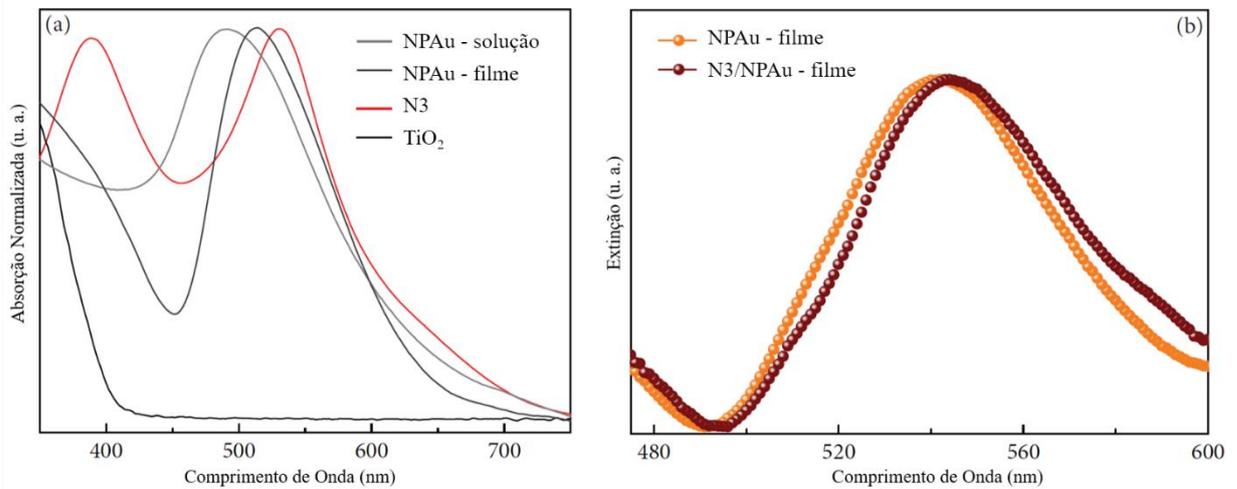
A Figura 4 mostra as imagens de MET das nanopartículas de TiO_2 e nanopartículas de ouro apresentando cerca de 18 e 19 nm de diâmetro, respectivamente. Nanopartículas de ouro com este diâmetro apresentam modo plasmônico no intervalo do espectro visível, sobrepondo o espectro de absorção do sensibilizador (N3). Além disso, de acordo com McFarland e Tang²⁸, elétrons fotoexcitados com energias de ~ 1 eV acima do nível de Fermi do ouro têm trajeto livre de 20-150 nm no próprio ouro e em outros metais com bandas baixas ou bandas “d” cheias. Portanto, na montagem de $\text{TiO}_2/\text{Au}_{\text{nanop}}/\text{Corante}$, os elétrons fotoexcitados no corante devem ser capazes de passar através das nanopartículas de ouro diretamente para a banda de condução de TiO_2 .

Figura 4: (a) Imagens de MET das nanopartículas de TiO_2 e (b) das nanopartículas de ouro.⁴⁶



A Figura 5 mostra os espectros de absorção normalizados do corante N3 em solução, do filme de TiO_2 mesoporoso, da solução de nanopartículas de ouro e das nanopartículas de ouro depositadas em uma lâmina de vidro como uma película. Pode-se observar que TiO_2 apresenta modo de absorção dentro da região ultravioleta. As nanopartículas de ouro em solução apresentam máximo de extinção a cerca de 490 nm, correspondendo a nanopartículas de ouro de forma esférica com diâmetro médio de 20 nm como mostrado nas imagens MET da Figura 4.²⁹ As nanopartículas de ouro em um filme apresentam o modo plasmônico deslocado para energias mais baixas quando comparadas às nanopartículas de ouro em solução. Esse comportamento está relacionado ao acoplamento dos modos plasmônicos de partículas próximas.^{30,31} No filme, fótons com menor energia irão corresponder a frequência de oscilação dos elétrons dentre os aglomerados de nanopartículas. De acordo com a literatura, as absorções em energias mais baixas (cerca de 350 nm) estão associadas a transições interbandas.³² O sensibilizador N3 apresenta ampla gama de absorção com máximo a 400 e 530 nm, absorvendo assim a luz da região UV até quase todo o espectro visível. Pode-se observar uma sobreposição entre os espectros de absorção do sensibilizador e os modos de extinção das nanopartículas de ouro.

Figura 5: (a) Espectros de absorção do corante N3, do filme mesoporoso de TiO₂, das nanopartículas de ouro em solução e das nanopartículas de ouro depositadas em um substrato. (b) Espectros de extinção normalizados das nanopartículas de ouro e do N3 adsorvidos em nanopartículas de ouro.⁴⁶



Além da natureza, tamanho e geometria da partícula, a função dielétrica do meio circundante também afeta os espectros de extinção das nanopartículas plasmônicas, uma vez que afeta a energia que amortece o oscilador e a força do dipolo criado dentro da partícula. Para confirmar se o corante pode ser adsorvido nas nanopartículas de ouro, a energia do plasmon foi monitorada antes e depois de mergulhar um filme de nanopartículas de ouro na solução do corante N3 (Figura 5 (b)). Pode-se observar cerca de 4 nm mudança para o vermelho, indicando mudanças no índice de refração superficial local das nanopartículas de ouro devido a uma adsorção química esperada em moléculas contendo enxofre em sua estrutura.^{33,34}

Nanopartículas de ouro pequenas apresentam níveis discretos de energia e uma maior mudança nos níveis de Fermi é esperado para um acúmulo de elétrons menor.^{35,36} Por outro lado, os aglomerados de nanopartículas comportam-se como partículas grandes e é necessário maior acúmulo de elétrons para conseguir o mesmo desvio ascendente do nível de Fermi. De acordo com a literatura, os elétrons em aglomerados de nanopartículas podem se recombinar com as moléculas de N3 oxidadas ou com o eletrólito redox I/I^{3-} antes de poderem ser transferidos para a banda de condução de TiO₂, resultando em uma menor fotocorrente.³⁷ Conseqüentemente, há uma concentração ideal de material plasmônico que permitirá melhor absorção e fotocorrente.³⁸ Para evitar uma interferência da concentração no desempenho da DSSC, a mesma quantidade de nanopartículas de ouro foi utilizada em ambos os dispositivos. Na configuração TiO₂/Corante/Au_{nanop}, o sensibilizador N3 apresenta grupos ácido carboxílico que se ligam eficientemente aos Ti⁴⁺ da estrutura do óxido e, como sugerido na

Figura 5 (b), as moléculas de corante podem se ligar às nanopartículas de ouro. Na configuração $\text{TiO}_2/\text{Au}_{\text{nanop}}/\text{Corante}$, as nanopartículas de ouro podem ser ancoradas diretamente sobre TiO_2 por grupos carboxilato livres dos citratos utilizados para estabilizar as nanopartículas. Uma ligação eficiente pode ocorrer com os orbitais vazios do Ti^{4+} , como resultado de uma reação de ácido-base de Lewis.

A Figura 6 mostra os espectros de absorção das configurações $\text{TiO}_2/\text{Corante}$, $\text{TiO}_2/\text{Corante}/\text{Au}_{\text{nanop}}$ e $\text{TiO}_2/\text{Au}_{\text{nanop}}/\text{Corante}$. Pode-se observar que uma maior absorbância é alcançada quando as nanopartículas de ouro estão presentes. Este comportamento está associado com seção transversal das nanopartículas de ouro, maior em 5 ordens de grandeza se comparadas a corantes comuns.²⁹ Para nanopartículas com cerca de 40 nm, a seção transversal de absorção foi previamente calculada como sendo $2,93 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$ e o coeficiente de absorção molar foi de cerca de $7,66 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Entretanto, o coeficiente de extinção do sensibilizador de N3 foi de $1,41 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ e $1,45 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ a 400 e 535 nm, respectivamente.³⁹ Em relação às duas configurações estudadas, $\text{TiO}_2/\text{Au}_{\text{nanop}}/\text{Corante}$ apresentou maior absorbância na faixa entre 500 e 650 nm.

Para estudar o efeito dos materiais plasmônicos sobre o desempenho das células solares, foram montados três dispositivos diferentes: (i) um dispositivo padrão sem material plasmônico ($\text{TiO}_2/\text{Corante}$); (ii) $\text{TiO}_2/\text{Au}_{\text{nanop}}/\text{Corante}$; e (iii) $\text{TiO}_2/\text{Corante}/\text{Au}_{\text{nanop}}$. A Figura 7 (a) mostra as curvas de corrente *versus* potencial obtidas por iluminação através do ânodo. Os resultados mostram claramente uma melhora na fotocorrente, obtida pela presença de nanopartículas de ouro.⁴⁰⁻⁴³ O desempenho dos dispositivos montados foi avaliado pelos seguintes parâmetros: corrente de curto-circuito (I_{SC}), potencial de circuito aberto (V_{OC}), fator de preenchimento (FF) e eficiência (η) (Tabela 1). Além da fotocorrente aumentada, observou-se uma melhoria de 30% na eficiência do dispositivo montado com nanopartículas de ouro depositadas diretamente sobre a camada de TiO_2 ($\text{TiO}_2/\text{Au}_{\text{nanop}}/\text{Corante}$).

Figura 6: Espectros de absorção de $\text{TiO}_2/\text{Corante}$, $\text{TiO}_2/\text{Corante}/\text{Au}_{\text{nanop}}$ e $\text{TiO}_2/\text{Au}_{\text{nanop}}/\text{Corante}$.⁴⁶

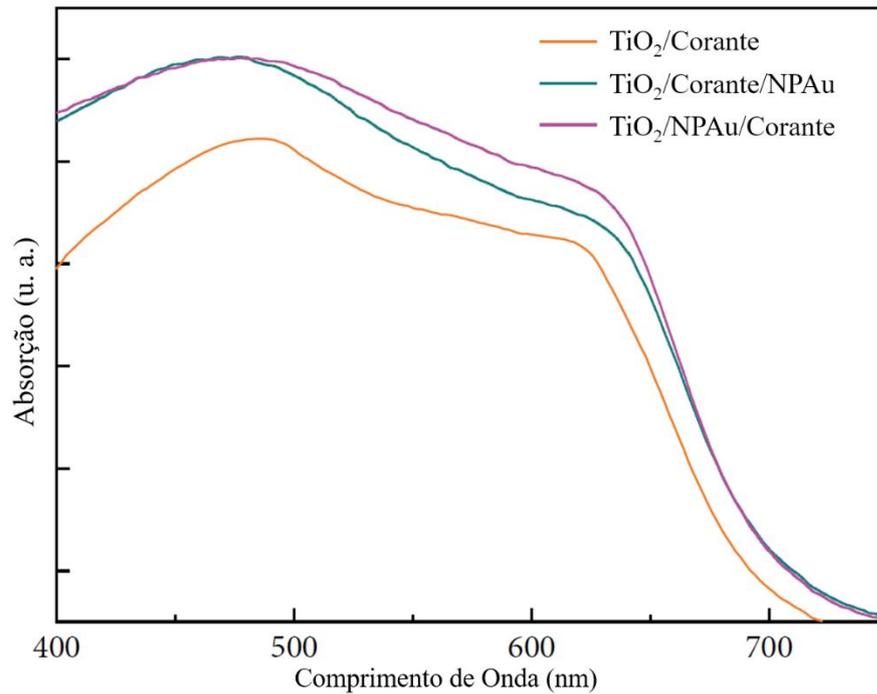


Tabela 1. Parâmetros elétricos e eficiência dos dispositivos montados.⁴⁶

Células	I_{SC} (mA)	V_{OC} (V)	FF (%)	η (%)
$\text{TiO}_2/\text{Corante}$	7,3	0,68	52	2,6
$\text{TiO}_2/\text{Au}_{\text{nanop}}/\text{Corante}$	11,9	0,71	50	4,3
$\text{TiO}_2/\text{Corante}/\text{Au}_{\text{nanop}}$	9,8	0,73	48	3,4

Observou-se uma ligeira alteração do potencial de circuito aberto sob iluminação policromática, induzida pela excitação plasmônica das nanopartículas.⁴⁴ O V_{OC} é determinado pela diferença entre o potencial químico do eletrólito e a banda condutora de TiO_2 , que é dependente do campo elétrico externo, como o dos campos plasmônicos.⁴⁵ A presença dos modos plasmônicos proporcionam um forte campo elétrico externo, aumentando a tensão de circuito aberto da célula solar (Tabela 1).

Para avaliar ainda mais a contribuição das nanopartículas para as células solares, foi realizada uma simulação teórica através de uma modelagem elétrica utilizando a Equação 15⁴⁶, considerando a temperatura a 22 °C e $n = 2$:

$$I = I_L - I_S \cdot e^{\left[\frac{V+I.R_S}{n.V_t}\right]} - \frac{V+I.R_S}{R_{SH}} \quad \text{Equação 15}$$

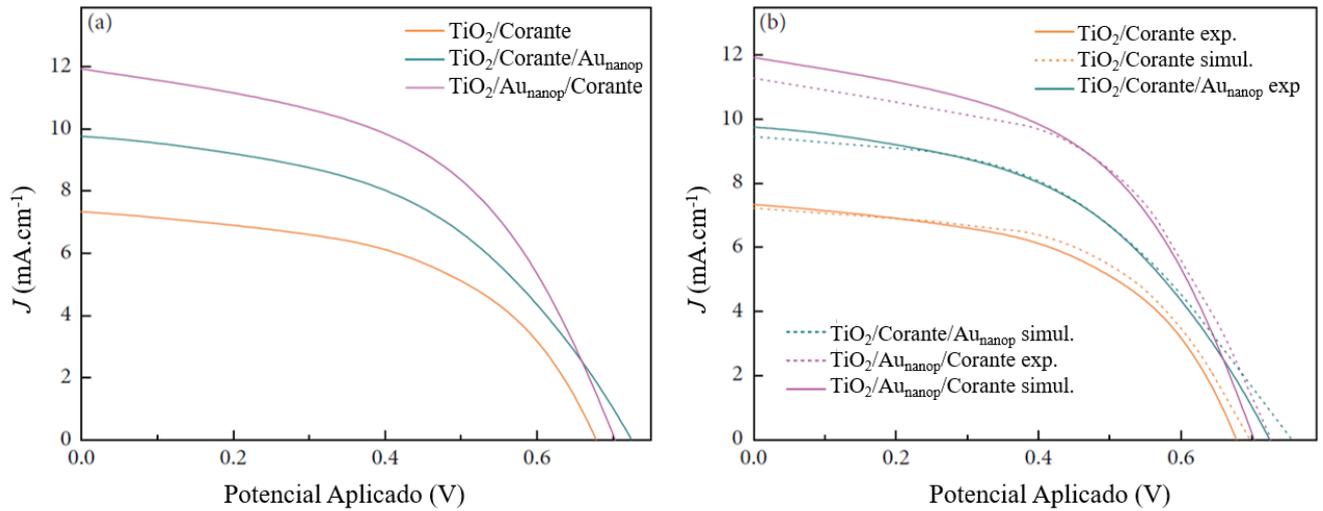
onde I é a saída de corrente e I_L é a fotocorrente, R_{SH} é a resistência em paralelo e R_S é a resistência em série. Usando o *software* MATLAB para resolver esta equação (Equação 15), a partir dos dados experimentais e derivação do potencial *versus* corrente em V_{OC} e I_{SC} , os valores R_S e R_{SH} de todos os dispositivos foram determinados (Tabela 2).

Tabela 2. R_S e R_{SH} obtidos através dos dados presentes na Figura 7 (b).⁴⁶

Células	R_S (Ω)	R_{SH} (Ω)
TiO ₂ /Corante	11,7	671
TiO ₂ /Corante/Au _{nanop}	21,2	649
TiO ₂ /Au _{nanop} /Corante	14,8	261

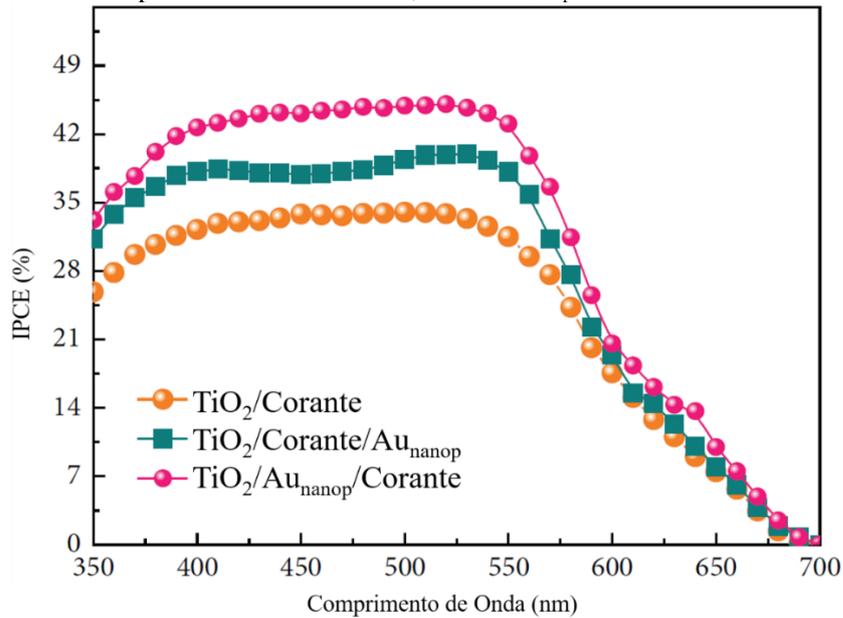
As curvas simuladas apresentadas na Figura 7 (b) corroboram com os dados experimentais. Embora o dispositivo TiO₂/Au_{nanop}/Corante apresente uma fotocorrente muito maior, também apresenta maior resistência em série e resistência em paralelo muito menor do que TiO₂/Corante, enquanto a célula TiO₂/Corante/Au_{nanop} apresenta uma resistência muito maior em série e uma resistência em paralelo um pouco menor.

Figura 7: (a) Corrente *versus* potencial para nanopartículas de ouro depositadas após sensibilização do TiO₂ (TiO₂/Corante/Au_{nanop}), antes da sensibilização (TiO₂/Au_{nanop}/Corante) e para a DSSC padrão (TiO₂/Corante). (b) Comparação entre os dados experimentais e simulados da modelagem elétrica.⁴⁶



As medidas de IPCE (Figura 8) mostram que, a resposta de fotocorrente dependente do comprimento de onda para todos os dispositivos é consistente com o espectro de absorção do sensibilizador. Além disso, ambos os dispositivos contendo material plasmônico (TiO₂/Au_{nanop}/Corante e TiO₂/Corante/Au_{nanop}) apresentam maior eficiência de conversão do que o dispositivo padrão (TiO₂/Corante). De acordo com a literatura, este aumento de eficiência pode estar relacionado com a soma de dois efeitos: (i) aumento da excitação do corante devido a efeitos de campo próximo em torno das nanopartículas de ouro: (ii) dispersão de luz dos *hot electrons* excitados induzidos pelo plasmon em suas transferências para a banda de condução do TiO₂.^{47,48}

Figura 8: IPCE dos dispositivos $\text{TiO}_2/\text{Corante}$, $\text{TiO}_2/\text{Au}_{\text{nanop}}/\text{Corante}$ e $\text{TiO}_2/\text{Corante}/\text{Au}_{\text{nanop}}$.⁴⁶

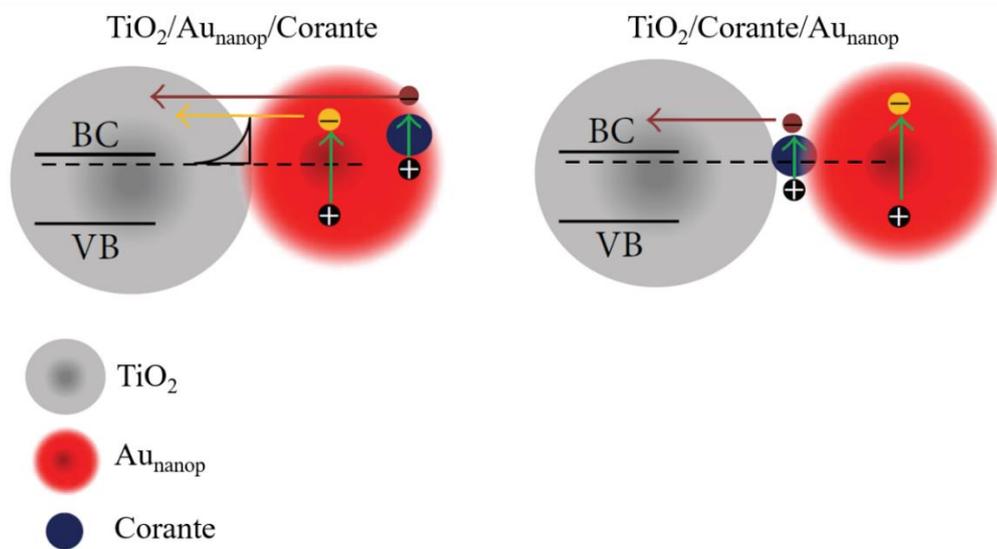


Tanto para $\text{TiO}_2/\text{Au}_{\text{nanop}}/\text{Corante}$ quanto para $\text{TiO}_2/\text{Corante}/\text{Au}_{\text{nanop}}$, a dispersão de luz resultará em um percurso mais longo, aumentando a probabilidade de absorção de luz. Além disso, estudos anteriores mostraram que as nanopartículas de ouro absorvem a luz e então a energia é disponibilizada para moléculas do corante em um campo próximo evanescente. Na presença de corantes fortemente absorventes, como o N3 estudado neste trabalho, a energia dos plasmões localizados é transferida para as moléculas sensibilizadoras.⁴⁹

Como o modo plasmônico corresponde a estados discretos de possíveis acoplamentos entre a luz incidente e a oscilação da densidade eletrônica dentro das nanopartículas, a energia da luz é compartilhada por muitos elétrons. Portanto, não se deve esperar que os elétrons tenham energia suficiente para superar uma barreira de Schottky de 1,0 eV na interface entre ouro e TiO_2 .²⁸ Entretanto, estudos experimentais e teóricos descrevem um mecanismo ultrarrápido (<240 fs)⁵⁰ envolvendo o plasmon induzido da nanoestrutura metálica para as nanopartículas de TiO_2 .^{47,51,52}

A Figura 9 ilustra um esquema da junção de Schottky entre nanopartículas de ouro e nanopartículas de TiO_2 para os dispositivos montados. Um desnível da banda cria uma barreira de energia, que permite que um elétron fotoexcitado na nanopartícula de ouro seja transferido para a banda de condução do TiO_2 .²⁸ Além disso, relatórios anteriores sobre a análise de espectroscopia transitória evidenciam um processo simultâneo em que elétrons fotoexcitados são injetados nos *bulks* de TiO_2 . Enquanto isso os elétrons de um doador no eletrólito são injetados nas nanopartículas de ouro oxidadas.^{30,50}

Figura 3: Esquema ilustrando os mecanismos de excitação plasmônica que ocorrem nos dispositivos montados.⁴⁶



Em relação ao percurso livre dos elétrons fotoexcitados em nanopartículas de ouro com diâmetro usado neste trabalho, uma quantidade significativa dos elétrons gerados no corante e injetados através da nanopartícula de ouro atingirá a barreira de Schottky.⁴⁸ Portanto, relativamente às duas configurações para DSSC aprimoradas com plasmon, pode-se supor que, na configuração $\text{TiO}_2/\text{Au}_{\text{nanop}}/\text{Corante}$, os elétrons fotoexcitados no corante podem ser injetados diretamente na banda de condução de TiO_2 . Além disso, os *hot electrons* podem ser transferidos das nanopartículas de ouro para a banda de condução de TiO_2 , melhorando a fotocorrente. Por outro lado, para a configuração $\text{TiO}_2/\text{Corante}/\text{Au}_{\text{nanop}}$, sugerimos dois efeitos para explicar um menor melhoramento da fotocorrente: (i) uma menor quantidade de moléculas de corante é afetada pelos modos plasmônicos de campo próximo e (ii) uma fração menor de elétrons fotoexcitados nas nanopartículas de ouro podem ser transferidos para o TiO_2 , devido à camada potencial adicional criada pelas moléculas de corante.

7 ANÁLISE DA VIABILIDADE ECONÔMICA

O desenvolvimento de um sistema de geração de energia através de radiação solar pode ser empregado em todo o globo. O nível de abrangência deste tipo de tecnologia é enorme, considerando que médios e grandes módulos podem ser montados em indústrias, universidades e shoppings de forma a produzir energia elétrica sob demanda. Ainda, o sistema pode ser montado em pequenos módulos e pode ser utilizado em pequenos projetos,

principalmente para o suprimento de eletricidade em comunidades rurais e/ou isoladas de todo país. A energia elétrica gerada neste sistema pode ser utilizada para: i) bombeamento de água, abastecimento doméstico, irrigação e piscicultura; ii) iluminação pública; iii) sistemas de uso coletivo, tais como eletrificação de escolas, postos de saúde e centros comunitários; e iv) atendimento domiciliar. Entre outros, estão as estações de telefonia e monitoramento remoto, a eletrificação de cercas, a produção de gelo e a dessalinização de água.

Um dos primeiros produtos DSSC comerciais oferecidos foi o carregador solar de baixo custo da *G24 Power*, que fornece energia acessível para recarregar as baterias de telefones celulares e outros eletrônicos móveis nas áreas rurais da África. Este é um mercado vasto, onde cerca de 160 milhões de telefones celulares foram vendidos em 2008 (20% das vendas mundiais de 2014). As multinacionais *LG Electronics*, *Samsung* e *Sharp* recentemente demonstraram telefones celulares alimentados por painéis solares de silício, e parece apenas uma questão de tempo até as DSSCs substituírem esses painéis. De fato, a empresa *GTM Research* acredita que todos os dispositivos móveis devem ter algum tipo de recurso de energia solar para baterias de "carregamento lento" quando não estiverem em uso, uma característica que aumentará a duração entre cargas completas. O objetivo é chegar a uma tecnologia que é pequena, mas ao mesmo tempo é capaz de converter energia eficientemente. DSSCs provavelmente serão as principais candidatas que irão alcançar esses dois fins no futuro.

A seguir podemos observar como os custos de produção das DSSC são baixos em comparação com outras células de conversão de energia solar em energia elétrica, como vemos na Tabela 3.

Tabela 3. Custos da produção de diferentes tipos de painéis solares.

Tipo de Pannel Solar	Custo por Watt (US\$)
Silício policristalino	0,80 – 0,90
Silício monocristalino	1,10 – 1,40
Filme fino de Silício amorfo	0,45 – 0,53
Filme fino de CIGS	0,55 – 0,65
Célula solar sensibilizada por corante	0,25 – 0,40
DSSC com Au^{nanop}	0,38 – 0,53

Baseando-se nos preços dos reagentes obtidos no site do fornecedor *Sigma-Aldrich* e através de cálculos para saber a quantidade necessária de nanopartículas de ouro em cada

dispositivo, na Tabela 3, vemos que, os custos para produzir um dispositivo com capacidade de geração de 1 Watt, da célula solar que contém nanopartículas de ouro em sua configuração ainda se mantêm mais baixos que diversas células de silício.

8 CONCLUSÕES

A interface onde as nanopartículas de ouro são colocadas no dispositivo montado afeta a contribuição do plasmon para a eficiência de conversão de energia total. O material plasmônico melhora a eficiência da DSSC aumentando espalhamento de luz (aumentando o aprisionamento de luz por efeitos de campo próximo) e transferência de *hot electrons* (o aumento da densidade de elétrons que atinge a barreira Schottky). Estas contribuições são fortemente dependentes da configuração da DSSC, uma vez que a interface $\text{Au}_{\text{nanop}}/\text{TiO}_2$ é mais apropriada para a injeção de elétrons fotoexcitados e *hot electrons* na banda de condução de TiO_2 . Mais estudos sobre estes sistemas são garantidos para fornecer informações importantes sobre a energia de plasmon ou para excitar elétrons na camada fotoativa ou para gerar *hot electrons* dentro das nanopartículas.

Quanto a viabilidade do projeto, a implementação das nanopartículas de ouro nos dispositivos resultou em aumento significativo de seu custo, porém este é associado a um grande aumento na eficiência de conversão de energia solar em elétrica. Mesmo assim não é viável economicamente a utilização das nanopartículas de ouro na fabricação de células solares sensibilizadas por corante. Pois, a quantidade necessária, de nanopartículas de ouro, para que os dispositivos apresentem melhoras é muito grande, inviabilizando o produto. Além disso, o preço que pagamos por quilo-Watt (cerca de R\$ 0,76) na energia hidrelétrica, no Brasil, torna as células solares, por enquanto, ainda menos competitivas comercialmente.

BIBLIOGRAFIA

1. B. O'REGAN & M. GRÄTZEL, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films, **Nature**, vol. 353, pp. 737–740, 1991.
2. T. FUNAKI et al., Cyclometalated Ruthenium(II) Complexes as Near-IR Sensitizers for High Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells, **Angewandte Chemie International Edition**, vol. 51, pp. 7528-7531, 2012.
3. W. SCHOCKLEY, H. QUEISSER, Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells, **Journal of Applied Physics**, vol. 32, pp. 510-519, 1961.
4. R. SCHALLER, M. SYKORA, J. PIETRYGA, V. KLIMOV, Seven Excitons at a Cost of One: Redefining the Limits for Conversion Efficiency of Photons into Charge Carriers, **Nano Letters**, vol. 6, pp. 424-429, 2006.
5. A. HAGFELDT, G. BOSCHLOO, L. SUN, L. KLOO, H. PETTERSSON, Dye-Sensitized Solar Cells, **Chemical Reviews**, vol. 110, pp. 6595-6663, 2010.
6. J. WU, Z. LAN, J. LIN, M. HUANG, Y. HUANG, L. FAN, G. LUO, Electrolytes in Dye-Sensitized Solar Cells, **Chemical Review**, vol. 115, pp. 2136-2173, 2015.
7. S. MATTHEW, A. YELLA, P. GAO, R. HUMPHRY-BAKER, B. F. CURCHOD, Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers, **Nature Chemistry**, vol. 6, pp. 242-247, 2014.
8. X. XIN, M. HE, W. HAN, J. JUNG, Z. LIN, Cover Picture: Low-Cost Copper Zinc Tin Sulfide Counter Electrodes for High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells, vol. 50, pp. 11541, 2011.
9. A. HAGFELDT, M. GRÄTZEL, Molecular Photovoltaics, **Accounts of Chemical Research**, vol. 33, pp. 269-277, 2000.

10. P. WANG, S. M. ZAKEERUDDIN, J. E. MOSER, M. K. NAZEERUDDIN, T. SEKIGUCHI, M. GRÄTZEL, A stable quasi-solid-state dye-sensitized solar cell with an amphiphilic ruthenium sensitizer and polymer gel electrolyte, **Nature Materials**, vol. 2, pp. 402, 2003.
11. P. WANG, S. M. ZAKEERUDDIN, J. E. MOSER, R. HUMPRY-BAKER, P. COMTE, V. ARANYOS, A. HEGFELDT, M. K. NAZEERUDDIN, M. GRÄTZEL, Stable New Sensitizer with Improved Light Harvesting for Nanocrystalline Dye-Sensitized Solar Cells, **Advanced Materials**, vol. 16, pp. 1806-1811, 2004.
12. P. WANG, S. M. ZAKEERUDDIN, P. COMTE, R. CHARVET, R. HUMPRY-BAKER, M. GRÄTZEL, Enhance the Performance of Dye-Sensitized Solar Cells by Co-grafting Amphiphilic Sensitizer and Hexadecylmalonic Acid on TiO₂ Nanocrystals, **The Journal of Physical Chemistry B**, vol. 107, pp. 14336-14341, 2003.
13. N. PAPAGEORGIOU, Y. ATHANASSOV, M. ARMAND, P. BONHOTE, H. PETTERSSON, M. GRÄTZEL, The Performance and Stability of Ambient Temperature Molten Salts for Solar Cell Applications, **Journal of The Electrochemical Society**, vol. 143, pp. 3099-3180, 1996.
14. M. T. LARANJO, N. C. RICARDI, L. T. ARENAS, E. V. BENVENUTTI, M. C. DE OLIVEIRA, M. J. L. SANTOS, T. M. H. COSTA, TiO₂ and TiO₂/SiO₂ nanoparticles obtained by sol-gel method and applied on dye sensitized solar cells, **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, vol. 72, pp. 273-281, 2014.
15. J. A. ANTA, E. GUILLÉN, R. TENA-ZAERA, ZnO-Based Dye-Sensitized Solar Cells, **The Journal of Physical Chemistry C**, vol. 116, pp. 11413-11425, 2012.
16. P. CHETRI, P. BASYACH, A. CHOUDHURY, Structural, optical and photocatalytic properties of TiO₂/SnO₂ and SnO₂/TiO₂ core-shell nanocomposites: An experimental and DFT investigation, **Chemical Physics**, vol. 434, pp. 1-10, 2014.

17. D. FATTAKHOVA-ROHLFING, A. ZALESKA, T. BEIN, Three-Dimensional Titanium Dioxide Nanomaterials, **Chemical Reviews**, vol. 114, pp. 9487-9558, 2014.
18. S. KARVINEN, The effects of trace elements on the crystal properties of TiO₂, **Solid States Sciences**, vol. 5, pp. 811-819, 2003.
19. X. CHEN, S. S. MAO, Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications, **Chemical Reviews**, vol. 107, pp. 2891-2959, 2007.
20. Y. LIU, J. LI, M. WANG, Z. LI, H. LIU, P. HE, X. YANG, J. LI, Preparation and Properties of Nanostructure Anatase TiO₂ Monoliths Using 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate Room-Temperature Ionic Liquids as Template Solvents, **Crystal Growth & Design**, vol. 5, pp. 1643-1649, 2005.
21. M. P. SINGH, R. K. SINGH, S. CHANDRA, Ionic liquids confined in porous matrices: Physicochemical properties and applications, **Progress in Materials Science**, vol. 64, pp. 73-120, 2014.
22. M. LANDMANN, E. RAULS, W. G. SCHMIDT, The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂, **Journal of Physics. Condensed matter: an Institute of Physics Journal**, vol. 24, 2012.
23. B. GRZMIL, M. GLEN, B. KIC, K. LUBKOWSKI, Study of the anatase to rutile transformation kinetics of the modified TiO₂, **Polish Journal of Chemical Technology**, vol. 15, pp. 73-80, 2013.
24. H. ZHANG, J. F. BANFIELD, Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania, **Journal of Materials Chemistry**, vol. 8, pp. 2073-2076, 1998.
25. J. TURKEVICH, P. C. STEVENSON, AND J. HILLIER, A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold, **Discussions of the Faraday Society**, vol. 11, pp. 55-75, 1951.

26. C. J. BARBÉ, F. ARENDSE, P. COMTE et al., Nanocrystalline titanium oxide electrodes for photovoltaic applications, **Journal of the American Ceramic Society**, vol. 80, no. 12, pp. 3157–3171, 1997.
27. S. ITO, T. N. MURAKAMI, P. COMTE et al., Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10%, **Thin Solid Films**, vol. 516, no. 14, pp. 4613–4619, 2008.
28. E. W. MCFARLAND AND J. TANG, A photovoltaic device structure based on internal electron emission, **Nature**, vol. 421, no. 6923, pp. 616–618, 2003.
29. P. K. JAIN, K. S. LEE, I. H. EL-SAYED, AND M. A. EL-SAYED, Calculated absorption and scattering properties of gold nanoparticles of different size, shape, and composition: applications in biological imaging and biomedicine, **The Journal of Physical Chemistry B**, vol. 110, no. 14, pp. 7238–7248, 2006.
30. P. DIMON, S. K. SINHA, D. A. WEITZ et al., Structure of aggregated gold colloids, **Physical Review Letters**, vol. 57, no. 5, pp. 595–598, 1986.
31. K. S. MAYYA, V. PATIL, AND M. SASTRY, An optical absorption investigation of cross-linking of gold colloidal particles with a small dithiol molecule, **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, vol. 73, no. 8, pp. 1757–1761, 2000.
32. A. O. GOVOROV, H. ZHANG, H. V. DEMIR, AND Y. K. GUN'KO, Photogeneration of hot plasmonic electrons with metal nanocrystals: quantum description and potential applications, **Nano Today**, vol. 9, no. 1, pp. 85–101, 2014.
33. M. FAN, M. THOMPSON, M. L. ANDRADE, AND A. G. BROLO, Silver nanoparticles on a plastic platform for localized surface plasmon resonance biosensing, **Analytical Chemistry**, vol. 82, no. 15, pp. 6350–6352, 2010.
34. F. EFTEKHARI, C. ESCOBEDO, J. FERREIRA et al., Nanoholes as nanochannels: flow-through plasmonic sensing, **Analytical Chemistry**, vol. 81, no. 11, pp. 4308–4311, 2009.

35. P. V. KAMAT, Quantum dot solar cells. Semiconductor nanocrystals as light harvesters, **The Journal of Physical Chemistry C**, vol. 112, no. 48, pp. 18737–18753, 2008.
36. M. HARUTA, Size- and support-dependency in the catalysis of gold, **Catalysis Today**, vol. 36, no. 1, pp. 153–166, 1997.
37. T. BORA, H. H. KYAW, S. SARKAR, S. K. PAL, AND J. DUTTA, Highly efficient ZnO/Au Schottky barrier dye-sensitized solar cells: role of gold nanoparticles on the charge-transfer process, **Beilstein Journal of Nanotechnology**, vol. 2, no. 1, pp. 681–690, 2011.
38. J. QI, X. DANG, P. T. HAMMOND, AND A. M. BELCHER, Highly efficient plasmon-enhanced dye-sensitized solar cells through metal@oxide core-shell nanostructure, **ACS Nano**, vol. 5, no. 9, pp. 7108–7116, 2011.
39. M. K. NAZEERUDDIN, E. BARANOFF, AND M. GRÄTZEL, Dye sensitized solar cells: a brief overview, **Solar Energy**, vol. 85, no. 6, pp. 1172–1178, 2011.
40. C. HAGGLUND, M. ZACH, AND B. KASEMO, Enhanced charge carrier generation in dye-sensitized solar cells by nanoparticle plasmons, **Applied Physics Letters**, vol. 92, no. 1, Article ID 013113, 2008.
41. Y. TIAN AND T. TATSUMA, Mechanisms and applications of plasmon-induced charge separation at TiO₂ films loaded with gold nanoparticles, **Journal of the American Chemical Society**, vol. 127, no. 20, pp. 7632–7637, 2005.
42. T. CHIEN, P. PAVASKAR, W. H. HUNG, S. CRONIN, S. CHIU, AND S. LAI, Study of the plasmon energy transfer processes in dye sensitized solar cells, **Journal of Nanomaterials**, vol. 2015, Article ID 139243, 6 pages, 2015.

43. F. J. BECK, A. POLMAN, AND K. R. CATCHPOLE, Tunable light trapping for solar cells using localized surface plasmons, **Journal of Applied Physics**, vol. 105, no. 11, Article ID 114310, 7 pages, 2009.
44. K. G. DEEPA, P. LEKHA, AND S. SINDHU, Efficiency enhancement in DSSC using metal nanoparticles: a size dependent study, **Solar Energy**, vol. 86, no. 1, pp. 326–330, 2012.
45. Y.-H. SU, Y.-F. KE, S.-L. CAI AND Q.-Y. YAO, Surface plasmon resonance of layer-by-layer gold nanoparticles induced photoelectric current in environmentally friendly plasmon sensitized solar cell, **Light: Science & Applications**, vol. 1, article e14, 2012.
46. M. C. DE OLIVEIRA, A. L. S. FRAGA, A. THESING, R. L. DE ANDRADE, J. F. L. SANTOS, AND M. J. L. SANTOS, Interface Dependent Plasmon Induced Enhancement in Dye-Sensitized Solar Cells Using Gold Nanoparticles, **Journal of Nanomaterials**, vol. 2015, 9 pages, 2015.
47. P. REINECK, G. P. LEE, D. BRICK, M. KARG, P. MULVANEY, AND U. BACH, A solid-state plasmonic solar cell via metal nanoparticle self-assembly, **Advanced Materials**, vol. 24, no. 35, pp. 4750–4755, 2012.
48. Y. NISHIJIMA, K. UENO, Y. YOKOTA, K. MURAKOSHI, AND H. MISAWA, Plasmon-assisted photocurrent generation from visible to near-infrared wavelength using a Au-nanorods/TiO₂ electrode, **The Journal of Physical Chemistry Letters**, vol. 1, no. 13, pp. 2031–2036, 2010.
49. C. ANDREI, E. LESTINI, S. CROSBIE, C. DE FREIN, T. O'REILLY, AND D. ZERULLA, Plasmonic enhancement of dye sensitized solar cells via a tailored size-distribution of chemically functionalized gold nanoparticles, **PLoS ONE**, vol. 9, no. 10, Article ID e109836, 2014.

50. A. FURUBE, L. DU, K. HARA, R. KATOH, AND M. TACHIYA, Ultrafast plasmon-induced electron transfer from gold nanodots into TiO₂ nanoparticles, **Journal of the American Chemical Society**, vol. 129, no. 48, pp. 14852–14853, 2007.
51. S. Mubeen, G. Hernandez-Sosa, D. Moses, J. Lee, and M. Moskovits, “Plasmonic photosensitization of a wide band gap semiconductor: converting plasmon to charge carriers,” *Nano Letters*, vol. 11, no. 12, pp. 5548–5552, 2011.
52. Y. H. Jang, Y. J. Jang, S. T. Kochuveedu, M. Byun, Z. Lin, and D. H. Kim, “Plasmonic dye-sensitized solar cells incorporated with Au-TiO₂ nanostructures with tailored configurations,” *Nanoscale*, vol. 6, no. 3, pp. 1823–1832, 2014

ANEXO 1

