

 M 2015

U. PORTO
FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

PREPARAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS COM CORANTE (DSC) DE GRANDES DIMENSÕES COM BAIXA RESISTÊNCIA ÓHMICA

JORGE FILIPE SANTOS MARTINS

TESE DE Mestrado APRESENTADA

À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM

MIEA - Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente

MESTRADO INTEGRADO EM ENGENHARIA DO AMBIENTE 2014/2015

***PREPARAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES
SENSIBILIZADAS COM CORANTE (DSC) DE GRANDES
DIMENSÕES COM BAIXA RESISTÊNCIA ÓHMICA***

JORGE FILIPE SANTOS MARTINS

Dissertação desenvolvida para obter o grau de
MESTRE EM ENGENHARIA DO AMBIENTE

Presidente do Júri: Cidália Maria de Sousa Botelho

Professora Auxiliar do Departamento de Química na FEUP

Orientador: Luísa Manuela Madureira Andrade Silva

Investigadora Auxiliar do Departamento de Química na FEUP

Co-Orientador: Adélio Miguel Magalhães Mendes

Professor Catedrático do Departamento de Química na FEUP

Julho 2015

*“To raise new questions, new possibilities,
to regard old problems from a new angle,
requires creative imagination and marks
real advance in science.”*

Albert Einstein

Agradecimentos

Eu quero agradecer à minha orientadora, Dr. Luísa Andrade, pela orientação, disponibilidade e paciência que sempre demonstrou durante a realização deste trabalho.

Eu também gostaria de agradecer ao professor Adélio Mendes pela oportunidade que me foi dada de trabalhar num laboratório com tão boas condições.

Eu quero fazer um agradecimento especial à minha colega de trabalho, Ana Pereira, por toda a ajuda, cooperação e disponibilidade ao longo deste trabalho.

Também quero agradecer a todos os membros do laboratório pelo bom ambiente de trabalho criado e por todo o auxílio manifestado sempre que precisei.

Gostaria de agradecer aos meus amigos, especialmente à Viviana e ao Gonçalo, pelos momentos de descontração e por todas as palavras de incentivo.

Por último, quero agradecer aos meus pais e à minha irmã pelo apoio que sempre demonstraram.

Resumo

As necessidades energéticas mundiais são atualmente de 14 TW/ano sendo esperado que aumentem para 28 TW/ano em 2050. Para satisfazer estas necessidades são necessárias soluções tecnológicas limpas que evitem os problemas ambientais associados ao uso de combustíveis fósseis. As células solares sensibilizadas por corante (DSC) apresentam-se como uma tecnologia bastante atrativa devido ao seu baixo custo, suas propriedades estéticas (ex. transparência) e possibilidade de integrações em edifícios.

O desempenho das DSCs de grandes dimensões é limitado pela elevada resistência óhmica dos substratos em que são preparadas. O presente trabalho teve como principal objetivo a preparação de DSCs com baixa resistência óhmica através da aplicação de linhas condutoras nos seus substratos de vidro. Estas linhas foram depositadas por *sputtering* utilizando como materiais o molibdénio e o tungsténio, com uma largura de 0,36 mm e 0,60 mm e uma espessura total entre 1,0 μm e 5,0 μm . A resistência dos substratos diminuiu após a deposição das linhas condutoras.

As células com 36 cm^2 preparadas com substratos com linhas de tungsténio tiveram uma melhoria no seu desempenho com o aumento da largura e da espessura das linhas. Nas células onde se aplicou molibdénio, houve uma perda das propriedades das células, devido à oxidação das linhas durante a montagem da célula. Hipótese corroborada pelo teste de tratamento térmico e análise de difração de raios-x. Através da combinação dos materiais de molibdénio e tungsténio foi obtida uma eficiência de 1,34 % (vs os 0,50 % obtidos na célula de 36 cm^2 sem linhas). Nestas células o tungsténio era depositado no topo do molibdénio para o evitar a sua oxidação, o que no entanto se provou ineficaz. De facto, nas zonas de sombras das máscaras usadas durante a etapa de deposição de linhas continuava a ser significativa a oxidação das linhas de molibdénio. Assim, de modo a impedir a oxidação das linhas tentou-se preparar células em atmosfera inerte, tendo-se verificado ser inviável uma vez que a etapa de sinterização do TiO_2 exige atmosfera em ar para a queima completa dos seus solventes orgânicos. Nas células equiparadas que foram preparadas em ar ambiente, com 4 cm^2 , observou-se que a aplicação de linhas condutoras nos dois substratos não melhora o desempenho das células, mas também não tem efeito significativo de degradação. Procedendo à investigação deste resultado preparou-se células com linhas apenas no fotoelétrodo e no contra-elétrodo. Foi verificado que a aplicação de linhas no foto-elétrodo diminuiu a corrente gerada enquanto a aplicação de linhas no contra-elétrodo registou um aumento. Através da análise de espectroscopia de impedância eletroquímica conclui-se que aplicação de linhas no foto-elétrodo promove a recombinação na interface TCO+linhas/eletrólito. Como forma de melhorar ainda mais a célula com linhas no contra-elétrodo foi depositada uma camada de ITO por cima das linhas, atingindo a célula uma eficiência de 3,59 %.

Em suma, apesar das melhorias obtidas, foram verificadas duas principais limitações ao funcionamento das células, a oxidação das linhas e a recombinação na interface TCO+linhas/eletrólito que devem ser alvo de estudo em futuros trabalhos.

Palavras-Chave: DSC grandes áreas; baixa resistência óhmica; linhas condutoras; *sputtering*; molibdénio; tungsténio.

Abstract

The global energy needs are currently at 14 TW/year and it is expected to rise up to 28 TW/year by 2050. In order to fulfill these needs, clean technology solutions are necessary to avoid environmental problems caused by the use of traditional fossil fuels. Dye-sensitized solar cell (DSC) is an attractive technology due to its low cost, esthetic properties (eg. transparency) and possible integration in buildings.

The performance of large DSCs is limited by the high ohmic resistance of the conductive glass substrates where are prepared. The main goal of this study is the preparation of DSCs with low ohmic resistance by applying conductive lines in the glass substrates. These lines were deposited by sputtering using as materials molybdenum and tungsten, with a width of 0.36 mm and 0.60 mm and a total thickness between 1.0 and 5.0 micrometers. The resistance of the substrates decreases after the deposition of the conductive lines.

The cells with 36 cm² prepared on substrates with tungsten lines had an improvement in performance by increasing the width and the thickness of the lines. In the cells where molybdenum was applied, there was a loss of cell's properties due to oxidation of the lines during cell assembly. This hypothesis was corroborated by the heat treatment test and analysis of x-ray diffraction. By combining molybdenum and tungsten materials, a 1.34 % efficiency was obtained (vs. 0.50 % reached with the 36 cm² cell with no lines). In these cells tungsten was deposited on top of the molybdenum to prevent its oxidation, which proved to be ineffective. In fact, the oxidation of the molybdenum lines in the shadow areas of the masks used during the deposition step of the conductive lines remained significant. Thus, in order to prevent oxidation of the lines, it was tried to assembled cells in an inert atmosphere; though, it was found to be unworkable since the TiO₂ sintering step requires atmospheric air for complete combustion of its organic solvents.

On the equivalent cells prepared in ambient air with 4 cm², it was observed that the application of conductive lines on both substrates did not improve the cell performance. The inquiry of this result was proceeded by preparation of cells with lines only on the photoelectrode and on the counter electrode substrate. It has been found that the application of lines in the photoelectrode decreased the current generated by the cell, while applying lines in the counter-electrode has increased it. Through the analysis of electrochemical impedance spectroscopy it was concluded that the application of lines in the photoelectrode promotes recombination phenomena at TCO+lines/electrolyte interface. In order to further improve the cell with lines in the counter-electrode, it was deposited a layer ITO over these, reaching an efficiency of 3.59 %.

In short, despite the improvements obtained, two main limitations to the functioning of cells were verified: the oxidation of lines and the recombination at TCO+lines/electrolyte interface that should be the subject of further studies.

Keywords: Large area DSCs; low ohmic resistance; conductive lines; sputtering; molybdenum; tungsten.

Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Jorge Filipe Santos Martins

31 de Julho de 2015

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Objetivos do trabalho	3
1.2	Apresentação do Laboratório	4
1.3	Organização da Tese	5
2	Estado da Arte	7
2.1	Princípio de funcionamento	7
2.2	Caracterização dos componentes de uma DSC	10
2.2.1	Semicondutor	10
2.2.2	Corante	11
2.2.3	Eletrólito	12
2.2.4	Contra-elétrodo	13
2.2.5	Óxido condutor transparente (TCO)	14
2.3	Caracterização de uma DSC	14
2.3.1	Curva característica <i>I-V</i>	14
2.4	DSC de dimensões superiores a 4 cm ²	16
3	Procedimento Experimental	19
3.1	Produção das linhas condutoras.....	19
3.2	Montagem da célula	21
3.3	Caracterização.....	23
3.4	Microscopia ótica e Microscopia eletrónica de varrimento (SEM).....	23
3.5	Difração por raios-X	24
3.6	Medição da resistência das linhas.....	24
3.7	Medição da resistência dos substratos	24
4	Resultados e Discussão.....	27
4.1	Linhas condutoras	28
4.2	Curvas <i>I-V</i> de células com 36 cm ²	30
4.3	Tratamento térmico das linhas.....	36

4.4	Difração de Raios-X (DRX)	37
4.5	Microscopia ótica e microscopia eletrônica de varrimento (SEM)	38
4.6	Curvas <i>I-V</i> de células com 4 cm ²	42
4.7	Teste de Corrosão.....	49
5	Conclusões	51
5.1	Limitações e Trabalho Futuro	52

Índice de Figuras

<i>Figura 1 - Contribuição entre a contribuição de diversas fontes de energia no total de energia primária nos anos de 1973 e 2008. (Ginley & Cahen, 2011)</i>	<i>1</i>
<i>Figura 2 - Espectro da radiação solar no limite da atmosfera e ao nível do mar. (IEA).....</i>	<i>2</i>
<i>Figura 3 - Elementos constituintes de uma DSC. (Hagfeldt et al., 2010)</i>	<i>8</i>
<i>Figura 4 - Princípio de funcionamento e diagrama energético de uma DSC. (Grätzel, 2009)</i>	<i>9</i>
<i>Figura 5 - Estruturas químicas dos corantes N3 e N749 e respectivos valores de IPCE. (Mehmood et al., 2014)</i>	<i>12</i>
<i>Figura 6 - Aspecto típico de uma curva I-V de uma DSC e respectiva curva de potência.</i>	<i>15</i>
<i>Figura 7 - Esquema da secção de corte dos 4 tipos de módulos: a) ligação em paralelo; b) tipo Z; c) tipo W; d) monolítico. (Baxter, 2012)</i>	<i>17</i>
<i>Figura 8 - Sistema de deposição por pulverização catódica por magnetron.</i>	<i>19</i>
<i>Figura 9 - Aspecto das linhas condutoras depositadas nos substratos de vidro.</i>	<i>21</i>
<i>Figura 10 - Impressora de tela.</i>	<i>22</i>
<i>Figura 11 - Prensa de selagem (esquerda); Recirculação do corante (centro); Enchimento do eletrólito (direita).</i>	<i>22</i>
<i>Figura 12 - Imagem do sistema de caracterização das células através de curvas I-V.</i>	<i>23</i>
<i>Figura 13 - Configuração utilizada para a determinação da resistência R_A.</i>	<i>24</i>
<i>Figura 14 - Configuração utilizada para a determinação da resistência R_B.</i>	<i>25</i>
<i>Figura 15 - Montagem do sistema de medição da resistência dos substratos.</i>	<i>25</i>
<i>Figura 16 - Célula com uma área ativa de $0,196 \text{ cm}^2$ (esquerda) e 36 cm^2 (direita).</i>	<i>27</i>
<i>Figura 17 - Comparação das curvas características I-V de DSCs com área ativa de $0,196 \text{ cm}^2$ e de 36 cm^2.</i>	<i>27</i>
<i>Figura 18 - Resistência elétrica teórica do Mo e do W em função da espessura de linha para a largura de $0,60 \text{ mm}$.</i>	<i>29</i>
<i>Figura 19 - Células DSC com linhas de largura $0,36 \text{ mm}$ (esquerda) e $0,60 \text{ mm}$ (direita).</i>	<i>30</i>
<i>Figura 20 - Curvas I-V das células com diferentes larguras de linha.</i>	<i>31</i>
<i>Figura 21 - Curvas I-V das células com linhas de tungsténio com diferentes espessuras.</i>	<i>32</i>
<i>Figura 22 - Curvas I-V das células com linhas constituídas por molibdénio, tungsténio e combinação destes materiais.</i>	<i>33</i>
<i>Figura 23 - Curvas I-V das células com linhas com diferentes combinações de molibdénio e tungsténio.</i>	<i>35</i>

<i>Figura 24 - Amostras submetidas a tratamento térmico sob a forma de linhas e revestimento total da área do substrato.....</i>	<i>36</i>
<i>Figura 25 - Espectro de DRX do vidro condutor (TCO) e do substrato de vidro com linhas de molibdênio (Mo) antes e após tratamento térmico (TT500).....</i>	<i>37</i>
<i>Figura 26 - Espectro de DRX do vidro condutor (TCO) e do substrato de vidro com linhas de tungstênio (W) antes e após tratamento térmico (TT500).....</i>	<i>38</i>
<i>Figura 27 - Imagens obtidas por microscopia ótica de linhas com 1,0 μm W antes (esquerda) e depois (direita) do tratamento térmico.....</i>	<i>39</i>
<i>Figura 28 - Esquema da secção de corte do sistema substrato de vidro + máscara durante a etapa de deposição das linhas.</i>	<i>39</i>
<i>Figura 29 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varrimento com uma magnificação de 25 000 vezes e 10 000 vezes respectivamente da zona Z1 (esquerda) e Z2 (direita), identificadas na Figura 28.</i>	<i>39</i>
<i>Figura 30 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varrimento, com uma magnificação de 500 vezes, nas zonas onde foram efetuadas análises químicas a linhas com 1,0 μm de tungstênio (esquerda) e linhas com 4,0 μm de molibdênio + 1,0 μm de tungstênio (direita).</i>	<i>40</i>
<i>Figura 31 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varrimento da secção de corte de uma linha com 1,0 μm W, com uma magnificação de 50 000 vezes (esquerda) e 100 000 vezes (direita).</i>	<i>41</i>
<i>Figura 32 - Imagens de topo obtidas por microscopia eletrônica de varrimento, com uma magnificação de 100 000 vezes, de uma linha com 1,0 μm W (esquerda) e 4,0 μm Mo + 1,0 μm W (direita).</i>	<i>41</i>
<i>Figura 33 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varrimento da secção de corte da linha com 4,0 μm Mo + 1,0 μm W, com uma magnificação de 25 000 vezes.</i>	<i>42</i>
<i>Figura 34 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varrimento com uma magnificação de 25 000 vezes da secção de corte (esquerda) e com uma magnificação de 100 000 vezes da superfície (direita) da linha com 4,0 μm Mo + 1,0 μm W após tratamento térmico.....</i>	<i>42</i>
<i>Figura 35 - Aspeto da camada de TiO₂ sinterizada em atmosfera ambiente (esquerda) e inerte (direita).</i>	<i>43</i>
<i>Figura 36 - Células com 4 cm² de área sem linhas (esquerda) e com linhas (direita).</i>	<i>43</i>
<i>Figura 37 - Curvas I-V das células com 4 cm² sem linhas e com linhas nos dois substratos.</i>	<i>44</i>
<i>Figura 38 - Curvas I-V das células com 4 cm² com linhas no foto e contra-elétrodos.....</i>	<i>45</i>
<i>Figura 39 - Análogo elétrico típico usado no estudo de DSCs.(L. M. M. Andrade, 2010)</i>	<i>46</i>
<i>Figura 40 - Valores de capacitância na interface FTO/eletrólito obtidos por ajuste do análogo representado na Figura 39 aos diagramas de Nyquist das células de referência, com linhas nos dois elétrodos e só com linhas no contra-elétrodo.....</i>	<i>46</i>

Figura 41 - Microscopia ótica de topo de uma linha com 1,5 μm de Mo parcialmente revestida com ITO depois de tratamento térmico. 47

Figura 42 - Curvas I-V das células com 36 cm^2 com linhas no contra-elétrodo..... 48

Figura 43 - Imagem do teste de corrosão (esquerda) e do aspeto final das linhas (direita) 49

Índice de Tabelas

<i>Tabela 1 - Parâmetros otimizados para as deposições dos materiais utilizados.</i>	20
<i>Tabela 2 - Parâmetros de desempenho de DSCs com área ativa de 0,196 cm² e de 36 cm².</i>	27
<i>Tabela 3 - Combinações de linhas condutoras estudadas.</i>	28
<i>Tabela 4 - Resistência elétrica das linhas condutoras.</i>	29
<i>Tabela 5 - Resistência elétrica de substratos de vidro com linhas condutoras.</i>	29
<i>Tabela 6 - Propriedades das células com linhas de diferentes larguras.</i>	30
<i>Tabela 7 - Parâmetros de desempenho das células com linhas de tungstênio com diferentes espessuras.</i>	32
<i>Tabela 8 - Parâmetros de desempenho das células com linhas constituídas por molibdênio, tungstênio e combinação destes materiais.</i>	33
<i>Tabela 9 - Parâmetros de desempenho das células com linhas com diferentes combinações de molibdênio e tungstênio.</i>	34
<i>Tabela 10 - Resistência elétrica das amostras antes e depois de tratamento térmico.</i>	36
<i>Tabela 11 - Resistência dos substratos após tratamento térmico.</i>	37
<i>Tabela 12 - Parâmetros de desempenho das células com 4 cm² sem linhas e com linhas nos dois substratos.</i>	43
<i>Tabela 13 - Parâmetros de desempenho das células com 4 cm² com linhas no foto e contra-elétrodo.</i>	44
<i>Tabela 14 - Parâmetros de desempenho das células com 36 cm² com linhas no contra-elétrodo.</i>	48

Nomenclatura

Variáveis

FF	Fator de preenchimento	
I	Corrente	A
I_S	Intensidade da radiação incidente	W/m ²
I_{SC}	Corrente de curto-circuito	A
J_{SC}	Densidade de corrente em curto-circuito	A/cm ²
P_{MAX}	Potência máxima	W/cm ²
R_S	Resistência superficial	Ω
V	Diferença de potencial	V
V_{OC}	Diferença de potencial em circuito aberto	V
η	Eficiência	

Abreviaturas

CB	Banda de condução
CE	Contra-elétrodo
CSP	Concentradores solares de potência
DRX	Difração de raios-X
DSC	Células solares sensibilizadas por corante
E_F	Energia de Fermi
FTO	Óxido de estanho dopado com flúor
HOMO	Estado fundamental dos elétrons no corante
IPCE	Eficiência de conversão de fótons incidentes em corrente
ITO	Óxido de índio dopado com estanho
LUMO	Estado excitado dos elétrons no corante
Mo	Molibdênio
OPV	Células solares orgânicas
PV	Células fotovoltaicas
SEM	Microscopia eletrônica de varimento
TCO	Óxido condutor transparente
W	Tungstênio
WE	Fotoelétrodo

1 Introdução

O consumo energético mundial tem tido uma tendência de crescimento ao longo dos anos juntamente com o aumento da população. Durante a revolução industrial, o consumo energético mundial era cerca de 0,6 TW/ano, com uma população mundial próxima de mil milhões. Atualmente, passados pouco mais de 200 anos, são consumidos anualmente 14 TW de energia sendo que o número de pessoas aumentou por um fator de 7. Por outro lado, é esperado que estes valores continuem a crescer, projetando-se uma população mundial de 9 mil milhões e uma necessidade energética de 28 TW no ano de 2050 (Council, 2013; Ginley & Cahen, 2011).

As fontes de energia são diversas, sendo que as que predominam ao longo dos anos são os combustíveis fósseis (petróleo, carvão e gás), como é possível observar na Figura 1. Contudo, a sua utilização resulta na libertação de poluentes, principalmente gasosos, como o CO₂ e NO_x. O aumento da concentração destes poluentes na atmosfera provoca diversos problemas ambientais tais como o aquecimento global, as chuvas ácidas e o degelo dos glaciares (Ginley & Cahen, 2011).

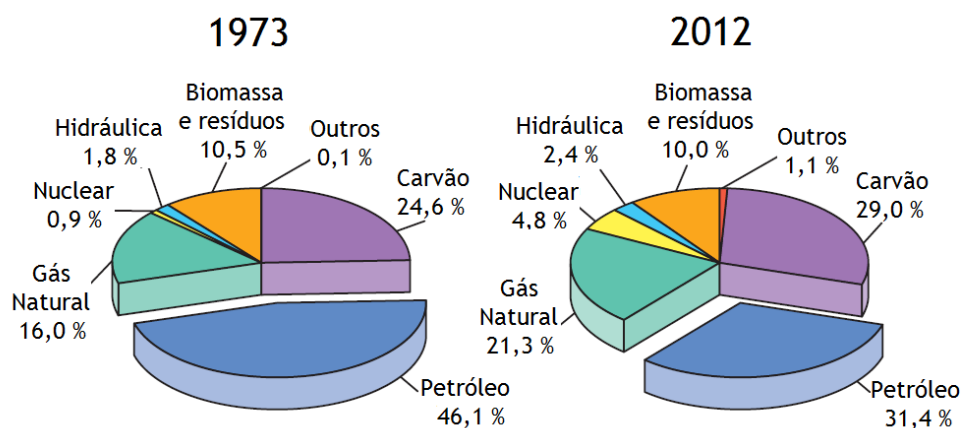


Figura 1 - Contribuição entre as diversas fontes de energia no total de energia primária nos anos de 1973 e 2012 (IEA, 2014).

Encontrar soluções para esta problemática requer ações de longo prazo com carácter sustentável, nas quais a utilização de fontes renováveis para a produção de energia apresenta-se como uma das mais eficientes e efetivas (Kalogirou, 2009).

As tecnologias para produção de energia a partir de fontes renováveis aproveitam a energia proveniente do sol na sua forma direta (radiação solar) ou indireta (vento, cursos água e biomassa), de força gravitacionais (marés) e do calor do núcleo do planeta (geotérmica) como fontes de energia. Estas fontes apresentam-se com enorme potencial energético, contudo nem sempre são acessíveis; a sua intermitência e o facto de variar de região para região dificulta grandemente a sua aplicabilidade. Todavia, nos últimos anos tem havido muita investigação e

desenvolvimento destas tecnologias, o que permitiu melhorar consideravelmente a sua eficiência e fiabilidade, bem como reduzir o seu custo (Kalogirou, 2009).

Uma das fontes de energias renováveis menos aproveitadas é a radiação solar. O sol está constantemente a emitir radiação, da qual apenas uma pequeníssima parte chega à Terra, a cerca de 150 milhões de quilómetros de distância. A irradiação solar que atinge a atmosfera tem o valor médio de 1367 W/m^2 , o que representa cerca de 175 000 TW de energia considerando a área terrestre iluminada. Contudo, a radiação que atinge a superfície terrestre é relativamente menor uma vez que esta é afetada pelo percurso ótico na atmosfera na qual ocorre a sua reflexão e absorção por partículas, vapor de água, dióxido de carbono e outros gases de efeito de estufa. Este facto é observado a partir do espectro de radiação solar (Figura 2) (Ginley & Cahen, 2011; IEA).

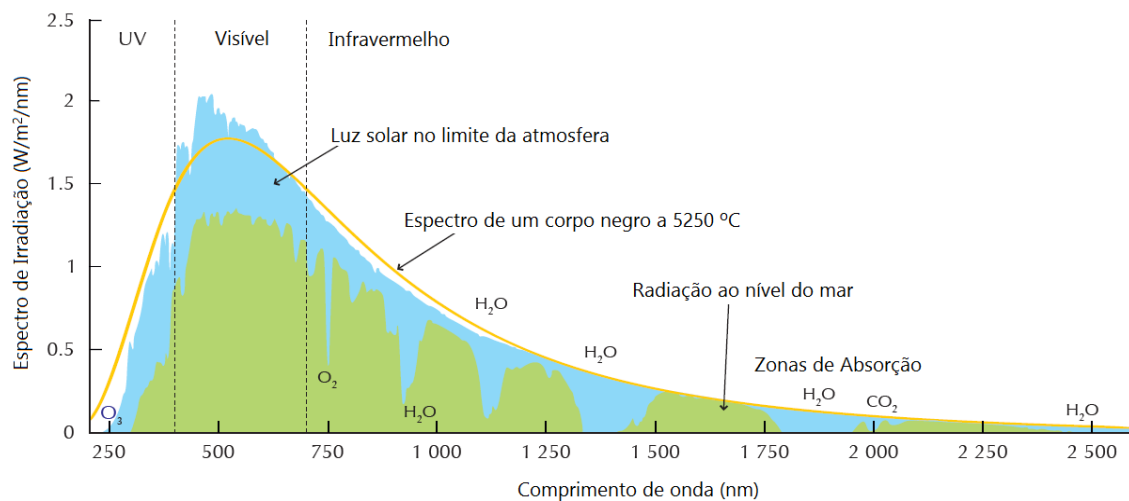


Figura 2 - Espectro da radiação solar no limite da atmosfera e ao nível do mar (IEA).

Considerando que apenas cerca de 50 % da radiação atinge a superfície terrestre, correspondendo a 87 500 TW, se se converter apenas 1 % deste valor em energia elétrica com uma eficiência de 10 %, obter-se-ia 87,5 TW; energia mais que suficiente para responder às necessidades energéticas mundiais projetadas para o ano de 2050 (Kalogirou, 2009).

Existem dois principais tipos de tecnologias que permitem a utilização da radiação solar direta: os sistemas solares térmicos, também conhecidos como concentradores solares de potência (CSP), e as células fotovoltaicas (PV). Os primeiros usam a radiação incidente para produzir energia térmica que posteriormente é convertida a energia elétrica através de um gerador, enquanto as células fotovoltaicas conseguem gerar diretamente energia elétrica (Ginley & Cahen, 2011).

Os primeiros passos no desenvolvimento das tecnologias de células fotovoltaicas foram dados em 1839 quando Edmund Becquerel descobriu o efeito fotovoltaico, tendo aparecido as primeiras patentes relativas às células solares apenas por volta de 1920. Em 1954, Darryl Chapin, Calvin Fuller e Gerald Pearson inventam a primeira célula fotovoltaica de silício, cuja

eficiência era de 4,5 %. Nos anos seguintes a grande utilização deste tipo de células foi na indústria espacial para fornecer energia aos satélites e naves espaciais (Ginley & Cahen, 2011; IEA).

No início dos anos 70s, as células PV foram adaptadas para aplicações terrestres, atingindo em 1982 a produção mundial de 9,3 MW_p. Assim, começou a era moderna de células PV com o desenvolvimento de novos materiais como por exemplo o silício amorfo, sulfureto de cádmio (CdS), sulfureto de cobre (Cu₂S), arseneto de gálio (GaAs) e telureto de cádmio (CdTe) (Ginley & Cahen, 2011; Kalogirou, 2009).

Mais recentemente, com a capacidade de controlar os materiais a nível nanoscópico surgiram novas tecnologias, tais como as células solares orgânicas (OPV) e as células solares sensibilizadas com corante (DSC) (Ginley & Cahen, 2011). Será sobre estas últimas que o presente trabalho se focará.

1.1 Objetivos do trabalho

O objetivo principal do presente trabalho consiste na produção de células solares sensibilizadas com corante de dimensões compatível com a sua aplicação industrial (área >4 cm²) e com baixa resistência óhmica. A eficiência deste tipo de células de grandes dimensões é fortemente limitada pela resistência imposta pelos substratos de vidro. Nas DSCs, os seus componentes internos são depositados em substratos de vidro; contudo, o vidro é material isolador pelo que estes são revestidos com um óxido condutor transparente (do inglês *transparent conductive oxide* - TCO), que possibilita a extração dos eletrões para o circuito externo. No entanto, no caso de áreas mais elevadas, a resistividade apresentada pelo filme de TCO não é suficientemente baixa para extrair a corrente gerada na DSC com uma grande área ativa, fazendo com que parte dos eletrões gerados recombinaem antes de serem recolhidos no circuito externo.

Este problema é generalizado a todas as tecnologias fotovoltaicas, mesmo as que possuem como substrato um metal. Assim, a técnica mais utilizada para reduzir a resistência óhmica do substrato condutor é a aplicação de linhas condutoras para recolha local dos eletrões fotogerados. No entanto, no caso particular das DSCs, estas possuem um eletrólito corrosivo como transportador iónico pelo que as linhas metálicas não podem ser diretamente colocadas nos substratos de vidro, sobre prejuízo de serem corroídas por entrarem em contacto com o eletrólito. Como tal, atualmente, a fabricação de DSCs para aplicações em painéis fotovoltaicos necessita de uma otimização das suas dimensões balanceando o tamanho máximo possível para se obterem correntes razoáveis, mas com o tamanho mínimo que permita ligar estas células em série com uma complexidade aceitável. Ainda assim, as dimensões atuais das células individuais que constituem estas associações em série são bastante pequenas. De facto, para facilitar o

processo de fabrico e, conseqüentemente o custo destes dispositivos, é importante aumentar o tamanho de cada célula individual através da aplicação de linhas condutoras capazes de diminuir a resistividade dos substratos, mas sem estarem sujeitos a corrosão por parte do eletrólito. Serão então testados materiais que demonstram não ser corroídos pelo eletrólito, nomeadamente o molibdénio e o tungsténio.

1.2 Apresentação do Laboratório

LEPABE (Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia) é uma unidade de investigação a funcionar na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. Este laboratório desenvolve atividades de investigação principalmente focadas nas áreas de Engenharia Química, Ambiente e Biológica. A equipa de pessoal permanente do LEPABE inclui 22 cientistas que supervisionam cerca de 75 estudantes de doutoramento e investigadores. A arquitetura científica do LEPABE inclui 3 áreas-alvo principais: (1) Ambiente e Saúde; (2) Energia, Processos e Produtos; (3) Biotecnologias e Interfaces. O LEPABE incentiva a multidisciplinaridade, pelo que os cientistas são estimulados a trabalhar em cooperação com colegas de diferentes áreas de especialização, nesta ou em outras Unidades, proporcionando um aumento de sinergias e procurando avanços científicos em áreas comuns a diferentes áreas científicas.

O conhecimento científico de base do pessoal permanente do LEPABE é multidisciplinar, o que tem demonstrado ser muito relevante no desenvolvimento das três áreas-alvo mencionadas, assim como nas áreas emergentes como a nano-ciência e as novas tecnologias energéticas. As capacidades fundamentais da equipa incluem conhecimentos em processos reacionais e catálise, processos de separação, modelização e simulação matemática avançada, ciência de superfície, biotecnologia ambiental e biologia molecular, qualidade da água, tratamento de resíduos sólidos, líquidos e gasosos, controlo de processos automáticos e fenómenos de transporte.

As contribuições presentes e futuras da Engenharia Química, do Ambiente e Bioquímica centram-se no desenvolvimento conjunto e aprofundado na modulação e exploração molecular, de modo a se conseguir seguir as exigências de produtos novos/inovadores e de processos energéticos sustentáveis, capazes de integrar preocupações relativas à eco-eficiência e à saúde, juntamente com design e operações flexíveis e seguras economicamente. A experiência diversificada dos membros da equipa do LEPABE é uma vantagem incontestável que possibilita a esta Unidade aceitar e desenvolver este desafio.

Uma característica distinta das atividades do LEPABE envolveu sempre a capacidade de articular a investigação de avanços científicos com a aplicação tecnológica e soluções inovadoras, sendo reflexo disto o número de patentes já aprovadas. Desta forma, conseguiram-se frutíferas

colaborações com companhias industriais e instituições no campo dos polímeros, processamento alimentar, tecnologia de tintas, tratamento de águas, águas residuais, resíduos sólidos e gasosos, qualidade do ar e saúde, separação de gases, refinação de petróleo, processamento petroquímico, produtos florestais e novos sistemas de produção energética.

1.3 Organização da Tese

No capítulo 1 é realizado um enquadramento relativamente à pertinência deste trabalho e apresentados os objetivos do mesmo, bem como o laboratório onde foi realizado.

No capítulo 2 é revisto o princípio de funcionamento de uma DSC, analisando individualmente os componentes internos; técnicas de avaliação de desempenho das células fotovoltaicas são também revistas.

O capítulo 3 descreve o procedimento experimental de produção das células e respetiva aplicação de linhas condutoras, bem como referência a todas as técnicas experimentais de suporte à discussão dos resultados.

O capítulo 4 contém os resultados obtidos e a sua discussão.

No capítulo 5 são apresentadas as principais conclusões do trabalho, as limitações à sua realização e sugestões para trabalhos futuros.

2 Estado da Arte

As células solares sensibilizadas com corante (do inglês *dye sensitized solar cells* - DSC) demonstraram ter viabilidade tecnológica quando em 1991 O'Regan e Grätzel conseguiram aumentar a sua eficiência de apenas 1 % para mais de 7 %. As DSCs diferenciam-se das tradicionais células fotovoltaicas no facto de a função de absorção da luz não ser realizada pelo semicondutor mas sim por um corante que se encontra adsorvido na sua superfície; por outro lado, o semicondutor tem apenas a função de transportar as cargas para o circuito externo. Atualmente, as DSCs alcançaram uma eficiência de aproximadamente 13 % (Hagfeldt, Boschloo, Sun, Kloo, & Pettersson, 2010; Mathew et al., 2014; Wei, 2010).

Este novo tipo de células fotovoltaicas vem desafiar o domínio das células de silício, com o seu baixo custo de produção, suas propriedades estéticas (transparência e várias cores), sua possibilidade de integração em edifícios e melhor desempenho sobre condições reais (radiação difusa e temperaturas elevadas), apesar de, em condições padrão, apresentarem valores de eficiência mais baixos (Hagfeldt et al., 2010).

2.1 Princípio de funcionamento

Uma DSC é constituída por um semicondutor, um corante, um eletrólito, um catalisador e por substratos de vidro condutor. Na Figura 3 é apresentado um esquema de uma DSC (Nazeeruddin, Baranoff, & Grätzel, 2011).

O semicondutor é uma camada de óxido mesoporoso formado por nanopartículas e no qual um corante é adsorvido na sua superfície. Este conjunto é denominado por fotoelétrodo. Quando incide luz sobre o corante, os eletrões passam a um estado excitado, ocorrendo a sua passagem para a banda de condução (CB) do semicondutor, onde difundem até ao circuito externo. As nanopartículas do semicondutor providenciam uma elevada área superficial para adsorção do corante permitindo a absorção de uma grande quantidade de radiação solar. As nanopartículas do semicondutor têm de ser sinterizadas a temperaturas superiores a 450 °C para promover bom contacto elétrico entre elas, possibilitando assim uma difusão eficiente dos eletrões ao longo da sua espessura (L. Andrade, Ribeiro, & Mendes, 2011; Grätzel, 2003; Jena et al., 2012).

Os eletrões provenientes do circuito externo chegam ao contra-elétrodo (CE) de platina (catalisador) da DSC onde irão reagir com o par redox existente no eletrólito, normalmente o iodeto/triodeto, que preenche o espaço entre os dois elétrodos. Este par redox permite o transporte de iões entre o contra-elétrodo e fotoelétrodo no sentido de regenerar o corante

que estava oxidado, fechando assim o ciclo de funcionamento da DSC (L. Andrade et al., 2011; Grätzel, 2003).

Os materiais ativos de cada um dos elétrodos, o TiO₂ no caso do fotoelétrodo e a platina no caso do contra-elétrodo, são depositados em substratos de vidro condutor. Esta condutividade é garantida pelo revestimento de um óxido condutor transparente (TCO), normalmente óxido de estanho dopado com flúor (SnO₂:F). Estes substratos garantem a extração de elétrons do foto-elétrodo para o circuito externo e respetiva recolha no contra-elétrodo (Jena et al., 2012).

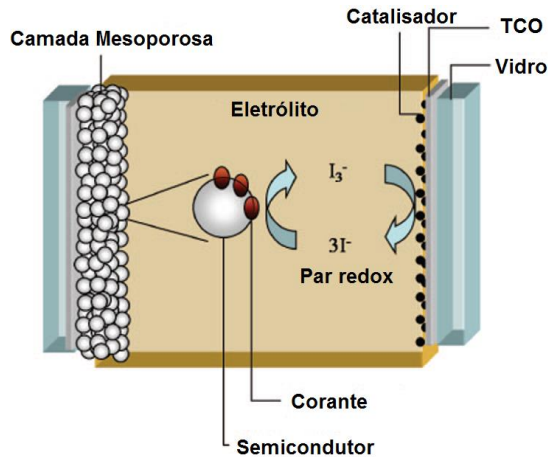


Figura 3 - Elementos constituintes de uma DSC (Hagfeldt et al., 2010).

O ciclo de operação deste tipo de células pode ser resumido através das reações apresentadas de seguida.

No Fotoelétrodo:

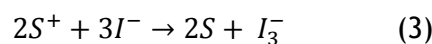
1. O corante, S, no seu estado fundamental absorve a radiação solar incidente e passa ao seu estado excitado, S*.



2. Os elétrons excitados são injetados na banda de condução do semicondutor. O corante torna-se oxidado, S⁺.

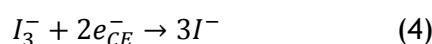


3. O corante oxidado, S⁺, regenera-se recebendo elétrons do ião iodeto.



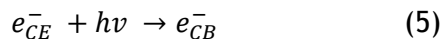
No Contra-elétrodo:

4. O ião triiodeto formado na reação anterior difunde-se até ao contra-elétrodo e reduz-se a iodeto, através da aceitação de elétrons provenientes do circuito externo.



Na Célula:

- O funcionamento de uma DSC pode ser representado pela equação 5; um processo regenerativo onde não existe o consumo ou a produção de nenhuma substância química.



A eficiência de uma DSC depende da combinação perfeita do nível energético de vários materiais, que determinarão o fluxo de elétrons no sentido desejado, nomeadamente do nível energético do estado fundamental (HOMO) e excitado (LUMO) do corante, da energia de Fermi (E_F) do semiconductor, energia do elétron quando sai do semiconductor e pelo potencial redox do eletrólito (Figura 4). A posição destes níveis energéticos permite a produção de diferença de potencial entre os eléctrodos e a passagem de carga pelo circuito externo. O máximo valor teórico para a diferença de potencial de circuito aberto é dada pela diferença entre a energia de Fermi do semiconductor e o potencial redox do eletrólito (L. Andrade et al., 2011; Halme, 2002; Nazeeruddin et al., 2011).

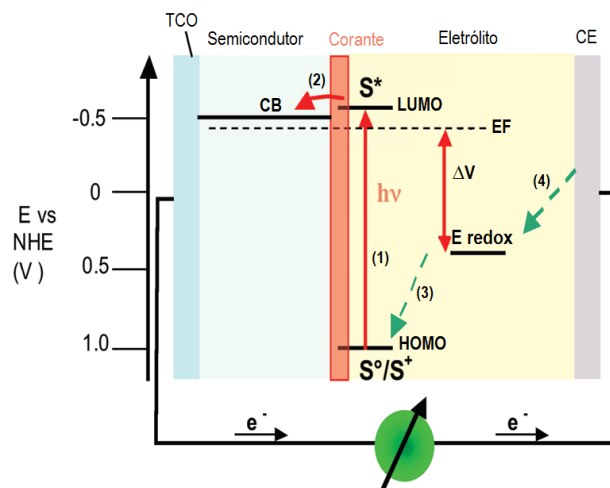


Figura 4 - Princípio de funcionamento e diagrama energético de uma DSC (Grätzel, 2009).

As cinéticas das reações representadas pelas equações 1 a 4 têm portanto influência na eficiência da célula. Estas, juntamente com os níveis energéticos dos diversos componentes da célula, levam ao aparecimento de reações secundárias, que conduzem à perda de elétrons (L. Andrade et al., 2011).

As reações secundárias indesejadas podem ser descritas pelas equações apresentadas de seguida.

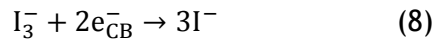
- O corante decai do seu estado excitado para o estado fundamental.



2. Os elétrons injetados na banda de condução do semicondutor recombinaem com o corante oxidado.



3. Os elétrons injetados na banda de condução do semicondutor recombinaem com o íão triiodeto presente no eletrólito.



A equação de recombinação entre os elétrons na banda de condução do semicondutor e os íões triiodeto no eletrólito ilustra a reação secundária responsável pela maior perda de elétrons neste sistema. Esta reação tem então de ser cuidadosamente evitada.

2.2 Caracterização dos componentes de uma DSC

2.2.1 Semicondutor

O semicondutor é responsável por fornecer a área superficial na qual o corante é adsorvido e por receber os elétrons do estado excitado do corante, conduzindo-os de seguida para o circuito externo onde produzem trabalho. Um óxido de metal é normalmente utilizado como semicondutor. A sua morfologia, cristalinidade e área superficial afeta a eficiência da célula (Mehmood, Rahman, Harrabi, Hussein, & Reddy, 2014).

O uso de partículas nanocristalinas de um óxido com uma dimensão de 20 nm permite uma suficiente área superficial para a adsorção do corante e, conseqüentemente, para a absorção de uma grande quantidade de luz incidente. A sua estrutura cristalina possibilita uma maior velocidade de difusão dos elétrons entre as partículas. Estas devem formar uma camada porosa de forma a promover o contacto entre o corante adsorvido na sua superfície e o eletrólito, assegurando a regeneração do corante (L. Andrade et al., 2011).

O TiO₂ é o material mais usado como semicondutor numa DSC, existindo também alguns trabalhos que testaram o uso de ZnO e o SnO₂. Das duas estruturas de TiO₂, anatase e rutilo, é dada preferência à primeira pois apresenta um maior hiato energético (3,2 eV vs 3,0 eV do rutilo) e exibe um pico de absorção de radiação com menor comprimento de onda (388 nm vs 413 nm do rutilo) (L. Andrade et al., 2011; Halme, 2002; Mehmood et al., 2014).

A maior fonte de perda de elétrons que ocorre numa DSC é através da recombinação dos elétrons da banda de condução do semicondutor com o eletrólito, tal como mencionado anteriormente. Vários estudos têm sido feitos no sentido de minimizar este fenómeno, nomeadamente, modificações na estrutura das nanopartículas de TiO₂ para aumentar as suas propriedades de transporte, ou camadas bloqueadoras para minimizar a recombinação (Mehmood et al., 2014).

Estas estruturas emergentes incluem, entre outros, nanotubos e nanofios. Estas melhoram a condutividade elétrica do TiO_2 , o que faz aumentar a velocidade de difusão dos elétrons pela sua camada, e diminuem as interfaces nas quais pode ocorrer o fenômeno de recombinação (L. Andrade et al., 2011).

As camadas bloqueadoras são depositadas sobre o semicondutor. Estas são formadas por semicondutores com bandas de condução mais negativas como o Al_2O_3 e o SiO_2 , permitindo a injeção dos elétrons a partir do corante e redução do fenômeno de recombinação entre o semicondutor e o eletrólito. Outro tipo de aplicação considerada é o tratamento superficial com TiCl_4 . Este reduz os processos de recombinação de cargas aumentando a resistência ao transporte dos elétrons na interface entre o TCO e o eletrólito (L. Andrade et al., 2011; Mehmood et al., 2014).

2.2.2 Corante

Os corantes são um dos componentes mais importantes nas DSC, possuindo a função de absorber a luz incidente. O corante ideal deve absorver luz com comprimentos de onda inferiores a 920 nm, ou seja, toda a radiação na zona do visível e parte da radiação infravermelha adjacente do espectro solar. Isto corresponde a um hiato energético de 1,35 eV acima do estado fundamental do corante. De forma a minimizar perdas energéticas e maximizar a diferença de potencial gerada pela célula, o estado excitado do corante (LUMO) deve situar-se ligeiramente acima da banda de condução do semicondutor mas ser suficientemente superior para assegurar a injeção dos elétrons na mesma. Do mesmo modo, o estado fundamental do corante (HOMO) deve posicionar-se logo abaixo do potencial redox do eletrólito para garantir uma eficiente regeneração do corante - ver Figura 4. Além destas características o corante deve apresentar boa adsorção à superfície do semicondutor, ser estável quimicamente e a ciclos de oxidação/redução sucessivos (aguentar 20 anos exposto à luz) e ter uma elevada solubilidade no respetivo solvente (L. Andrade et al., 2011; Hagfeldt et al., 2010; Halme, 2002).

Os corantes mais utilizados são os complexos metal-orgânicos de ruténio. Estes apresentam as melhores propriedades fotovoltaicas com um amplo espectro de absorção, adequados níveis energéticos (HOMO e LUMO) e boa estabilidade. O primeiro destes complexos a ser usado foi o $\text{Ru(II)(4,4'-dicarboxila-2,2'-bipiridina)}_2(\text{NCS})_2$, mais conhecido como N3. Este corante tem um espectro de absorção que se estende até aos 800 nm com uma eficiência de conversão de fótons incidentes em corrente (IPCE) superior a 80 % entre os 480 nm e os 600 nm (Figura 5). Os grupos carboxilo presentes na sua estrutura permitem uma boa adsorção e uma forte ligação à superfície do semicondutor (L. Andrade et al., 2011; Hagfeldt et al., 2010; Nazeeruddin et al., 2011).

Desde o desenvolvimento do N3, os esforços realizados no campo da preparação de corantes têm-se concentrado na ampliação do espectro de absorção para a região do infravermelho. Neste sentido foi desenvolvido a partir do N3 o corante N719, que se tornou o corante de referência nas DSCs devido à sua melhor eficiência de conversão de fótons em corrente. Posteriormente, foi sintetizado o corante N749, também conhecido como o corante negro pela sua cor escura intensa. Este demonstrou um incremento na eficiência de conversão de fótons em corrente, apresentando um IPCE de cerca de 80 % no intervalo de comprimentos de onda entre os 400 nm e os 700 nm (L. Andrade et al., 2011; Grätzel, 2003; Hagfeldt et al., 2010).

Mais recentemente, esforços têm sido concentrados no desenvolvimento de alternativas aos complexos de rutênio. Entre estes encontram-se os corantes orgânicos tais como as porfirinas e as ftalocianinas. Este tipo de corantes é muito promissor devido ao seu baixo custo em comparação com os complexos de rutênio. Contudo, estes não conseguem ainda competir com os complexos de rutênio quer ao nível de estabilidade e quer de eficiência. Outra abordagem seguida é a utilização de dois corantes com diferentes espectros de absorção. Deste modo a sua aplicação conjunta permitiria obter uma boa absorção da luz ao longo de todo o espectro de absorção desejado (L. Andrade et al., 2011; Grätzel, 2003; Hagfeldt et al., 2010).

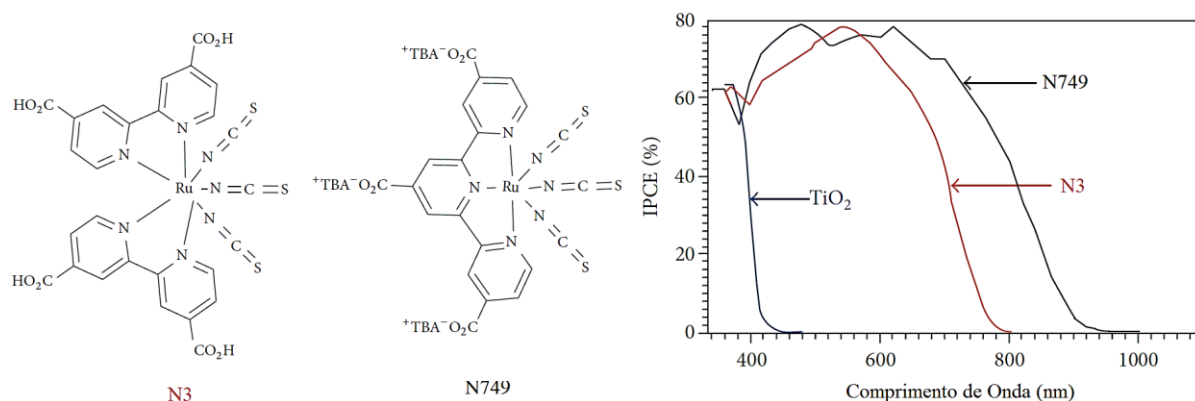


Figura 5 - Estruturas químicas dos corantes N3 e N749 e respectivos valores de IPCE (Mehmood et al., 2014).

2.2.3 Eletrólito

O par redox presente no eletrólito tem a função de transportar carga sob a forma de iões que serão responsáveis pela regeneração do corante depois de este ter injetado o eletrão na banda de condução do semiconductor (Mehmood et al., 2014).

Um par redox para operar numa DSC deve apresentar as seguintes características:

- o potencial redox deve ser próximo do estado fundamental do corante por forma a maximizar a diferença de potencial da célula;

- alta solubilidade para garantir alta concentração de transportadores de carga no eletrólito;
- alta difusão no eletrólito para um eficiente transporte de iões;
- ausência de absorção de radiação na zona do visível;
- alta estabilidade das duas formas do par redox para permitir um longo período de funcionamento;
- par altamente reversível, de modo a facilitar a cinética de transferência de eletrões;
- ser quimicamente inerte para todos os componentes da célula. (Halme, 2002)

O eletrólito líquido mais utilizado é constituído pelo par redox iodeto/triiodeto numa solução de acetonitrilo. Este é considerado o par redox ideal porque tem boa solubilidade, rápida regeneração do corante, pouca absorção de radiação na zona do visível, adequado potencial e lenta cinética de recombinação entre os eletrões injetados no semicondutor e o triiodeto (Mehmood et al., 2014).

O desempenho de uma DSC é influenciada pelo par redox utilizado, bem como pela sua concentração. Uma baixa concentração vai dificultar a difusão das suas espécies, por outro lado uma alta concentração irá absorver radiação na zona do visível, logo esta deve ser otimizada. Uma DSC também é afetada pelo solvente e pelos aditivos presentes no eletrólito (Mehmood et al., 2014).

Além dos eletrólitos líquidos foram recentemente desenvolvidos e melhorados eletrólitos semissólidos e sólidos. No entanto, os líquidos continuam a ser os mais utilizados, especialmente devido às suas propriedades de transporte. A sua grande desvantagem prende-se apenas com a necessidade de um eficiente encapsulamento para evitar fugas (L. Andrade et al., 2011).

2.2.4 Contra-elédrodo

No contra-elédrodo dá-se a reação de redução do triiodeto com os eletrões que advêm do circuito externo gerando iodeto (equação 4). Para se conseguir uma rápida velocidade nesta reação eletroquímica é utilizado um catalisador (Halme, 2002).

A platina é o catalisador frequentemente mais usado como sendo o mais eficiente devido à sua baixa resistência à transferência de carga e porque uma camada de apenas 200-300nm é suficiente para catalisar as reações desejadas, mantendo assim o elédrodo transparente. Existem vários métodos para a deposição de platina no TCO, entre os quais podemos encontrar a deposição eletroquímica ou a deposição por vapor. O método de deposição influencia o desempenho da platina (Hagfeldt et al., 2010; Mehmood et al., 2014).

A grande desvantagem da platina é o seu elevado custo. Como tal, surgiram algumas alternativas como o carbono, a grafite, o *carbon black* ou polímeros condutores (Mehmood et al., 2014).

2.2.5 Óxido condutor transparente (TCO)

As DSCs são normalmente preparadas em dois substratos de vidro revestido com um óxido condutor transparente, que servem de suporte para o semicondutor e para o catalisador e que atua como coletor de corrente. Estes substratos devem ser altamente transparentes, permitindo que o máximo de radiação alcance a área ativa da célula. A sua condutividade elétrica também deve ser elevada para que a transferência de cargas seja eficiente, minimizando as perdas energéticas. Estas duas características do substrato têm uma grande influência na eficiência final da célula (Mehmood et al., 2014).

Os dois óxidos tipicamente usados como substratos condutores são o óxido de estanho dopado de fluor (FTO, $\text{SnO}_2:\text{F}$) e o óxido de índio dopado com estanho (ITO, $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$). Os filmes de ITO apresentam uma transmitância superior a 80 % e uma resistência de folha próxima de $15 \Omega/\square$, podendo esta aumentar até $50 \Omega/\square$ depois dos substratos serem sinterizados a 450°C durante 2 horas. Relativamente ao FTO, o valor da transmitância destes filmes é menor, cerca de 75%, e a sua resistência de folha é inferior à do ITO, cerca de $8 \Omega/\square$, não se alterando após a etapa de sinterização. Logo, estes são altamente recomendados para serem usados na produção de DSCs (Goto, Kawashima, & Tanabe, 2006; Mehmood et al., 2014).

2.3 Caracterização de uma DSC

Uma DSC possui uma complexidade de processos entre os seus componentes pelo que torna-se necessário a investigação destes fenómenos quando atuam em simultâneo. Neste sentido desenvolveram-se métodos de análise, não destrutivos, que permitem quantificar o desempenho de uma DSC sobre condições normais de radiação, analisar os problemas associados à sua estabilidade e reprodutibilidade, bem como possibilitam otimizar a aplicação de novos materiais (Hagfeldt et al., 2010).

2.3.1 Curva característica *I-V*

A caracterização da curva corrente - diferença de potencial (*I-V*) de uma célula sob iluminação é usada para determinar a sua eficiência de conversão de radiação em eletricidade. A partir da curva *I-V*, é possível obter vários parâmetros de desempenho. A corrente de curto-circuito (I_{sc}), ou a densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}) é determinada quando a diferença de potencial (*V*) é igual a zero. A diferença de potencial de circuito aberto (V_{oc}) é

obtido quando a corrente (I) é igual a zero - ver Figura 6. (Hagfeldt et al., 2010) Por outro lado o ponto de potência máxima (P_{MAX}) é encontrado quando o produto da corrente pela diferença de potencial atinge o seu valor máximo. Neste ponto, a respectiva corrente e diferença de potencial são registados como sendo a corrente máxima e diferença de potencial máxima. Assim, a eficiência de conversão (η) é dada por:

$$\eta = \frac{I_{max} \times V_{max}}{I_S} \quad (9)$$

onde I_S é a intensidade da radiação incidente.

A eficiência de conversão de uma célula pode também ser determinada recorrendo à corrente de curto-circuito e ao potencial de circuito aberto através da seguinte equação:

$$\eta = \frac{I_{SC} \times V_{OC} \times FF}{I_S} \quad (10)$$

onde FF é o fator de preenchimento. O fator de preenchimento de uma célula assume valores no intervalo entre 0 e 1. Este representa o desvio entre a potência efetiva da célula e a sua potência teórica sendo definido pela equação 11:

$$FF = \frac{P_{MAX}}{I_{SC} \times V_{OC}} = \frac{I_{max} \times V_{max}}{I_{SC} \times V_{OC}} \quad (11)$$

O valor de FF reflete as diversas perdas que ocorrem durante o funcionamento de uma célula. Estas perdas podem ser representadas eletricamente por resistências em série (óhmica) ou em paralelo (*shunt*), fazendo diminuir o FF (Grätzel, 2009; Hagfeldt et al., 2010; Jena et al., 2012).

As condições de iluminação da célula para a sua caracterização foram padronizadas para uma massa de ar de 1,5, o que corresponde ao espectro da radiação solar que atravessa 1,5 atmosferas. Sob estas condições, a intensidade da radiação incidente assume o valor de 1000 W/m² (Grätzel, 2009; Jena et al., 2012).

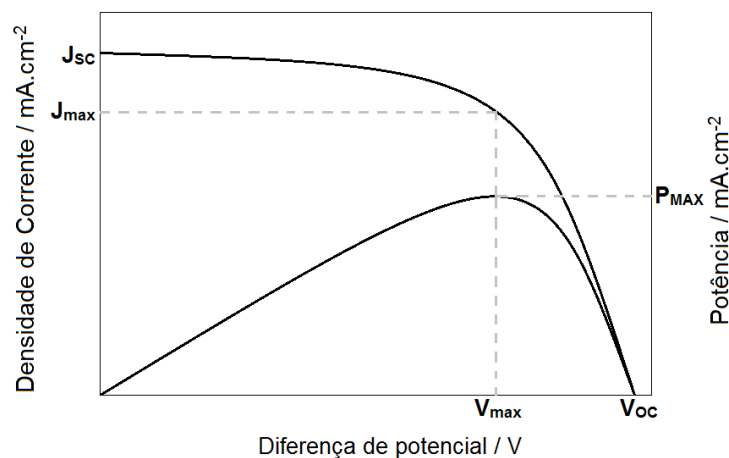


Figura 6 - Aspeto típico de uma curva I-V de uma DSC e respetiva curva de potência.

2.4 DSC de dimensões superiores a 4 cm²

O desempenho de DSCs com grandes áreas é limitada por dois fatores: a resistência do substrato e a selagem do eletrólito dentro da célula. A resistividade apresentada pelo filme de TCO, que funciona como coletor dos elétrons, não é suficientemente baixa o que limita a corrente que é extraída. Esta resistência também promove fenômenos de recombinação que ocorrem na célula. O método mais utilizado para diminuir a resistência do substrato é a aplicação de linhas condutoras, muito semelhante às aplicadas nas células de silício. Estas são formadas normalmente por metais como a prata, o cobre e o alumínio, com base no seu custo e resistividade. Contudo, numa DSC estes metais são corroídos pelo eletrólito e têm de ser devidamente isolados (Baxter, 2012; Jena et al., 2012; Wang, Fang, & Zhang, 2010).

A ampliação das DSCs é frequentemente realizada pela implementação de módulos. Estes baseiam na montagem de células de pequenas áreas em série ou em paralelo até se atingir a corrente e a diferença de potencial desejada. Atualmente existem diversos modelos de módulos. Estes podem estar organizados com células em paralelo, em série tipo Z e tipo W, e módulos monolíticos - ver Figura 7. É importante ter em conta que a eficiência do módulo é sempre inferior à eficiência de uma única célula (Baxter, 2012; Hagfeldt et al., 2010).

Nos módulos em paralelo são utilizadas linhas condutoras para reduzir a resistência do substrato. Estas situam-se entre as células de menores dimensões e devem ser encapsuladas de modo a não serem corroídas pelo eletrólito. As células são totalmente isoladas e estão ligadas em paralelo entre si (Baxter, 2012; Hagfeldt et al., 2010; Wang et al., 2010).

A configuração tipo Z interliga as células em série o que permite aumentar a diferença de potencial. As células são construídas, assim como nos módulos em paralelo, com o fotoelétrodo num substrato e o contra-elétrodo no substrato oposto. Contudo, os materiais condutores são aplicados para fazer a ligação entre o contra-elétrodo e o fotoelétrodo, ou vice-versa, de duas células adjacentes. Como no modelo anterior estes materiais condutores devem ser isolados do eletrólito. Os módulos do tipo W utilizam uma intercalação entre fotoelétrodo e contra-elétrodo no mesmo substrato para conectar em série as células adjacentes. Este modelo permite atingir maiores área ativas que os anteriores considerando a mesma área de substrato uma vez que não são necessários elevadores de corrente entre substratos opostos (Baxter, 2012; Hagfeldt et al., 2010; Wang et al., 2010).

Em relação aos módulos monolíticos, um único substrato é usado para fabricar as células. Neste encontra-se o fotoelétrodo, um material isolador e o contra-elétrodo. O material isolador é projetado para impedir o contacto entre os dois elétrodos e fornecer um meio para o transporte iónico (eletrólito). O contra-elétrodo funciona como catalisador e coletor de corrente estando conectado ao substrato da célula adjacente. Estes módulos são selados com um material hermético e não condutor. A grande desvantagem desta configuração é a falta de

transparência das células, o que limita a sua aplicabilidade (Baxter, 2012; Hagfeldt et al., 2010; Wang et al., 2010).

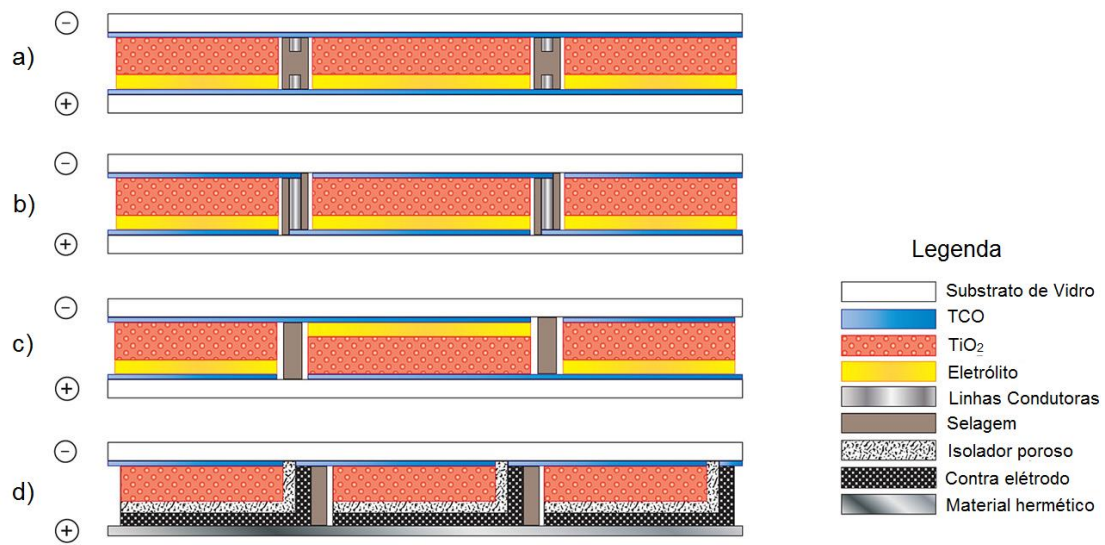


Figura 7 - Esquema da secção de corte dos 4 tipos de módulos: a) ligação em paralelo; b) tipo Z; c) tipo W; d) monolítico (Baxter, 2012).

3 Procedimento Experimental

3.1 Produção das linhas condutoras

Substratos de vidro condutor revestidos com óxido de estanho dopado com flúor (FTO, $7 \Omega/\square$, TCO22-7 *Solaronix*) foram cortados com dimensões 8 x 8,5 cm e lavados. A lavagem foi efetuada usando o equipamento de lavagem sequencial *Amsonic*. Os substratos foram então mergulhados sequencialmente neste equipamento, primeiro na câmara com água destilada e detergente e depois na câmara só com água destilada durante 10 minutos com ultrassons. Seguidamente foram secos na câmara de secagem. Posteriormente, foi realizado um tratamento com radiação ultravioleta durante 15 minutos.

As linhas condutoras foram depositadas nos substratos de vidro por pulverização catódica por magnetron (vulgarmente designado por *sputtering*) usando o sistema *QPrep 400 da Mantis® Deposition* (Figura 8). Esta técnica de deposição consiste na vaporização, não térmica, dos átomos de uma superfície (alvo) através do bombardeamento com partículas energéticas. Estas partículas são geradas a partir da aplicação de uma diferença de potencial entre o alvo e o substrato na presença de um gás inerte, formando um plasma gasoso. O magnetron, local onde assenta o alvo, é responsável por produzir um forte campo elétrico e magnético que confina as partículas carregadas próximas à superfície do alvo. Isto promove o choque das partículas com o alvo arrancando os átomos da sua superfície, que irão depois depositar-se no substrato. Nesta técnica é necessário que a câmara de deposição tenha baixas pressões (Pereira, 2013).

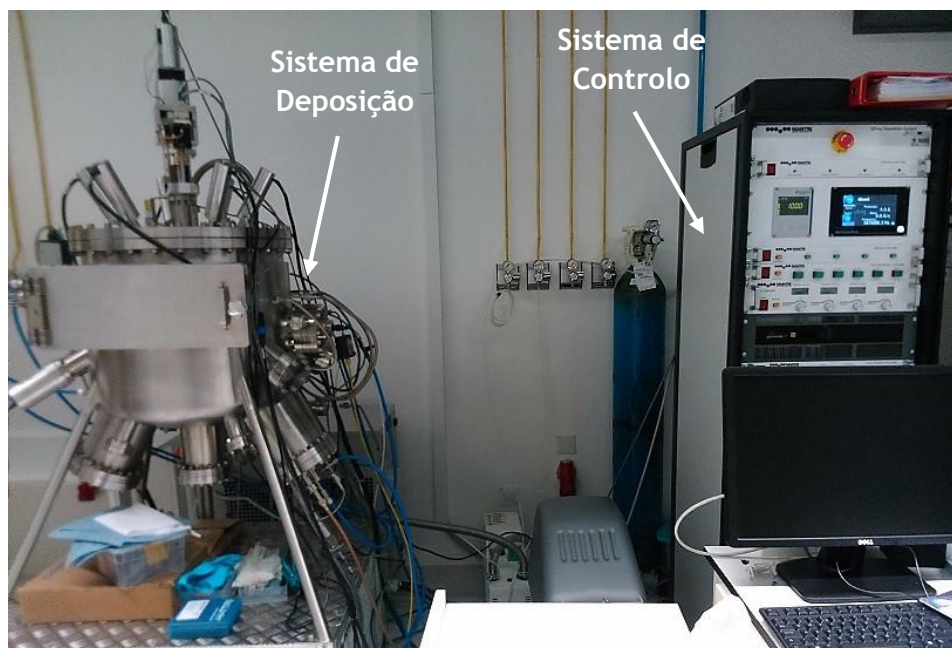


Figura 8 - Sistema de deposição por pulverização catódica por magnetron.

O sistema utilizado é constituído por um conjunto de bombas de vácuo, que permite atingir uma pressão final de 10^{-6} mbar. No magnetrão é utilizada uma fonte pulsada DC até 5000 W de potência ajustável. Este está desenhado para receber alvos com cerca de 4 polegadas de diâmetro, permitindo realizar deposições num porta-substratos até 30 x 30 cm, ajustável em altura, com rotação e com a possibilidade de atingir temperaturas até 800 °C.

O desenho das linhas foi conseguido pela fixação de máscaras aos substratos usando fita *kapton*. Nestes foram depositadas 10 linhas (Figura 9) com 0,36 mm ou 0,60 mm de largura e diferentes espessuras, utilizando como materiais para a sua formação o molibdénio (Mo) e o tungsténio (W). Os alvos destes materiais possuem 4 polegadas de diâmetro e 0,125 polegadas de espessura e uma pureza de 99,95 % (*Kurt J. Lesker Company*). Também foi realizada a deposição de óxido de índio dopado com estanho ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$ - ITO) com um alvo de proporção de 90/10 wt.% e as mesmas dimensões que os anteriores. Os parâmetros das deposições foram otimizados previamente e são apresentados na tabela seguinte.

Tabela 1 - Parâmetros otimizados para as deposições dos materiais utilizados.

Parâmetros otimizados	Unidades	Tungsténio	Molibdénio	ITO
Pressão Base	mbar	1×10^{-6}	1×10^{-6}	1×10^{-6}
Pressão de trabalho	mbar	$9,0 \times 10^{-3}$	$2,5 \times 10^{-3}$	$4,5 \times 10^{-3}$
Fluxo de Argon	sccm	20	15	15
Potência no CUSP	W	450	450	51
Corrente no CUSP	A	2,55	1,75	0,20
Potencial no CUSP	V	176	200	256
Potencial no Bias	V	50	50	50
<i>Duty Cycle</i>	----	ON	ON	ON
Frequência	kHz	150	150	150
Tempo do ciclo	μs	2,3	2,3	2,3
Espessura	Å	10 000 a 15 000	15 000 a 40 000	400
Taxa de deposição	$\text{Å} \cdot \text{s}^{-1}$	0,91	0,97	0,22
Rotação	rpm	6	6	10
Posição Linear	mm	30	30	5
Temperatura do substrato	°C	250	Ambiente	200

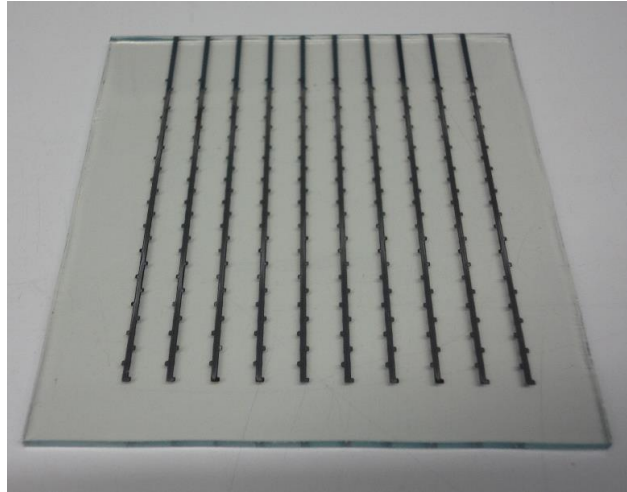


Figura 9 - Aspecto das linhas condutoras depositadas nos substratos de vidro.

Finalizada a deposição, as máscaras foram removidas e os substratos limpos com etanol puro e secos com azoto.

3.2 Montagem da célula

Uma DSC é constituída por dois substratos de vidro, nos quais são depositados o fotoelétrodo e o contra-elétrodo, respetivamente. Nos substratos do fotoelétrodo foi aplicado um tratamento superficial de TiCl_4 com uma solução de 40 mM, preparada a partir de TiCl_4 , 99,9 % (*Across Organics*), durante 25 minutos a 60 °C. Seguidamente foram impressas 3 camadas de TiO_2 (Ti-Nanoxide T/SP, *Solaronix*) de área ativa 6 x 6 cm² utilizando uma impressora de tela (*RokuPrint*) - Figura 10. A primeira e a segunda camada foram sinterizadas a 120 °C durante 10 minutos num secador (*BlowDyer, Leister*) e a última camada num forno (*Termolab*) a 475 °C durante 30 minutos com uma rampa de aquecimento de 10 °C/minuto.

Nos substratos do contra-elétrodo, depois de realizados 4 furos para recirculação do corante e introdução do eletrólito, foi impressa uma camada de platina (Platisol T/SP, *Solaronix*), utilizando a impressora de tela. A platina foi sinterizada a 450 °C durante 10 minutos utilizando a mesma rampa de aquecimento do TiO_2 .

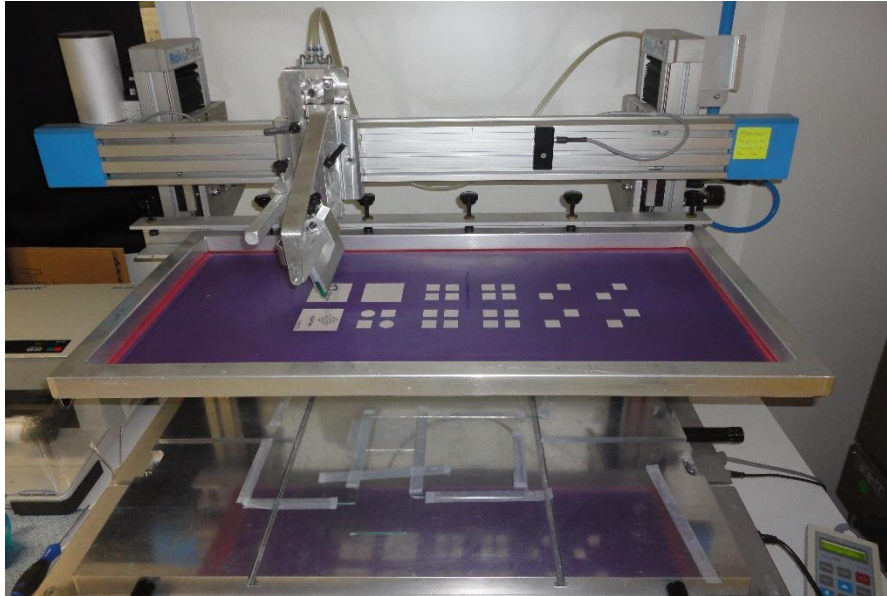


Figura 10 - Impressora de tela.

Depois de sinterizados, os dois substratos foram selados com *Surlyn* (Meltonix 1170-60, *Solaronix*) de 60 μm de espessura numa prensa com um prato quente a 175 $^{\circ}\text{C}$ durante alguns segundos (Figura 11 - esquerda). Posteriormente, foi realizada a recirculação do corante (N719 Ruthenizer 535 bis-TBA, *Solaronix*) durante 15 horas, recorrendo a uma bomba peristáltica (Figura 11 - centro). Etanol puro foi usado para remover o corante não adsorvido, seguido da sua secagem através da passagem de azoto.

O espaço entre os elétrodos foi preenchido por um eletrólito líquido (Iodolyte Z-150, *Solaronix*) através dos furos previamente realizados (Figura 11, direita), que foram fechados com *Surlyn* de 60 μm e lamelas de vidro. Para finalizar a montagem da célula foram pintados os contactos com pasta de prata (Silver Conductive Paint, RS Components)

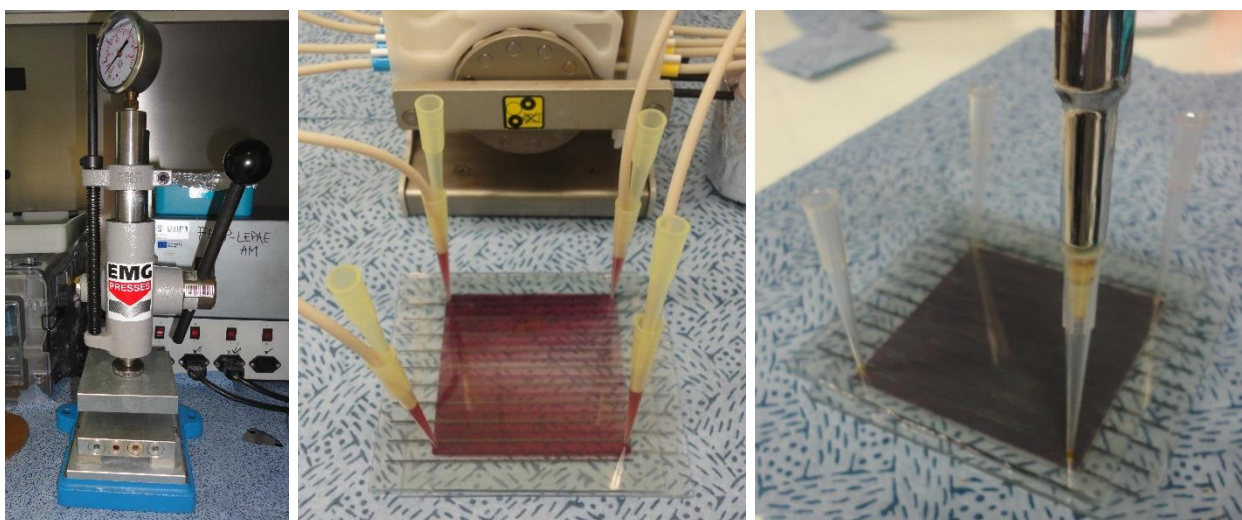


Figura 11 - Prensa de selagem (esquerda); Recirculação do corante (centro); Enchimento do eletrólito (direita).

Para além de células com 36 cm^2 ($6 \times 6 \text{ cm}^2$) de área ativa foram também preparadas células com $0,196 \text{ cm}^2$ e 4 cm^2 pelo mesmo procedimento experimental. As células produzidas com substratos de linhas condutoras apresentam 10 linhas no fotoelétrodo e 9 linhas no contra-elétrodo no caso de a sua área ser 36 cm^2 e 4 linhas no fotoelétrodo e 3 linhas no contra-elétrodo no caso das células de 4 cm^2 .

3.3 Caracterização

A caracterização das curvas características *I-V* das células foi efetuada fazendo variar a diferença de potencial da célula entre $-0,05 \text{ V}$ e $0,80 \text{ V}$ e registando o valor da corrente fotogerada, utilizando a estação eletroquímica *Autolab (PGSTAT302N por Echo Chemie)* e o software de controlo *Nova*. A radiação solar sobre as células foi simulada com o simulador solar (*Newport 92193-1000*), a uma intensidade próxima de 1 sol (1000 W/m^2) - ver Figura 12. A partir da curva *I-V* foram determinadas os parâmetros das células, tal como descrito anteriormente.

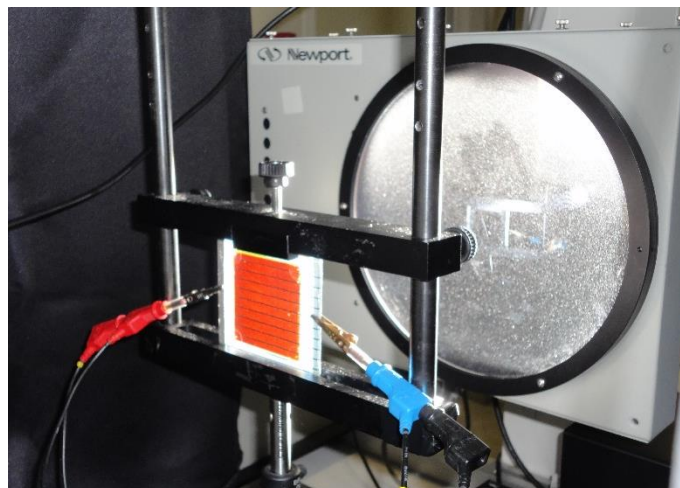


Figura 12 - Imagem do sistema de caracterização das células através de curvas *I-V*.

3.4 Microscopia ótica e Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)

A análise de microscopia ótica por reflexão foi realizada através do equipamento *Nikon OPTIPHOT-100* e permitiu obter imagens da largura das linhas condutoras.

A microscopia eletrónica de varrimento (SEM) foi efetuada no equipamento *NanoSEM - FEI Nova 200 (FEG/SEM)*; *EDAX - Pegasus X4M (EDS/EBSD)* nos Serviços de Caracterização de Materiais de Universidade do Minho (SEMAT/UM). Este tipo de análise produziu imagens de alta resolução da morfologia das linhas.

3.5 Difração por raios-X

A análise de difração por raios-x (DRX) foi realizada ao ângulo 2θ , entre 20° e 80° , com um espaçamento de $0,02^\circ$ e um tempo de integração de 1 segundo. Foi utilizado um feixe de radiação de $\text{CuK}\alpha$, com um comprimento de onda de $1,5406 \text{ \AA}$. O sistema usado foi o *Bruker D8 Discover* com uma geometria θ - 2θ . A difração de raios-x é uma técnica de caracterização de estruturas cristalinas permitindo a identificação das diferentes fases presentes no material em análise. A identificação das fases obtidas nos difractogramas foi efetuada através do banco de dados COD (*Crystallography Open Database*).

3.6 Medição da resistência das linhas

A resistência das linhas foi determinada utilizando o método de duas pontas. Este consiste na aplicação de duas pontas de prova distanciadas sobre o material a medir. A resistência é medida utilizando um multímetro (*Fluke 11 Multimeter*) com uma distância entre pontas de provas de $7,5 \text{ cm}$. Este método é pouco exato pois é suscetível a resistências parasitas como a resistência de contacto entre a ponta de prova e a superfície do material, no entanto fornece dados que podem ser comparados.

3.7 Medição da resistência dos substratos

A resistência dos substratos foi determinada pelo método de quatro pontas, segundo a técnica de Van der Pauw. Este método consiste na utilização de quatro zonas de contactos, posicionadas nos vértices do filme condutor, nas quais são determinadas duas resistências R_A e R_B através da lei de ohm (Castro, 2011).

A determinação da resistência R_A , é efetuada através da aplicação de uma corrente entre os contactos 1 e 2 e medido o potencial entre os contactos 3 e 4 e a pela aplicação de uma corrente entre os contactos 3 e 4 e medido o potencial entre os contactos 1 e 2 (Figura 13). R_A é obtida pela seguinte fórmula:

$$R_A = \frac{1}{2} \left(\frac{V_{43}}{I_{12}} + \frac{V_{12}}{I_{43}} \right) \quad (12)$$

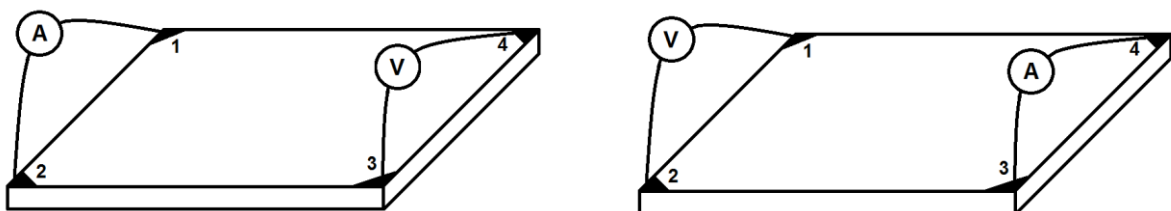


Figura 13 - Configuração utilizada para a determinação da resistência R_A .

A determinação da resistência R_B , é efetuada através da aplicação de uma corrente entre os contactos 2 e 3 e medido o potencial entre os contactos 1 e 4 e a pela aplicação de uma corrente entre os contactos 1 e 4 e medido o potencial entre os contactos 2 e 3 (Figura 14). R_B é obtida pela seguinte fórmula:

$$R_B = \frac{1}{2} \left(\frac{V_{23}}{I_{14}} + \frac{V_{14}}{I_{23}} \right) \quad (13)$$

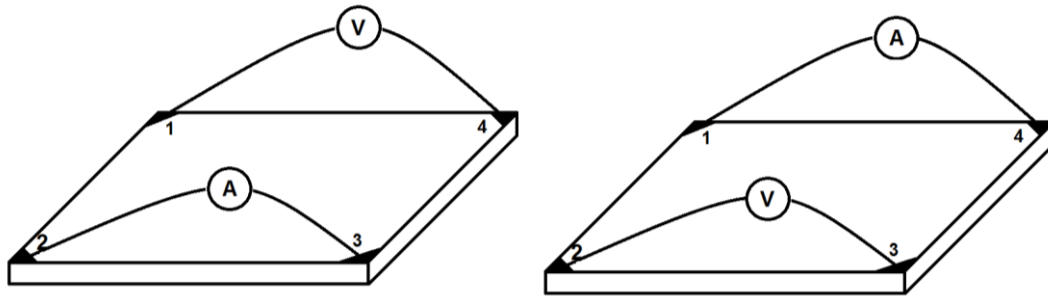


Figura 14 - Configuração utilizada para a determinação da resistência R_B .

As resistências R_A e R_B relacionam com a resistência superficial, R_S , através da equação 14.

$$e^{\left(\frac{-\pi.R_A}{R_S}\right)} + e^{\left(\frac{-\pi.R_B}{R_S}\right)} = 1 \quad (14)$$

Na Figura 15 é possível observar a montagem do sistema que foi utilizado para medir as resistências dos substratos. A aplicação de corrente foi realizada com um potenciômetro (*Metrix AX 503*) e a resposta do potencial foi registada num multímetro (*Fluke 11 Multimeter*).

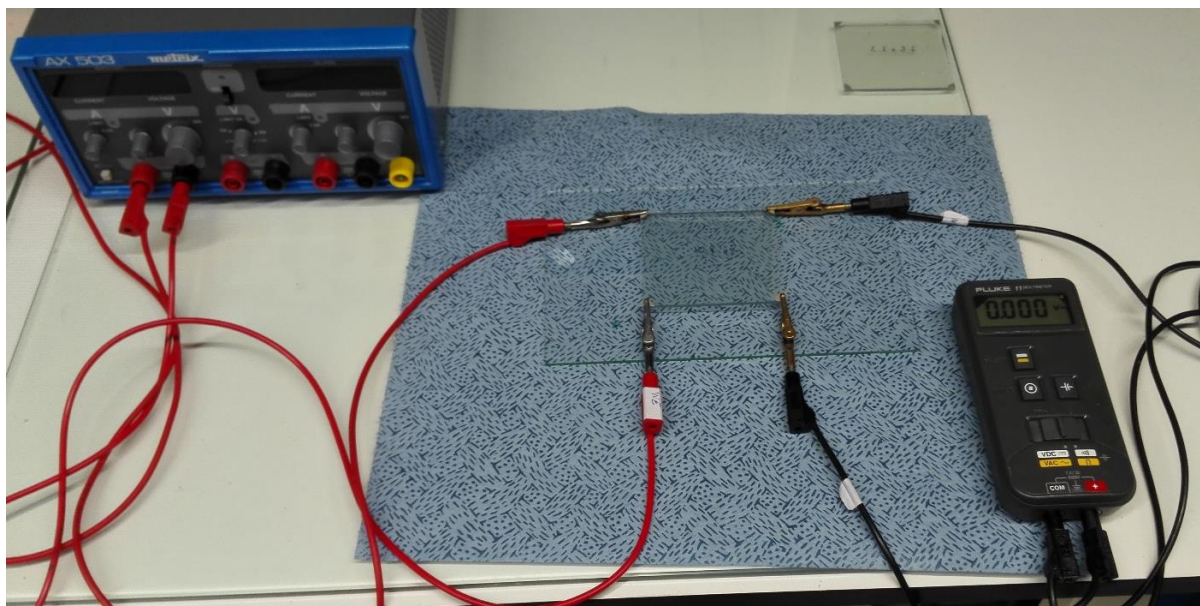


Figura 15 - Montagem do sistema de medição da resistência dos substratos.

4 Resultados e Discussão

O desempenho das células DSC de grandes dimensões é limitado pela resistência dos seus substratos de vidro (Jena et al., 2012). A redução da resistência dos substratos será estudada através da aplicação de linhas condutoras.

Antes da aplicação de substratos com linhas condutoras na produção de células com grandes dimensões (Figura 16) foi identificado o seu desvio relativamente a uma célula com dimensões laboratoriais. A célula de dimensão laboratorial apresenta uma área ativa de 0,196 cm² (Figura 16) e o seu método de fabrico é exatamente o mesmo que o usado na produção de DSCs de grandes dimensões. Na Tabela 2 e na Figura 17 são apresentados os parâmetros de desempenho das células com área ativa de 0,196 cm² e de 36 cm².

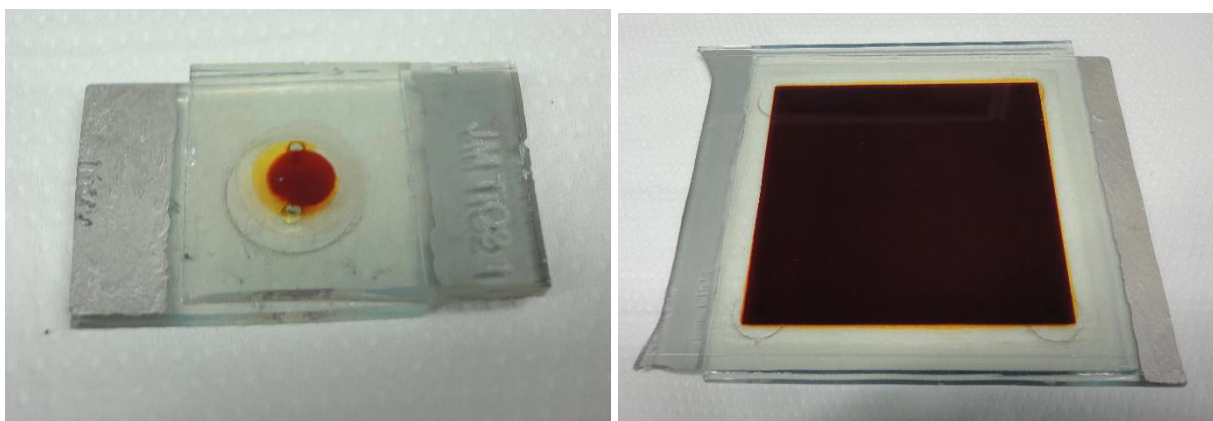


Figura 16 - Célula com uma área ativa de 0,196 cm² (esquerda) e 36 cm² (direita).

Tabela 2 - Parâmetros de desempenho de DSCs com área ativa de 0,196 cm² e de 36 cm².

Amostra	Área ativa (cm ²)	V _{OC} (V)	J _{SC} (mA/cm ²)	I _{SC} (mA)	P _{MAX} (mW/cm ²)	FF	Eficiência (%)
S	0,196	0,665	4,560	0,894	2,22	0,73	2,47
G_ref	36,00	0,695	2,778	100,0	0,49	0,25	0,50

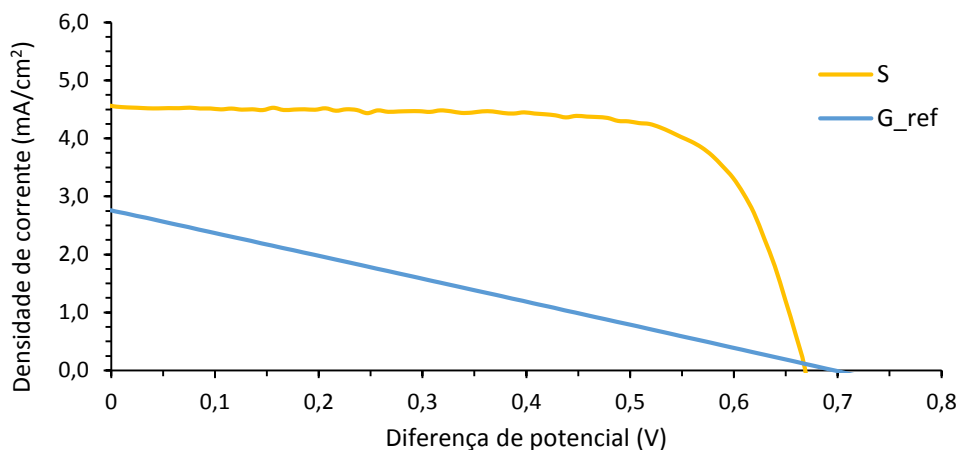


Figura 17 - Comparação das curvas características I-V de DSCs com área ativa de 0,196 cm² e de 36 cm².

Analisando a figura anterior é bem visível a discrepância entre o desempenho da célula pequena e da célula de grandes dimensões. Os principais aspetos diferenciadores são a densidade de corrente extraída e o fator de preenchimento. Na célula de 36 cm² a densidade corrente é mais baixa, indicando uma maior resistência à coleção dos eletrões no circuito externo, bem como uma maior perda dos mesmos através de processos de recombinação entre estes e os iões triiodeto. Devido aos fenómenos anteriores é, também, verificado um valor muito baixo do fator de preenchimento. Este parâmetro de desempenho é muito influenciado pelas resistências óhmicas e parasitas que um dispositivo pode apresentar. (Grätzel, 2009)

4.1 Linhas condutoras

A preparação de substratos de vidro com linhas condutoras foi realizada utilizando como materiais condutores o molibdénio (Mo) e o tungsténio (W). Estes materiais foram escolhidos tendo em conta a sua baixa resistividade elétrica e por serem estáveis em contacto com o eletrólito corrosivo usado nas DSCs (aspeto que também será analisado no presente trabalho). (Reynolds, Watson, Williams, & Worsley, 2011)

Além das duas larguras de linhas consideradas no presente trabalho, 0,36 mm e 0,60 mm, obtidas através da utilização de máscaras nos substratos, será também analisado o efeito da espessura das linhas na sua condutividade. Na Tabela 3 são apresentadas todas as combinações de linhas realizadas, quer em termos de materiais quer de espessura. Com estas combinações será possível investigar a influência do aumento da largura e espessura das linhas, assim como dos materiais utilizados no desempenho das células.

Tabela 3 - Combinações de linhas condutoras estudadas.

Largura (mm)	Espessura Total (µm)				
	1,0	1,5	2,5	2,8	5,0
0,36	----	Mo; W	----	----	----
0,60	W	Mo; W	1,5 Mo + 1,0 W	1,5 Mo + 1,3 W	4,0 Mo + 1,0 W

A resistência elétrica das linhas foi medida pelo método de duas pontas e os seus valores médios são apresentados na Tabela 4. Analisando a tabela verifica-se que a resistência das linhas diminui com o aumento da largura e da espessura de linha. Também é observável que os valores medidos são superiores aos valores teóricos. Estes foram calculados a partir da resistividade elétrica dos materiais a 20 °C e do volume das linhas utilizando a lei de Pouillet (Lide, 2003). O comprimento da linha utilizado foi de 7,5 cm. A espessura máxima de linha considerada foi de 5,0 µm uma vez que valores de espessura superiores apresentam uma

resistência elétrica ligeiramente inferior (Figura 18), logo não é vantajosa a utilização de valores superiores a 5,0 μm .

Tabela 4 - Resistência elétrica das linhas condutoras.

Espessura (μm)	Largura (mm)			
	0,36		0,60	
	Teórico (Ω)	Medido (Ω)	Teórico (Ω)	Medido (Ω)
1,0 W	---	---	6,6	8,3
1,5 Mo	7,4	7,5	4,5	4,9
1,5 W	7,3	10,7	4,4	6,8
1,5 Mo + 1,0 W	---	---	2,7	4,2
1,5 Mo + 1,3 W	---	---	2,4	3,6
4,0 Mo + 1,0 W	---	---	1,3	2,8

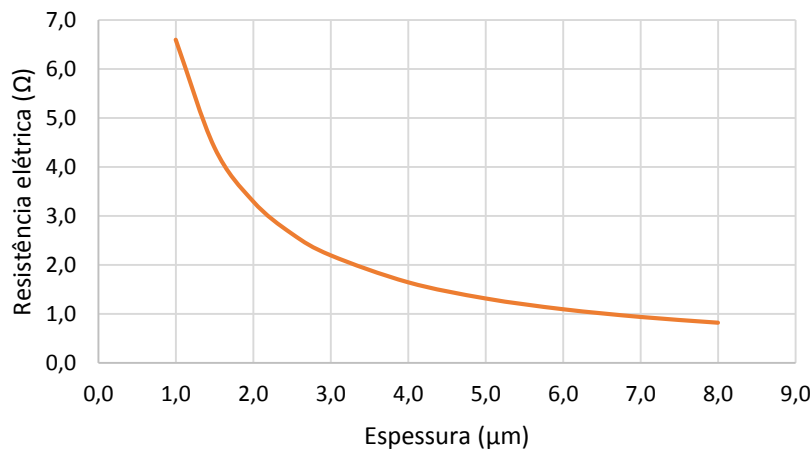


Figura 18 - Resistência elétrica teórica do Mo e do W em função da espessura de linha para a largura de 0,60 mm.

Além da medição das resistências elétricas das linhas foi também medida a resistência elétrica de substratos nos quais foram depositadas as respectivas linhas através do método de 4 pontas, descrito anteriormente. Na Tabela 5 são apresentados os seus valores.

Tabela 5 - Resistência elétrica de substratos de vidro condutor (FTO) com linhas condutoras.

Tamanho (cm^2)	Linhas		R_A (Ω)	R_B (Ω)	R_S (Ω)
	Espessura (μm)	Largura (mm)			
7,5 x 7,5	----	----	1,40	1,81	7,25
8 x 8,5	----	----	1,30	1,93	7,22
8 x 8,5	1,5 Mo	0,36	2,14	0,32	4,28
8 x 8,5	1,0 W	0,60	1,55	0,71	4,84
8 x 8,5	1,5 Mo + 1,0 W	0,60	2,95	0,02	2,56
8 x 8,5	1,0 W	Área total	0,03	0,04	0,16

A resistência registada pelo substrato quadrado (7,5 x 7,5) de FTO foi de 7,25 Ω . Este valor é idêntico à resistência indicada pelo fabricante destes substratos, 7 Ω/\square e ao substrato

sem linhas onde é efetuada a deposição destas, possibilitando assim o seu uso na produção de células de grandes dimensões. Deste modo, quando são depositadas as linhas nos substratos de vidro FTO a sua resistência baixa consideravelmente. De notar que nestes substratos a resistência R_B apresenta valores especialmente baixos, uma vez que esta mede a resistência na orientação das linhas. Assim, é verificado o efeito das linhas na diminuição da resistência ôhmica dos substratos onde são produzidas as células. De referir ainda que no substrato onde toda a sua área foi revestida com tungsténio, a resistência nas duas orientações é muito baixa, o que comprova a baixa resistência elétrica do material depositado.

4.2 Curvas I - V de células com 36 cm^2

O uso de substratos com linhas condutoras na produção de células foi realizado inicialmente usando um vidro FTO com linhas de molibdénio e tungsténio com as larguras de $0,36 \text{ mm}$ e $0,60 \text{ mm}$ (Figura 19) e espessura constante de $1,5 \mu\text{m}$. Através da análise destas células será estudada a influência do aumento da largura de linha no seu desempenho.

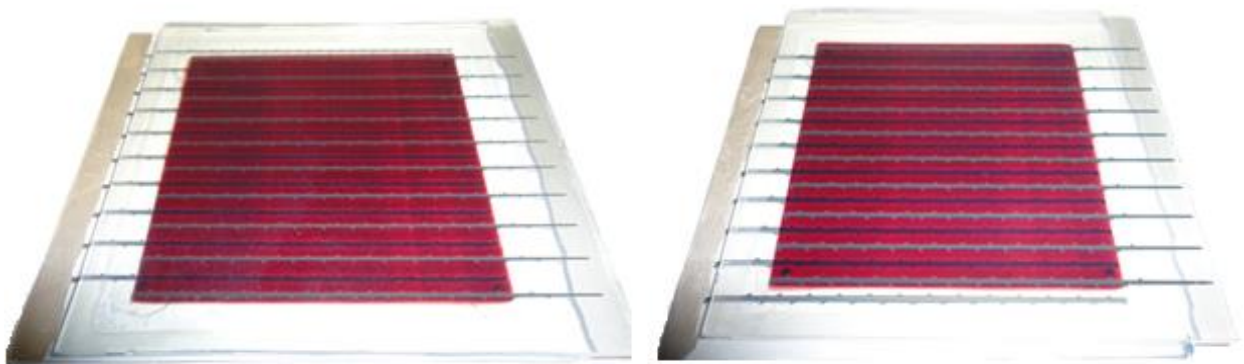


Figura 19 - Células DSC com linhas de largura $0,36 \text{ mm}$ (esquerda) e $0,60 \text{ mm}$ (direita).

Tabela 6 - Propriedades das células com linhas de diferentes larguras.

Amostra	Área ativa (cm^2)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	I_{sc} (mA)	P_{MAX} (mW/cm^2)	FF	Eficiência (%)
G_ref	36,00	0,695	2,778	100,0	0,49	0,25	0,50
1,5Mo 0,36mm	33,84	0,594	1,987	67,2	0,50	0,43	0,50
1,5Mo 0,60mm	32,40	0,562	1,588	51,5	0,45	0,51	0,45
1,5W 0,36mm	33,84	0,683	4,207	142,4	0,74	0,26	0,78
1,5W 0,60mm	32,40	0,688	5,935	192,3	1,14	0,28	1,20

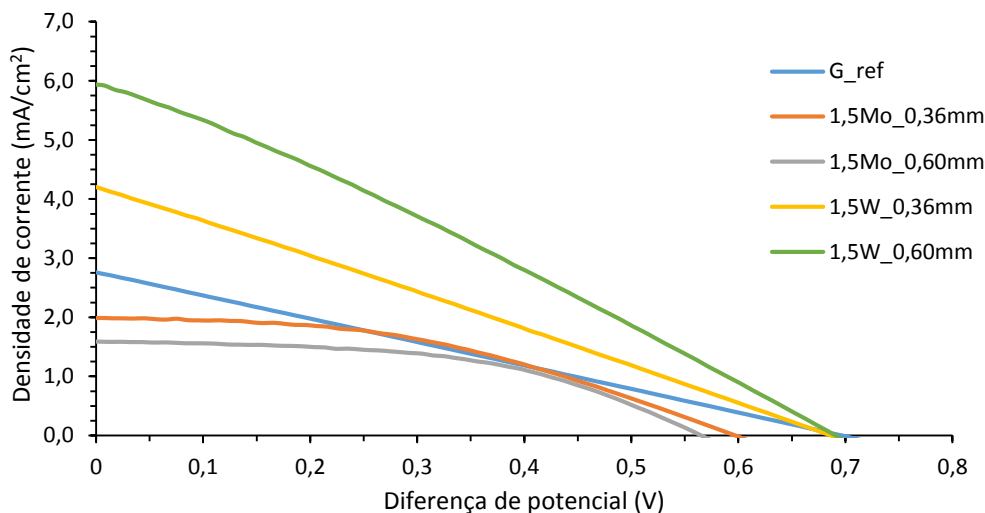


Figura 20 - Curvas I-V das células com diferentes larguras de linha.

Pela análise da Tabela 6 e da Figura 20 é possível avaliar o uso de linhas constituídas pelos dois materiais em estudo e o efeito da sua espessura. Na utilização de molibdénio, a diferença de potencial e a densidade de corrente das células diminui com o aumento da largura da linha, comparativamente à célula de referência (G_ref). Contudo, nestas células é observado uma melhoria do fator de preenchimento. Os pontos de potência máxima destas células são próximos entre si e a célula de referência, logo apresentam eficiências semelhantes. As eficiências idênticas indicam que a melhoria do fator de preenchimento das células advém do facto da densidade de corrente e da diferença de potencial diminuírem.

Em relação às células onde se utilizou o tungsténio para a formação das linhas, verifica-se um aumento da densidade de corrente conforme se aumenta a largura da linha. A diferença de potencial mantém-se inalterada em ambas as células, assim como o fator de preenchimento. As eficiências apresentadas para estas células aumentam com a largura das linhas, atingindo o valor de 1,20 %, mais do dobro da célula de referência.

O crescente desempenho das células com linhas de tungsténio à medida que se aumenta a largura da linha é suportado pela diminuição da resistência elétrica das linhas com o aumento da largura da linha - ver Tabela 3. A redução da resistência das linhas de molibdénio com o aumento da largura da linha também é verificado, no entanto as células não apresentam uma melhoria no seu desempenho. Este facto sugere que as linhas de molibdénio sofrem algum tipo de mudança durante a montagem da célula, provavelmente durante o processo de sinterização. Este processo é realizado a temperatura elevada logo é possível que o metal reaja com o oxigénio presente no ar, provocando a formação de óxido metálico à superfície. A possível formação deste óxido nas linhas de molibdénio deverá impor uma resistência à extração dos eletrões, fazendo diminuir a densidade de corrente. A redução da diferença de potencial pode derivar da interação entre o metal e/ou do óxido formado com o eletrólito.

Depois do estudo do aumento da largura, será analisado o efeito do aumento da espessura da linha no desempenho das células. Os substratos utilizados para este estudo possuem linhas com espessura de 1,0 μm e 1,5 μm de tungstênio e largura de 0,60 mm. Na Tabela 7 e Figura 21 é apresentada a caracterização das respectivas células.

Tabela 7 - Parâmetros de desempenho das células com linhas de tungstênio com diferentes espessuras.

Amostra	Área ativa (cm ²)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	I _{sc} (mA)	P _{MAX} (mW/cm ²)	FF	Eficiência (%)
G_ref	36,00	0,695	2,778	100,0	0,49	0,25	0,50
1,0W 0,60mm	32,40	0,694	5,610	181,8	1,02	0,26	1,02
1,5W 0,60mm	32,40	0,688	5,935	192,3	1,14	0,28	1,20

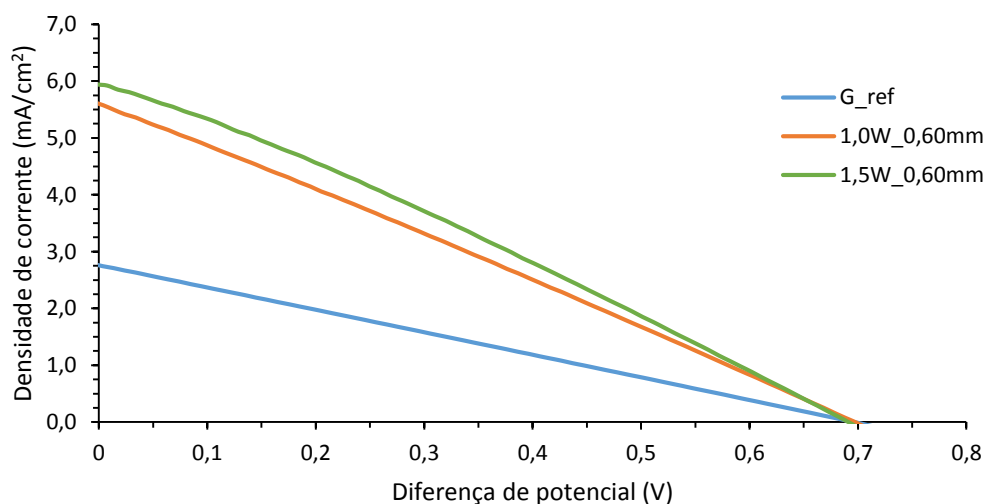


Figura 21 - Curvas I-V das células com linhas de tungstênio com diferentes espessuras.

Observando a tabela e a figura anteriores verifica-se que o desempenho das células aumenta com o aumento da espessura da linha. Nestas células é verificado um aumento da densidade de corrente e da eficiência em relação à célula de referência. A diferença de potencial é idêntica nas três células e o fator de preenchimento mostra uma ligeira tendência de aumento conforme a espessura da linha aumenta. Os resultados obtidos estão também de acordo com as resistências elétricas das linhas (Tabela 3), uma vez que esta é menor quanto maior é a espessura da linha para a mesma largura de linha.

Neste ponto, poder-se-ia afirmar que a utilização de molibdênio não é vantajosa. Contudo, devido às propriedades do tungstênio não é possível efetuar a sua deposição por sputtering com espessuras superiores a 1,5 μm , ocorrendo a sua delaminação do substrato. Assim, como não é possível aumentar a espessura das linhas apenas usando tungstênio, realizou-

se a sua combinação com o molibdênio. As linhas formadas têm uma primeira camada de molibdênio, cuja função principal será dar espessura à linha, e conseqüentemente fazer baixar a resistência da linha, e uma segunda camada composta por tungstênio que protege o molibdênio da sua possível oxidação e interação com o eletrólito. De referir que a deposição de molibdênio não apresenta tantos constrangimentos como a deposição do tungstênio no que respeita a espessuras elevadas.

Seguindo a combinação de materiais acima descrita foram preparadas DSCs com substratos FTO com linhas compostas por 1,0 μm de tungstênio sobre 1,5 μm de molibdênio; as suas propriedades e respetivas curvas I-V são apresentadas na Tabela 8 e Figura 22.

Tabela 8 - Parâmetros de desempenho das células com linhas constituídas por molibdênio, tungstênio e combinação destes materiais.

Amostra	Área ativa (cm ²)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	I _{sc} (mA)	P _{MAX} (mW/cm ²)	FF	Eficiência (%)
G_ref	36,00	0,695	2,778	100,0	0,49	0,25	0,50
1,5Mo 0,60mm	32,40	0,562	1,588	51,5	0,45	0,51	0,45
1,0W 0,60mm	32,40	0,694	5,610	181,8	1,02	0,26	1,02
1,5Mo+1,0W 0,60mm	32,40	0,647	4,372	141,7	1,34	0,47	1,34

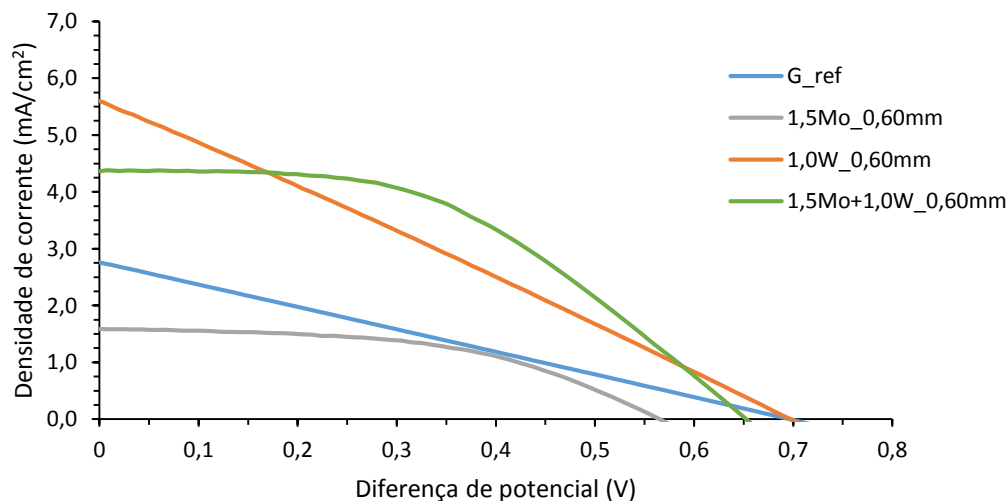


Figura 22 - Curvas I-V das células com linhas constituídas por molibdênio, tungstênio e combinação destes materiais.

Através da análise da Tabela 8 e a Figura 22 é observada uma melhoria no desempenho da célula com as linhas compostas pela combinação dos dois materiais. Nesta célula, a densidade de corrente e o fator de preenchimento é superior à da célula de referência, embora a diferença de potencial seja ligeiramente inferior. As melhorias apresentadas pela densidade

de corrente e fator de preenchimento originam um aumento da eficiência da célula, atingindo-se os 1,34 %.

Este resultado encontra-se de acordo com as resistências elétricas das linhas, onde as linhas com 1,5 μm de molibdénio + 1,0 μm de tungsténio apresentam menor resistência que as linhas com 1,0 μm de tungsténio. No entanto, se compararmos as propriedades da célula onde foi aplicada a combinação dos materiais e a célula onde só foi utilizado tungsténio na formação das linhas é possível verificar uma maior densidade corrente na última. Este facto contradiz os valores das resistências elétricas, uma vez que a célula com linhas com 2,5 μm deveria extrair uma maior quantidade de corrente que a célula só com 1,0 μm . A menor extração de corrente pode ser consequência da oxidação das linhas, principalmente do molibdénio, tal como foi discutido anteriormente. Em relação à diferença de potencial, é verificada a sua diminuição na célula com a combinação dos materiais. Isto sugere que o tungsténio não consegue proteger completamente o molibdénio, permanecendo algumas partes do metal (ou do óxido que se forma) em contacto com o eletrólito, o que faz baixar a diferença de potencial.

Devido ao bom resultado obtido pela célula com linhas formadas pela combinação do molibdénio e do tungsténio foi estudado o aumento da espessura total da linha, de forma a tentar obter-se uma melhoria do desempenho da célula. Foram então preparados substratos com linhas com 1,5 μm de molibdénio + 1,3 μm de tungsténio e 4,0 μm de molibdénio + 1,0 μm de tungsténio. Foram de seguida preparadas células DSCs com estes substratos e cuja caracterização é apresentada na Tabela 9 e Figura 23.

Tabela 9 - Parâmetros de desempenho das células com linhas com diferentes combinações de molibdénio e tungsténio.

Amostra	Área ativa (cm ²)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	I _{sc} (mA)	P _{MAX} (mW/cm ²)	FF	Eficiência (%)
G_ref	36,00	0,695	2,778	100,0	0,49	0,25	0,50
1,5Mo+1,0W 0,60mm	32,40	0,647	4,372	141,7	1,34	0,47	1,34
1,5Mo+1,3W 0,60mm	32,40	0,643	5,957	193,0	1,50	0,39	1,53
4,0Mo+1,0W 0,60mm	32,40	0,637	3,800	123,1	1,20	0,50	1,21

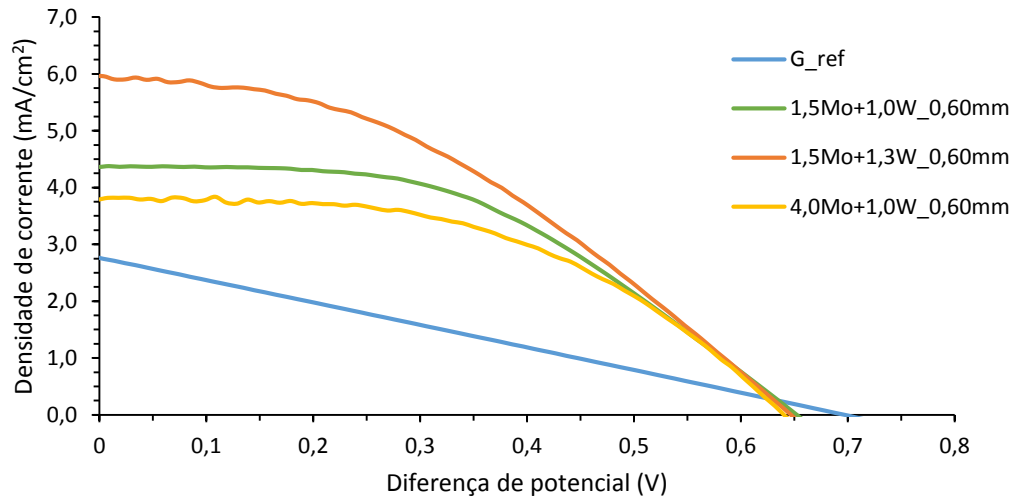


Figura 23 - Curvas I-V das células com linhas com diferentes combinações de molibdênio e tungstênio.

Analisando a tabela e a figura anteriores verifica-se o melhor desempenho da célula com linhas com 1,5 μm de molibdênio + 1,3 μm de tungstênio e a perda de desempenho da célula com linhas com 4,0 μm de molibdênio + 1,0 μm de tungstênio, relativamente à célula com a combinação de materiais apresentada anteriormente (1,5 Mo + 1,0W_0,60 mm). Em relação à célula com 1,5 μm de molibdênio + 1,3 μm de tungstênio, a maior espessura das linhas produz uma menor resistência elétrica resultando numa maior densidade de corrente, enquanto a célula com 4,0 μm de molibdênio + 1,0 μm de tungstênio tem um comportamento contrário, onde a maior espessura das linhas gera uma menor densidade de corrente. Quando o aumento da espessura das linhas é efetuado pela adição de tungstênio, este promove a extração de corrente, uma vez que a superfície deve sofrer pouca ou nenhuma oxidação. Situação que se assemelha ao aumento da espessura de linha apresentado na Figura 21. Se o aumento da espessura da linha for obtido pela adição de molibdênio, a quantidade de óxido formado durante o processo de sinterização será maior, uma vez que o tungstênio não protege totalmente o molibdênio. Este óxido criará uma resistência maior à extração dos elétrons e, conseqüentemente, uma menor densidade de corrente provocando a diminuição da eficiência da célula.

Finalmente, as três células com as combinações de linhas apresentam diferenças de potencial idênticas entre si e inferior à célula de referência, indicando que existe a interação entre eletrólito e o molibdênio e/ou óxido de molibdênio.

4.3 Tratamento térmico das linhas

Para melhor compreender o efeito dos processos de sinterização na oxidação das linhas durante a montagem da célula foi realizado um tratamento térmico a amostras de molibdênio e tungstênio depositados em vidro FTO sob a forma de linhas e revestindo na totalidade a área do substrato (Figura 24).



Figura 24 - Amostras submetidas a tratamento térmico sob a forma de linhas e revestimento total da área do substrato.

O tratamento térmico foi realizado a 500 °C durante 30 minutos, com uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min, seguido de arrefecimento natural. Este tratamento foi efetuado em ar ambiente e numa atmosfera inerte (N₂). Em atmosfera inerte o tratamento térmico foi realizado com um fluxo N₂ de 50 mL/min. Os valores das resistências elétricas das amostras antes e depois de tratamento térmico nas duas atmosferas são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Resistência elétrica das amostras antes e depois de tratamento térmico

Descrição	Ar		N ₂	
	Antes (Ω)	Depois (Ω)	Antes (Ω)	Depois (Ω)
Área de W	0,8	16	0,8	0,8
Linha W	14	40	7,4	10
Área Mo	0,8	Infinita	0,8	0,8
Linha Mo	10	Infinita	4,3	4,3

As amostras de molibdênio tratadas termicamente em ar ambiente apresentaram uma resistência infinita, indicando a formação de uma camada óxido. Este foi também detetado visualmente através do aspeto opaco das linhas. Nas amostras de tungstênio, a sua resistência elétrica também aumentou após o tratamento térmico, indicando a formação de óxido. No entanto, a quantidade de óxido formada é muito menor que nas amostras de molibdênio, o que visualmente também foi comprovado pelo seu aspeto metálico. Relativamente ao tratamento térmico em atmosfera inerte, as amostras mantiveram aproximadamente a mesma resistência,

com a exceção da amostra com linhas de tungstênio onde a resistência aumentou devido ao facto de a linha ter levantado durante o tratamento térmico.

Este estudo do tratamento térmico das linhas permitiu validar o que foi anteriormente discutido, nomeadamente o facto de a presença do óxido de molibdénio ser prejudicial ao desempenho das células, principalmente no que diz respeito à diminuição dos valores de corrente.

Alguns substratos com linhas também foram submetidos a tratamento térmico, tendo, posteriormente, sido medida a sua resistência (Tabela 11). A resistência dos substratos aumentou ligeiramente depois do tratamento térmico, indicando que o óxido formado nas linhas tem pouca influência na resistência dos substratos. Isto deve-se ao facto de o método de medição utilizado não conseguir medir com exatidão amostras com espessuras não uniformes. (Castro, 2011)

Tabela 11 - Resistência dos substratos de vidro condutor (FTO) após tratamento térmico.

Tamanho (cm ²)	Linhas		Tratamento Térmico	R _s (Ω)
	Espessura (μm)	Largura (mm)		
8 x 8,5	1,5 Mo	0,36	Não	4,28
8 x 8,5	1,5 Mo	0,36	Sim	5,12
8 x 8,5	1,5 Mo + 1,0 W	0,60	Não	2,56
8 x 8,5	1,5 Mo + 1,0 W	0,60	Sim	2,61
8 x 8,5	1,0 W	Área total	Não	0,16
8 x 8,5	1,0 W	Área total	Sim	0,21

4.4 Difração de Raios-X (DRX)

A realização da análise de difração de raios-X permite identificar com precisão a presença de metais depositados na superfície das linhas formados após tratamento térmico. Os difratogramas de DRX são apresentados nas Figuras 25 e 26.

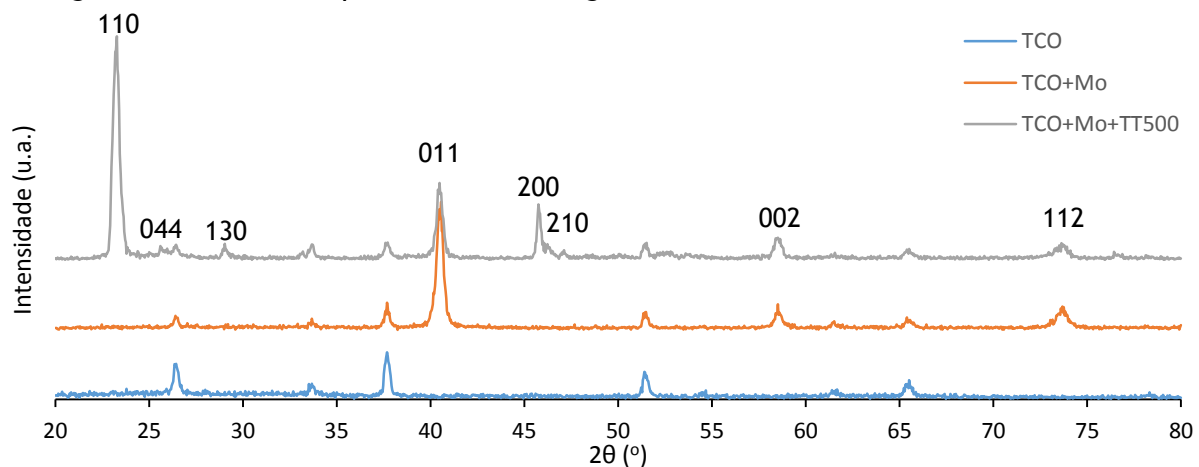


Figura 25 - Difratograma de DRX do vidro condutor (TCO) e do substrato de vidro com linhas de molibdénio (Mo) antes e após tratamento térmico (TT500).

Analisando a Figura 25 é possível identificar 6 picos referentes à camada de TCO nos difratogramas das amostras de molibdénio antes e depois do tratamento térmico. Os picos referentes ao molibdénio aparecem aos $40,5^\circ$; $58,6^\circ$ e $73,7^\circ$ ¹. No difratograma do molibdénio após tratamento térmico são observados os 3 picos do molibdénio e 5 picos relativos ao óxido de molibdénio - MoO_3 ².

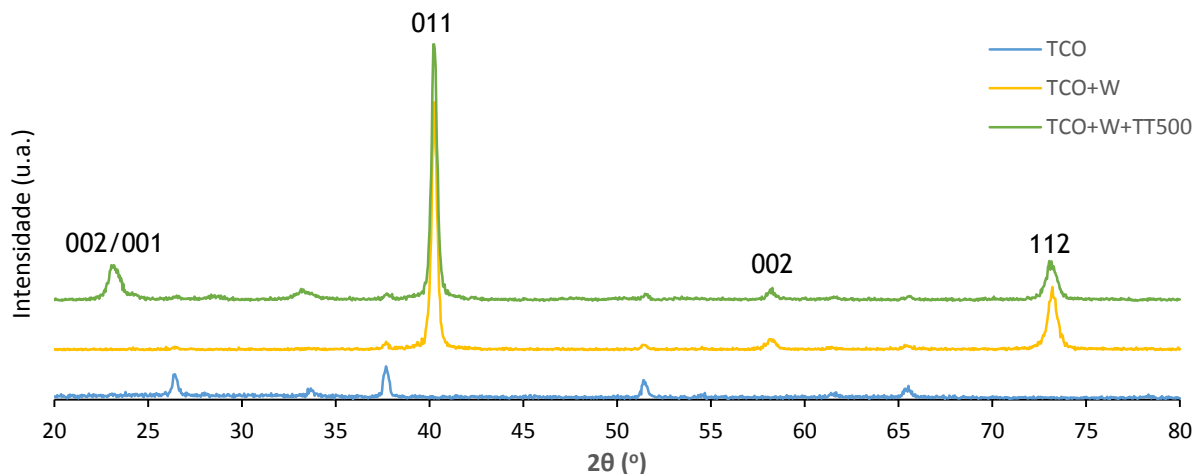


Figura 26 - Difratograma de DRX do vidro condutor (TCO) e do substrato de vidro com linhas de tungsténio (W) antes e após tratamento térmico (TT500).

Relativamente aos difratogramas das amostras de tungsténio, estes apresentam os picos do TCO, tal como no caso do molibdénio. Os picos de tungsténio são verificados aos $40,3^\circ$; $58,2^\circ$ e $73,2^\circ$ ³. Após tratamento térmico o tungsténio exibe um pico aos $23,2^\circ$. Este pico refere-se a um dos óxidos de tungsténio, o WO_3 ⁴ ou o W_3O_{10} ⁵, uma vez que estes apresentam picos aos $23,1^\circ$ e $23,3^\circ$, respetivamente.

Com estes dados é confirmada a formação de óxido na superfície das linhas dos dois materiais utilizados após serem submetidas a tratamento térmico; este tratamento térmico simula os processos de sinterização a que os ambos os substratos, do fotoelétrodo e do contra-elétrodo, terão de ser submetidos.

4.5 Microscopia ótica e microscopia eletrónica de varrimento (SEM)

Nesta secção será cuidadosamente analisada a morfologia das linhas e as suas dimensões para melhor perceber o fenómeno de oxidação das linhas de molibdénio mesmo quando protegidas com linhas de tungsténio. Na Figura 27 apresentam-se imagens de topo retiradas por

¹ Crystallography Open Database, código 1512521; <http://www.crystallography.net/cod/1512521.html>

² Crystallography Open Database, código 9009669; <http://www.crystallography.net/cod/9009669.html>

³ Crystallography Open Database, código 9006487; <http://www.crystallography.net/cod/9006487.html>

⁴ Crystallography Open Database, código 1010618; <http://www.crystallography.net/cod/1010618.html>

⁵ Crystallography Open Database, código 9014468; <http://www.crystallography.net/cod/9014468.html>

um microscópio ótico das linhas com 1,0 μm de tungstênio antes e depois do tratamento térmico.

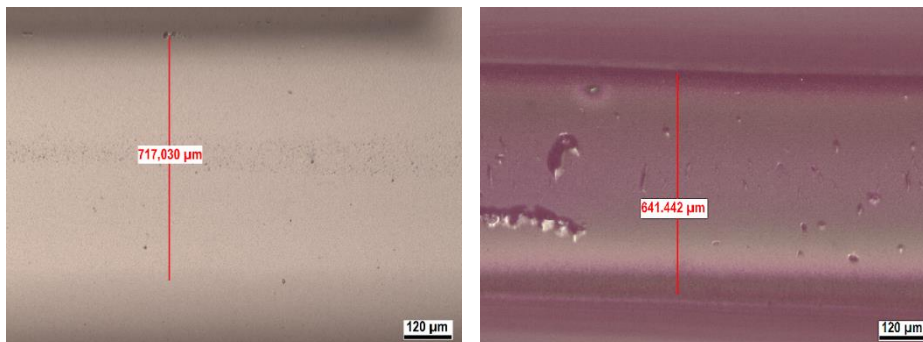


Figura 27 - Imagens obtidas por microscopia ótica de linhas com 1,0 μm W antes (esquerda) e depois (direita) do tratamento térmico.

Na figura anterior é possível observar que a largura da linha é da ordem dos 650-700 μm , valor próximo da abertura da máscara (0,60 mm). É possível visualizar nas extremidades da linha uma mudança de cor, correspondendo a zonas de sombra. Esta sombra forma-se devido à máscara que é utilizada na deposição das linhas não ficar completamente “colada” ao vidro. Assim existe uma pequena quantidade de material que começa a ser depositado por baixo da máscara, como é representado na Figura 28.

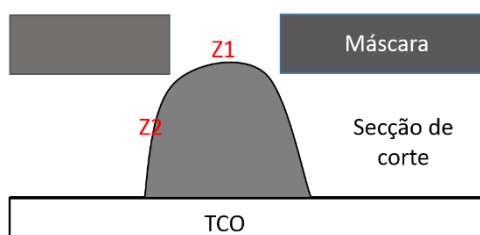


Figura 28 - Esquema da secção de corte do sistema substrato de vidro + máscara durante a etapa de deposição das linhas.

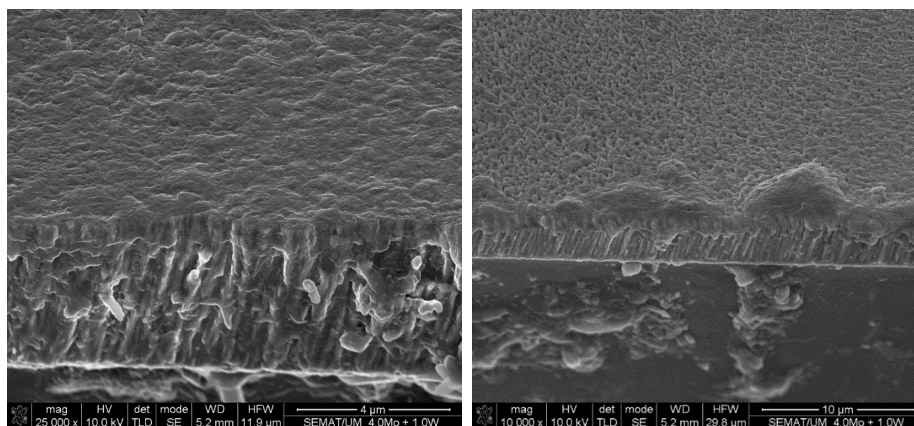


Figura 29 - Imagens obtidas por microscopia eletrónica de varrimento com uma ampliação de 25 000 vezes e 10 000 vezes respetivamente da zona Z1 (esquerda) e Z2 (direita), identificadas na Figura 28.

Na Figura 29 são apresentadas imagens de microscopia eletrônica de varrimento das zonas Z1, parte central da linha, e Z2, zona de sombra, tal como ilustradas no esquema da Figura 28. É possível observar uma diferença na rugosidade dos filmes depositados nas duas zonas; esta rugosidade é mais acentuada na zona Z2 porque, durante a deposição, os átomos chegam a esta zona segundo uma única orientação enquanto a zona Z1 recebe átomos de várias direções. Assim, a quantidade de material depositado será menor e o filme formado apresentará uma determinada rugosidade. Através da realização de análise química sobre as linhas (EDS - *Energy dispersive X-ray spectroscopy*) detetou-se uma menor quantidade de material depositado nas zonas de sombras - Figura 30.

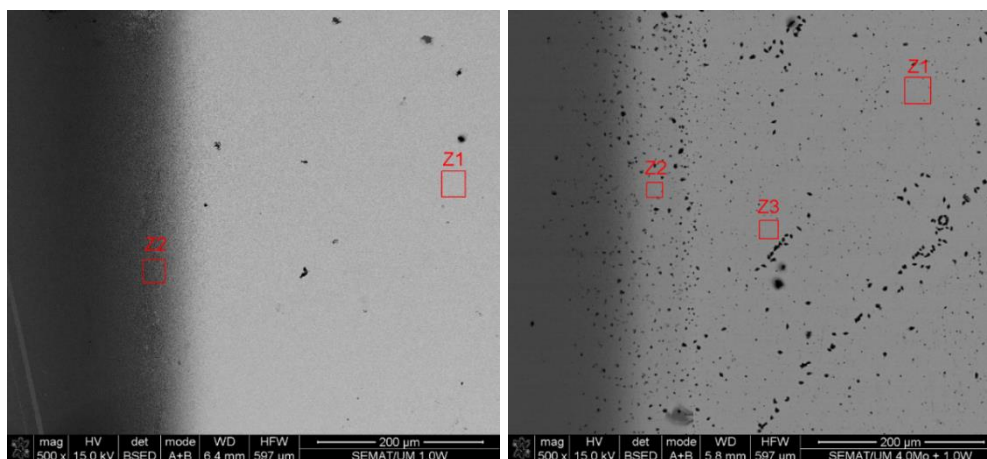


Figura 30 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varrimento, com uma ampliação de 500 vezes, nas zonas onde foram efetuadas análises químicas a linhas com 1,0 μm de tungsténio (esquerda) e linhas com 4,0 μm de molibdénio + 1,0 μm de tungsténio (direita).

Na Figura 30 do lado esquerdo encontra-se uma linha com 1,0 μm de tungsténio onde na zona Z1 foi registado 100 % de tungsténio enquanto na zona Z2 - zona de sombra dessa linha - foram registados 87 % de tungsténio e 9 % de estanho. Estes dados indicam que a análise realizada consegue alcançar o TCO, que neste caso é o óxido de estanho dopado de fluor, comprovando assim a menor quantidade de material depositado nessa zona. Na análise da linha do lado direito da Figura 30 com 4,0 μm de molibdénio + 1,0 μm de tungsténio registou-se 100 % de tungsténio nas zonas Z1 e Z3, enquanto na zona Z2 foi registado 24 % de molibdénio e 69 % de tungsténio. Pode-se concluir assim que a deposição de tungsténio no topo de molibdénio não o protege totalmente, em particular nas zonas de sombra onde existe menor quantidade de material depositado. Por outro lado, a elevada rugosidade das zonas de sombra provoca também uma maior exposição do molibdénio revestido pelo tungsténio.

Analisando a amostra de 1,0 μm de tungsténio apresentada anteriormente, relativamente à espessura e topografia é observada alguma rugosidade na superfície em contraste com a elevada rugosidade do FTO - ver Figura 31 - e espessura de linha de cerca de 850 nm, valor próximo do 1,0 μm (1000 nm) esperado.

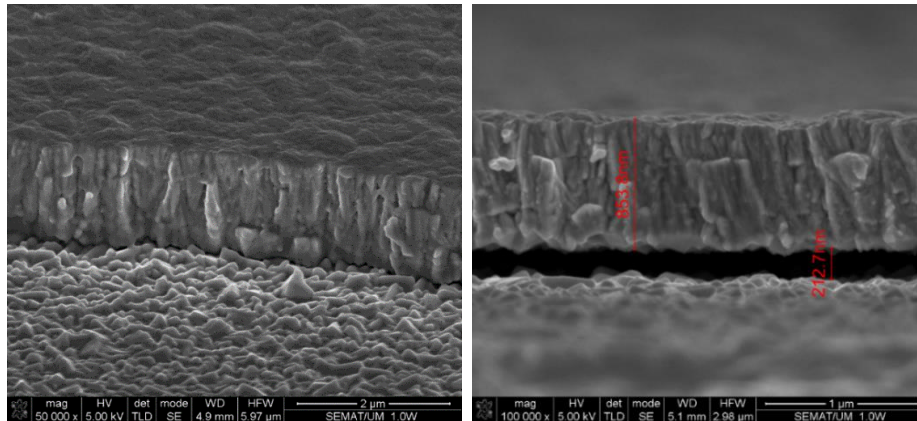


Figura 31 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varrimento da secção de corte de uma linha com $1,0 \mu\text{m}$ W, com uma ampliação de 50 000 vezes (esquerda) e 100 000 vezes (direita).

Observa-se uma maior rugosidade da superfície da linha de tungstênio - Figura 32 (esquerda) - do que na linha com $4,0 \mu\text{m}$ de molibdênio + $1,0 \mu\text{m}$ de tungstênio - Figura 32 (direita). Esta diferença indica que a rugosidade induzida pelo filme de FTO é atenuada com o aumento da espessura do filme. Assim é explicado o porquê da rugosidade do filme de tungstênio depositado sobre o molibdênio ser menor que o filme de tungstênio depositado em cima de FTO.

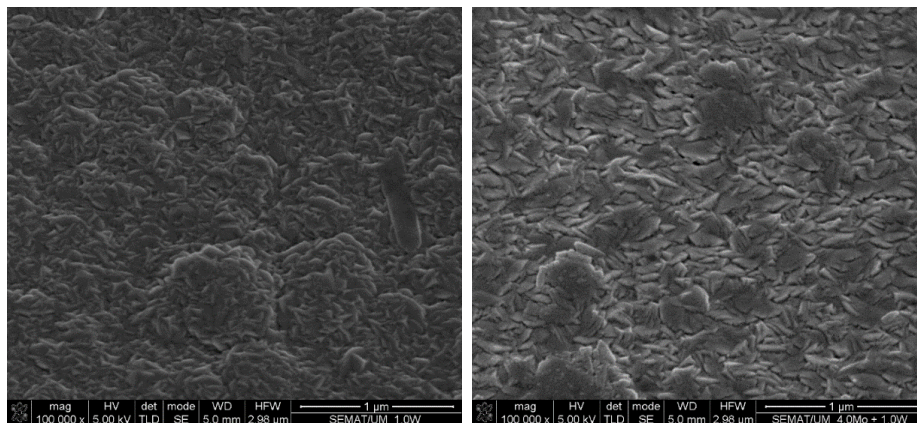


Figura 32 - Imagens de topo obtidas por microscopia eletrônica de varrimento, com uma ampliação de 100 000 vezes, de uma linha com $1,0 \mu\text{m}$ W (esquerda) e $4,0 \mu\text{m}$ Mo + $1,0 \mu\text{m}$ W (direita).

Em relação à espessura da linha de $4,0 \mu\text{m}$ de molibdênio + $1,0 \mu\text{m}$ de tungstênio (Figura 33), esta apresenta um valor um pouco superior ao medido durante o processo de deposição, demonstrando um desvio entre a espessura medida e a real. Na Figura 33 é observada uma boa adesão entre os filmes de tungstênio e molibdênio, bem como entre o molibdênio e o substrato de FTO, uma vez que o filme não levantou na preparação da amostra para SEM.

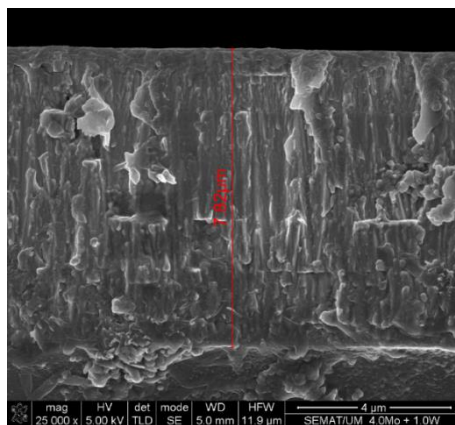


Figura 33 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varrimento da secção de corte da linha com 4,0 μm Mo + 1,0 μm W, com uma ampliação de 25 000 vezes.

A amostra com 4,0 μm de molibdénio + 1,0 μm de tungsténio foi também submetida a tratamento térmico - Figura 34. É claramente verificada uma diferença entre a morfologia dos filmes de molibdénio e de tungsténio (Figura 34 - esquerda), além da formação de óxido (Figura 34 - direita). Este óxido assume a forma de cristais, não preenchendo contudo toda a superfície do filme, indicando que nem todo o metal oxidou.

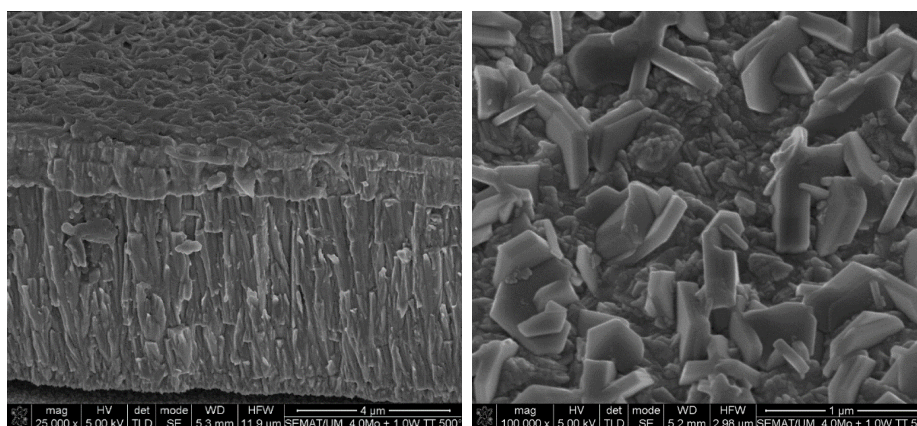


Figura 34 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varrimento com uma ampliação de 25 000 vezes da secção de corte (esquerda) e com uma magnificação de 100 000 vezes da superfície (direita) da linha com 4,0 μm Mo + 1,0 μm W após tratamento térmico.

4.6 Curvas I - V de células com 4 cm^2

O método mais fácil de evitar a oxidação das linhas seria realizar os processos de sinterização em atmosfera inerte, como demonstrado no ponto 4.3. Para tal, prepararam-se células sem linhas e com linhas com 1,5 μm de molibdénio + 1,0 μm de tungsténio sinterizadas em atmosfera inerte e em atmosfera ambiente para comparação. Estas células têm 4 cm^2 (2x2

cm²) de área pois o forno de atmosfera inerte não tem as dimensões necessárias para suportar os substratos onde são preparadas as células com 36 cm².

Após a sinterização do TiO₂ em atmosfera inerte, este apresentava uma cor negra em vez da sua cor branca típica (Figura 35). A cor negra é adquirida devido aos compostos orgânicos da pasta de TiO₂ que não queimam devido à falta de oxigénio, em particular o terpinol. Assim, este meio para evitar a oxidação das linhas não é viável de ser realizada. De facto este comportamento não foi observado nas células sinterizadas em atmosfera ambiente (Figura 36), cujo desempenho está dentro do esperado - Tabela 12 e Figura 37.

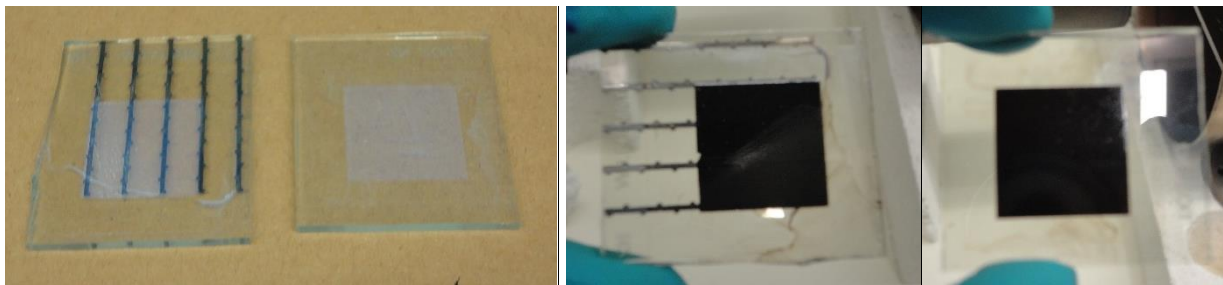


Figura 35 - Aspeto da camada de TiO₂ sinterizada em atmosfera ambiente (esquerda) e inerte (direita).

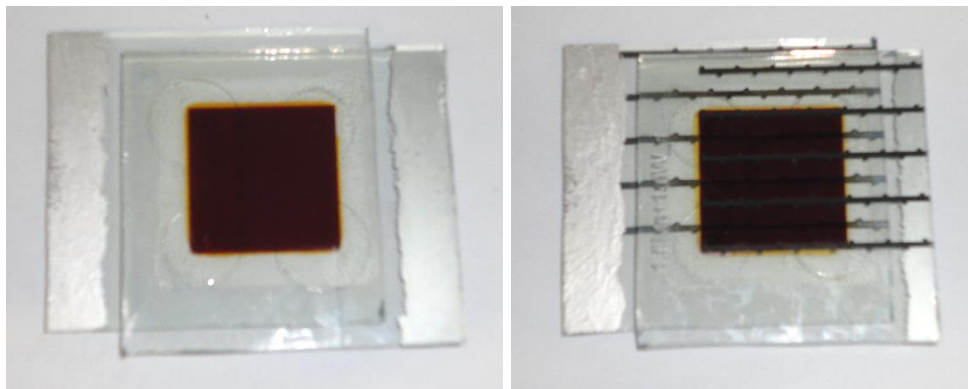


Figura 36 - Células com 4 cm² de área sem linhas (esquerda) e com linhas (direita).

Tabela 12 - Parâmetros de desempenho das células com 4 cm² sem linhas e com linhas nos dois substratos de vidro condutor (FTO).

Amostra	Área ativa (cm ²)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	I _{sc} (mA)	P _{MAX} (mW/cm ²)	FF	Eficiência (%)
M_ref	4,00	0,703	5,317	21,17	2,14	0,57	2,16
M_1,5Mo+1,0W	3,52	0,667	5,244	18,46	1,90	0,54	1,92

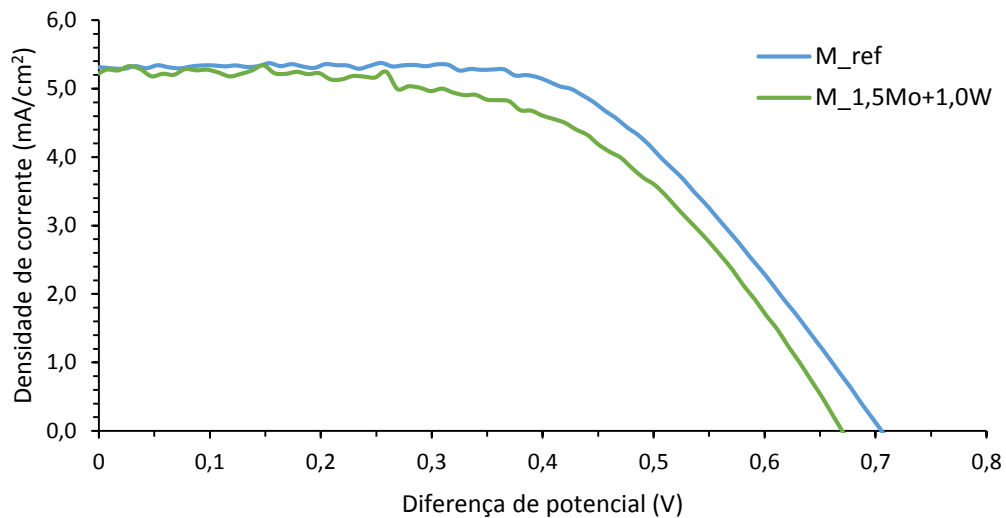


Figura 37 - Curvas I-V das células com 4 cm² sem linhas e com linhas nos dois substratos de vidro condutor (FTO).

Pela análise da Tabela 12 e Figura 37 observa-se que a célula com linhas (M_{1,5}Mo + 1,0W) não exibe uma melhoria no seu desempenho relativamente à célula de referência (sem linhas), em oposição ao que foi verificado nas células com 36 cm² de área. No entanto, a utilização das linhas também não prejudica o desempenho da célula, observando-se apenas uma ligeira diminuição da diferença de potencial, eventualmente devido à interação entre o molibdênio/óxido de molibdênio e o eletrólito. De modo a tentar perceber o porquê da aplicação de substratos com linhas não melhorar o desempenho das células com 4 cm², procedeu-se à investigação da aplicação de linhas apenas no substrato do fotoelétrodo (WE) e no substrato do contra-elétrodo (CE) das células. Na Tabela 13 e Figura 38 são caracterizadas as células preparadas.

Tabela 13 - Parâmetros de desempenho das células com 4 cm² com linhas aplicadas apenas no substrato de fotoelétrodo e no substrato do contra-elétrodo.

Amostra	Área ativa (cm ²)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	I _{sc} (mA)	P _{MAX} (mW/cm ²)	FF	Eficiência (%)
M_ref	4,00	0,703	5,317	21,17	2,14	0,57	2,16
M_1,5Mo+1,0W _WE	3,52	0,660	4,579	16,12	1,81	0,56	1,83
M_1,5Mo+1,0W _CE	4,00	0,686	6,568	26,27	2,10	0,47	2,12
M_1,5Mo+1,0W +ITO_CE	4,00	0,738	9,296	37,18	3,59	0,52	3,59

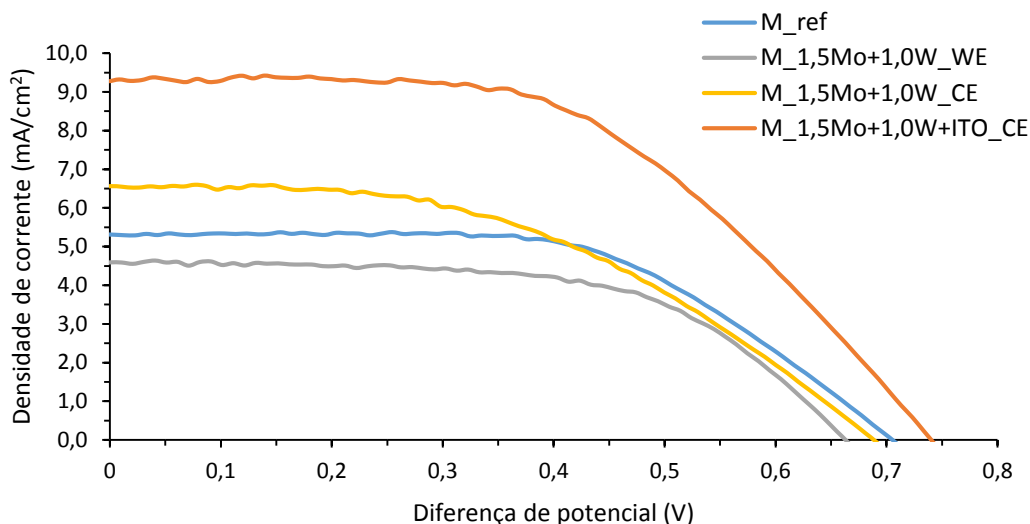


Figura 38 - Curvas I-V das células com 4 cm^2 com linhas aplicadas apenas no substrato de fotoelétrodo e no substrato do contra-elétrodo.

Analisando a Tabela 13 e a Figura 38 verifica-se que a célula só com linhas no fotoelétrodo possui uma perda significativa na densidade de corrente e uma ligeira diminuição do potencial. Por outro lado, a célula só com linhas no contra-elétrodo apresenta um aumento significativo da densidade de corrente em comparação com a célula de referência.

De modo a tentar perceber o porquê da aplicação de linhas nos dois substratos da célula e apenas no fotoelétrodo não melhorar o desempenho da célula, realizou-se análises de espectroscopia de impedância eletroquímica à célula de referência, com linhas no foto e contra-elétrodos e só com linhas no contra-elétrodo. Para tal recorreu-se ao ajuste do análogo elétrico normalmente usado na análise de DSCs, apresentado na Figura 39. Este análogo tem em conta os fenómenos que competem entre si durante a operação de uma DSC, nomeadamente, os fenómenos desejáveis de grande condutividade do semicondutor (logo baixa resistência ao transporte) e os fenómenos indesejáveis de recombinação entre o eletrão na banda de condução do dióxido de titânio e o ião triiodeto presente no eletrólito (logo elevada resistência à recombinação). Estes fenómenos são representados por um modelo de transmissão em linha (do inglês *transmission line model*). Para além desta informação, o análogo em questão simula igualmente um fenómeno muito relevante observado durante a operação de DSCs, principalmente para diferenças de potencial superiores a 0,3 V, que é a recombinação dos eletrões com o eletrólito à superfície de filme exposto de TCO. Este fenómeno é simulado pelos elementos $R_{FTO/EL}$ e $C_{FTO/EL}$ na Figura 39, representando a acumulação de carga nesta interface. O modo simples de compreender esta acumulação de carga é imaginar que os iões num elétrodo aproximam-se da interface com o eletrólito atraindo elementos carga oposta, originando uma dupla camada. Na Figura 40 é apresentada a variação da capacitância em função da diferença de potencial.

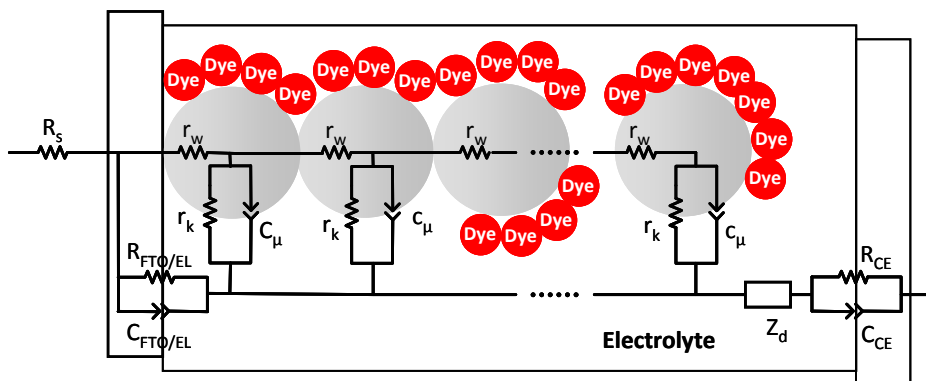


Figura 39 - Análogo elétrico típico usado no estudo de DSCs (L. M. M. Andrade, 2010).

R_s - resistência ôhmica; $R_{\text{FCO/EL}}$ - resistência à transferência de carga na interface TCO/eletrólito; $C_{\text{FCO/EL}}$ - capacitância de dupla camada na interface TCO/eletrólito; r_k - resistência à recombinação; r_w - resistência ao transporte; c_μ - capacitância química; Z_d - difusão de Nernst no eletrólito; R_{CE} - resistência à transferência de carga no contra-elétrodo; C_{CE} - capacitância de dupla camada no contra-elétrodo.

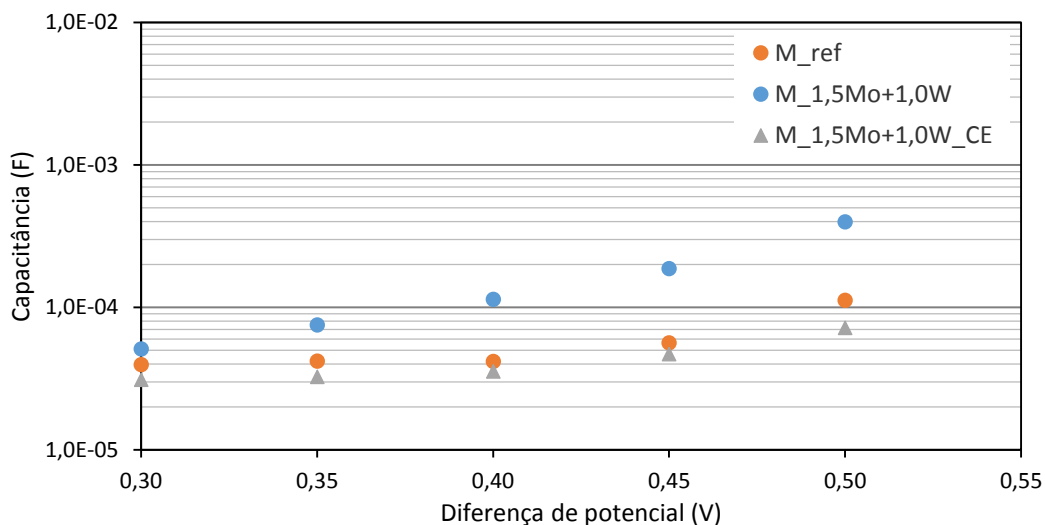


Figura 40 - Valores de capacitância na interface FTO/eletrólito obtidos por ajuste do análogo representado na Figura 39 aos diagramas de Nyquist das células de referência, com linhas nos dois elétrodos e só com linhas no contra-elétrodo.

Analisando a figura anterior é verificada uma maior capacitância na interface TCO+linhas/eletrólito nas células com linhas nos dois substratos. A maior capacitância nesta interface indica uma maior acumulação de cargas e, conseqüentemente a ocorrência de uma maior recombinação dos elétrons na interface TCO+linhas/eletrólito. Deste modo, a quantidade de corrente extraída será menor. Esta afirmação é suportada pela densidade de corrente destas células. Por outro lado, a célula com linhas apenas no contra-elétrodo não é prejudicada pelo efeito de recombinação na interface FTO/eletrólito logo deveria ter uma densidade de corrente

semelhante à célula de referência. Contudo, apresenta um valor superior; este aumento provém essencialmente do fenómeno de reflexão da luz nas linhas depositadas no contra-eléctrodo que fazem com que a luz que tenha atravessado o fotoeléctrodo sem ser absorvida, seja refletida e tenha uma segunda oportunidade para ser absorvida. Este fenómeno foi já observado em outros sistemas DSC (L. M. M. Andrade, 2010). A célula com linhas nos dois substratos não apresenta a menor corrente pois o bom funcionamento do contra-eléctrodo compensa o pior desempenho do fotoeléctrodo. No entanto, o mau funcionamento do fotoeléctrodo é verificado através da célula com linhas apenas no fotoeléctrodo, na qual a densidade de corrente é menor que na referência.

A partir do resultado da célula com linhas no contra-eléctrodo verificou-se ainda uma ligeira diminuição do potencial de circuito aberto pelo que se tentou melhorar a célula protegendo as linhas do contra-eléctrodo com ITO (óxido de índio dopado com estanho). Este foi utilizado pois permite evitar a oxidação da linha, como é observado na Figura 41. Nesta figura é apresentada uma linha parcialmente revestida com ITO e submetida a tratamento térmico. É visível que a parte da linha sem ITO ficou completamente oxidada, enquanto a linha com ITO apresenta um aspeto transparente, característico do ITO, e sem a cor oxidada do molibdénio. Não foi realizado a deposição de ITO para proteger as linhas no fotoeléctrodo porque este é destruído durante o tratamento de $TiCl_4$ (Fan, Li, Yang, & Zhang, 2006).

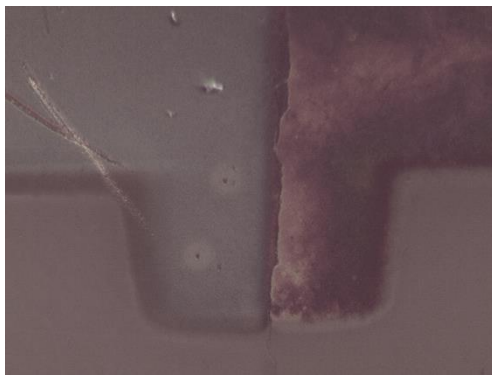


Figura 41 - Microscopia ótica de topo de uma linha com 1,5 µm de Mo parcialmente revestida com ITO depois de tratamento térmico.

A célula produzida com as linhas no contra-eléctrodo protegidas por ITO apresenta uma melhoria no desempenho face à célula de referência (Figura 38). Em comparação com esta é verificado um aumento da densidade de corrente e da diferença de potencial, obtendo-se a maior eficiência registada numa célula, com 3,59 %. Esta melhoria deve-se à diminuição da resistência óhmica do substrato do contra-eléctrodo, permitindo que praticamente todos os electrões que chegam à platina sejam catalisados e que participem no ciclo de regeneração da

DSC. A reflexão da luz pelas linhas depositadas no contra-elédrodo também contribui para a melhoria do desempenho da célula. A espessura de ITO depositada foi de 40 nm.

Depois do resultado obtido para as células com 4 cm² com linhas só no contra-elédrodo tentou-se reproduzir os mesmos nas células com 36 cm². Na Tabela 14 e Figura 42 são caracterizadas as células produzidas.

Tabela 14 - Parâmetros de desempenho das células com 36 cm² com linhas no contra-elédrodo.

Amostra	Área ativa (cm ²)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	I _{sc} (mA)	P _{MAX} (mW/cm ²)	FF	Eficiência (%)
G_ref	36,00	0,695	2,778	100,0	0,49	0,25	0,50
1,5Mo+1,0W_CE	36,00	0,696	3,645	131,2	0,66	0,26	0,66
1,5Mo+1,0W+ITO_CE	36,00	0,715	4,006	144,2	0,75	0,26	0,76

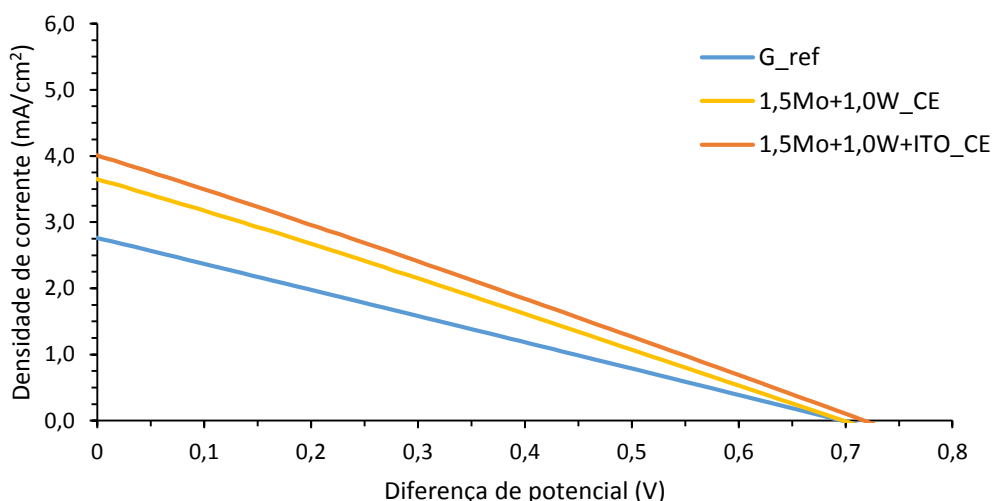


Figura 42 - Curvas I-V das células com 36 cm² com linhas no contra-elédrodo.

Pela análise da tabela e figura anteriores, é verificado um ligeiro aumento de desempenho das células só com linhas no contra-elédrodo em relação à célula de referência. No entanto, os resultados obtidos são inferiores aos registados noutras células com a mesma área e não apresentam a melhoria demonstrada nas células de 4 cm². Isto acontece porque em células com áreas de 36 cm² a perda de eletrões no fotoelédrodo é muito significativa e não consegue ser apenas suportada pelo bom funcionamento do contra-elédrodo. Assim, torna-se imperativo a colocação de linhas no fotoelédrodo para aumentar o desempenho das células com estas dimensões. A colocação de linhas no fotoelédrodo terá no entanto de ser feita depois de se solucionarem os dois problemas identificados como cruciais no mau desempenho das linhas: i) não oxidação das linhas através da colocação de uma máscara de tungsténio maior que a de

molibdénio para evitar molibdénio exposto na zona de sombra; ii) preparação de camadas protetoras eficientes que evitem a recombinação na interface linhas/eletrólito.

4.7 Teste de Corrosão

A realização do teste de corrosão do eletrólito teve como objetivo avaliar a resistência de corrosão dos metais utilizados para produzir as linhas. Este teste consistiu na colocação de três amostras mergulhadas em eletrólito durante 35 dias (Figura 43). As amostras possuíam linhas com a espessura de 1,0 μm de molibdénio, 0,3 μm de tungsténio e a combinação de 1,5 μm de molibdénio + 0,8 μm de tungsténio.

No final do teste as amostras foram retiradas e limpas, apresentando o aspeto da Figura 43. Verifica-se que a amostra só com molibdénio (esquerda) foi completamente corroída pelo eletrólito, aspeto verificado visualmente no dia 28 do teste. Este dado corrobora a perda da diferença de potencial das células devido à interação entre o molibdénio e o eletrólito. De referir que as amostras não foram sujeitas a tratamento térmico.

Na amostra de tungsténio (meio) não se verificou qualquer tipo de corrosão das linhas, pelo que pode-se assumir que este material é estável mergulhado em eletrólito ou a reação de corrosão é demasiado lenta para ser observada no tempo em que durou o teste.

Por fim, na amostra com molibdénio + tungsténio (direita) foi observada visualmente alguma corrosão nas laterais das linhas. Este facto também corrobora a evidência de que o tungsténio não reveste completamente o molibdénio, nas zonas de sombras. A exposição de molibdénio neste tipo de linha juntamente com a sua corrosão pelo eletrólito justifica a redução da diferença de potencial nas células em que as linhas são produzidas com a combinação dos dois materiais. Esta diminuição é menor que nas células só com linhas de molibdénio porque a quantidade de Mo a interagir com o eletrólito é menor.

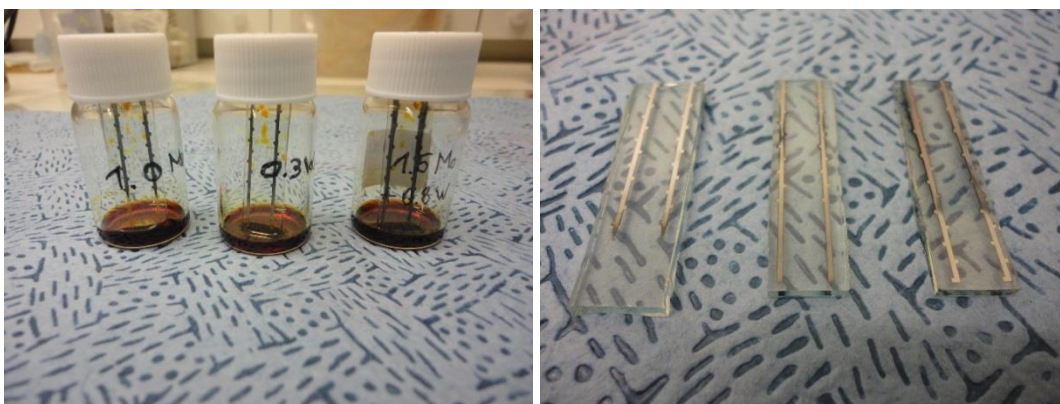


Figura 43 - Imagem do teste de corrosão (esquerda) e do aspeto final das linhas (direita)

5 Conclusões

A aplicação industrial das DSCs tem sido limitada devido às baixas eficiências das células com grandes dimensões. Este problema deve-se principalmente à elevada resistência óhmica dos substratos em que são preparadas. O presente trabalho teve como objetivo principal a aplicação de linhas condutoras nestes substratos de modo a diminuir a sua resistência óhmica. As linhas foram produzidas utilizando dois metais, o molibdénio e o tungsténio.

A aplicação destas linhas condutoras permitiu diminuir a resistência óhmica dos substratos, tendo sido otimizado a sua largura espessura.

Através da utilização de substratos com linhas formadas por tungsténio na preparação de células com 36 cm² verificou-se uma melhoria da sua eficiência com o aumento da largura e espessura de linha. A aplicação de linhas de molibdénio foi prejudicial para o desempenho das células uma vez que este é fortemente oxidado durante os processos de sinterização, facto verificado através do teste de tratamento térmico e análise de difração de raios-x.

A utilização de linhas com a combinação de 1,5 µm de molibdénio + 1,0 µm de tungsténio, em que este protege o molibdénio contra oxidação, permitiu obter-se uma melhoria significativa no funcionamento da célula apresentando uma eficiência de 1,34 % e um fator de preenchimento de 0,473, valores superiores, aos respetivos 0,50 % e 0,253, da célula de referência (sem linhas). No entanto, através de imagens de microscopia eletrónica é verificado que o tungsténio não consegue proteger totalmente o molibdénio da oxidação, explicando o porquê de tal melhoria não ser mais significativa.

Para evitar a oxidação das linhas tentou-se assim realizar os processos de sinterização em atmosfera inerte, no entanto este não foi possível pois a pasta de TiO₂ contém compostos orgânicos que necessitam da presença de oxigénio para volatilizarem. Nas células com 4 cm² produzidas em atmosfera ambiente, que seriam depois comparadas com as células preparadas em atmosfera inerte, verificou-se que a utilização de substratos com linhas não melhora o desempenho da célula. A aplicação de linhas apenas no contra-eléctrodo apresenta uma melhoria da célula, nomeadamente na corrente, enquanto na utilização de linhas no fotoeléctrodo é verificado uma redução da corrente. Através da análise de espectroscopia de impedância eletroquímica conclui-se que a colocação de linhas no foto-eléctrodo aumenta os fenómenos de recombinação na interface o TCO+linhas/eletrólito, prejudicando o desempenho das células.

A proteção das linhas no contra-eléctrodo com ITO originou um aumento substancial da eficiência da célula de 4 cm², atingindo-se os 3,59 %, comparativamente com a eficiência de 2,16 % da célula de referência. No entanto, quando as células com linhas no contra-eléctrodo foram reproduzidas em células com 36 cm² não foi verificado um aumento significativo do seu desempenho. Assim, conclui-se que a colocação de linhas no fotoeléctrodo das células é

fundamental para células com áreas superiores a 4 cm². No entanto, torna-se necessário evitar a oxidação das linhas e o fenómeno de recombinação na interface linhas/eletrólito.

Neste trabalho foi ainda investigado o nível de corrosão que o eletrólito provoca nas linhas. Foi verificado que o molibdénio é completamente corroído enquanto o tungsténio não.

5.1 Limitações e Trabalho Futuro

A principal limitação existente durante a realização deste trabalho foi o limite de espessura de tungsténio possível de depositar sem laminar, que impossibilitou a sua utilização na produção de maiores espessuras de linhas.

Os trabalhos futuros devem focar-se essencialmente em dois principais aspetos: (1) impedir a oxidação das linhas durante a preparação das células; (2) evitar o fenómeno de recombinação na interface entre TCO+linhas/eletrólito no fotoelétrodo. Deste modo, surgem como potenciais soluções ao primeiro ponto a deposição um filme mais largo de tungsténio por cima do molibdénio, evitando que molibdénio fique exposto nas zonas de sombras, ou a deposição de FTO por cima das linhas, uma vez que este mantém as suas propriedades depois de sinterizado e não é destruído pelo tratamento com TiCl₄. Em relação ao segundo ponto, sugere-se o estudo de camadas protetoras eficientes, que aumentem a resistência à transferência de carga entre o TCO+linhas e o eletrólito evitando a recombinação nesta interface, por exemplo a deposição de um filme fino de TiO₂ pela técnica de deposição atómica por camada.

Como trabalho complementar poderá também ser realizado o estudo da preparação de células não quadráticas, ou seja, que a relação entre a altura e a largura seja inferior a 1, onde a aplicação de linhas é realizada verticalmente ou transversalmente.

Por último deve ser realizado um estudo de envelhecimento acelerado de células preparadas com linhas de tungsténio para avaliar a sua estabilidade.

Referências

- Andrade, L., Ribeiro, H. A., & Mendes, A. (2011). Dye-Sensitized Solar Cells: An Overview. *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*.
- Andrade, L. M. M. (2010). Study and Characterization of Grätzel Solar Cells. *University of Porto*.
- Baxter, J. B. (2012). Commercialization of dye sensitized solar cells: Present status and future research needs to improve efficiency, stability, and manufacturing. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 30(2), 020801.
- Castro, M. F. F. V. d. (2011). *Optimização do processo de tratamento térmico em atmosfera de hidrogénio para revestimentos de óxido de titânio dopados com nióbio*. (Dissertação de Mestrado), Universidade do Minho.
- Council, W. E. (2013). *World Energy Scenarios: Composing energy futures to 2050* (W. E. Council Ed.).
- Fan, S., Li, C., Yang, G., & Zhang, L. (2006). Influence of TiCl₄ treatment on performance of dye-sensitized solar cell assembled with nano-TiO₂ coating deposited by vacuum cold spraying. *Rare Metals*, 25(6, Supplement 1), 163-168. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S1001-0521\(07\)60066-7](http://dx.doi.org/10.1016/S1001-0521(07)60066-7)
- Ginley, D. S., & Cahen, D. (2011). *Fundamentals of Materials for Energy and Environmental Sustainability*: Cambridge University Press.
- Goto, K., Kawashima, T., & Tanabe, N. (2006). Heat-resisting TCO films for PV cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(18), 3251-3260.
- Grätzel, M. (2003). Dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 4(2), 145-153.
- Grätzel, M. (2009). Recent advances in sensitized mesoscopic solar cells. *Accounts of chemical research*, 42(11), 1788-1798.
- Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L., & Pettersson, H. (2010). Dye-sensitized solar cells. *Chemical reviews*, 110(11), 6595-6663.
- Halme, J. (2002). Dye-sensitized nanostructured and organic photovoltaic cells: technical review and preliminary tests. *Helsinki University of Technology*.
- IEA. *Solar Energy Perspectives*: OECD Publishing.
- IEA. (2014). *Key World Energy Statistics 2014* (pp. 82). France: International Energy Agency.
- Jena, A., Mohanty, S. P., Kumar, P., Naduvath, J., Gondane, V., Lekha, P., . . . Bhargava, P. (2012). Dye Sensitized Solar Cells: A Review. *Transactions of the Indian Ceramic Society*, 71(1), 1-16. doi: 10.1080/0371750X.2012.689503
- Kalogirou, S. A. (2009). *Solar Energy Engineering: Processes and Systems*: Elsevier Science.
- Lide, D. R. (2003). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 84th Edition. Boca Raton, Florida: CRC Press.
- Mathew, S., Yella, A., Gao, P., Humphry-Baker, R., Curchod, B. F., Ashari-Astani, N., . . . Grätzel, M. (2014). Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers. *Nature chemistry*, 6(3), 242-247.
- Mehmood, U., Rahman, S.-u., Harrabi, K., Hussein, I. A., & Reddy, B. (2014). Recent Advances in Dye Sensitized Solar Cells. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2014.
- Nazeeruddin, M. K., Baranoff, E., & Grätzel, M. (2011). Dye-sensitized solar cells: a brief overview. *Solar Energy*, 85(6), 1172-1178.

- Pereira, A. I. O. (2013). *Desenvolvimento de membranas com revestimentos de Pd/Ag para a seletividade de hidrogénio atómico*. (Dissertação de Mestrado), Universidade do Minho.
- Reynolds, G. J., Watson, T. M., Williams, G., & Worsley, D. (2011). Corrosion Resistance of Metallic Substrates for the Fabrication Dye-Sensitized Solar Cells.
- Wang, L., Fang, X., & Zhang, Z. (2010). Design methods for large scale dye-sensitized solar modules and the progress of stability research. *Renewable and Sustainable energy reviews*, 14(9), 3178-3184.
- Wei, D. (2010). Dye sensitized solar cells. *International journal of molecular sciences*, 11(3), 1103-1113.