



Universidade de Aveiro Departamento de Física
2009

**ANDRÉ FROTA
SARTORI**

**VARIAÇÃO TEMPORAL DO DESEMPENHO DE *DYE-
SENSITIZED SOLAR CELLS***



**ANDRÉ FROTA
SARTORI**

**VARIAÇÃO TEMPORAL DO DESEMPENHO DE *DYE-
SENSITIZED SOLAR CELLS***

dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Física (2º ciclo), realizada sob a orientação científica do Dr. António Ferreira da Cunha, Professor Auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Dedico este trabalho ao meu querido avô, Guilherme Sartori (1920-2008).

o júri

presidente

Prof. Dr. Fernão Rodrigues Vístulo de Abreu
professor auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Dr. Killian Paulo Kiernan Lobato
investigador (pos-doc) do Departamento de Engenharia Geofísica, Geográfica e Energia da
Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa

Prof. Dr. António Ferreira da Cunha
professor auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

agradecimentos

À minha família e a todos os que me acompanharam de perto e de longe.

Ao Professor Doutor António Ferreira da Cunha pelo apoio, orientação e incentivo, imprescindíveis à realização com sucesso deste trabalho, pela experiência e pelo conhecimento oferecidos durante todo o percurso.

Ao Professor Doutor Luís Manuel Cadillon Martins Costa pelo interesse e pela boa vontade em discutir e orientar o trabalho na vertente da espectroscopia de impedâncias.

Ao Doutor Manuel Pedro Fernandes Graça por auxiliar na operação do *lock-in* e também pela boa vontade em ajudar na avaliação e compreensão dos espectros de impedância.

Aos meus colegas de laboratório, os doutorandos Pedro Salomé e Paulo Fernandes, pelos vários “bate-papos” sobre física e pelas construtivas trocas de impressões acerca dos nossos trabalhos.

palavras-chave

DSC, DSSC, Grätzel, células, solares, corante, dióxido, titânio, eficiência, degradação, tempo, espectroscopia, impedância, decaimento, *blocking layer*

resumo

Neste trabalho produziu-se e estudou-se um grupo de 4 *dye-sensitized solar cells* (células solares activadas por corante), também conhecidas por células de Grätzel, durante um período de 9 meses a fim de se observar, caracterizar e compreender a variação do desempenho e do comportamento eléctrico e físico de cada uma delas, não só de um ponto de vista qualitativo, mas também quantitativo. Utilizou-se para tal um conjunto de técnicas de caracterização que abrangeram tanto aspectos ópticos e morfológicos (espectrofotometria e microscopia electrónica de varrimento), quanto aspectos eléctricos e difusivos (curvas *I-V*, OCVD e espectroscopia de impedância). A partir dos resultados foi possível conhecer alguns factores responsáveis pela degradação do desempenho das células ao longo do tempo, conhecimento este que será útil no aprimoramento destes dispositivos.

keywords

DSC, DSSC, Grätzel, solar, cells, dye, titanium, dioxide, efficiency, stability, time, spectroscopy, impedance, decay, blocking, layer

abstract

In this work, a group of 4 dye-sensitized solar cells, also known by Grätzel cells, was produced and studied throughout 9 months, in order for the performance, electrical and physical behaviour to be observed, characterized and understood, not only from a qualitative point of view, but also quantitatively. A set of techniques, comprised of spectrophotometry, scanning electron microscopy, I - V curves, OCVD and impedance spectroscopy was employed to provide optical, morphological, electrical and diffusive information related to each cell. From the collected data, it was possible to figure out a few factors responsible for the observed decrease in the cells' performance over time, a knowledge that is going to be useful in the improvement of these devices.

1. Introdução	1
2. O modelo eléctrico de uma célula solar	3
3. As <i>dye-sensitized solar cells</i> (DSSC)	5
3.1. Funcionamento geral	5
3.2. Corante: os complexos de ruténio.....	8
3.3. Óxido semiconductor: o TiO ₂	9
3.4. Electrólito: o par redox iodeto/tri-iodeto	11
3.5. Eléctrodos: o óxido condutor transparente.....	12
3.6. Resumo	12
4. Técnicas de medição e caracterização	13
4.1. Sonda de quatro pontas (<i>4-point probe</i>).....	13
4.2. Perfilometria.....	14
4.3. Espectrofotometria	15
4.4. Microscopia electrónica de varrimento	16
4.5. O simulador solar	18
4.6. Caracterização I-V	18
4.7. Decaimento da tensão de circuito aberto	19
4.8. Espectroscopia de Impedância	20
5. Procedimento de fabrico das DSSC	23
5.1. Materiais	23
5.2. Preparação e montagem das células.....	24
6. Resultados e análise dos dados	26
6.1. Morfologia.....	26
6.2. A caracterização I-V e a eficiência ao longo do tempo.....	28
6.3. Decaimento da tensão de circuito aberto.....	34
6.4. Estudo da impedância ao longo do tempo	34
7. Conclusão e considerações finais	44
8. Referências	46
9. Símbolos	49

1. Introdução

A procura por soluções para o problema da produção de energia eléctrica de forma limpa e sustentável tem sido um dos grandes desafios actuais enfrentados pela humanidade. A dependência dos combustíveis fósseis, o monopólio das empresas petrolíferas, o esgotamento dos recursos naturais, a degradação do meio ambiente e também razões de carácter estratégico em países vanguardistas, são os principais factores que têm impulsionado o recente movimento das chamadas energias renováveis.

Dentre as diversas tecnologias actuais capazes de responder a esse desafio, a tecnologia fotovoltaica tem recebido especial atenção ao longo das últimas décadas por tirar proveito de uma fonte de energia abundante, virtualmente inesgotável e acessível em qualquer ponto da superfície terrestre: o sol.

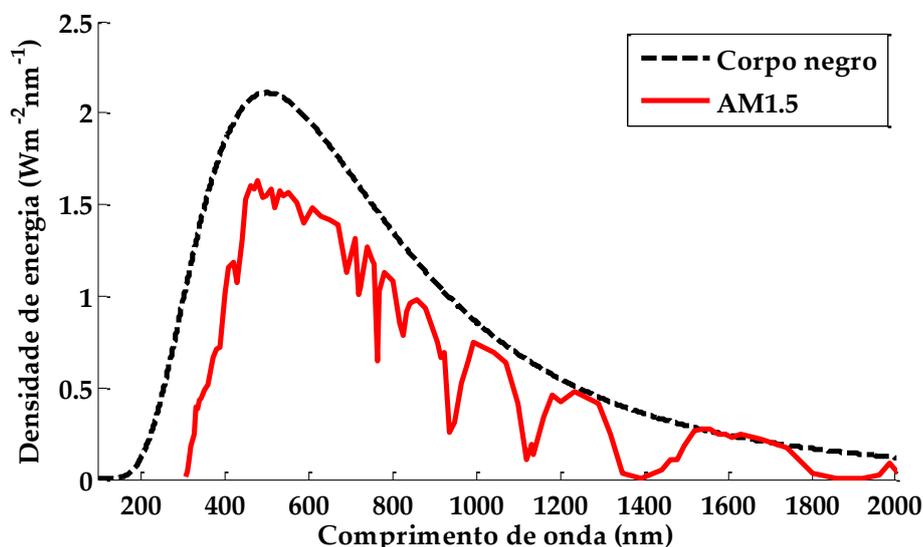


Figura 1 – Linha tracejada: irradiância espectral de um corpo negro a 5778 K calculada segundo a lei de Planck. Linha cheia: padrão AM1.5 global da irradiância espectral solar [1].

O sol é um elemento fundamental da vida na Terra, trazendo luz, calor e dinâmica aos seres vivos, à atmosfera e aos oceanos através da energia contida na sua radiação electromagnética. Esta radiação possui um perfil característico, a sua densidade espectral de energia (Figura 1), que pode ser estimada segundo a lei de Planck para a radiação do corpo negro [2], assumindo-se um valor de temperatura igual à da superfície solar: 5778 K [3]. Ao atravessar a atmosfera terrestre, no entanto, parte significativa da radiação é absorvida pelas moléculas de ozono, oxigénio, dióxido de carbono e água aí presentes, fazendo com que a porção real que chega à superfície do globo corresponda, aproximadamente, ao espectro do padrão AM1.5 (*air mass coefficient* para 1,5 vezes a massa atmosférica, que é equivalente à incidência directa da luz solar sobre a superfície terrestre com um desvio de 48,19° em relação ao zênite) [4], ilustrado na Figura 1. Trata-se, portanto, da quantidade de energia disponível da qual as tecnologias fotovoltaicas

tentam tirar máximo proveito, tendo conhecimento de que a conversão em potência eléctrica de apenas 1% da potência luminosa irradiada pelo sol disponível em terra (aproximadamente 1700 TW) pode suprir mais do que a necessidade de consumo de todo o planeta [5].

Entende-se por “fotovoltaico” o fenómeno da geração de corrente eléctrica sob a influência da luz, ou radiação similar, pela libertação directa de portadores de carga [6]. Tal processo ocorre normalmente, mas não necessariamente, no interior de materiais semicondutores tais como o silício (Si), o arseneto de gálio (GaAs), telureto de cádmio (CdTe), entre outros. Embora o efeito fotovoltaico já fosse conhecido desde a primeira metade do século XIX, foi com o desenvolvimento das tecnologias do silício vinculadas ao campo da microelectrónica, de meados da década de 1950, altura em que a Bell Telephone Laboratories apresentou o primeiro módulo fotovoltaico de silício, que se verificou uma evolução acentuada das tecnologias fotovoltaicas baseadas neste material, até os dias actuais [7]. Juntamente com as células de *gap*¹ directo, formadas a partir de elementos do grupo III/IV, tais como as de GaAs, as células de silício integram a chamada primeira geração de células solares, podendo apresentar níveis de eficiência² acima dos 20% nos melhores casos.

Tecnologias alternativas com base em filmes finos (segunda geração de células solares) começaram a surgir em meados da década de 1970, com o advento das células de CuInSe₂ (CIS) e de CdTe. Formadas em conjunto com seleneto de cádmio (CdS), um semiconductor do tipo-n, dão origem a uma heterojunção p-n capaz de absorver uma porção significativa do espectro solar, resultando em células e painéis comerciais com níveis de eficiência em torno dos 18% e dos 13%, respectivamente [8,9]. Além destas, células de filme fino de silício amorfo também foram desenvolvidas e apresentam valores de eficiência da ordem dos 12% em laboratório e 8% em escala industrial [10].

É designado por terceira geração de células solares o conjunto de tecnologias fotovoltaicas que não se enquadram nas duas primeiras gerações, ou que tentam ultrapassar o limite teórico de 30% de eficiência para as células de junção p-n simples (limite Shockley-Queisser, assumindo um *bandgap* de 1,1 eV) [11]. Células com múltiplas camadas e múltiplos *bandgaps* (*tandem cells*) são capazes de absorver mais eficientemente uma maior porção do espectro solar, podendo atingir um máximo teórico de 68% de eficiência para um grande número de camadas [12]. A produção deste tipo de células é, todavia, altamente dispendiosa, sendo dirigida apenas a situações onde o factor imperativo seja a eficiência, como por exemplo o sector aeroespacial. Tecnologias como a da conversão de fótons, ou *optical downconversion*, são complexas e dispendiosas, embora promissoras [13].

Células solares orgânicas, por outro lado, fazem uso de polímeros doadores e/ou aceitadores de electrões e eléctrodos selectivos para produzirem a separação de carga.

¹ Energia de hiato, *bandgap* ou banda proibida, isto é, a diferença de energia entre a banda de condução e a banda de valência de um material semiconductor.

² Entende-se por eficiência de uma célula, ou de um painel fotovoltaico, o rácio entre a quantidade de potência eléctrica produzida pelo dispositivo e a quantidade de potência luminosa que incide sobre a área activa do mesmo.

Embora esta tecnologia seja promissora devido à inúmera quantidade de polímeros que podem ser fabricados, ainda é necessária uma maior compreensão de como a morfologia afecta o desempenho destas células, a fim de se ultrapassar o actual recorde de 5% de eficiência [14].

As *dye-sensitized solar cells* (DSSC), ou células solares activadas por corante, também conhecidas como células de Grätzel [15,16], são uma classe relativamente recente de dispositivos fotovoltaicos de baixo custo. As DSSC são baseadas no semicondutor TiO_2 (dióxido de titânio), o qual é sensibilizado (ou activado) por um corante orgânico ou organometálico. É designada por célula solar "cinética", porque a separação dos portadores de carga ocorre não em função de um campo eléctrico interno, mas sim devido à extracção dos electrões por difusão e devido à recombinação destes, em taxas diferentes. Como apenas portadores maioritários são transportados no interior da célula, as DSSC são menos sensíveis a defeitos e impurezas, o que permite a utilização de materiais menos puros, métodos de produção mais simples e elimina a necessidade de instalações em sala limpa. Actualmente os valores de eficiência mais altos já conseguidos para as DSSC, em condições laboratoriais avançadas, situam-se acima dos 10% [17,18].

2. O modelo eléctrico de uma célula solar

O comportamento eléctrico de uma célula solar genérica, de junção p-n simples, pode ser representado pelo seguinte circuito:

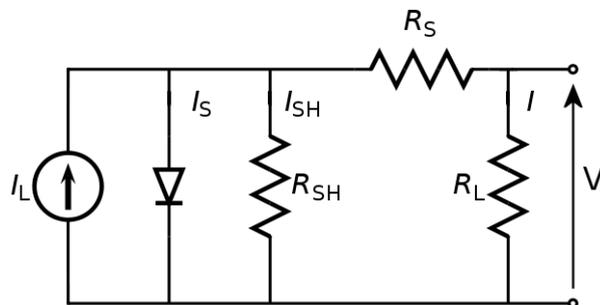


Figura 2 – Circuito equivalente de uma célula solar, incluindo características não ideais, tais como a resistência de drenagem, R_{SH} (*shunt resistance*) e a resistência em série, R_S .

Idealmente, toda a corrente gerada pela célula deve passar pelo circuito externo, representado pela resistência de carga, R_L (*load resistance*), para que a sua eficiência seja maximizada. Na realidade, isso não ocorre, sendo alguma parte da corrente produzida pela célula perdida por diversas razões, nomeadamente processos de recombinação entre os portadores de carga. Esta perda é representada pela resistência de drenagem, R_{SH} , em paralelo com o diodo. A resistência R_S , por sua vez, representa a resistência total encontrada pelos portadores de carga no interior da célula, até serem colectados nos terminais.

A equação que define a relação ideal entre corrente I debitada pela célula e a diferença de potencial nos seus terminais, V , é a seguinte:

$$I = I_S \{ e^{qV/kT} - 1 \} - I_L \quad (1)$$

Trata-se apenas da resposta de um díodo com um termo de geração, I_L , em paralelo. Com o aumento do potencial aplicado, a corrente de recombinação do díodo aumenta exponencialmente, até sobrepor-se ao valor de I_L e dominar o comportamento I - V da célula.

A relação entre a corrente I e a diferença de potencial V no circuito equivalente da célula solar, por sua vez, é dada pela equação abaixo. Esta inclui os termos de não idealidade anteriormente referidos.

$$I = I_S \{ e^{q(V+IR_S)/kTm} - 1 \} - I_L + \frac{V + IR_S}{R_{SH}} \quad (2)$$

Esta equação, portanto, representa a curva I - V de uma célula solar, cujo perfil típico pode ser visto na Figura 3. No caso ideal, quando $R_S = 0$, $R_{SH} \rightarrow \infty$ e $m = 1$ (factor de idealidade do díodo), a equação 2 iguala-se à equação 1.

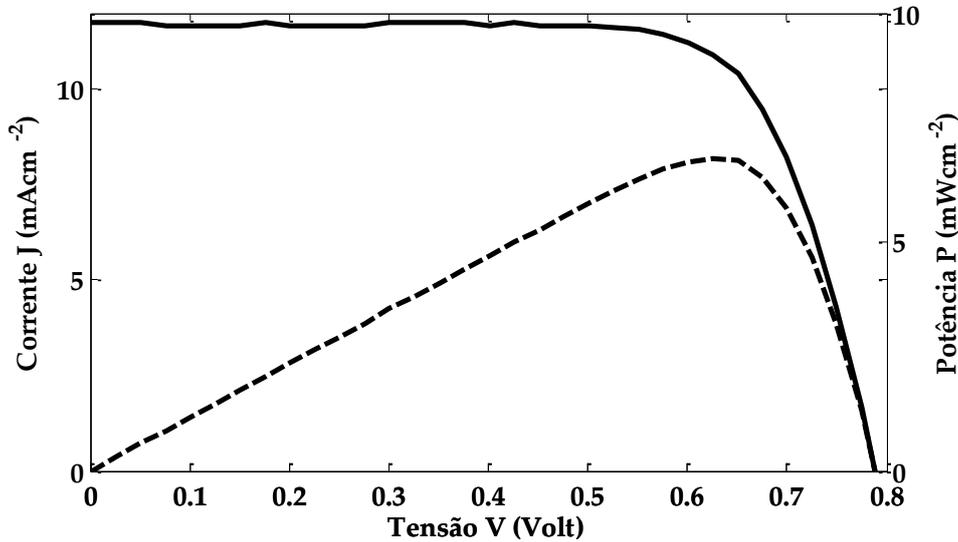


Figura 3 – Linha cheia: curva I - V típica de uma célula solar. Linha tracejada: curva de potência da mesma célula.

A partir da curva I - V é possível calcular a eficiência da célula através das seguintes equações:

$$\eta = \frac{J_{SC} V_{OC}}{P_{luz}} ff = \frac{J_{MP} V_{MP}}{P_{luz}} \quad (3)$$

$$ff = \frac{J_{MP} V_{MP}}{J_{SC} V_{OC}} \quad (4)$$

Assim, torna-se claro que a melhoria da eficiência das células solares consiste em aumentar a densidade de corrente de curto-circuito, J_{SC} , a tensão de circuito aberto, V_{OC} , e o factor de forma, ff . Este último está intimamente relacionado com os parâmetros R_S e

R_{SH} : quanto mais próximos da idealidade, mais o factor de forma aproxima-se da unidade e, portanto, mais os valores J_{MP} e V_{MP} (densidade de corrente e tensão para o pico de potência da célula) aproximam-se dos valores J_{SC} e V_{OC} .

A aplicabilidade deste modelo eléctrico convencional às DSSC pode ser confirmada em trabalho já publicado [19].

3. As *dye-sensitized solar cells* (DSSC)

As *dye-sensitized solar cells* têm sido objecto de intensas pesquisas desde há mais de 15 anos, não só devido à necessidade de se encontrar fontes de energia alternativas e economicamente viáveis, como também devido à multidisciplinaridade que o seu estudo requer e promove, tanto no ramo da física quanto da química. Ainda assim, desconhece-se um modelo completo que descreva as propriedades fotovoltaicas das DSSC [20], como há, por exemplo, para as células de junção p-n [1], embora esforços têm sido feitos nesse sentido através da técnica de espectroscopia de impedância [19,21]. Em parte, esta dificuldade se deve à diversidade de propriedades e configurações que os constituintes destas células podem ter, seja do ponto de vista morfológico, estrutural ou químico. Não obstante, as DSSC são dispositivos relativamente fáceis de se produzir e acredita-se que podem reduzir significativamente os custos de fabrico e o tempo de retorno do investimento, em comparação com as células de silício ou outras células de filme fino, tendo por base previsões acerca da evolução dos custos dos materiais empregues e a optimização da estrutura das DSSC [22]. Existem actualmente empresas apostando fortemente nesta tecnologia, nomeadamente o grupo DyeSol Ltd. (Austrália), que já possui uma infra-estrutura completa para a produção em escala piloto e prototipagem de *dye-sensitized solar cells*, além de uma relação próxima com a EPFL (*École Polytechnique Fédérale de Lausanne*) através da Greatcell Solar S.A. (Suíça), uma das suas subsidiárias [23]. O mesmo instituto concedeu à Konarka Technologies Inc. os direitos de produção de DSSC nos Estados Unidos [24]. No Reino Unido, a empresa G24 Innovations também anunciou planos de instalação de uma fábrica para a produção de DSSC no País de Gales, em parceria com a Konarka e com a EPFL [25]. Toda a atenção e o investimento por parte do sector industrial e financeiro a nível mundial realça a relevância das células de Grätzel no panorama das energias renováveis e o potencial de crescimento desta tecnologia.

3.1. Funcionamento geral

As DSSC são formadas por vários componentes, sendo o elemento absorvedor de fotões uma monocamada de moléculas de um corante adsorvido à superfície de um óxido semiconductor. Esta camada activa possui como suporte um substrato condutor transparente, normalmente com um TCO (*transparent conducting oxide* ou óxido condutor transparente), que actua como eléctrodo e como janela para a passagem de luz até à camada activa. Fotões incidentes com energia correspondente ao espectro de absorção do corante são absorvidos por este, causando a excitação dos seus electrões de um estado

HOMO³ para um estado LUMO⁴. Estes electrões excitados são então injectados no óxido semiconductor, produzindo uma separação de carga que dá origem a electrões livres na banda de condução do óxido e estados vazios nas moléculas de corante. É importante que o *gap* do óxido semiconductor, normalmente o TiO₂ (energia de *gap* acima dos 3 eV), seja grande o suficiente para que os buracos presentes no corante encontrem uma barreira à passagem para a banda de valência do óxido, fortalecendo a selectividade dos contactos e reduzindo, portanto, a possibilidade de recombinação nesta interface [1].

De forma a otimizar a absorção dos fotões pela camada activa, o óxido semiconductor é formado por nanopartículas configuradas numa estrutura porosa, promovendo o aumento da superfície disponível (em aproximadamente 1000 vezes) para a adsorção das moléculas de corante, o que se traduz num maior número de fotões absorvidos e, conseqüentemente, num maior número de electrões injectados na banda de condução do óxido. Estes electrões percolam através do óxido semiconductor poroso, até serem recolhidos pelo circuito externo através do eléctrodo transparente.

No outro extremo do circuito existe um contra-eléctrodo, que consiste num substrato condutor, transparente ou não, por onde os electrões fluem de volta a fim de restabelecerem as moléculas de corante ao seu estado fundamental. A estrutura porosa da camada activa, no entanto, dificulta imensamente o contacto com o contra-eléctrodo e, logo, o fluxo de buracos para fora. A resolução deste problema fica a cargo de um electrólito que penetra os poros do óxido semiconductor, cabendo aos iões iodeto de um sistema redox de iodo (I^-/I_3^-) promoverem o transporte de carga. A energia de um electrão no I^- é muito próxima da energia de um electrão no estado fundamental do corante, sendo possível o fluxo de um buraco do corante para o electrólito. Por outro lado, o fluxo de electrões excitados para o electrólito é impossibilitado devido à ausência de estados livres com a energia destes electrões. Finalmente, o electrólito regenera-se a partir dos electrões que chegam pelo contra-eléctrodo, auxiliado por uma camada catalisadora de platina depositada sobre este, completando assim o ciclo fotoelectroquímico que caracteriza o funcionamento das DSSC (Figura 4).

Embora a dinâmica de eventos que ocorrem numa DSSC possa ser suficientemente bem descrita apenas do ponto de vista dos electrões, o termo “buraco” foi utilizado algumas vezes unicamente para estabelecer um paralelismo com as células de junção p-n. Neste caso, o par electrão-lacuna é gerado no interior da junção e separado em função de um campo eléctrico que lá é gerado devido à tendência de equilíbrio de concentração entre os electrões das camadas p e n. No caso das DSSC, o par electrão-lacuna é gerado pelo corante e separado logo que o electrão é injectado na banda de condução do óxido semiconductor, conforme já explicado. Isto quer dizer, por outras palavras, que a selectividade dos contactos nas DSSC não é causada por um campo eléctrico, mas sim por processos cinéticos, além de que o óxido semiconductor não promove a geração de portadores de carga, apenas o seu transporte. A inexistência de campo deve-se ao facto de o óxido semiconductor estar imerso no electrólito, que é condutor, e que uniformiza o

³ HOMO: *highest occupied molecular orbital*, isto é, a mais alta orbital molecular ocupada.

⁴ LUMO: *lowest unoccupied molecular orbital*, isto é, a mais baixa orbital molecular desocupada.

potencial em toda a superfície porosa. Além disso, o tamanho das nanopartículas é muito menor do que o comprimento de Debye⁵ [26].

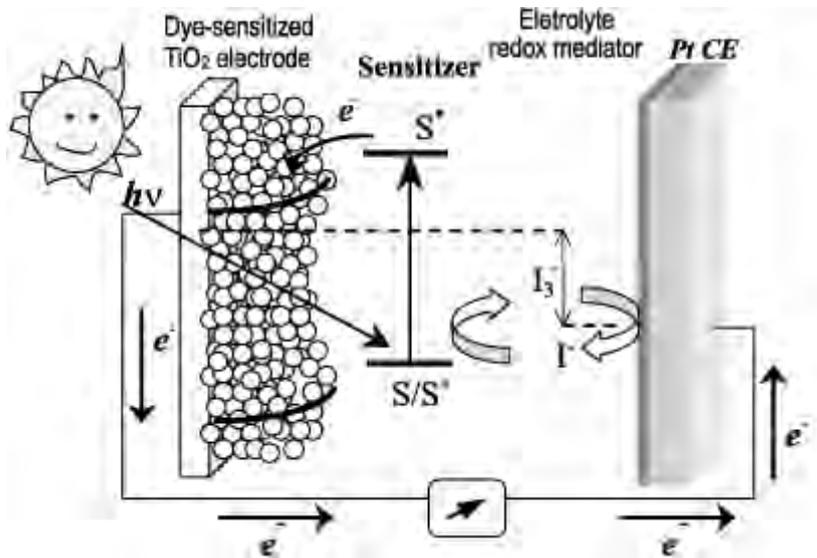


Figura 4 – Esquema de funcionamento das DSSC [27]. A luz solar incide sobre o eléctrodo contendo uma camada de TiO_2 poroso activado por um corante. O corante, excitado pelos fotões incidentes, injecta electrões no TiO_2 , por onde difundem até serem colectados pelo circuito externo através do eléctrodo. O par redox do electrólito, por sua vez, restabelece as moléculas de corante ao estado fundamental, enquanto os electrões que passaram pelo circuito externo retornam à célula pelo contra-eléctrodo, restabelecendo a carga cedida ao corante devolta ao electrólito. O circuito fecha-se e um novo ciclo pode ser iniciado.

É a assimetria da cinética das reacções e da transferência de electrões que gera um aumento da concentração de portadores no óxido, promove o fluxo de carga através do circuito externo e a separação dos níveis de Fermi do semiconductor e do par redox. Um electrão do corante sob excitação deve ser rapidamente injectado na banda de condução do óxido, antes de retornar ao estado fundamental. Por sua vez, o corante deve ser regenerado pelo electrólito antes que seja possível aos electrões do óxido recombinarem-se com os iões tri-iodeto. Já o tempo de vida dos electrões no interior do óxido deve ser menor do que o tempo necessário para a ocorrência de recombinação, seja com moléculas oxidadas do corante, seja com iões do par redox. Por fim, a regeneração do electrólito no contra-eléctrodo deve ser fácil para que se minimize a perda de energia nesta etapa (Figura 5) [16,20].

A estrutura porosa do semiconductor, apesar de proporcionar uma maior superfície para a adsorção de corante, também aumenta a quantidade de estados superficiais por onde estes processos de recombinação, ou recaptura [16,28], podem ter lugar, já que muitos nanocristais têm as suas faces expostas ao electrólito. Além disso, esta porosidade expõe directamente áreas do TCO, permitindo que haja recombinação com os iões do electrólito neste local.

⁵ Distância em que portadores de carga livres anulam um campo eléctrico; “profundidade de extinção” ou *screening depth* de um campo eléctrico.

O estudo destes processos dinâmicos (geração, regeneração e transporte de carga) e dos mecanismos responsáveis pela perda de desempenho nas DSSC (eficiência dos constituintes das células e recombinação dos portadores de carga) é de extrema importância, visto ser a chave para a compreensão do seu funcionamento e para a otimização destes dispositivos, através do estabelecimento do melhor compromisso entre ganhos e perdas.

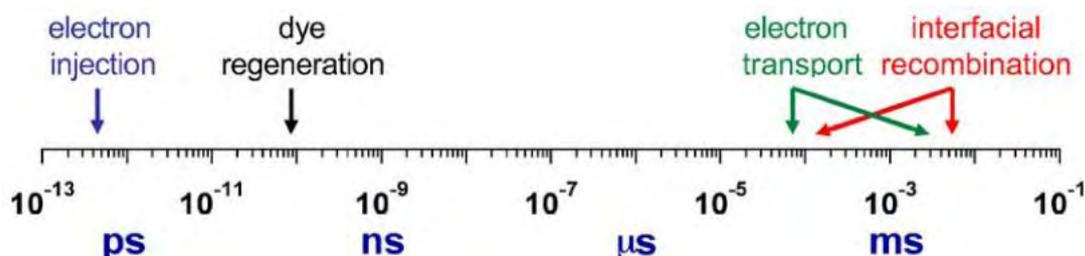


Figura 5 – Diagrama esquemático ilustrando a dinâmica dos processos cinéticos nas DSSC [16]. A injeção dos electrões excitados na banda de condução do óxido semiconductor e a regeneração do corante são processos que não competem entre si, nem tampouco caem na escala temporal dos processos de recombinação. Tal não ocorre com a difusão dos electrões no interior do óxido e o transporte de carga pelos iões do electrólito, estando ambos sujeitos a recombinação interfacial.

3.2. Corante: os complexos de ruténio

O corante ideal para uma célula de junção única, que pretenda converter a luz solar segundo o padrão AM1.5, deve absorver todos os fótons abaixo de um limite de comprimento de onda de cerca de 920 nm (1,35 eV). Deve possuir grupos de ligação, tais como o carboxilato ou o fosfonato, para agarrar-se firmemente à superfície do óxido semiconductor. Sob excitação, o corante deve injectar electrões no sólido com uma eficiência quântica (*quantum yield*) de 100%. O nível de energia do estado excitado deve corresponder adequadamente ao limite inferior da banda de condução do óxido, de maneira a que as perdas energéticas durante a transferência dos electrões sejam minimizadas. O seu potencial redox deve ser suficientemente positivo para que possa ser regenerado pelo electrólito ou por um condutor de buracos. Finalmente, o corante deve ser estável o suficiente para suportar cerca de 10^8 ciclos (aproximadamente 20 anos) de excitação e regeneração, o que corresponde a, aproximadamente, 20 anos de exposição à luz natural. Nestas condições, o limite de Shockley-Queisser de 31% é válido e mostra que ainda há muito potencial no campo das DSSC [16].

O melhor desempenho fotovoltaico, tanto em termos de eficiência quântica, quanto em termos de estabilidade a longo prazo, tem sido atingido com complexos de ruténio polipiridina e ósmio polipiridina. Corantes com a estrutura geral $ML_2(X)_2$, em que L significa ácido 2,2'-bipiridilo-4,4'-dicarboxílico, M é Ru ou Os e X representa um halóide, cianeto, tiocianato, acetato, acetona, tiocarbamato ou água, são particularmente promissores. Assim, o complexo de ruténio cis-RuL₂(NCS)₂, conhecido como corante N3, cuja estrutura é mostrada na Figura 6, tornou-se o paradigma dos corantes de transporte de carga heterogéneo para as DSSC, sendo também o mais utilizado. O corante N3 totalmente protonado possui máximos de absorção nos 518 e nos 380 nm, sendo os

coeficientes de extinção⁶, respectivamente, 1,3 e $1,33 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. É capaz de gerar electrões com uma eficiência quântica unitária, através de um processo de transferência de carga do tipo metal-ligante. Quando em fotoluminescência, emite nos 750 nm com tempo de vida de 60 ns [16].

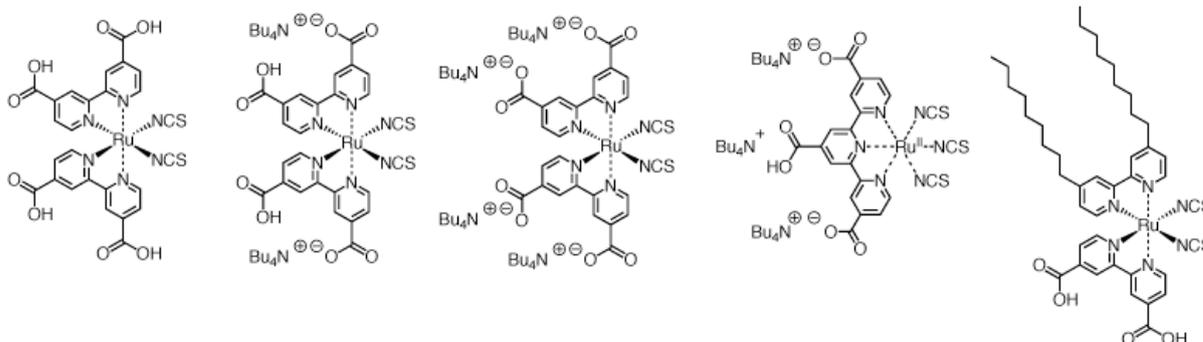


Figura 6 – Cinco diferentes complexos de ruténio [29]. Da esquerda para a direita: corante N3 totalmente protonado, corante N3 parcialmente desprotonado (N719), corante N3 totalmente desprotonado, corante *black dye* e o corante Z907.

Além do N3 [30] e do N719 [17], o corante apelidado de *black dye* [31] e o corante Z910 [32] são os únicos que, até o momento, produziram eficiências de conversão acima dos 10%. Outros tipos de corante incluem os orgânicos, tais como as porfirinas e as ftalocianinas, e os *quantum dots* (nanopartículas semicondutoras).

Apesar de as DSSC já usufruírem de corantes estáveis e capazes de suportarem os 10⁸ ciclos redox, alguns factores podem ser responsáveis pela sua degradação:

- A exposição a altas temperaturas, que pode causar a dessorção das moléculas de corante da superfície do óxido semicondutor;
- A deficiência do electrólito em restabelecer rapidamente a carga à espécie oxidada e instável do corante, que pode dar margem à ocorrência de reacções laterais;
- Electrólitos com solventes inadequados, que podem reagir com o corante, provocando, por exemplo, a descarboxilação da espécie;
- Absorção de humidade.

Os processo cinéticos que envolvem o corante no funcionamento das DSSC não apresentam um entrave ao seu desempenho. A grande dificuldade está em conseguir que absorvam uma maior porção do espectro solar, nomeadamente a zona do vermelho e do infra-vermelho próximo. Uma subida abrupta da absorção do corante a partir dos 920 nm poderia, por si só, elevar a eficiência das DSSC para os 15% [16].

3.3. Óxido semicondutor: o TiO₂

O dióxido de titânio tem sido o óxido de escolha para as DSSC. Trata-se de um semicondutor de *bandgap* de aproximadamente 3,2 eV, compatível com o nível LUMO dos complexos de ruténio. É não tóxico, abundante e permite a produção de filmes finos com

⁶ O mesmo que coeficiente de absorção molar.

relativa facilidade. A sua função consiste em servir de suporte às moléculas de corante e meio de transporte para os electrões.

Os filmes porosos de referência são formados predominantemente por partículas de *anatase*⁷, produzidas segundo um processo de tratamento hidrotérmico, apresentando estruturas bipiramidal quadrada, pseudocúbica e pontiaguda (*stab-like*). O plano cristalino termodinamicamente mais estável é o (101), sendo também a face exposta predominante. Ao contrário dos filmes finos compactos, não há necessidade de se dopar o filme poroso, porque a injeção de um único electrão do corante numa partícula de TiO₂ é suficiente para torná-lo condutor [16]. É na formação dos filmes, durante o tratamento térmico, que estados superficiais podem surgir como possíveis fontes de aprisionamento de electrões, com a ocorrência de lacunas de oxigénio na rede cristalina do óxido ($Ti^{4+} + e^- \rightarrow Ti^{3+}$) [28]. No caso das melhores células, o tamanho médio das partículas pode variar de 10 a 20 nm e a espessura média dos filmes pode situar-se entre os 5 e os 20 µm, o que resulta numa área superficial aproximadamente 1000 vezes maior do que a sua área projectada [16]. Estes filmes são também chamados de camada nanoestruturada, devido à dimensão da estrutura que os grãos de TiO₂ formam.

A estrutura óptima das DSSC [17] inclui três camadas de dióxido de titânio, sobrepostas na seguinte ordem:

1. Um filme fino compacto e transparente, com algumas centenas de nanómetros de espessura, designado por *under layer* ou *blocking layer*, depositado directamente sobre o TCO por métodos como *spray-pyrolysis* (pirólise por aspersão) ou tratamento químico seguido de tratamento térmico. A sua função consiste em reduzir a recombinação dos electrões do TCO com espécies aceitadoras de electrões do electrólito, processo este também chamado “recaptura”;
2. A camada nanoestruturada, depositada sob a forma de uma pasta contendo os grãos de TiO₂ e ligantes orgânicos, por métodos como *doctor-blading* ou *screen-printing*, seguidos de tratamento térmico.
3. Um filme opaco, rugoso e poroso, designado por *light-scattering layer* ou camada difusora, depositado segundo os mesmos métodos da camada anterior. Possui em torno de 5 µm de espessura e a sua composição inclui partículas com diâmetro da ordem dos 100 a 400 nm. Tem a função de reflectir de volta à camada nanoestruturada fotões que não tenham sido inicialmente absorvidos, melhorando a capacidade da camada activa em absorver a luz incidente. A sua morfologia permite que o electrólito penetre por toda a estrutura.

É possível manipular a posição da banda de condução do TiO₂ relativamente aos níveis LUMO/HOMO do corante, pela inclusão de aditivos como o Li⁺ e/ou a 3-butil piridina (TBP) na estrutura das DSSC. O primeiro promove o aumento da corrente de curto-circuito, às custas da tensão de circuito aberto, enquanto que o segundo promove o efeito contrário. Tal recurso permite que se optimize a injeção de carga no semiconductor,

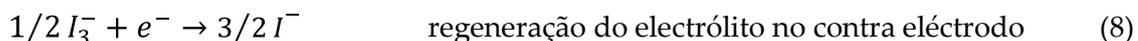
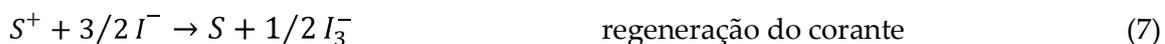
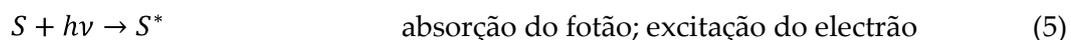
⁷ Uma das três formas minerais do dióxido de titânio: *anatase* (ou anatósio), *brookite* (bruquita) e *rutile* (rutilo).

enquanto as perdas por recombinação nas interfaces são minimizadas, reduzindo-se, portanto, a chamada “redundância cinética” [33].

3.4. Electrólito: o par redox iodeto/tri-iodeto

Os electrólitos possuem um papel importante nas DSSC, que consiste em repôr ao corante a carga cedida ao dióxido de titânio. Este processo de regeneração da espécie oxidada do corante precisa de ser rápido, de maneira a que não só este esteja apto a absorver um novo fotão, como também seja impossibilitado de reaver o electrão cedido ao dióxido de titânio. Por outro lado, a interacção entre a espécie oxidada do electrólito com o óxido deve ser mínima, a fim de se reduzir as perdas por recombinação. Ao mesmo tempo, a regeneração do electrólito no contra-eléctrodo tem que ocorrer facilmente.

Os maiores valores de eficiência para as DSSC têm sido atingidos com electrólitos à base de iodo, contendo iões iodeto na sua composição. Este facto deve-se à adequação do potencial redox do par I^-/I_3^- ao nível HOMO dos corantes mais eficientes e à adequação da mobilidade dos portadores de carga na regeneração do corante e na regeneração do próprio tri-iodeto. Além disso, estas soluções de iodo penetram em toda a estrutura porosa do dióxido de titânio, garantindo não só um bom contacto e a uniformização do potencial ao redor da nanoestrutura, como também o efeito de *screening* de qualquer campo eléctrico que poderia existir na mesma. Acredita-se que a sequência de reacções, desde a oxidação da espécie à sua regeneração, seja a seguinte [27,20]:



A recombinação do tri-iodeto do par redox com os electrões da banda de condução do dióxido de titânio é representada pela seguinte reacção:



A reacção 8 é, em princípio, lenta, pois requer dois electrões para ocorrer, o que afecta a capacidade do electrólito estar sempre apto a regenerar o corante. Daí utilizar-se um catalisador, normalmente de platina, no contra-eléctrodo. Este componente facilitador permite a rápida regeneração dos iões de iodeto, numa escala temporal que pode variar dos micro aos milissegundos, consoante a composição do electrólito. A reacção 9, por sua vez, é lenta o suficiente para permitir o aumento da concentração de electrões na banda de condução do TiO₂ quando a célula é iluminada, promovendo, portanto, uma diferença de potencial eléctrico.

Um dos problemas deste tipo de electrólito é o facto de o par redox ser muito oxidativo e tóxico, sendo potencialmente perigoso em caso de fuga da estrutura das DSSC, principalmente quando muito volátil, como é o caso dos electrólitos à base de acetonitrilo.

Outros tipos de electrólito têm sido desenvolvidos, no sentido de se equipararem em desempenho aos electrólitos à base de iodo e evitarem os problemas que este acarreta.

Dentre soluções à base de cobalto, ferroceno, condutores de buracos e géis contendo o par I^-/I_3^- , destaca-se os sais fundidos à base de iodeto imidazol [16].

3.5. Eléctrodos: o óxido condutor transparente

Os eléctrodos das DSSC são normalmente formados por uma camada de um TCO (óxido condutor transparente), com algumas centenas de nanómetros de espessura, depositado sobre um substrato de vidro ou polímero por *sputtering* (deposição por pulverização catódica) ou *spray-pyrolysis*. Dentre os óxidos mais utilizados estão o ITO (óxido de índio dopado com estanho) e o FTO (óxido de estanho dopado com flúor), por possuírem boa transparência (*bandgap* acima dos 3 eV) e boa condutividade eléctrica.

A recombinação dos iões do electrólito na interface com o TCO pode ser reduzida com a introdução da *blocking layer* [34,20].

3.6. Resumo

Foi feita até aqui uma revisão acerca das células solares e das *dye-sensitized solar cells*, passando pela contextualização das pesquisas nesta área até à pormenorização do funcionamento, dos desafios, dos limites e dos cuidados a serem tidos em conta na produção deste tipo de células. A partir dos próximos capítulos serão relatados estudos feitos sobre um conjunto de DSSC produzidas em laboratório, pelo grupo de investigação do qual o autor faz parte, com o objectivo de: identificar e compreender os mecanismos físicos de funcionamento destas células em particular, com a estrutura que foi empregue, e identificar os (possíveis) factores de degradação que acarretam a perda de desempenho das células com o passar do tempo, nomeadamente processos de origem cinética implicando portadores de carga e efeitos de interface. Estes estudos foram levados a cabo, desde a produção das células até à obtenção de resultados, com o auxílio de uma série de técnicas de medição e caracterização que serão introduzidas a seguir.

4. Técnicas de medição e caracterização

Ao longo deste trabalho foram empregues várias técnicas que assistiram o desenvolvimento das DSSC produzidas em laboratório, permitindo um certo nível de controlo dos processos envolvidos. São elas: sonda de quatro pontas (*four point probe*), perfilometria, espectrofotometria e microscopia electrónica de varrimento. Um segundo conjunto de técnicas permitiu a obtenção de parâmetros eléctricos e físicos das células. Cita-se a técnica de caracterização I - V , a técnica de medição do decaimento da tensão de circuito aberto e a espectroscopia de impedância, todas elas acopladas num sistema simulador solar.

4.1. Sonda de quatro pontas (*4-point probe*)

O propósito das sondas de quatro pontas (ou quatro terminais) é medir com precisão a resistividade dos sólidos, sem sofrer influência apreciável de resistências parasitas, como ocorre com as sondas de duas pontas. Esta técnica foi proposta inicialmente por F. Wenner, em 1915, para medir a resistividade eléctrica da Terra e, em 1954, L. B. Valdes adoptou-a para medir a resistividade de wafers semicondutores. Hoje em dia a sua utilização expandiu-se para aplicações em filmes finos e materiais supercondutores [35]. Neste trabalho, a sonda de quatro pontas foi aplicada na medição da resistência planar dos substratos condutores de FTO.

De acordo com o esquema da Figura 7, a sonda de quatro pontas consiste em 4 pontas metálicas finas, colineares e igualmente espaçadas (em 2 milímetros⁸), das quais as duas mais externas debitam corrente eléctrica, I , sobre a amostra através de uma fonte de corrente (uma bateria de 9 V⁸), enquanto as duas mais internas monitoram a tensão, V , entre os pontos x_1 e x_2 , através de um voltímetro de alta impedância. Um potenciómetro, por sua vez, permite o ajuste da corrente que atravessa a amostra. [35,36].

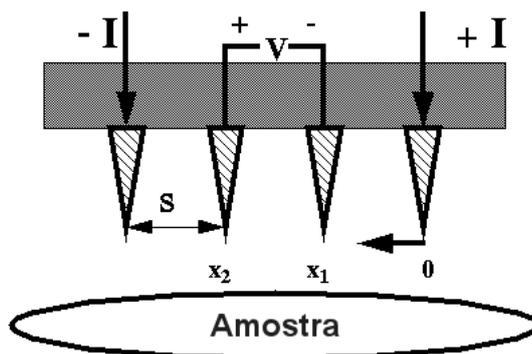


Figura 7 – Ilustração esquemática da sonda de quatro pontas [36].

A aplicação correcta desta técnica envolve a utilização de factores de correcção nos cálculos da resistividade, que dependem do formato da amostra e de como se produz o campo eléctrico no interior do material com a passagem de corrente. Estes factores podem

⁸ Segundo a montagem da sonda utilizada neste trabalho.

ser consultados em [35]. Os filmes de FTO produzidos neste trabalho possuem dimensões que respeitam a condição $d \ll s$, sendo d a espessura do filme, da ordem das centenas de nanómetros, e s a distância entre as pontas, da ordem dos milímetros, pelo que a seguinte expressão para o cálculo da resistência planar, R_{Sheet} (*sheet resistance*), se aplica:

$$R_{Sheet} = \frac{\rho}{d} = \frac{\pi}{\ln 2} \left(\frac{V}{I} \right) \quad (10)$$

Assim, ajustando o valor da corrente na sonda de quatro pontas, determina-se o valor de R_{Sheet} através da leitura directa da tensão no multímetro, já que:

$$\frac{R_{Sheet}}{V} = \frac{4,53}{I} \quad (11)$$

Portanto, através desta técnica foi possível determinar a resistência planar dos filmes de FTO, um parâmetro importante no desempenho das DSSC. Isto porque valores altos de resistência podem diminuir o valor de corrente nos terminais da célula, colaborando com o aumento da resistência em série, R_S , do circuito equivalente do capítulo 2.

4.2. Perfilometria

A perfilometria consiste na medição de perfis e rugosidades, com o auxílio de um perfilómetro, através de métodos de contacto ou sem contacto com a superfície da amostra a ser analisada.

Os perfilómetros de contacto possuem a vantagem de serem aplicáveis a praticamente qualquer superfície, não sofrem influência da cor ou da reflectividade do material, não requerem ambientes limpos e o nível de preparação de amostras que o SEM exige e, por utilizarem um método directo, não necessitam o auxílio de modelos computacionais. Nos perfilómetros de contacto, uma agulha móvel com ponta de diamante oscila verticalmente (segundo o eixo z) conforme a superfície com a qual mantém contacto se move em relação a ela (segundo os eixos x e y), permitindo que o relevo de um amostra seja medido em função da posição. Isto se dá através de um sinal analógico que é gerado numa bobina, cuja variação da corrente eléctrica é induzida pelo movimento vertical da agulha. Este sinal analógico é posteriormente digitalizado, armazenado, analisado e exibido ao utilizador através de um computador e de um *software*. Tipicamente, os perfilómetros são capazes de medir variações no relevo desde 10 nm até 1 mm; o diâmetro da ponta da agulha normalmente varia de 20 nm a 25 μ m sendo, em conjunto com a velocidade de varrimento da amostra e com a taxa de amostragem do sinal recolhido, o que define a resolução horizontal do equipamento. A força da agulha sobre a superfície da amostra pode ser ajustada de menos de 1 a 50 miligramas-força.

O perfilómetro Veeco Dektak 150 (Figura 8) foi amplamente utilizado no preparo das DSSC, visto a medição da espessura dos filmes de FTO e TiO_2 ser um procedimento importante para a caracterização e optimização das células. O próprio sistema de óptico de visualização da amostra permite que se focalize facilmente a superfície ampliada dos filmes, proporcionando uma via rápida para a obtenção de informações morfológicas e topográficas, sem a necessidade de se recorrer frequentemente ao SEM.

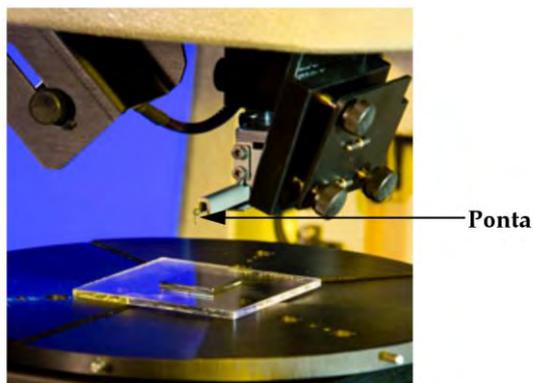


Figura 8 – Fotografia de uma amostra no perfilómetro Veeco Dektak 150 [37].

4.3. Espectrofotometria

A espectrofotometria é o estudo do espectro electromagnético restrito à região do visível, do infra-vermelho próximo e do ultra-violeta próximo, envolvendo a utilização de um espectrofotómetro. Com este equipamento é possível fazer incidir sobre amostras sólidas, líquidas e gasosas diferentes comprimentos de onda de luz, a fim de se estudar a interacção desta com o material e possibilitar a recolha de informações qualitativas e quantitativas acerca das suas propriedades ópticas.

Um espectrofotómetro é, essencialmente, composto por uma fonte de luz de espectro contínuo, um sistema óptico incluindo um monocromador, um compartimento para amostras e um conjunto de detectores de luz, além da electrónica necessária ao controlo do aparelho e à recolha e transmissão de dados para um computador.

Talvez o componente mais importante de um espectrofotómetro seja o seu monocromador, pois é através deste que o equipamento selecciona o comprimento de onda que irá incidir sobre a amostra e é o que define a sua resolução. O monocromador do tipo Czerny-Turner é dos mais utilizados, sendo uma boa representação do funcionamento geral deste sistema óptico que opera da seguinte maneira (ver Figura 9): parte da luz proveniente da lâmpada (A) atravessa a pequena abertura de uma *slit* (B), incidindo sobre um espelho colimador (C). Após reflectidos, os feixes de luz incidem sobre uma rede de difracção (D), de orientação variável, que discrimina os comprimentos de onda da luz incidente reflectindo-os em direcções diferentes. De seguida, estes feixes monocromáticos incidem sobre um segundo espelho colimador (E), sendo reflectidos em direcção a uma *slit* de saída (F). Esta *slit* selecciona o comprimento de onda da luz que incidirá sobre a amostra depois de passar, eventualmente, por mais um sistema óptico (G). Detectores (um fotomultiplicador ou um fotodíodo) situados num determinado compartimento atrás da amostra recebem a porção do feixe monocromático que a atravessa, transformando este sinal óptico em sinal eléctrico que depois é apresentado sob a forma de intensidade luminosa relativa.

A parte electrónica do espectrofotómetro é responsável por: 1) automatizar a variação do comprimento de onda incidente sobre a amostra, através da variação da orientação da rede de difracção e da escolha de diferentes lâmpadas, quando necessário; 2) tratar o sinal

eléctrico advindo dos detectores, amplificando-os, eliminando ruídos e fazendo os ajustes necessários à correcta interpretação dos resultados; 3) enviar estes dados para um computador que irá apresentá-los sob a forma de um gráfico contendo o espectro medido.

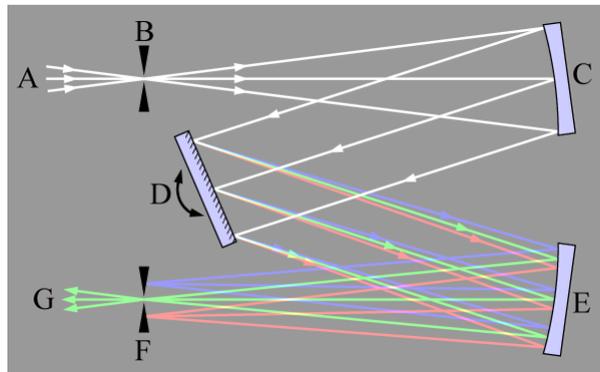


Figura 9 – Esquema de um monocromador do tipo Czerny-Turner [38].

Ao longo deste trabalho foi utilizado o espectrofotómetro Shimadzu UV-3600 [39], que é capaz de medir espectros dos 185 aos 3300 nm, com uma resolução de 0,1 nm. Este possui um sistema óptico composto por dois monocromadores, duas lâmpadas (uma de halogéneo e outra de deutério) e três detectores: um fotomultiplicador para a região ultravioleta e visível do espectro, um fotodíodo de InGaAs e um fotodíodo de PbS, ambos para a região infra-vermelho. Foi utilizado principalmente o modo de transmissão para a medição do espectro de transmissão dos filmes de FTO, ou seja, a sua transparência para cada comprimento de onda.

4.4. Microscopia electrónica de varrimento

A microscopia electrónica de varrimento é uma técnica que envolve a utilização de um microscópio electrónico de varrimento (SEM ou *scanning electron microscope*) para a visualização de objectos à micro e à nano escala, utilizando para tal um feixe de electrões ao invés de luz. Este facto permite ao SEM atingir resoluções mais altas que um microscópio óptico, tirando proveito do baixo comprimento de onda dos electrões que incidem sobre a amostra. Com o SEM é possível obter das amostras informações topográficas, morfológicas, químicas (composição), eléctricas (condutividade), atómicas (distribuição do número atómico) e outras.

O SEM funciona, em linhas gerais, da seguinte maneira (ver Figura 10):

1. Um feixe de electrões é emitido em direcção a uma amostra a partir de um filamento de tungsténio, por efeito termoiónico;
2. Este feixe, composto por electrões com energia desde centenas de eV a 40 keV, é focado por uma ou duas lentes magnéticas colimadoras sobre uma área de, aproximadamente 0,4 a 0,5 nm de diâmetro.
3. De seguida, o feixe passa por bobinas ou placas deflectoras que desviam o feixe nas direcções x e y , a fim de promover o varrimento de uma área rectangular da amostra;

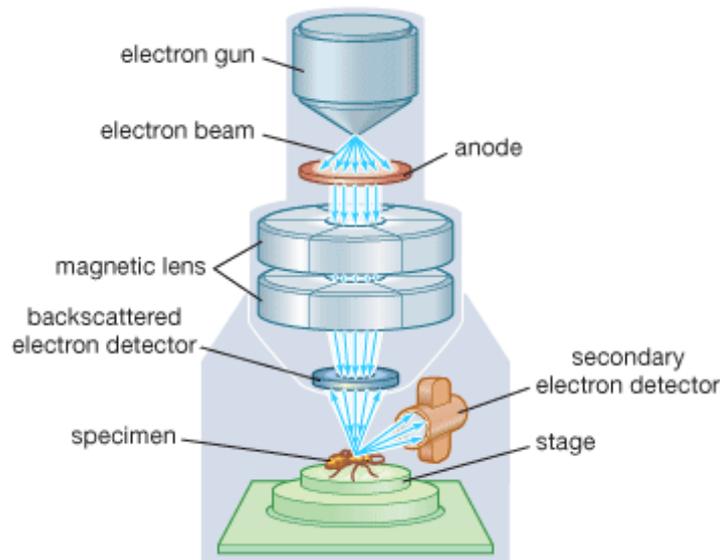


Figura 10 – Esquema da coluna óptica de um microscópio electrónico de varrimento [40].

4. Quando o feixe primário de electrões ingerage com a amostra, os electrões perdem energia por espalhamento (*scattering*) e por serem absorvidos por uma porção da amostra, o chamado volume de interacção; este volume de interacção pode variar de menos de 100 nm a 5 μm de profundidade e depende da energia dos electrões que chegam à amostra, do número atómico e da densidade desta;
5. A troca de energia entre o feixe e a amostra resulta na reflexão de electrões de alta energia, por espalhamento elástico (*elastic scattering* ou *backscattered electrons*), electrões de mais baixa energia, por espalhamento inelástico (*inelastic scattering* ou *secondary electrons*), e também na emissão de radiação electromagnética (raios-X), como mostra a Figura 11. Cada uma destas emissões pode ser detectada por sensores específicos. Inclusive a corrente de electrões proveniente do feixe que é absorvida pela amostra pode ser detectada e utilizada na formação de imagens da distribuição de corrente da amostra. A escolha da emissão detectada é importante consoante o tipo de informação que se pretende extrair. Por exemplo, a energia dos electrões retrodifundidos (*backscattered electrons*) é sensível ao número atómico da amostra e pode, portanto, permitir a distinção de diferentes materiais. Já os electrões secundários, menos energéticos, são mais absorvidos pela topografia da amostra e propiciam uma imagem com maior contraste e resolução;
6. Amplificadores electrónicos de vários tipos amplificam os sinais colectados e exibem-nos como variações de brilho num tubo de raios catódicos, estando este sincronizado com a frequência de varrimento da amostra pelo feixe de electrões. Isto resulta numa imagem que corresponde à distribuição de intensidade do sinal emitido pela área varrida da amostra;
7. Finalmente, a imagem capturada é armazenada num computador para uso posterior.

Esta técnica de microscopia foi utilizada neste trabalho para a averiguação da morfologia dos filmes de FTO e TiO_2 produzidos para o fabrico das DSSC. O equipamento utilizado foi um Hitachi S4100, com resolução de 15 Å.

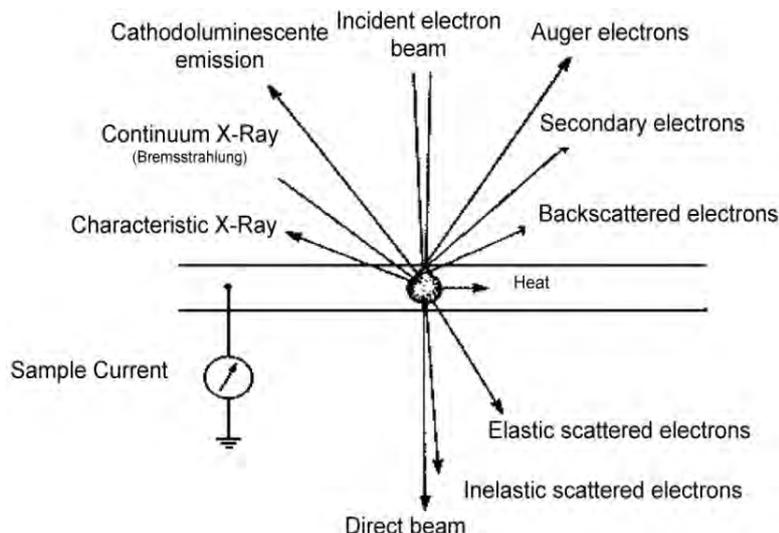


Figura 11 – Representação das emissões decorrentes da incidência do feixe de electrões sobre uma amostra no microscópio electrónico de varrimento [41].

4.5. O simulador solar

O simulador solar consiste num sistema montado com o objectivo de se reproduzir em laboratório os efeitos da iluminação solar sobre as DSSC e outros tipos de células fotovoltaicas. É composto por uma lâmpada de tungsténio/halogéneo ligada a uma fonte de corrente variável, um filtro de infra-vermelho (*Heat ABS glass* de 50 mm da Edmund Optics), uma ventoinha para evitar o sobreaquecimento das células e uma mesa micrométrica com dois contactos eléctricos móveis, estando tudo suportado por uma estrutura metálica rígida ajustável. Os contactos eléctricos, destinados a serem ligados aos eléctrodos das células, são ao mesmo tempo ligados a um voltímetro de precisão e a uma fonte de tensão ligada em série com um amperímetro de precisão.

De forma a controlar a potência luminosa que chega às células pousadas sobre a mesa micrométrica, foi utilizada uma célula de silício previamente calibrada, cuja relação entre a potência luminosa recebida e a corrente eléctrica medida nos seus terminais é conhecida.

Verificou-se que as DSSC testadas neste simulador, depois de calibrado para emitir 1000 W/m² (padrão AM1.5), produzem valores de eficiência subestimados em, aproximadamente, 6 a 7% em relação aos valores de eficiência estimados a partir da corrente de curto-circuito e da tensão de circuito aberto das células quando iluminadas pelo sol em boas condições atmosféricas (última análise feita no dia 3 de Agosto de 2009, às 14:45 horas, GMT em Aveiro, Portugal).

4.6. Caracterização I-V

A caracterização *I-V* (ver capítulo 2), que consiste na obtenção da curva da densidade corrente eléctrica (corrente eléctrica, I , dividida pela área activa, A , da célula) em função da tensão produzida nos terminais desta quando iluminada segundo o padrão AM1.5 (ver capítulo 1), permite o cálculo da eficiência da célula, η , do factor de forma, ff , e a obtenção dos parâmetros: densidade de corrente de curto-circuito, J_{SC} , tensão de circuito aberto, V_{OC} , e das resistências em paralelo e em série, R_{SH} e R_S .

Este processo é feito de forma automatizada por um programa de computador que controla a fonte de tensão, o amperímetro e o voltímetro do simulador solar através de uma interface GPIB (IEEE-488). Uma vez estabelecida a iluminação sobre a célula e definidos os parâmetros de entrada no programa, a curva é medida e os parâmetros acima mencionados são automaticamente calculados e gravados.

No programa, J_{SC} é calculado a partir da linearização de 5 pontos experimentais em torno de $V = 0$ e o V_{OC} é calculado da mesma forma com pontos em torno de $J = 0$. As resistências R_{SH} e R_S são determinadas, respectivamente, pelas derivadas da curva nos pontos $(0, J_{SC})$ e $(V_{OC}, 0)$. O factor de forma é calculado obtendo-se os valores J_{MP} e V_{MP} da curva de potência ($J \times V$ em função de V) e aplicando a equação 4. Finalmente, a eficiência, η , é calculada através da equação 3.

Todas as caracterizações foram feitas com as células sob, aproximadamente, 1000 W/m^2 de potência luminosa e após 15 minutos de iluminação constante em circuito aberto (*light soaking*⁹), o suficiente para a estabilização do V_{OC} .

4.7. Decaimento da tensão de circuito aberto

O decaimento da tensão de circuito aberto, ou OCVD (*open circuit voltage decay*), é uma técnica que permite a medição do tempo de vida aparente dos electrões no interior do TiO_2 nas DSSC, tendo sido demonstrada por Zaban et al [42]. Estes autores mostraram que o tempo de vida aparente dos electrões pode ser calculado a partir da curva de decaimento da tensão de circuito aberto da célula, provocado pela redução ou pela eliminação completa da iluminação sobre esta. A expressão que permite este cálculo é a seguinte:

$$\tau_n = -\frac{kT}{q} \left(\frac{\partial V_{OC}}{\partial t} \right)^{-1} \quad (12)$$

A obtenção do tempo de vida aparente dos electrões pelo método OCVD possibilita a avaliação do efeito de aprisionamento dos electrões pelos defeitos (*trap states*) na camada nanoestruturada, a obtenção do tempo de vida real dos electrões e a averiguação da eficácia da *blocking layer* nas DSSC.

Neste trabalho fez-se um breve estudo qualitativo acerca da curva de decaimento da tensão de circuito aberto, com o objectivo de se observar a eficácia dos filmes de TiO_2 compacto (*blocking layer*). Utilizou-se uma configuração experimental baseada no sistema de caracterização *I-V*, com a diferença de que a fonte de tensão e o amperímetro não foram utilizados. O programa de controlo, por sua vez, apenas registou ao longo do tempo os valores de tensão medidos pelo voltímetro, tendo os dados sido posteriormente tratados sob a forma gráfica.

⁹ Algumas das medições mais antigas não passaram por este processo.

4.8. Espectroscopia de Impedância

A espectroscopia de impedância (EIS ou *electrochemical impedance spectroscopy*) é um método de estado estacionário (*quasi-static*) utilizado na caracterização de propriedades eléctricas de materiais, sistemas electroquímicos e fotoelectroquímicos, nomeadamente os que se comportam com base em processos intimamente acoplados, cada qual progredindo a uma taxa diferente. Este método tem sido amplamente aplicado no estudo de fenómenos cinéticos, incluindo a elucidação de processos electrónicos e iónicos relevantes nas DSSC, principalmente no estudo da variação do desempenho destas células ao longo do tempo [43].

A EIS consiste na medição da corrente, I_{AC} , que atravessa um material ou um sistema, em resposta à aplicação de uma tensão alternada, $U_{AC} = \Delta U e^{i\omega t}$, em função da frequência, ω . A corrente medida, $I_{AC} = \Delta I e^{i(\omega t - \varphi)}$, pode apresentar uma diferença de fase, φ , em relação à tensão aplicada, o que dá origem a um valor de impedância, Z_{EIS} , dado pela seguinte expressão [21]:

$$Z_{EIS}(\omega) = \left| \frac{\Delta U}{\Delta I} \right| e^{i\varphi} \quad (13)$$

Esta impedância, medida para um vasto espectro de frequências (que pode ir desde 10^{-4} até mais de 10^{16} Hz), é o sinal estudado na EIS, técnica esta que possui a vantagem de permitir a utilização de amplitudes de tensão baixas o suficiente para que a perturbação no sistema seja pequena, reduzindo, portanto, efeitos e respostas não lineares mais difíceis de se analisar [26].

Qualquer propriedade intrínseca que influencia a condutividade de um sistema material-eléctrodo, ou um estímulo externo, pode ser estudado pela EIS. Os parâmetros derivados de um espectro geralmente inserem-se dentro de uma de duas categorias: 1) aqueles pertinentes apenas ao próprio material, tais como a condutividade, a constante dieléctrica, mobilidade de cargas, concentrações de equilíbrio de espécies carregadas, e taxas de geração e recombinação; 2) aqueles pertinentes à interface material-eléctrodo, tais como taxas de adsorção e reacção, a capacidade da região de interface, e coeficientes de difusão de espécies neutras no próprio eléctrodo. Todavia, a caracterização desse sistema e a obtenção e análise dos seus parâmetros requer a formulação de um modelo, que tanto pode ser matemático, baseado em pressupostos físicos, quanto eléctrico, representado por um circuito equivalente, sendo ambos coerentes com os resultados obtidos pela aplicação da EIS ao sistema.

A Figura 12 ilustra o perfil de impedância típico de uma DSSC, medido através da técnica EIS:

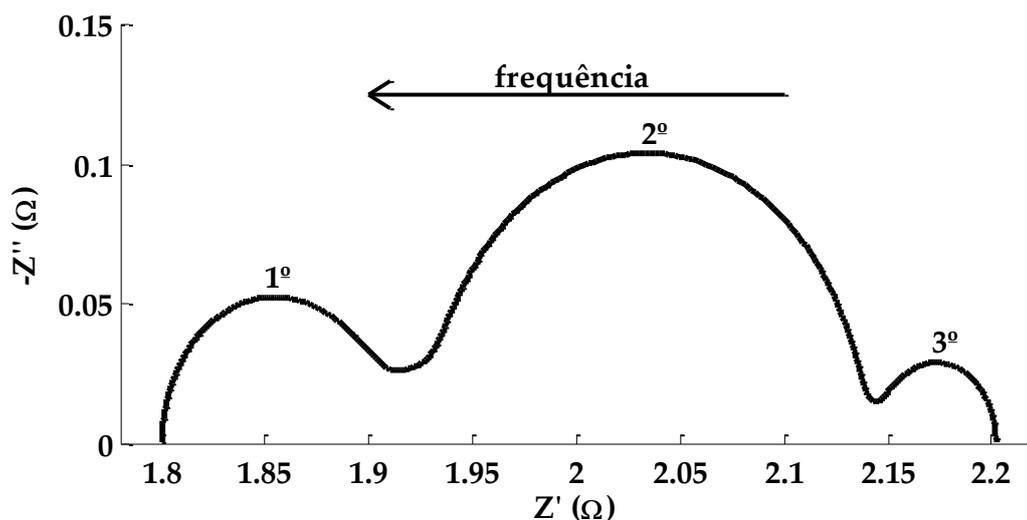


Figura 12 – Gráfico de Nyquist ilustrando o padrão típico de uma DSSC activada com o corante N719. Cada semi-círculo representa um processo de troca de carga numa interface. Note-se que, num gráfico de Nyquist, a frequência aumenta da direita para a esquerda ao longo da curva.

De acordo com estudos já realizados [21,43,44], atribui-se ao terceiro semi-círculo do gráfico de Nyquist o processo de difusão dos iões tri-iodeto ($f < 10^0$ Hz), descrito por um modelo de difusão de Nernst; ao segundo semi-círculo é atribuído o transporte de carga no interior do TiO_2 ($f: 10^1$ a 10^2 Hz); e ao primeiro semi-círculo é atribuído o transporte de carga na interface $\text{Pt}|\text{electrólito}$ ($f: 10^3$ a 10^5 Hz). É possível também a ocorrência de um quarto semi-círculo, a uma frequência maior do que 10^5 Hz, originado pelo transporte de carga na interface $\text{TCO}|\text{TiO}_2$.

Apesar dos estudos referidos (além de outros) apontarem a ocorrência de um ou mais destes semi-círculos no espectro de impedância nas DSSC, o comportamento das células pode variar conforme a sua constituição e consoante diversos parâmetros, como: o tipo de electrólito (par redox), a concentração de iões, a presença de aditivos, a espessura do espaço preenchido pelo electrólito, a espessura da camada nanoestruturada, o nível de recombinação existente entre as diversas interfaces e rotas de fuga de carga, degradação, entre outros factores, o que leva à ocorrência de padrões diferentes do ilustrado pela Figura 12, nomeadamente a sobreposição parcial de um ou mais semi-círculos, o achatamento dos mesmos, a ocorrência de zonas lineares, etc. Daí pode resultar a necessidade de se modelar circuitos equivalentes específicos para cada célula, de forma a que se consiga reproduzir adequadamente o comportamento de cada uma, possibilitando a obtenção de informações e parâmetros com significado físico real.

Além dos elementos LCR (indutância, capacidade e resistência), existem outros que podem compor um circuito equivalente de uma célula, representando a impedância característica de diferentes processos de difusão [43,44,45,46], tais como:

- Impedância de Warburg (elemento W): representa processos de difusão linear de distância infinita. A altas frequências o seu valor é pequeno, já que a espécie portadora de carga percorre uma curta distância no meio, movendo-se lentamente. Por outro lado, a baixas frequências o seu valor é alto, devido ao movimento mais

rápido da espécie. Este comportamento produz uma linha recta no gráfico de Nyquist, com fase constante igual a 45° para $\alpha = 0,5$. Trata-se de um caso genérico, já que na maioria das situações a distância de difusão de uma espécie num meio é limitada;

$$Z_W = \frac{W}{(i\omega)^\alpha} \quad \text{Impedância de Warburg} \quad (14)$$

$$W = \frac{kT}{n^2 q^2 c_{I_3^-} A \sqrt{D_e}} \quad \text{Parâmetro de Warburg} \quad (15)$$

- Impedância de Nernst (elemento O): representa processos de difusão de distância finita quando a concentração da espécie difundida é constante em todo o meio. Para altas frequências a impedância de Nernst aproxima-se da impedância de Warburg, enquanto que, para baixas frequências, esta comporta-se como um circuito RC em paralelo, produzindo um semi-círculo no gráfico de Nyquist;

$$Z_N = \frac{W}{(i\omega)^\alpha} \tanh[(i\omega\tau_d)^\alpha] \quad \text{Impedância de Nernst} \quad (16)$$

- Impedância de Warburg restrita, ou *bounded Warburg* (elemento T): representa processos de difusão de distância finita, em que há um número limitado de espécies electroactivas que, uma vez consumidas, não podem ser restabelecidas. Para altas frequências, esta impedância aproxima-se da de Warburg, enquanto que, para baixas frequências, comporta-se como um circuito RC em série, produzindo uma recta vertical no gráfico de Nyquist;

$$Z_T = \frac{W}{(i\omega)^\alpha} \coth[(i\omega\tau_d)^\alpha] \quad \text{Impedância de Warburg restrita} \quad (17)$$

- Impedância de Gerischer (elemento G): é um caso particular do modelo de impedância para a difusão dos electrões na interface $\text{TiO}_2|\text{electrólito}$ (ou $\text{TiO}_2|\text{corante}|\text{electrólito}$), que será apresentada a seguir, e assemelha-se à impedância de Nernst, com a diferença de exibir uma forma mais achatada no gráfico de Nyquist.

$$Z_G = \left(\frac{R_d R_r}{1 + i\omega/\omega_r} \right)^{1/2}, (R_d \gg R_r) \quad \text{Impedância de Gerischer} \quad (18)$$

A impedância devido à difusão dos electrões e às perdas pela reacção com o par redox num filme fino poroso foi modelada em trabalho já publicado [47], sendo também utilizada em trabalhos já citados. No caso do filme poroso de TiO_2 das DSSC, a difusão ocorre sobre um comprimento finito, está acoplada a reacções interfaciais de transferência de carga e não sofre influência de campo eléctrico interno (devido ao efeito de *screening* do electrólito, como já referido), resultando numa impedância dada por:

$$Z = \left(\frac{R_d R_r}{1 + i\omega/\omega_r} \right)^{1/2} \coth[(\omega_r/\omega'_d)^{1/2} (1 + i\omega/\omega_r)^{1/2}] \quad (19)$$

Os parâmetros R_d e R_r representam, respectivamente, a impedância de difusão e a impedância da reacção no escuro; ω'_d e ω_r são as respectivas frequências características, com $\omega'_d = 1/\tau'_d = D_e/L^2$ e $\omega_r = 1/\tau_r$. Por sua vez, D_e corresponde ao coeficiente de difusão e τ_r ao tempo de vida do electrão no filme de TiO_2 , ambos relacionando-se pela expressão:

$$L_n = \sqrt{D_e \tau_r} \quad \text{Comprimento de difusão} \quad (20)$$

Desde que L_n tenha pelo menos o triplo do valor de L , a espessura do filme, o modelo acima aplica-se à situação em que as células estão sob iluminação, caso contrário D_e diverge do valor real.

Quando $R_d \ll R_r$, caso em que a maioria dos electrões injectados no TiO_2 são colectados pelo TCO, havendo pouca recombinação com o electrólito, observa-se um processo de difusão simples (circuito RC em paralelo) e a expressão 19 simplifica-se para:

$$Z = \frac{1}{3} R_d + \frac{R_r}{1 + i\omega/\omega_r}, (R_d \ll R_r) \quad (21)$$

Quando a maioria dos electrões recombina-se com o tri-iodeto, na situação em que $R_d \gg R_r$, a expressão 19 aproxima-se da impedância de Gerischer.

A medição dos espectros de impedância neste trabalho foi feita com o uso de um amplificador *lock-in* (Stanford Research Systems SR850 DSP lock-in amplifier), controlado por um programa em LabVIEW através de uma interface GPIB. Devido às limitações do equipamento, a gama de frequências utilizada nunca foi inferior a 1 Hz.

Uma vez medidos, os dados foram ajustados a diferentes modelos eléctricos (circuitos equivalentes), com o auxílio do programa ZsimpWin, até que se obtivesse o melhor ajuste de um modelo coerente com a estrutura e com a natureza dos processos de difusão nas interfaces das DSSC.

5. Procedimento de fabrico das DSSC

A estrutura geral e as etapas de produção das *dye-sensitized solar cells* caracterizadas neste trabalho foram, em parte, similares às publicadas em [20], embora com algumas diferenças, nomeadamente a não utilização de um terceiro eléctrodo e a utilização de outro método de deposição de platina, diferente da técnica de *sputtering*.

5.1. Materiais

- Substratos de vidro comum, transparente, de 36 cm² e 1,8 mm de espessura;
- Solução de FTO preparada em laboratório, com 0,18 M de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich) e 0,29 M de NH_4F (Aldrich) em etanol e água desionizada;
- Solução com 0,2 M de *di-iso-propoxy titanium bis[acetylacetonate]* (Aldrich), ou simplesmente TAA, em isopropanol, diluída em laboratório;
- Solução coloidal altamente transparente de TiO_2 nanocristalino: *Ti-nanoxide HT* (Solaronix);

- Solução coloidal opaca de TiO₂ com partículas difusoras: *Ti-nanoxide P300* (Solaronix);
- Solução com 0,17 mM de corante N719 (*Ruthenium 535-bisTBA* da Solaronix) em etanol, preparada em laboratório;
- Solução alcoólica de platina: *Platisol* (Solaronix);
- Solução de iodo de baixa viscosidade contendo o par redox I^-/I_3^- : Iodolyte R-100 (Solaronix), com uma concentração de 100 mM de tri-iodeto;
- Folhas termoplásticas Surlyn®, séries SX1170-60 e SX1170-25 (Solaronix);
- Lâminas de vidro de 0,96 mm de espessura;
- Tinta de prata (Agar Scientific);

5.2. Preparação e montagem das células

A estrutura geral de todas as células produzidas para este trabalho foi, do eléctrodo ao contra-eléctrodo, a seguinte: FTO, *blocking layer* (quando presente), camada nanoestruturada e camada difusora, activadas pelo corante N719 e embebidas no electrólito Iodolyte R-100, platina e FTO. Toda a estrutura foi depositada em substratos de 1,5 × 1,5 cm, sendo a área activa circular, com 5 mm de diâmetro ($A = 0,196 \text{ cm}^2$).

A preparação dos eléctrodos teve início pela limpeza meticulosa de um ou mais substratos de vidro de 36 cm², mecanicamente e no banho de ultrassons, em acetona, álcool e água desionizada, finalizada pela secagem com jacto de azoto.

O óxido condutor transparente foi depositado numa das faces dos substratos pelo método de *spray-pyrolysis*, à temperatura de 500 °C, aspergindo-se a solução de FTO sobre estes. A resistência planar, R_{Sheet} , dos substratos foi, posteriormente, medida com a sonda de 4 pontas.

A deposição da *blocking layer* foi feita pelo método de *spray-pyrolysis*, aspergindo-se a solução de TAA sobre os substratos a 450 °C, tendo-se o cuidado de proteger desta solução as zonas destinadas ao contacto eléctrico (terminais) das células. A espessura final dos filmes foi medida no perfilómetro.

A camada nanoestruturada foi depositada pela aplicação da pasta Ti-nanoxide HT através do método *doctor-blading*. Uma máscara de fita-cola com 120 µm de espessura e um furo central circular de 5 mm de diâmetro foi utilizada como máscara, a fim de estabelecer o formato da área activa da célula e controlar a espessura desta camada. A uniformização da pasta, restrita ao interior do círculo, foi feita com o auxílio de um bastão de vidro. Depois de evaporados os solventes mais voláteis, 20 minutos após a deposição da pasta, aplicou-se o tratamento térmico aos filmes: 450 °C durante 30 minutos. A espessura final foi medida posteriormente no perfilómetro.

A camada difusora foi depositada sobre a camada nanoestruturada por um processo similar ao anterior, com a aplicação da pasta Ti-nanoxide P300. A única diferença esteve na utilização de uma máscara de fita-cola com 60 µm de espessura, ao invés de 120 µm.

A activação do dióxido de titânio foi feita pela imersão dos eléctrodos contendo a camada nanoestruturada na solução de complexo de ruténio N719 e deixando-os em repouso até o dia seguinte, à temperatura ambiente e no escuro, para que se completasse a adsorção das

moléculas de corante ao óxido semiconductor. Os eléctrodos foram depois enxaguados em etanol e secos em azoto, imediatamente antes de se efectuar a união e a selagem dos eléctrodos com os contra-eléctrodos.

A platina foi depositada nos contra-eléctrodos pela aplicação de Platisol na área circular definida por uma máscara idêntica à utilizada na deposição da camada difusora. Após a evaporação completa da solução de platina, os contra-eléctodos foram tratados termicamente a 450 °C durante 30 minutos, produzindo uma fina película de platina.

A montagem das células foi feita unindo-se os eléctrodos aos contra-eléctrodos, de forma a que toda a superfície de TiO₂, de um lado, estivesse alinhada com toda a superfície de platina, do outro. Entre ambos, uma película termoplástica Surlyn® de 60 µm, convenientemente furada no centro de forma a não obstruir a área activa das células, foi adicionada a fim de se proceder à selagem.

A selagem, por sua vez, foi efectuada posicionando-se as células entre 2 placas de aquecimento, uma inferior e outra superior, aquecidas a 110 °C e exercendo pressão suficiente sobre as células, durante 10 minutos, até que os substratos estivessem firmemente unidos após o arrefecimento e distanciados em, aproximadamente, 30 µm.

De seguida, procedeu-se à injeção do electrólito através de um pequeno furo feito previamente no contra-eléctrodo com uma broca de carboneto de 0,5 mm de diâmetro, colocando-se uma agulha com algumas gotas de Iodolyte R-100 sobre o furo e submetendo as células a vácuo, durante 20 minutos, até que todo o ar dentro da área activa fosse removido. Após esse período, o restabelecimento de ar na câmara de vácuo encarregou-se de forçar o electrólito para dentro das células e da estrutura porosa do TiO₂.

O orifício de entrada do electrólito foi selado utilizando-se uma tira de filme termoplástico de 25 µm juntamente com uma tira de vidro mais fino (lâmina de microscópio). A tira termoplástica foi centrada sobre o orifício enquanto a tira de vidro, pré-aquecida, foi pressionada contra o filme.

Finalmente, foi aplicada tinta de prata nos terminais das células, a fim de se garantir um bom contacto eléctrico com os instrumentos de medição e circuitos externos, ao mesmo tempo que protege as superfícies de FTO contra desgaste mecânico.

O aspecto final das células pode ser visto na Figura 13.

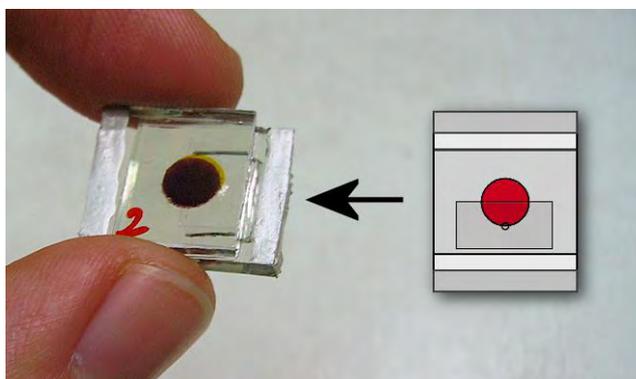


Figura 13 – Imagem esquemática de uma DSSC produzida segundo o método utilizado neste trabalho, vista da parte de trás, ao lado de uma célula real, vista pela frente.

6. Resultados e análise dos dados

Para este trabalho foram produzidas 4 células, em Outubro de 2008, com a estrutura referida no capítulo 5.2, duas com a *blocking layer* (células 1 e 3) e duas sem (células 2 e 4), as quais foram caracterizadas mensalmente até Junho de 2009 (cerca de 250 dias).

6.1. Morfologia

Os filmes de FTO produzidos apresentaram R_{Sheet} entre 10 e 13 Ω e uma espessura de, aproximadamente, 630 nm. A sua morfologia pode ser vista na Figura 14. Pela visualização da uniformidade dos cristais e da sua distribuição homogénea pela superfície do substrato, foi possível, com recurso à microscopia SEM, confirmar a qualidade dos filmes de FTO e a adequação do método empregue para o crescimento dos mesmos. Por outro lado, verificou-se pelo espectro de transmissão do substrato (Figura 15) que uma porção significativa (mais de 20%) da luz incidente é absorvida ou reflectida pelo vidro e pelo FTO, indicando que, apesar de os eléctrodos serem bons condutores, esta baixa transmissividade pode afectar a eficiência das células, já que menos fótons chegam à camada activa. Um nível ainda maior de perdas ópticas é esperado com a introdução da *blocking layer*.

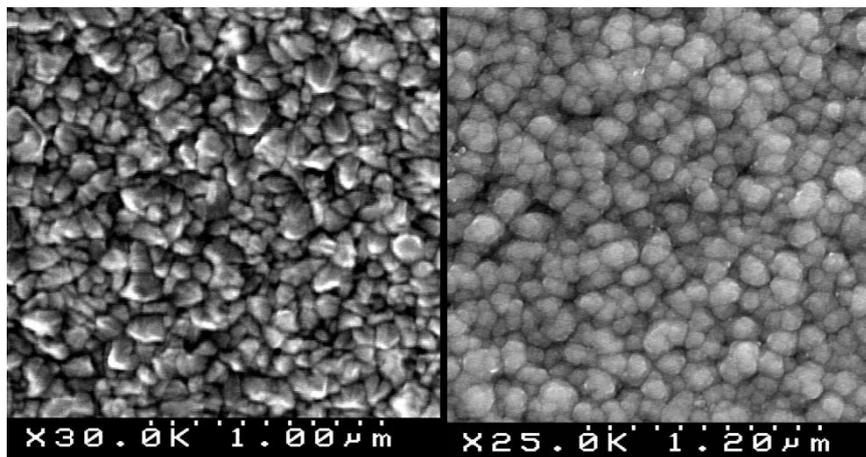


Figura 14 – Imagens obtidas por SEM. À esquerda: filme de FTO; à direita: filme de TiO_2 compacto (*blocking layer*) sobre FTO. Ambos são filmes produzidos no laboratório, com características similares às dos filmes presentes nas células deste trabalho.

A *blocking layer* (Figura 14), por sua vez, parece cobrir toda a superfície do FTO, havendo alguns poucos pontos muito dispersos que aparentam ser buracos e/ou cristais maiores do TCO que não foram cobertos na sua totalidade. A imagem de SEM permitiu constatar boa qualidade das *blocking layers* (com espessura de, pelo menos, 150 nm) com vista a possibilitar uma efectiva redução da recombinação directa dos iões tri-iodeto com o FTO.

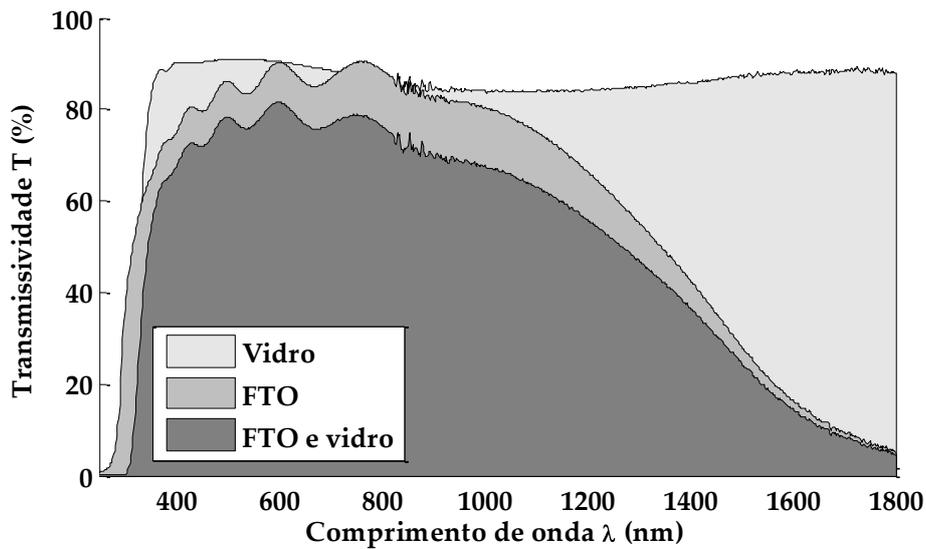


Figura 15 – Espectro de transmissão do substrato de FTO. Espessura do vidro: 1,8 mm; espessura do FTO: 630 nm. Menos de 80% da luz incidente sobre as células atinge a camada activa.

Depois de depositadas e tratadas termicamente, as camadas nanoestruturadas produzidas com a pasta Ti-nanoxide HT revelaram-se altamente transparentes e aparentemente compactas. Conforme esperado, a sua morfologia mostrou-se porosa quando vista através do SEM (Figura 16). Verificou-se que o filme TiO₂ apresenta poros cujos diâmetros variam, aproximadamente, em torno de 50 nm, dispersos uniformemente, não havendo agregados ou *clusters* que tornariam o filme mais dispersivo e diminuiriam a área efectiva da camada nanoestruturada. Informações morfológicas e cristalógraficas mais precisas, no entanto, só serão possíveis em trabalhos futuros com técnicas como a AFM (*atomic force microscopy*) ou a de difracção de Raios-X.

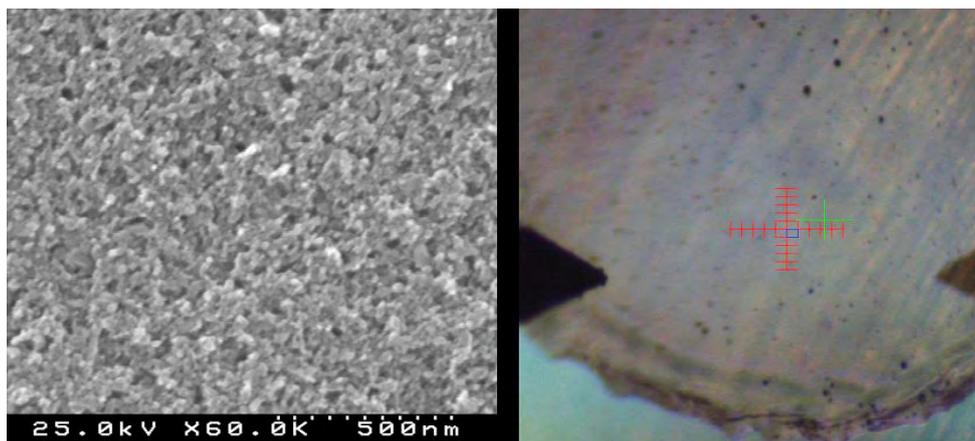


Figura 16 – Esquerda: Estrutura porosa da camada nanoestruturada, produzida com a pasta Ti-nanoxide HT, vista através do SEM. Direita: imagem da camada nanoestruturada vista através do perfilómetro.

Verificou-se após vários testes que a pasta Ti-nanoxide HT não suporta espessuras acima de 5,5 µm, tendo apresentado muitas rachaduras e se delaminado dos substratos caso este

valor fosse excedido. Embora a técnica *doctor-blading*, aplicada manualmente, seja sensível à forma como se espalha a pasta, seguindo o procedimento descrito foi possível produzir filmes com espessura entre 3,5 e 5 μm .

6.2. A caracterização I-V e a eficiência ao longo do tempo

A Tabela 1 reúne as principais características de cada uma das células produzidas. A Tabela 2, mais à frente, reúne os mesmos parâmetros ao fim da última caracterização I-V.

Célula	Blocking layer (nm)	Camada nano. (μm)	V_{OC} (mV)	J_{SC} (mAcm^{-2})	ff (%)	η (%)	R_S (Ωcm^2)	R_{SH} (Ωcm^2)
1	100±20	3,8±0,3	807,6	9,70	67,3	5,27	20	14
2	-	5,0±0,5	724,5	9,22	64,6	4,32	23	84
3	210±20	3,7±0,1	813,5	11,33	73,7	6,80	18	110
4	-	4,5±0,3	753,6	11,12	62,7	5,25	18	59

Tabela 1 – Dados das 4 células produzidas segundo o método descrito. Os parâmetros eléctricos correspondem à primeira curva I-V medida de cada uma. Os valores da resistência em paralelo, R_{SH} , não são fiáveis devido ao método de derivação do programa ser sensível a oscilações acentuadas dos valores de corrente medidos em torno de $V = 0$.

Estes dados evidenciaram os efeitos da *blocking layer* nas DSSC, produzindo um aumento significativo do V_{OC} , do ff e, conseqüentemente, da eficiência das células. Isto deve-se ao bloqueio total ou parcial da recombinação na interface FTO|electrólito, que se traduz numa redução da fuga de carga por vias secundárias, promovendo o aumento da resistência em paralelo, R_{SH} e, logo, do factor de forma. Acredita-se que, entre a célula 1 e a célula 3, a diferença de eficiência se deva principalmente à diferença de espessura entre as respectivas *blocking layers*, podendo, no primeiro caso, a espessura ter sido insuficiente para cobrir toda a superfície e todas as irregularidades do filme FTO, expondo mais zonas e grãos ao contacto directo com o electrólito, permitindo assim, maior recombinação dos portadores de carga nessa interface, como sugere [20]. Além disso um filme demasiado fino pode permitir recombinação por efeito de túnel [34]. A quantidade de electrólito injectado na estrutura das células, que depende da distância entre os eléctrodos, estabelecida durante a selagem, também foi um parâmetro susceptível a variações devido a este processo. Por outras palavras, não foi possível controlar precisamente a pressão aplicada sobre as células entre as placas de aquecimento, levando a diferenças entre as espessuras finais das películas termoplásticas de cada célula e, logo, do volume disponível para a injeção do electrólito. Assim sendo, diferentes quantidades desta substância e diferentes distâncias entre os eléctrodos podem ter sido um segundo factor condicionante do desempenho das células. Suspeita-se, com base no aspecto final das células, que a célula 1 recebeu mais electrólito que as demais, possuindo uma maior distância entre os eléctrodos, enquanto que, com a célula 2, ocorreu o inverso. Tal hipótese, embora meramente especulativa, parece plausível tendo em conta o baixo desempenho da célula 2 em praticamente todos os parâmetros.

A melhor célula deste grupo atingiu os 6,80% de eficiência, o que é um bom resultado tendo em conta que a estrutura destas DSSC não foi completamente otimizada [17], isto

é, o conjunto vidro|FTO bloqueia mais de 20% da luz incidente (sem levar em consideração a *blocking layer*), reduzindo a absorção de fótons pela camada activa e, consequentemente, a corrente; as camadas nanoestruturadas não têm a espessura óptima de, aproximadamente, 10 μm , porque a pasta utilizada não suporta estes valores; o conjunto corante|electrólito não contém aditivos que optimizam a posição relativa dos níveis de energia do TiO_2 e do electrólito, melhorando os parâmetros V_{OC} e J_{SC} [16,17].

As curvas I - V e P - V foram medidas uma vez por mês, durante 9 meses, estando apresentadas nos gráficos das Figura 17 e Figura 18, respectivamente.

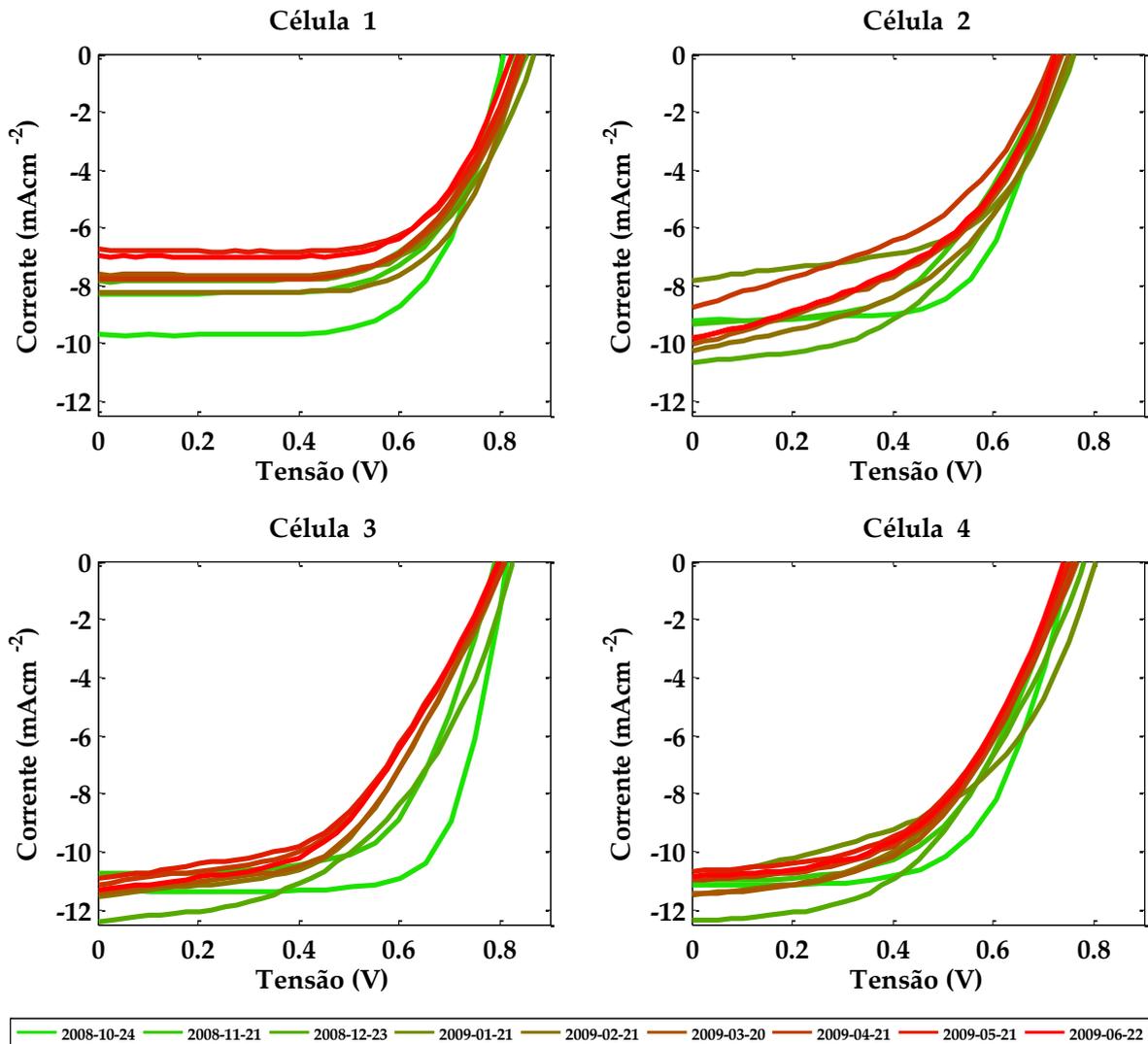


Figura 17 – Curvas I - V de cada célula, medidas uma vez por mês, durante 9 meses. Quanto mais vermelha a curva, mais recente é.

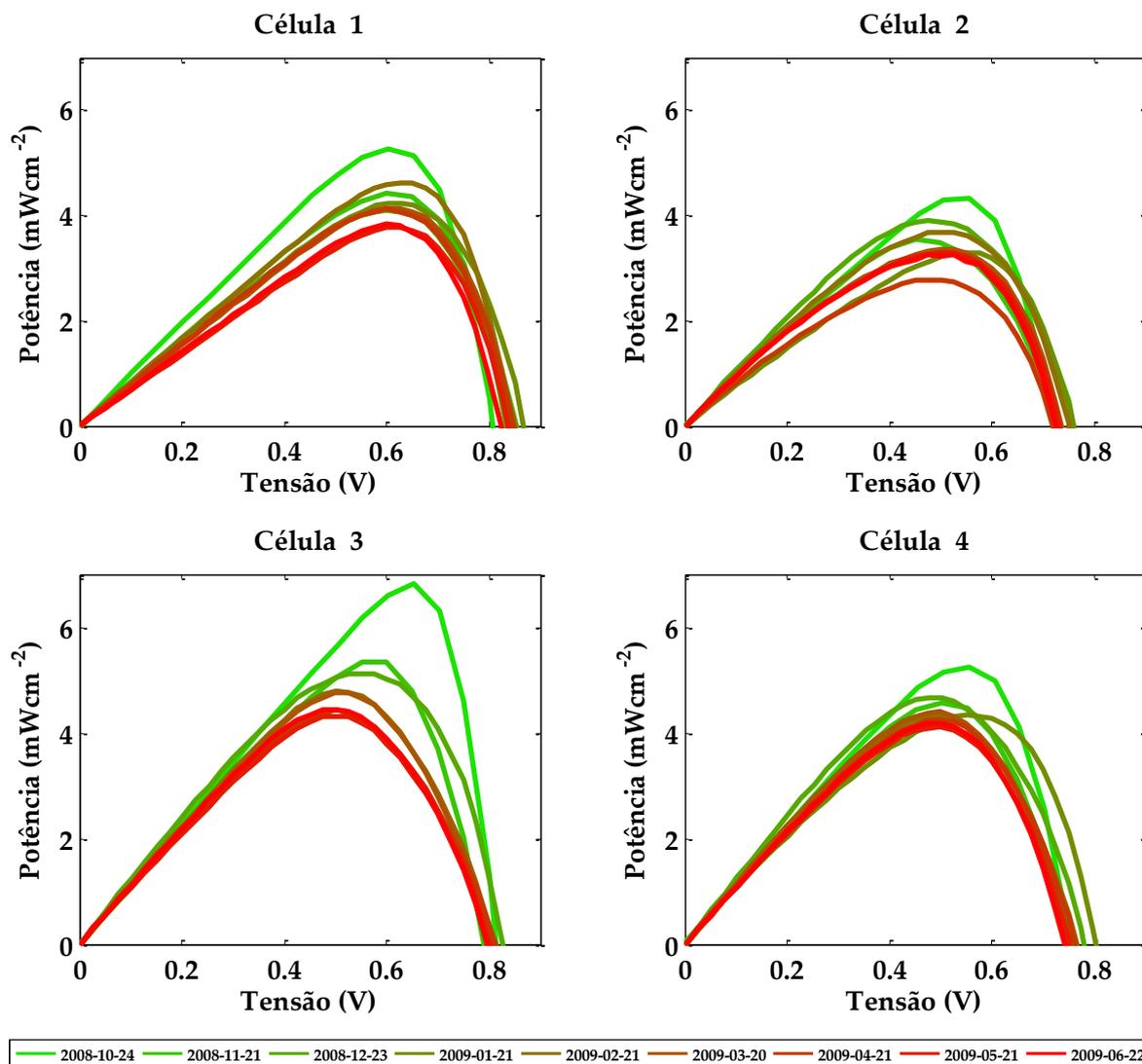


Figura 18 - Curvas P-V de cada célula, medidas uma vez por mês, durante 9 meses. Quanto mais vermelha a curva, mais recente é.

Estes dados mostram que o comportamento eléctrico das células ao longo do tempo é, de maneira geral, marcado por uma forte diminuição do factor de forma, nomeadamente nas células que possuem menos electrólito (células 2 e 3), do que nas células que possuem mais electrólito (células 1 e 4). Considerando a primeira e a última medição de cada célula, verificou-se que o factor de forma diminuiu aproximadamente 2% na célula 1, 30% na célula 2, 33% na célula 3 e 17% na célula 4, sugerindo que uma possível degradação ou perda de electrólito possa ter gerado uma insuficiência de iões, comprometendo a regeneração do corante. Este facto justificaria o aumento da resistência em série de todas as células, excepto na célula 2, e seria explicado em parte pelo aparecimento de “manchas” na área activa das células 2, 3 e 4, aparentando tratar-se de cristais do iodo, cuja ocorrência já foi observada nos próprios recipientes onde o electrólito é armazenado.

As Figuras Figura 19, Figura 20 e Figura 21 mostram a evolução dos parâmetros das 4 células ao longo do tempo. Um certo nível de oscilação desses valores deve-se a pequenas

variações da intensidade da luz incidente sobre as células no simulador, o qual foi periodicamente recalibrado de forma a minimizar este efeito inerente ao posicionamento manual das células.

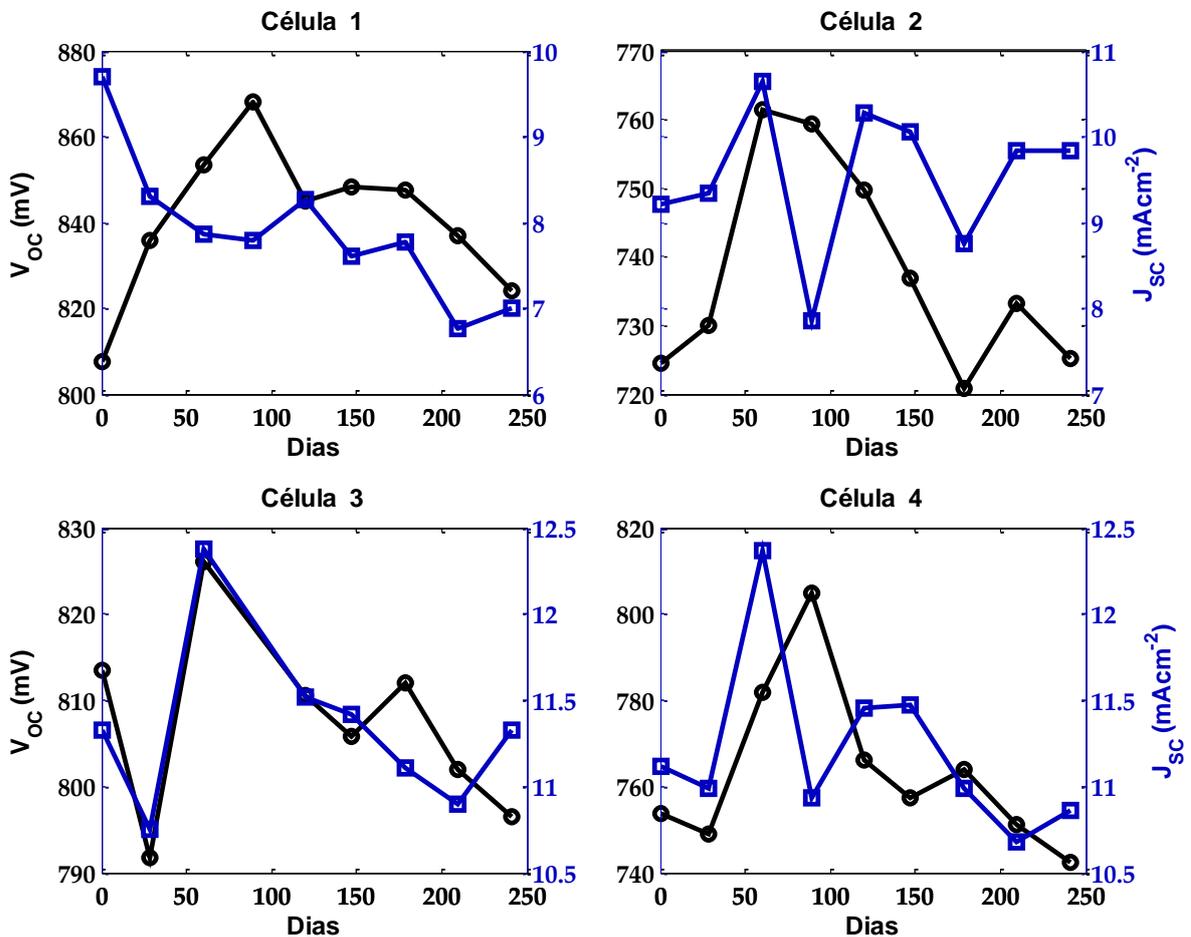


Figura 19 – Evolução da tensão de circuito aberto e da corrente de curto-circuito de cada célula ao longo do tempo. Tendo em conta os primeiros e os últimos valores medidos, o V_{OC} não variou mais do que, aproximadamente, 2%. Por sua vez, o J_{SC} diminuiu 28% na célula 1, aumentou 7% na célula 2, não variou na célula 3 e diminuiu 2% na célula 4. A célula 1 foi a única que apresentou uma queda acentuada da corrente, compensando a maior estabilidade do factor de forma. De forma contrária, J_{SC} não variou na célula 3, mas o seu factor de forma foi o que sofreu a maior redução, em aproximadamente 33%.

A subida inicial da tensão de circuito aberto e da corrente de curto-circuito, em alguns casos, pode ser atribuída à introdução do processo de *light soaking* no 3º mês de medição. Este procedimento, que consistiu em manter cada célula em circuito aberto e iluminada pelos 1000 W/m² durante 15 minutos, assegurou a estabilização do valor do V_{OC} antes de cada caracterização *I-V*.

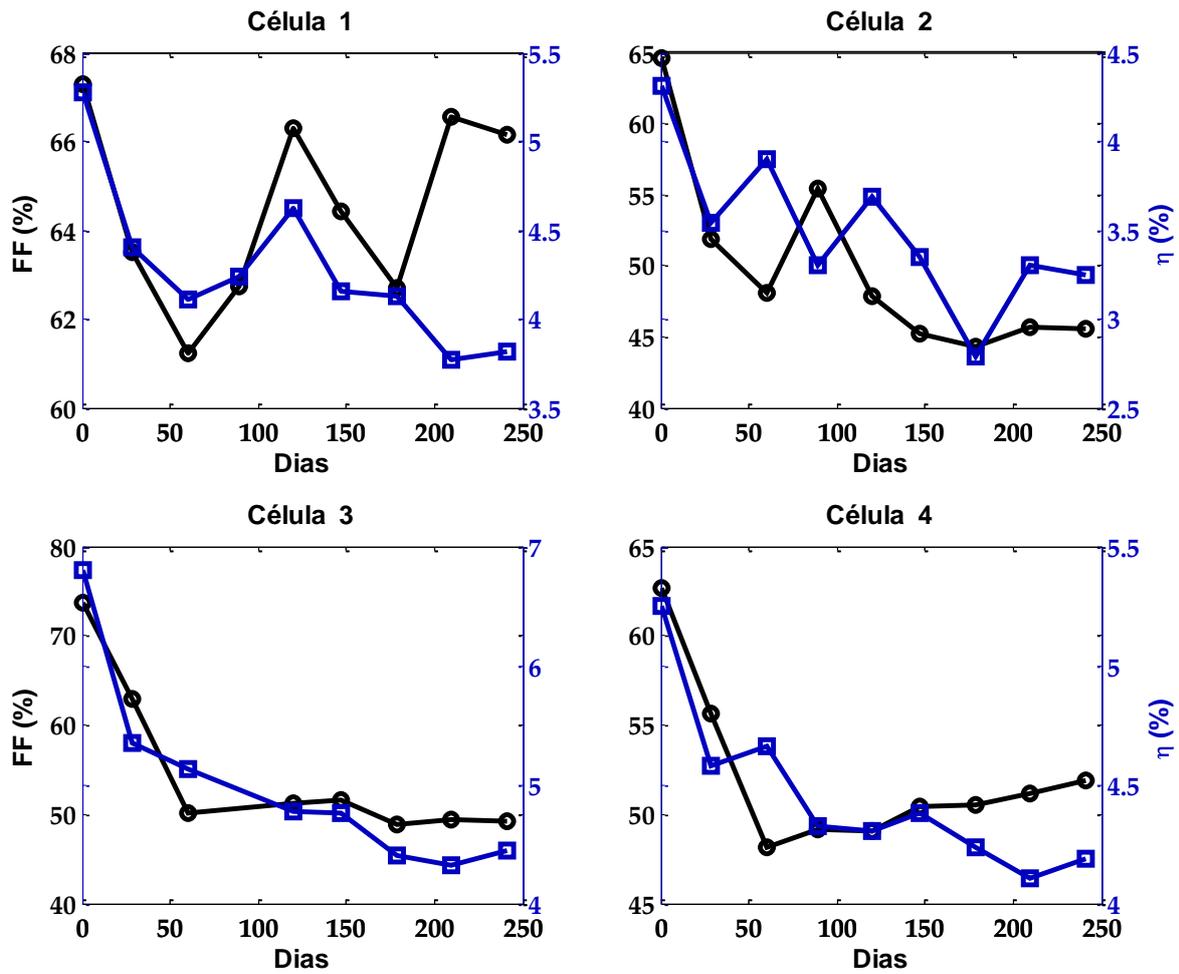


Figura 20 – Evolução do factor de forma e da eficiência de cada célula ao longo do tempo. Os valores de eficiência diminuíram, aproximadamente, 28%, 25%, 35% e 20% para as células 1, 2, 3 e 4, respectivamente. O factor de forma, por sua vez, diminuiu aproximadamente 2% para a célula 1, 30% para a célula 2, 33% para a célula 3 e 17% para a célula 4.

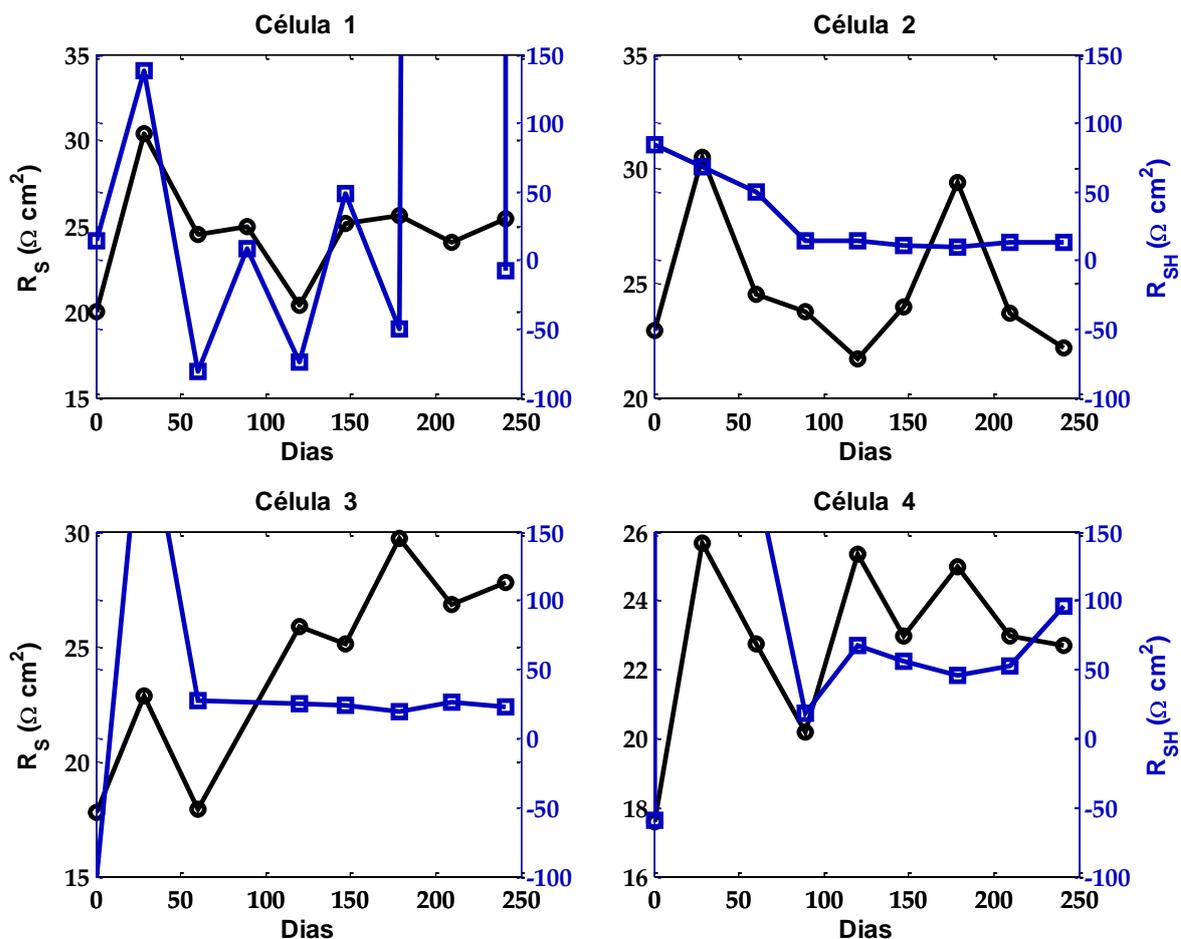


Figura 21 – Evolução da resistência em série e da resistência em paralelo de cada célula ao longo do tempo. Os valores de R_{SH} são pouco fiáveis, já que o método de derivação do programa utilizado é sensível a oscilações dos pontos próximos de $V = 0$, podendo resultar em resistências baixas ou resistências negativas, sugerindo que $R_{SH} \rightarrow \infty$. A resistência em série variou, respectivamente, em 25%, -4%, 56% e 28% para as células de 1 a 4.

A Tabela 2 contém os parâmetros eléctricos correspondentes à última curva $I-V$ de cada célula.

Célula	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mAcm^{-2})	ff (%)	η (%)	R_S (Ωcm^2)	R_{SH} (Ωcm^2)
1	824,1	7,00	66,1	3,82	25	¹⁰ -7,2
2	725,2	9,84	45,5	3,25	22	13
3	796,5	11,33	49,3	4,45	28	22
4	742,3	10,86	51,9	4,19	23	96

Tabela 2 – Dados das 4 células produzidas segundo o método descrito. Os parâmetros eléctricos correspondem à última curva $I-V$ medida de cada uma. Os valores da resistência em paralelo, R_{SH} , não são fiáveis.

¹⁰ Valor negativo devido à oscilação dos valores da densidade de corrente em torno de $V = 0$, que originaram um declive negativo.

6.3. Decaimento da tensão de circuito aberto

A visualização das curvas de decaimento do V_{OC} (Figura 22) permitiu evidenciar o efeito de redução dos processos de recombinação nas DSSC, mais precisamente a recombinação directa dos iões tri-iodeto com o FTO do eléctrodo. Não se consegue distinguir com clareza qual célula (1 ou 3) possui as curvas com decaimento mais lento, possivelmente devido a alguma diferença no nível de luz difusa que ainda atingiu as células, mesmo cobertas, em cada medição. Levando em consideração as medidas de 2009-02-21, dir-se-ia que a célula 3 apresenta melhor desempenho, mas o mesmo não se pode dizer a partir dos últimos resultados. De facto, a redução da penetração de luz difusa nas células é um factor que deverá ser futuramente aprimorado.

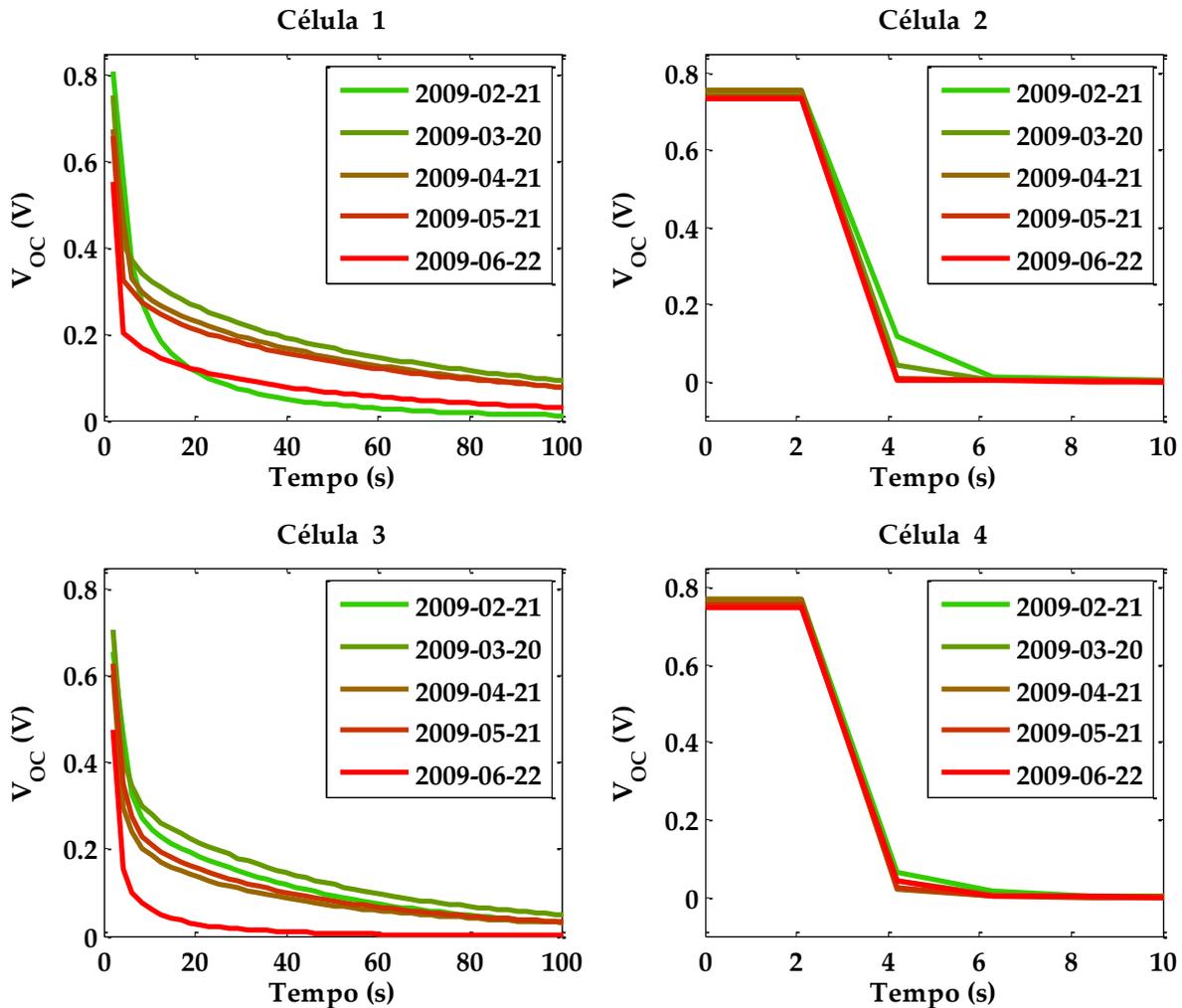


Figura 22 – Curvas de decaimento do V_{OC} de cada uma das células ao longo do tempo. Esta técnica passou a ser aplicada tendo já sido iniciado o estudo da eficiência ao longo do tempo. A iluminação foi interrompida a partir dos 2,1 segundos.

6.4. Estudo da impedância ao longo do tempo

Assim como as medidas $I-V$, as curvas de impedância de cada uma das 4 células foram medidas uma vez por mês (excepto o segundo mês, com duas medidas), durante oito

meses (o primeiro mês foi descartado devido a problemas de ordem técnica), no mesmo dia, ou em dias próximos às medições das curvas I - V . As características de iluminação das células foram iguais às da caracterização I - V . Utilizou-se um sinal AC de 10 mV, aplicado nos terminais das células em circuito aberto¹¹ para a medição da impedância em função da frequência (Figura 23).

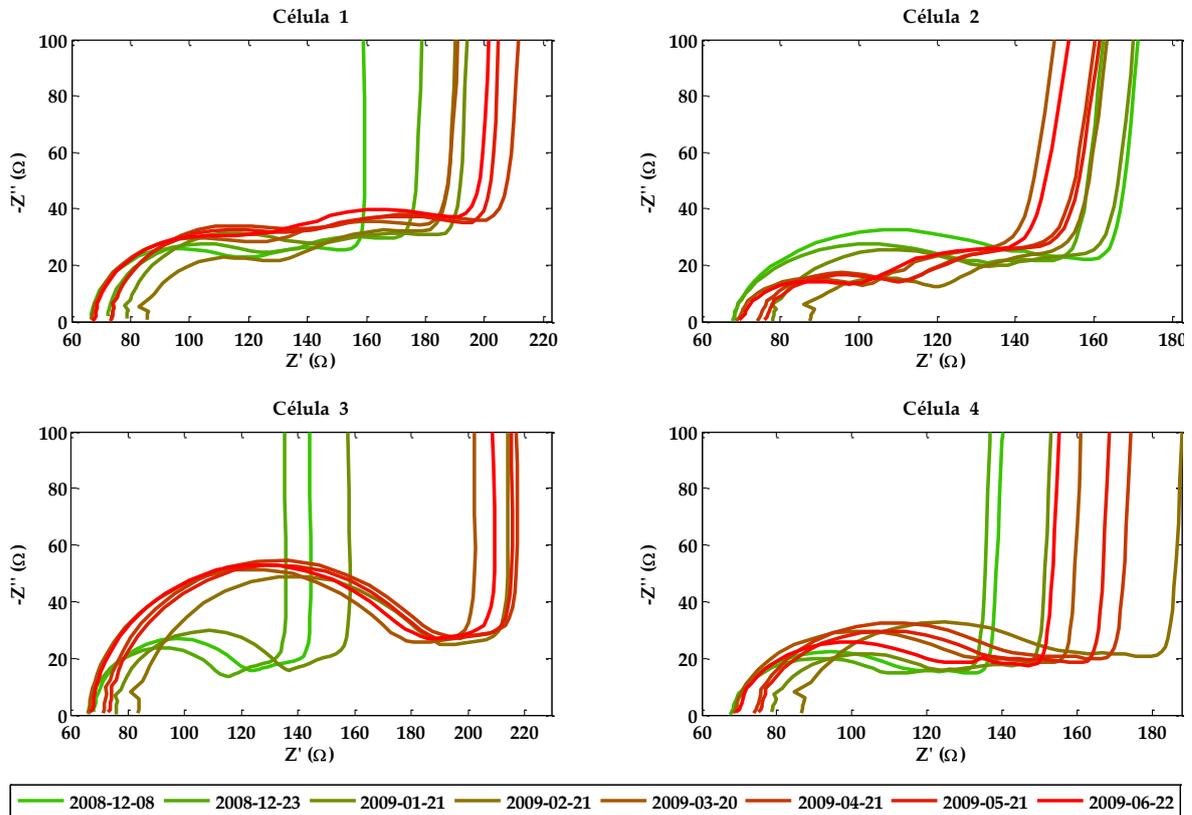


Figura 23 – Gráficos de Nyquist dos espectros de impedância medidos para todas as células. Quanto mais vermelha a curva, mais recente a respectiva medição.

A Figura 23 mostra resultados claramente diferentes do esperado, ilustrado na Figura 12. Para cada célula, observou-se mais evidentemente o primeiro semi-círculo correspondente às frequências mais altas, atribuído à interface Pt|electrólito. O semi-círculo central, atribuído ao transporte e recombinação dos electrões no interior do TiO_2 , foi observado mais claramente para as células 1 e 2 e, muito tenuamente, para as células 3 e 4, tendo desaparecido ao longo do tempo para este último par. Por outro lado, onde se esperava ver o terceiro semi-círculo, ou parte dele, atribuído à difusão dos iões I_3^- no electrólito, na região das frequências mais baixas, verificou-se uma linearidade semelhante à que produz a impedância de Warburg, para α próximo de 1, ou semelhante à curva característica da impedância de Warburg restrita. Devido à ausência de dados abaixo de 1 Hz, também se

¹¹ Na verdade, devido a questões de ordem experimental, as células não ficaram exactamente em circuito aberto, mas num valor de tensão aproximadamente entre 50 e 75 mV abaixo do V_{OC} . Testes mais recentes revelaram pouca ou nenhuma diferença entre os espectros de impedância das células em circuito aberto (de facto) e os espectros medidos na situação em causa.

assumiu que a zona aparentemente linear das baixas frequências pudesse corresponder a apenas uma parte de um grande semi-círculo que seria verificável entre dezenas e centenas de mHz.

Observa-se mais claramente nos gráficos de Bode (Figura 24) as frequências características dos referidos processos difusivos: o pico mais à direita mostra que os iões tri-iodeto são regenerados a uma taxa da ordem dos 10^3 Hz e o pico central, quase imperceptível no caso das células 3 e 4, aponta para um tempo de vida entre 1 e 3 ms (50 a 100 Hz) para os electrões na banda de condução do TiO_2 . A baixas frequências nenhum pico foi formado, como resultado da zona (aparentemente) linear apontada nos gráficos de Nyquist (Figura 23).

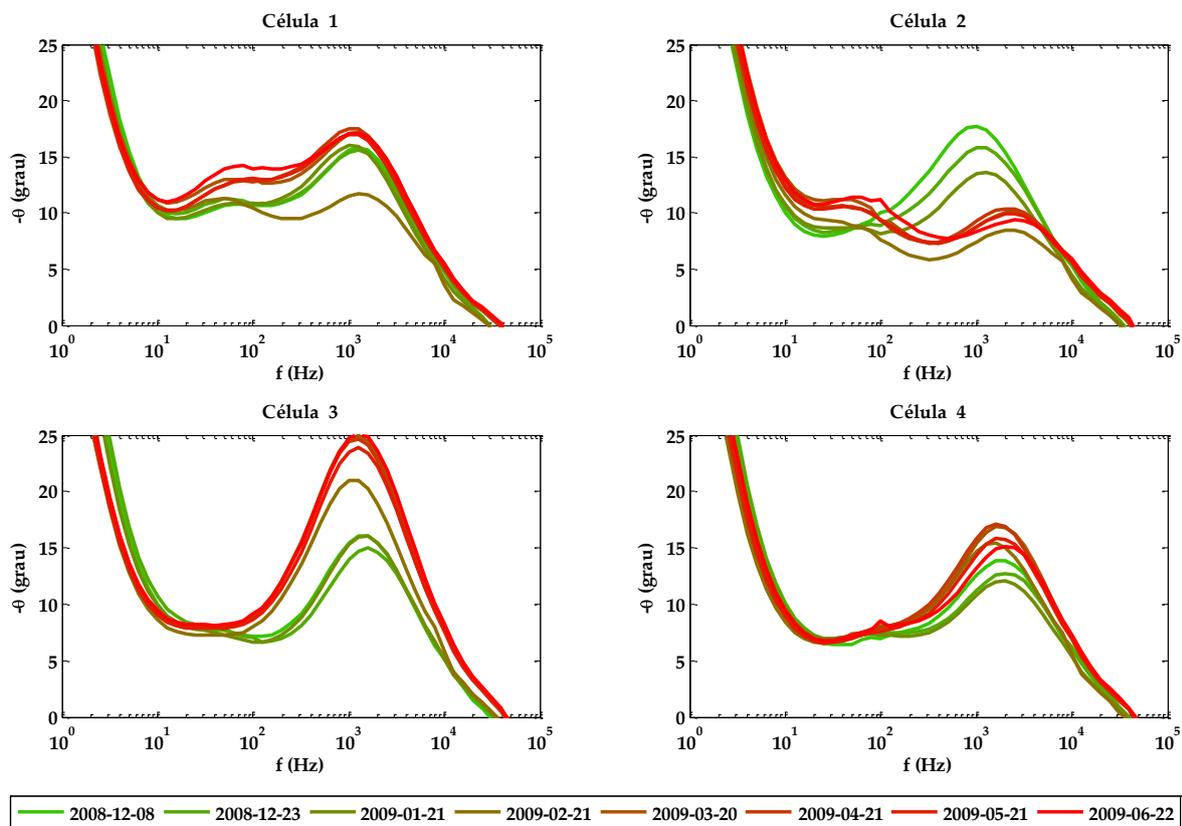


Figura 24 – Gráficos de Bode dos espectros de impedância medidos para todas as células. Quanto mais vermelha a curva, mais recente a respectiva medição.

A Figura 25 mostra os mesmos dados da Figura 23 transformados em admitância, Y , que é o inverso da impedância, Z . Esta forma de apresentação permitiu identificar que a zona aparentemente linear vista nos gráficos de Nyquist corresponde a um circuito RC em série, o qual se apresenta como um semi-círculo nos gráficos de admitância. Nesta configuração, todavia, as frequências características não correspondem ao máximo de cada semi-círculo, ao contrário do que mostra os gráficos de Nyquist.

Uma resistência em série com um condensador sugere que a respectiva zona de impedância esteja a reproduzir com mais intensidade o efeito da presença dos eléctrodos actuando como um condensador de placas paralelas.

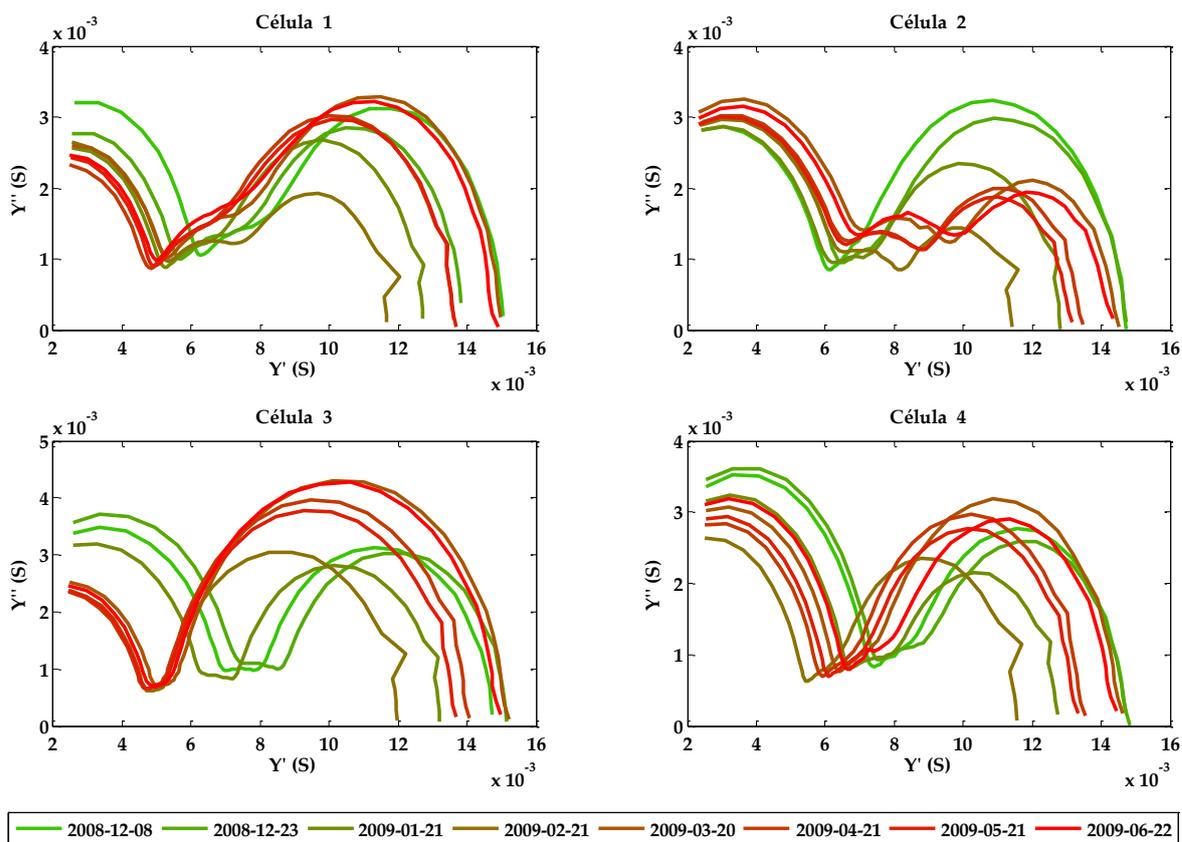


Figura 25 – Gráficos de admitância correspondente ao espectro de impedância medido ao longo do tempo para cada uma das 4 células. Neste caso, a frequência aumenta ao longo da curva da esquerda para a direita, como no gráfico de Bode. Quanto mais vermelha a curva, mais recente a respectiva medição.

Macedo e outros autores sublinharam o formalismo do módulo eléctrico ($M^* = 1/\varepsilon^*$) quando se trata de materiais condutores, pela razão de que este enfatiza as propriedades do material em detrimento da polarização nas suas interfaces [26], podendo atenuar o efeito dos eléctrodos. Esta abordagem, todavia, não será apresentada aqui neste trabalho devido à falta de confiança nos valores da resistência em série necessária para o cálculo da condutividade DC, que é subtraída da componente imaginária da permissividade dieléctrica complexa, o que levou a uma grande disparidade entre os espectros de impedância. Apesar disso, a aplicação deste método mostrou, numa análise paralela, os seguintes resultados: 1) o aparecimento de partes de semi-círculos no lugar das regiões aproximadamente lineares dos gráficos de Nyquist; 2) o aparecimento, nos gráficos de Bode, de picos pouco acima de 1 Hz no caso das células 2 e 4, e curvas que aparentam corresponder a picos na zona dos mHz no caso das células 1 e 3, o que estaria possivelmente relacionado à existência da *blocking layer* na estrutura destas; 3) um ligeiro aumento das frequências características (de, aproximadamente, 10 Hz para os picos centrais e 200 Hz para os picos de mais alta frequência).

Contudo, utilizou-se directamente os dados medidos para o estudo mais aprofundado descrito a seguir, que consistiu no ajuste dos espectros de impedância a modelos, ou

circuitos equivalentes, com o objectivo de se retirarem parâmetros físicos relacionados ao funcionamento das células.

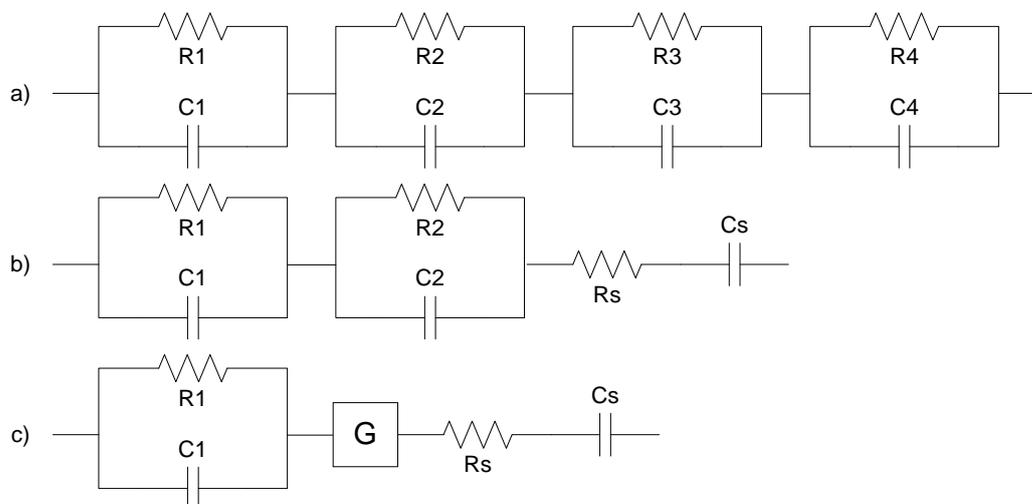


Figura 26 – Circuitos equivalentes utilizados para o ajuste dos espectros de impedância das DSSC; a) Modelo 1: 4 circuitos RC em paralelo, ligados em série; b) Modelo 2: 2 circuitos RC em paralelo, ligados em série com uma resistência e um condensador; c) Modelo 3: circuito RC em paralelo, em série com um elemento de Gerischer, uma resistência e um condensador.

Tendo como referência os trabalhos [21,44,45], foram feitas diversas tentativas iniciais de ajuste dos espectros de impedância a circuitos equivalentes mais complexos, incluindo simultaneamente elementos de impedância do tipo O, do tipo G, até mesmo do tipo T, em série ou em paralelo com um ou mais circuitos RC. Foram testados os circuitos apresentados nos referidos trabalhos, mas nenhum modelo se ajustou consistentemente a todos os dados medidos, impossibilitando uma comparação directa dos parâmetros obtidos. Uma das razões deste facto reside na inexistência do semi-círculo relativo à difusão dos iões tri-iodeto e da fraca presença, em alguns dos espectros, do semi-círculo relativo ao transporte de electrões no TiO_2 e à recombinação destes com os tri-iodetos. Por outras palavras, os espectros de impedância medidos neste trabalho possuem diferenças marcantes em relação aos espectros apresentados nos artigos citados e, por conta disso, requereram modelos diferentes.

Assim sendo, optou-se por uma abordagem mais específica, partindo-se de modelos simples que se ajustassem consistentemente a todos os dados (primeira e última medições de cada uma das 4 células, isto é, 8 espectros de impedância), sendo refinados gradualmente. Seguiu-se, portanto, a sequência ilustrada na Figura 26. Adoptando a linguagem do programa ZsimpWin, o circuito a) é um (RC)(RC)(RC)(RC), o circuito b) é um (RC)(RC)RC e o circuito c) é um (RC)GRC. Os outros circuitos previamente testados, além daqueles referidos nos artigos citados, foram: (RC)(C(RO))O(RC), (RC)(C(RG))(C(RO)), (RC)(C(RG))T e (RC)G(C(RO))R.

Os circuitos a) e b) ajustaram-se aos dados experimentais com boa aproximação, mas ainda com alguns parâmetros com elevada incerteza associada. Apenas o circuito c) proporcionou parâmetros consistentes e com erros padrões inferiores a 10%.

Para melhor visualização, a Figura 27 mostra apenas a primeira e a última curva de impedância de cada célula, as quais foram submetidas aos ajustes aos referidos modelos/circuitos.

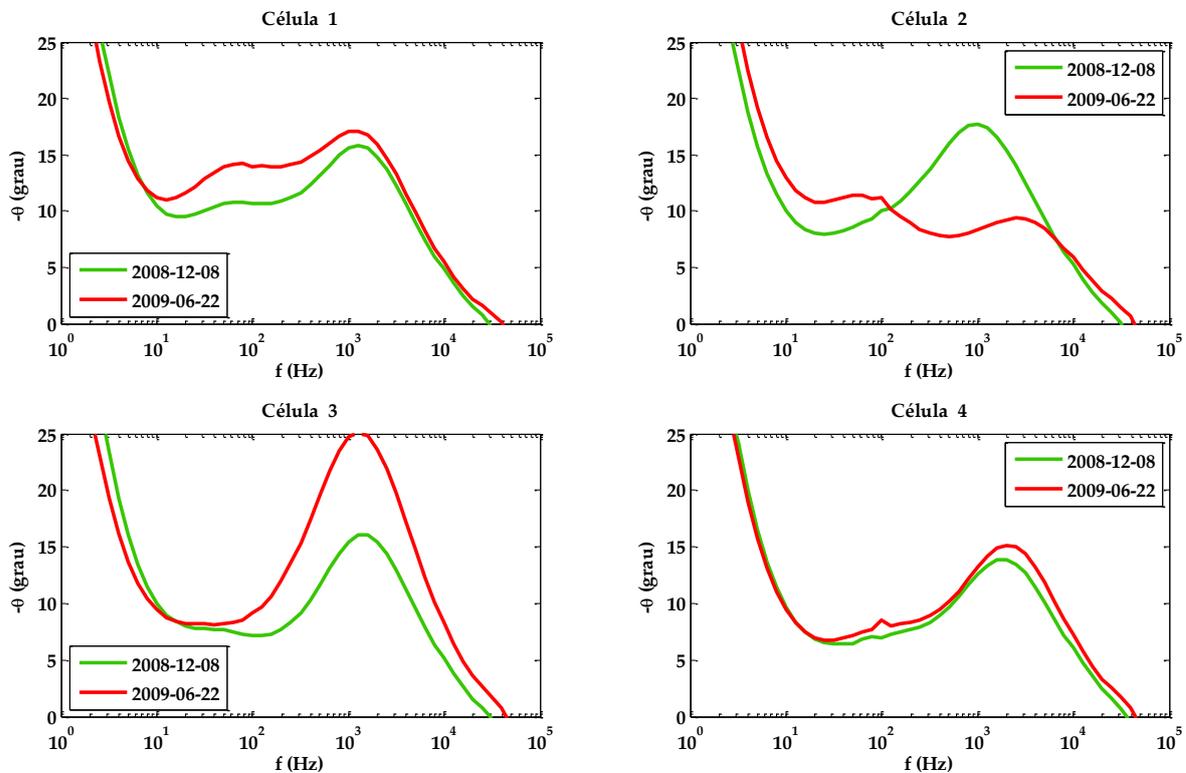


Figura 27 – Gráficos de Bode exibindo a primeira e a última curva de impedância de cada uma das quatro células, semelhante à Figura 24.

Os valores obtidos para os elementos do circuito equivalente (RC)(RC)RC após o ajuste podem ser consultados na Tabela 3, juntamente com os parâmetros calculados através desses dados¹². Verificou-se que este modelo permitiu uma boa aproximação inicial ao comportamento real da impedância das respectivas células, revelando frequências características e tempos de vida com ordens de grandeza aceitáveis, embora no limiar em alguns casos, devido a valores de frequência da interface Pt|electrólito que caíram abaixo de 10³ Hz. O sub-circuito RC (em série) sugere que os iões tri-iodeto têm um tempo de vida da ordem das centenas de milissegundos (pouco acima de 1 Hz), mas tal facto é, no máximo, especulativo, devido à possível influência dos eléctrodos nessa zona de frequências.

Na Tabela 4 podem ser consultados os valores obtidos para os elementos do circuito (RC)GRC. Os tempos de relaxação foram calculados a partir dos valores ajustados para as resistências e condensadores, pela seguinte expressão:

$$\tau_r = \frac{1}{\omega_r} = RC = \frac{1}{2\pi f} \quad (22)$$

¹² Os erros foram calculados pelo método de propagação de erros.

	<u>Cel1</u>	Erro (%)	<u>Cel1</u>	Erro (%)	<u>Cel2</u>	Erro (%)	<u>Cel2</u>	Erro (%)	<u>Cel3</u>	Erro (%)	<u>Cel3</u>	Erro (%)	<u>Cel4</u>	Erro (%)	<u>Cel4</u>	Erro (%)
R1 (Ω)	42,58	2,205	56,04	2,305	37,19	4,869	47,12	2,947	23,52	2,528	36,36	4,900	44,15	1,676	50,58	1,635
C1 (F)	6,60E-05	5,600	2,89E-06	3,122	6,61E-05	12,390	6,49E-05	6,973	1,44E-04	6,363	9,73E-05	12,470	2,38E-06	2,459	1,89E-06	2,390
R2 (Ω)	48,84	1,656	73,34	2,194	60,77	2,763	29,84	3,531	52,69	0,965	104,6	1,476	24,74	3,305	31,52	2,952
C2 (F)	3,11E-06	2,335	4,38E-05	5,482	3,11E-06	3,004	2,45E-06	7,086	2,71E-06	1,529	1,80E-06	1,760	7,68E-05	8,495	5,87E-05	7,606
Rs (Ω)	67,24	0,470	68,82	0,644	69,5	0,668	71,55	0,902	68,46	0,327	68,23	0,594	69,03	0,451	70,69	0,475
Cs (F)	8,29E-04	1,011	7,79E-04	1,695	7,66E-04	1,522	7,32E-04	1,696	8,44E-04	0,667	7,51E-04	1,564	8,31E-04	0,871	8,03E-04	0,977
τ1 (s)	2,81E-03	6,018	1,62E-04	3,881	2,46E-03	13,312	3,06E-03	7,570	3,38E-03	6,847	3,54E-03	13,398	1,05E-04	2,976	9,58E-05	2,896
τ2 (s)	1,52E-04	2,863	3,21E-03	5,905	1,89E-04	4,081	7,30E-05	7,917	1,43E-04	1,808	1,88E-04	2,297	1,90E-03	9,115	1,85E-03	8,159
τs (s)	5,57E-02	1,115	5,36E-02	1,813	5,32E-02	1,662	5,24E-02	1,921	5,78E-02	0,743	5,12E-02	1,673	5,74E-02	0,981	5,68E-02	1,086
f1 (Hz)	5,67E+01	6,018	9,84E+02	3,881	6,48E+01	13,312	5,21E+01	7,570	4,70E+01	6,847	4,50E+01	13,398	1,52E+03	2,976	1,66E+03	2,896
f2 (Hz)	1,05E+03	2,863	4,96E+01	5,905	8,42E+02	4,081	2,18E+03	7,917	1,12E+03	1,808	8,47E+02	2,297	8,37E+01	9,115	8,61E+01	8,159
fs (Hz)	2,86E+00	1,115	2,97E+00	1,813	2,99E+00	1,662	3,04E+00	1,921	2,75E+00	0,743	3,11E+00	1,673	2,77E+00	0,981	2,80E+00	1,086

Tabela 3 – Parâmetros do ajuste dos espectros de impedância de cada célula ao circuito b) da Figura 26. Para cada uma das 4 células estão

apresentados, sequencialmente, os parâmetros do primeiro espectro, os erros desses valores, os parâmetros do último espectro e os respectivos erros. Também foi calculada a frequência característica de cada sub-circuito RC e o correspondente tempo de relaxação (ou tempo de vida) dos electrões nas respectivas zonas ou interfaces que estes sub-circuitos representam. Um facto relevante no processo de ajuste levado a cabo pelo programa ZsimpWin está na aparente indiscriminação da ordem com que se define os elementos do circuito, isto é, tendo por base a ordem de grandeza das frequências características calculadas (por exemplo da célula 1), o *software* não parece escolher especificamente o primeiro sub-circuito RC (em paralelo) para o primeiro semi-círculo e o segundo sub-circuito RC (em paralelo) para o segundo semi-círculo, facto que parece levar a uma alternância de valores entre os grupos R1C1 e R2C2. Tal já não parece ocorrer com o sub-circuito RC (em série) por este ajustar-se não a um semi-círculo, mas sim a uma recta vertical, facto corroborado pela variação apenas ligeira do elemento Rs. Assim sendo, as frequências características foram analisadas segundo as suas ordens de grandeza, que são diferentes no caso dos espectros de impedância das DSSC. Admitiu-se que a menor frequência corresponde ao processo mais lento de difusão dos iões tri-iodeto (cor-de-rosa), a frequência intermédia corresponde ao transporte de electrões no TiO₂ e à recombinação destes com os tri-iodetos (amarelo), e a frequência mais alta corresponde à interface Pt|electrólito (verde), em concordância com a Figura 27.

	Cel1	Erro (%)	Cel1	Erro (%)	Cel2	Erro (%)	Cel2	Erro (%)	Cel2	Erro (%)	Cel3	Erro (%)	Cel3	Erro (%)	Cel4	Erro (%)	Cel4	Erro (%)
R1 (Ω)	37,75	1,761	38,10	2,17	50,81	2,516	20,68	3,542	46,76	1,05	94,75	1,347	37,65	1,584	42,51	1,509		
C1 (F)	3,95E-06	2,278	4,20E-06	2,669	3,86E-06	2,786	2,90E-06	6,572	2,98E-06	1,499	1,99E-06	1,533	2,75E-06	2,165	2,22E-06	2,040		
1/W ($s^{0,5}/\Omega$)	1,26E-03	2,555	8,13E-04	1,989	1,34E-03	5,086	1,35E-03	3,048	2,52E-03	3,469	1,64E-03	5,620	1,77E-03	3,761	1,39E-03	3,276		
ω_r (Hz)	196,2	1,404	161,9	1,149	221,1	2,563	151,7	2,026	163,0	1,986	156,2	3,107	288,8	1,994	292,6	1,765		
R _s (Ω)	65,00	0,3822	65,60	0,4053	67,41	0,5428	69,66	0,6302	67,32	0,3008	66,60	0,4876	67,65	0,3612	69,06	0,3631		
C _s (F)	8,33E-04	0,7738	7,87E-04	0,9972	7,69E-04	1,153	7,41E-04	1,128	8,46E-04	0,5915	7,54E-04	1,207	8,33E-04	0,6655	8,06E-04	0,7113		
τ_1 (s)	1,49E-04	2,879	1,60E-04	3,440	1,96E-04	3,754	5,99E-05	7,466	1,39E-04	1,830	1,88E-04	2,041	1,03E-04	2,683	9,42E-05	2,537		
τ_s (s)	5,41E-02	0,863	5,16E-02	1,076	5,19E-02	1,274	5,16E-02	1,292	5,70E-02	0,664	5,02E-02	1,302	5,64E-02	0,757	5,56E-02	0,799		
f1 (Hz)	1,07E+03	2,879	9,94E+02	3,440	8,11E+02	3,754	2,66E+03	7,466	1,14E+03	1,830	8,45E+02	2,041	1,54E+03	2,683	1,69E+03	2,537		
f _s (Hz)	2,94E+00	0,863	3,08E+00	1,076	3,07E+00	1,274	3,08E+00	1,292	2,79E+00	0,664	3,17E+00	1,302	2,82E+00	0,757	2,86E+00	0,799		
De (m^2/s)	4,19E-08	6,42E-03	2,71E-08	3,23E-03	4,46E-08	1,36E-02	4,48E-08	8,20E-03	8,40E-08	1,75E-02	5,47E-08	1,84E-02	5,91E-08	1,33E-02	4,65E-08	9,13E-03		
τ_r (s)	5,10E-03	1,404	6,18E-03	1,149	4,52E-03	2,563	6,59E-03	2,026	6,13E-03	1,986	6,40E-03	3,107	3,46E-03	1,994	3,42E-03	1,765		
ln (μm)	14,61	0,702	12,94	0,575	14,20	1,282	17,19	1,013	22,70	0,993	18,71	1,554	14,31	0,997	12,60	0,883		
RdRr (Ω^2)	3225,75	1,416	9340,25	1,155	2526,38	2,590	3643,93	2,038	966,076	2,016	2377,4	3,140	1100,26	2,019	1758,73	1,782		
Rr (Ω)	42,58	2,205	73,34	2,194	37,19	4,869	47,12	2,947	23,52	2,528	36,36	4,900	24,74	3,305	31,52	2,952		
Rd (Ω)	75,76	2,205	127,36	2,194	67,93	4,869	77,33	2,947	41,07	2,528	65,38	4,900	44,47	3,305	55,80	2,952		
Rr/Rd	0,562	2,217	0,576	2,201	0,547	4,883	0,609	2,958	0,573	2,550	0,556	4,914	0,556	3,325	0,565	2,968		

Tabela 4 – Parâmetros do ajuste dos espectros de impedância de cada célula ao circuito c) da Figura 26. Para cada uma das 4 células estão

apresentados, sequencialmente, os parâmetros do primeiro espectro, os erros desses valores, os parâmetros do último espectro e os respectivos erros. Também foi calculada a frequência característica de cada sub-circuito RC e o correspondente tempo de relaxação (ou tempo de vida) dos

eléctrons nas respectivas zonas ou interfaces que estes sub-circuitos representam. No caso particular deste circuito equivalente, não houve

alternância dos parâmetros obtidos entre os vários sub-circuitos, já que todos eles são diferentes: RC em paralelo, elemento G e RC em série. O par R1C1 caracteriza a interface Pt|electrólito (verde), o elemento G caracteriza o transporte de electrões no TiO₂ e a recombinação destes com os tri-iodetos (amarelo) e o par RsCs caracteriza, supostamente, a impedância de difusão dos iões tri-iodeto, embora seja, mais possivelmente, efeito dos eléctrodos. Devido a natureza da impedância de Gerischer ser diferente da impedância gerada pela chamada difusão simples (sub-circuito RC em paralelo), a frequência característica do transporte de electrões no TiO₂, obtida através do elemento G, foi significativamente maior do que no caso anterior. Também foi possível obter, com este elemento, o parâmetro de Warburg, a partir do qual calculou-se o coeficiente de difusão dos electrões e o respectivo comprimento de difusão, para cada célula.

Foi possível retirar algumas ilações a partir dos resultados proporcionados por estes ajustes. A primeira delas é que a região de baixas frequências parece corresponder, de facto, a um efeito dos eléctrodos actuando como um condensador de placas paralelas, o que impede não só a verificação da impedância devido à difusão do tri-iodeto, como dificulta a discriminação e a análise do semi-círculo associado ao transporte e à recombinação dos electrões no TiO_2 . A origem de tal fenómeno parece ser corroborada não apenas pelo bom ajuste do sub-circuito RC em série à região das baixas frequências, mas também pela forma das curvas nos gráficos de admitância, como já referido. Verificou-se também coerência entre os resultados proporcionados por ambos os ajustes apresentados, ou seja, as frequências características extraídas de cada sub-circuito RC em série de cada modelo são bastante próximas e não revelam alterações significativas entre as primeiras e as últimas medições. Este facto pode ser mais um indicador de que se trata dos eléctrodos, e não do electrólito, pois sabe-se que este último é uma das maiores fontes de degradação nas DSSC e, portanto, seriam esperadas maiores alterações na curva de impedância das células na região de baixas frequências.

O segundo resultado digno de nota é o bom ajuste das regiões de alta frequência ($> 10^3$ Hz) ao sub-circuito RC em paralelo, estando de acordo com os modelos encontrados na literatura para a interface Pt|electrólito. Mais uma vez, entre ambos os modelos há coerência entre as frequências características obtidas. Verificou-se que o tempo de vida dos electrões nesta interface aumentou em torno de 7% no caso da célula 1, diminuiu 69% no caso da célula 2, aumentou 35% no caso da célula 3 e diminuiu 9% no caso da célula 4. Isto significa que a regeneração do electrólito passou a ser mais lenta nas células 1 e 3, e mais rápida nas células 2 e 4, facto que parece correlacionar-se com a diminuição mais acentuada da eficiência das células 1 e 3 em relação às células 2 e 4, como mostrou a análise das curvas $I-V$. Curioso, no mínimo, é o facto de as células 1 e 3 terem sido as únicas a possuírem a camada de TiO_2 compacto, a *blocking layer*, e ao mesmo tempo terem sido as únicas com aparente degradação da interface Pt|electrólito que, em princípio, não se relaciona com a interacção dos tri-iodetos com os electrões do TiO_2 . No entanto, supõe-se que o tempo de vida dos electrões nesta interface esteja de alguma forma dependente da taxa de recombinação dos tri-iodetos, tendo a regeneração do electrólito que ocorrer mais depressa a fim de se atingir o equilíbrio entre a geração e a recombinação dos portadores de carga nas células.

Um resultado importante também foi verificado relativamente aos valores de capacidade da interface Pt|electrólito, cuja ordem de grandeza condiz com o esperado, segundo [19], o que reafirma a correspondência dos semi-círculos em altas frequências com esta interface. Por outro lado, a obtenção de valores de capacidade da ordem das décimas de mF para o sub-circuito RC em série, parece ser coerente com a aparente sobreposição da curva de impedância de difusão dos tri-iodetos (ou efeito dos eléctrodos, mais provavelmente), com a curva de impedância devido ao transporte de electrões no TiO_2 , segundo os resultados do trabalho [19].

No que diz respeito ao transporte de electrões no TiO_2 e à recombinação destes com o electrólito através dos iões tri-iodeto, verificou-se melhor ajuste do elemento G (impedância de Gerischer) do que do sub-circuito RC em paralelo, indicando a situação em que $R_d \gg R_r$, quando a recombinação dos electrões com o tri-iodeto é predominante.

Como pode ser visto na Tabela 4, R_d é sempre maior do que R_r , mas não muito maior, o que sugere que há recombinação, mas não de forma acentuada.

Os valores de $R_d R_r$ foram calculados a partir dos parâmetros $1/W$ e ω_r obtidos pelo ajuste do circuito (RC)GRC aos espectros de impedância. Ambos advêm da impedância de Gerischer e relacionam-se com $R_d R_r$ através da expressão:

$$R_d R_r = \frac{W^2}{\omega_r} \quad (23)$$

Os valores de R_r foram obtidos do ajuste do circuito (RC)(RC)RC aos espectros de impedância, correspondendo aos valores de resistência que deram origem aos tempos de vida assinalados em amarelo na Tabela 3. A partir daí, calculou-se os valores de R_d .

Com o cálculo, a partir da impedância de Gerischer, do coeficiente de difusão e do comprimento de difusão dos electrões no TiO_2 de cada célula, pôde-se observar uma possível relação entre os valores de corrente de curto-circuito e os comprimentos de difusão. No caso da célula 1, J_{SC} diminuiu em 28% e L_n diminuiu em 11%; no caso da célula 2, J_{SC} aumentou em 7% e L_n aumentou em 21%; no caso da célula 3, J_{SC} não se alterou e L_n diminuiu em 18% (neste caso a aparente relação não se verifica); finalmente, no caso da célula 4, J_{SC} diminuiu em 2% e L_n diminuiu em 12%. É de se notar, inclusive, que a célula 3, além de ter apresentado maior eficiência, apresentou maior comprimento de difusão, tendo também sido aquela cujo factor de forma sofreu a maior redução (aproximadamente 33%) ao mesmo tempo em que L_n também foi o que mais diminuiu.

A resistência em série, que está intimamente relacionada com o factor de forma, parece possuir uma relação ainda mais clara com os valores do comprimento de difusão, já que em todos os casos onde houve aumento do L_n , houve redução do R_s ¹³, e vice-versa. O parâmetro de Warburg, por sua vez, variou de forma similar ao R_s : aumentou em 55% no caso da célula 1, diminuiu em 1% no caso da célula 2, aumentou em 54% no caso da célula 3 e aumentou em 27% no caso da célula 4. Como os tempos de vida não variaram de forma significativa, verificou-se que a variação dos comprimentos de difusão foram mais afectadas pela variação dos coeficientes de difusão que, por sua vez, relacionam-se com os parâmetros de Warburg pela equação 15. Acredita-se, portanto, que o aumento na impedância do transporte dos electrões no interior do TiO_2 , por razões que ainda não estão claras, levou a que estes percorressem uma distância menor durante sensivelmente o mesmo período de tempo, aumentando a probabilidade de mais electrões se recombinarem com as espécies do electrólito antes de serem recolhidos nos eléctrodos numa situação de funcionamento em que há fluxo de corrente pelo circuito, o que explicaria a aparente relação que este mecanismo teria com as variações da corrente de curto-circuito, embora tal se tratasse de um regime de funcionamento diferente.

Devido à incerteza dos espectros de impedância na região das baixas frequências, não se exclui a hipótese de a interpretação acima ter sido afectada por uma eventual sobreposição do que seria consequência do comportamento do electrólito.

¹³ Resistência em série extraída das curvas $I-V$, e não a resistência R_s do circuito-equivalente da análise dos espectros de impedância.

7. Conclusão e considerações finais

Neste trabalho foi apresentado um estudo do desempenho ao longo do tempo de um grupo de 4 células solares do tipo *dye-sensitized solar cell* (DSSC) produzidas como parte de um plano de investigação mais amplo que visou, fundamentalmente, a apreensão de conhecimentos e o domínio de um conjunto de técnicas que possibilitassem a produção consistente de DSSC com níveis de eficiência similares aos melhores resultados publicados. Tal estudo, desenvolvido principalmente com base na caracterização das células a partir das suas curvas $I-V$ e dos seus espectros de impedância, possibilitou não só a constatação de alguns processos físicos que regem o funcionamento destas células em particular, como também a identificação de alguns factores que parecem contribuir significativamente para a degradação e perda de eficiência das mesmas.

Verificou-se através da caracterização $I-V$ que, em geral, o maior responsável pela diminuição da eficiência das células foi o factor de forma, e que este foi largamente afectado pela redução da resistência em paralelo (R_{SH}) e pelo aumento da resistência em série (R_S). Suspeita-se que o electrólito esteja implicado mais particularmente na redução do R_{SH} , como já referido, devido a uma aparente relação entre este parâmetro, a quantidade de electrólito e o aparecimento de manchas, que se crê serem cristais de iodo. Os demais parâmetros, V_{OC} e J_{SC} variaram pouco significativamente, excepto este último no caso da célula 1, a que teve mais electrólito, ausência de manchas e factor de forma mais estável, tendo sido verificada uma queda de 28% na corrente de curto-circuito. Em última análise, as curvas $I-V$ deixaram claro que as células produzidas ainda não são competitivas, essencialmente por não serem capazes de manter o nível desejado de estabilidade ao longo do tempo. Em trabalhos futuros será necessário, em primeiro lugar, melhorar as condições de iluminação, minimizando variações significativas da potência luminosa que chega à área activa das células. Em segundo lugar, será importante aprimorar o programa de medição a fim de se obter maior precisão e exactidão dos parâmetros extraídos da curva $I-V$, nomeadamente dos valores de R_{SH} .

Foi possível observar também os efeitos da *blocking layer*, tanto através das curvas $I-V$, quanto através do método OCVD (*open circuit voltage decay*). De facto, as células que possuíram esta camada foram as mais eficientes, tendo não só maior V_{OC} , como também maior ff , sugerindo que a redução da recombinação dos iões I_3^- melhora o R_{SH} . Apesar disso, as células com a *blocking layer* foram as que tiveram as quedas mais acentuadas de eficiência, por razões ainda pouco claras. As curvas de decaimento do V_{OC} , segundo uma análise qualitativa, parecem ter mostrado uma redução muito significativa da recombinação dos tri-iodetos com o FTO com a introdução da *blocking layer*, o que seria reflexo da boa qualidade destes filmes. Uma análise quantitativa será reservada para um trabalho futuro, com o objectivo de se cruzar dados com os resultados da técnica de espectroscopia de impedância.

A análise dos espectros de impedância ao longo do tempo, apesar de algumas limitações nas condições experimentais, forneceu algumas informações complementares à análise das curvas $I-V$ muito importantes. Por um lado, foi possível observar o tipo de difusão de carga nas interfaces Pt|electrólito (difusão simples), com impedância do tipo RC, e

TiO₂|corante|electrólito (difusão acoplada a um reacção química), com impedância do tipo Gerischer. Todavia, ao contrário do que era esperado, não se confirmou a presença de qualquer processo de difusão de distância finita com impedância de Nernst, tampouco com impedância de Warburg restrita. Acredita-se que, além da incapacidade do próprio equipamento em medir impedâncias abaixo de 1 Hz e da própria incerteza dos valores medidos próximos deste limite ($f \approx 1$ Hz), foi principalmente o comportamento da célula como um condensador, em série com uma resistência, na zona das baixas frequências, o fenómeno que impediu a observação do referido processo difusivo dos iões I_3^- . Tal ocorrência, assumida como sendo devido à polarização dos eléctrodos, muito possivelmente pode ter afectado os espectros como um todo, levantando incertezas acerca da exactidão dos parâmetros derivados dos ajustes dos circuitos equivalentes. A incapacidade de se extrair mais informações sobre o electrólito a partir dos espectros de impedância, de facto, impediu que se obtivesse uma maior percepção do grau de degradação e de influência que este elemento teve na evolução do comportamento das células analisadas.

Apesar desse problema, a partir dos espectros de impedância foi possível estudar as demais interfaces, tendo sido extraídos e estimados parâmetros importantes para a caracterização das DSSC, nomeadamente os tempos de vida dos electrões, as constantes de difusão, os comprimentos de difusão, os parâmetros de Warburg e outros que revelaram, em maior ou menor grau, relações com a evolução do comportamento eléctrico e com os parâmetros das curvas $I-V$ das células. Cita-se, em particular, a relação entre os comprimentos de difusão dos electrões no TiO₂ e as resistências em série medidas através da caracterização $I-V$. Seria apropriado em trabalhos futuros que os espectros de impedância fossem medidos com o auxílio de equipamentos mais adequados, como por exemplo, o *Impedance/Gain-Phase Analyzer 1260A* da empresa Solartron, que é muito preciso e capaz de atingir frequências da ordem dos μ Hz aos MHz.

Finalmente, além da importância dos resultados em si, proporcionados pelos estudos aqui apresentados, uma experiência tão diversificada como a oferecida pelas muitas etapas deste trabalho, que envolveu um objecto tão actual e multidisciplinar quanto as DSSC, foi, sem dúvida, uma grande mais-valia e um factor enriquecedor de grande importância para o autor, não somente para a sua formação académica, como principalmente para a expansão do leque de competências necessárias à actividade de engenharia e de investigação científica. Este trabalho será muito importante para a continuidade das pesquisas no sentido de se atingir níveis recorde de eficiência e de se conseguir a estabilidade das células ao longo do tempo, graças aos conhecimentos directos e indirectos dele extraídos, e será também uma referência para trabalhos futuros ainda mais valiosos no caso de haver a utilização da espectroscopia de impedância, área esta suficientemente complexa por si só e que requer algum grau de experiência e especialização a fim de se colher bons frutos das análises e dos resultados por ela proporcionados.

8. Referências

- [1] Peter Würfel, *Physics of Solar Cells*.: WILEY-VCH, 2005.
- [2] Paul A. Tipler and Ralph A. Llewellyn, *Física Moderna, Terceira Edição*.: LTC, 2001.
- [3] David R. Williams. NASA. [Online].
<http://nssdc.gsfc.nasa.gov/planetary/factsheet/sunfact.html>. (Acedido em 10 de Agosto de 2009)
- [4] National Renewable Energy Laboratory (NREL). Renewable Resource Data Center (RReDC). [Online]. <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>. (Acedido em 11 de Agosto de 2009)
- [5] Mark Z. Jacobson, "Review of solutions to global warming, air pollution, and energy security," *The Royal Society of Chemistry*, pp. 148-173, 2009.
- [6] Martin A. Green, "Photovoltaic principles," *Physica E*, vol. 14, pp. 11-17, 2002.
- [7] Lawrence L. Kazmerski, "Solar photovoltaics R&D at the tipping point: A 2005 technology overview," *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 150, p. 105–135, 2006.
- [8] Kentaro Matsunaga, Takashi Komaru, Yuji Nakayama, Tomoyuki Kume, and Yasuhiro Suzuki, "Mass-production technology for CIGS modules," *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 93, p. 1134–1138, 2009.
- [9] K. Kushiya et al., "Interface control to enhance the fill factor over 0.70 in a large-area CIS-based thin-film PV technology," *Thin solid films*, vol. 517, p. 2108–2110, 2009.
- [10] C. R. Wronski, B. Von Roedern, and A. Kolodziej, "Thin-film Si:H-based solar cells," *Vacuum*, vol. 82, p. 1145–1150, 2008.
- [11] William Shockley and Hans J. Queisser, "Detailed Balance Limit of p-n Junction Solar Cells," vol. 32, 1961.
- [12] Alexis De Vos, "Detailed balance limit of the efficiency of tandem solar cells," *J. Phys. D: Appl. Phys*, vol. 13, pp. 839-46, 1980.
- [13] Solar Industry. Solar Industry: Content / Products & Technology. [Online].
http://www.solarindustrymag.com/e107_plugins/content/content.php?content.2166.
(Acedido em 14 de Agosto de 2009)
- [14] Travis L. Benanti and D. Venkataraman, "Organic solar cells: An overview focusing on active layer morphology," *Photosynthesis Research*, vol. 87, p. 73–81, 2006.
- [15] B. O'Regan and M. Grätzel, "Low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films," vol. 353, pp. 737-740, 1991.
- [16] Michael Grätzel, "Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells," *Journal of Photochemistry and Photobiology*, vol. 164, pp. 3-14, 2004.
- [17] Seigo Ito et al., "Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10%," *Thin Solid Films*, vol. 516, pp. 4613-4619, 2008.
- [18] Yasuo. Chiba et al., "Dye-sensitized solar cells with conversion efficiency of 11.1%," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 45, pp. 24-28, 2006.
- [19] Han Liyuan, Koide Naoki, Chiba Yasuo, and Mitate Takehito, "Modeling of an equivalent circuit for dye-sensitized solar cells," *Applied Physics Letters*, vol. 84, no. 13, pp. 2433-2435, 2004.

- [20] Killian Paulo Kiernan Lobato, Charge Transport and Recombination in Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells, 2007, PhD Thesis.
- [21] R. Kern, R. Sastrawan, J. Ferber, R. Stangl, and J. Luther, "Modeling and interpretation of electrical impedance spectra of dye solar cells operated under open-circuit conditions," *Electrochimica Acta*, vol. 47, no. 26, pp. 4213-4225, 2002, doi: 10.1016/S0013-4686(02)00444-9.
- [22] J. M. Kroon et al., "Nanocrystalline Dye-sensitized Solar Cells Having Maximum Performance," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 15, no. 1, pp. 1-18, 2007, 10.1002/pip.707.
- [23] Kuppuswamy Kalyanasundaram. EPFL. [Online]. <http://blogs.epfl.ch/category/2149>. (Acedido em 13 de Agosto de 2009)
- [24] Tracy Wemett. Konarka Newsroom. [Online]. http://www.konarka.com/index.php/site/pressreleasedetail/first_company_in_the_americas_to_receive_epfl_license_for_dye_sensitized. (Acedido em 13 de Agosto de 2009)
- [25] John Walko. EETimes.com. [Online]. <http://www.eetimes.com/news/latest/showArticle.jhtml?articleID=193400053>. (Acedido em 13 de Agosto de 2009)
- [26] Evgenij Barsoukov and J. Ross Macdonald, Eds., *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*, 2nd ed.: WILEY, 2005.
- [27] Claudia Longo and Marco A. De Paoli, "Dye-sensitized solar cells: a successful combination of materials," *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 14, pp. 898-901, 2003.
- [28] Guido Rothenberger, Donald Fitzmaurice, and Michael Grätzel, "Spectroscopy of conduction band electrons in transparent metal oxide semiconductor films: optical determination of the flatband potential of colloidal titanium dioxide films," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 96, no. 14, pp. 5983-5986, 1992.
- [29] Solaronix SA. Solaronix. [Online]. <http://www.solaronix.com/products/dyes/>. (Acedido em 29 de Outubro de 2009)
- [30] M. K. Nazeeruddin et al., "Conversion of light to electricity by cis-X₂bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 115, no. 14, pp. 6382-6390, 1993.
- [31] Peter Pechy et al., "Engineering of Efficient Panchromatic Sensitizers for Nanocrystalline TiO₂-Based Solar Cells," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 123, no. 8, pp. 1613-1624, 2001.
- [32] Peng Wang et al., "Stable New Sensitizer with Improved Light Harvesting for Nanocrystalline Dye-Sensitized Solar Cells," *Advanced Materials*, vol. 16, no. 20, pp. 1806-1811, 2004.
- [33] Saif A. Haque et al., "Charge Separation versus Recombination in Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells: the Minimization of Kinetic Redundancy," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, no. 10, pp. 3456-3462, 2005.
- [34] Petra J. Cameron and Laurence M. Peter, "Characterization of Titanium Dioxide Blocking Layers in Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, no. 51, pp. 14394-14400, 2003, doi: 10.1021/jp030790+.
- [35] Emerson M. Giroto and Ivair A. Santos, "Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos:

- como efetuálas corretamente," *Química Nova*, vol. 25, pp. 639-647, 2002.
- [36] James Chan and Paul Friedberg. EECS Instructional and Electronics Support - University of California, Berkeley. [Online]. http://www-inst.eecs.berkeley.edu/~ee143/fa05/lab/four_point_probe.pdf. (Acedido em 19 de Agosto de 2009)
- [37] Veeco Instruments, Inc., Dektak 150 Surface Profiler - User's Manual, 2007.
- [38] Wikipedia, The Free Encyclopedia. Wikipedia, the free encyclopedia. [Online]. <http://en.wikipedia.org/wiki/Monochromator>. (Acedido em 29 de Outubro de 2009)
- [39] Shimadzu Scientific Instruments. Shimadzu Scientific Instruments - North America. [Online]. <http://www.ssi.shimadzu.com/products/product.cfm?product=uv3600>. (Acedido em 20 de Agosto de 2009)
- [40] Encyclopædia Britannica. Encyclopædia Britannica Online. [Online]. <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/380582/microscope>. (Acedido em 1 de Dezembro de 2009)
- [41] Augusto Luís Barros Lopes. (2009, Abril) High Resolution Electron Microscopy in the Study of Materials - an Overview. Apresentação PowerPoint. Conteúdo electrónico fornecido a propósito do "One day course on High Resolution Imaging Techniques" leccionado no Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro em Abril de 2009.
- [42] Arie Zaban, Miri Greenshtein, and Juan Bisquert, "Determination of the Electron Lifetime in Nanocrystalline Dye Solar Cells by Open-Circuit Voltage Decay Measurements," *ChemPhysChem*, vol. 4, no. 8, pp. 859-864, 2003.
- [43] Qing Wang, Jacques-E. Moser, and Michael Grätzel, "Electrochemical Impedance Spectroscopic Analysis of Dye-Sensitized Solar Cells," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 31, pp. 14945-14953, 2005, doi: 10.1021/jp052768h.
- [44] Toyohisa Hoshikawa, Ryuji Kikuchi, and Koichi Eguchi, "Impedance analysis for dye-sensitized solar cells with a reference electrode," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 588, no. 1, pp. 59-67, 2006, doi: 10.1016/j.jelechem.2005.12.017.
- [45] Research Solutions & Resources LLC. Research Solutions & Resources. [Online]. <http://www.consultrsr.com/resources/eis/diffusion.htm>. (Acedido em 26 de Agosto de 2009)
- [46] Gamry Instruments. Gamry Instruments. [Online]. http://www.gamry.com/App_Notes/EIS_Primer/EIS_Primer_2007.pdf. (Acedido em 26 de Agosto de 2009)
- [47] Juan Bisquert, "Theory of the Impedance of Electron Diffusion and Recombination in a Thin Layer," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 106, no. 2, pp. 325-333, 2002, doi: 10.1021/jp011941g.

9. Símbolos

ΔI	amplitude da corrente alternada
ΔU	amplitude da tensão alternada
A	área
q	carga do electrão
D_e	coeficiente de difusão do electrão
L_n	comprimento de difusão
$c_{I_3^-}$	concentração de I_3^-
k	constante de Boltzmann
h	constante de Planck
I	corrente
I_{AC}	corrente alternada
I_{SC}	corrente de curto-circuito
I_L	corrente de geração da célula (fotocorrente)
I_S	corrente de saturação (recombinação) do díodo
I_{SH}	corrente drenada
J	densidade de corrente
J_{SC}	densidade de corrente de curto-circuito
J_{MP}	densidade de corrente no pico de potência
φ	diferença de fase
η	eficiência
e^-	electrão
L	espessura
ff	factor de forma
m	factor de idealidade do díodo
α	fase
f	frequência
ν	frequência
ω	frequência angular
ω_d	frequência característica da difusão
ω_r	frequência característica da reacção no escuro
Z_G	impedância de Gerischer
Z_N	impedância de Nernst
Z_W	impedância de Warburg
Z_T	impedância de Warburg restrita
I^-	iodeto
S	molécula de corante
n	número de electrões
W	parâmetro de Warburg
P	potência eléctrica por unidade de área
P_{luz}	potência luminosa incidente por unidade de área
R_r	resistência da reacção no escuro
R_L	resistência de carga

R_d	resistência de difusão
R_{SH}	resistência de drenagem
R_S	resistência em série
R_{Sheet}	resistência planar
ρ	resistividade
T	temperatura
t	tempo
τ_n	tempo de vida aparente
τ_d	tempo de vida característico da difusão
τ_r	tempo de vida característico da reacção no escuro
U_{AC}	tensão alternada
V_{OC}	tensão de circuito aberto
V	tensão eléctrica
V_{MP}	tensão no pico de potência
I_3^-	tri-iodeto