

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA GEOGRÁFICA, GEOFÍSICA E ENERGIA



Células Solares Sensibilizadas por novos Corantes Derivados de Cumarinas

Sara Isabel Holbeche Sequeira

Dissertação de Mestrado em Engenharia da Energia e do Ambiente

2012

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA GEOGRÁFICA, GEOFÍSICA E ENERGIA



Células Solares Sensibilizadas por novos Corantes Derivados de Cumarinas

Sara Isabel Holbeche Sequeira

Dissertação de Mestrado em Engenharia da Energia e do Ambiente

Trabalho realizado sob a supervisão de

Orientador: Doutor Killian Paulo Kiernan Lobato (FCUL)

2012

Resumo (300 palavras)

O trabalho apresentado nesta tese visa a compreensão dos mecanismos que governam o funcionamento de uma célula solar sensibilizada por dois novos corantes derivados de cumarinas, C1-LEN e C2-LEN. O comportamento dos corantes, em filmes de TiO₂ mesoporosos, foi comparado com o corante padrão N719.

As propriedades das células solares foram analisadas por microscopia eletrônica de varrimento, eficiência quântica, curva de corrente em função da tensão e espectroscopia de impedância eletroquímica.

A eficiência, em condições AM1.5, das melhores células sensibilizadas com os corantes N719, C1-LEN e C2,LEN foi de 3,2%, 2,2% e 0,06% respectivamente. A corrente gerada pela célula sensibilizada com o corante C1-LEN é comparável com a da célula sensibilizada com o N719, (6mA/cm²). Contudo, a tensão em circuito aberto é cerca de 200mV inferior, sugerindo que a posição da banda de condução do TiO₂ é mais positiva. O desempenho das células sensibilizadas com o corante C2-LEN é inferior devido à densidade de corrente de curto-circuito (0,3mA/cm²) e à tensão em circuito aberto (400mV).

Os filmes sensibilizados com os corantes C1-LEN e C2-LEN possuem elevada resistência à recombinação interfacial, sugerindo que maior passivação e grau de cobertura da superfície previnem a recombinação interfacial. Apesar disso, a eficiência das células sensibilizadas com o corante C2-LEN é muito inferior ao das células sensibilizadas com os corantes C1-LEN e N719. O que sugere que a eficiência nestas células não está limitada pelo número reduzido de portadores transportados ou pela elevada recombinação na interface, mas sim pela fraca injeção de elétrons do nível LUMO do corante para a banda de condução do TiO₂. Isto também está de acordo com os cálculos TDFDT, uma vez que a densidade eletrônica do nível LUMO do corante C2-LEN está mais afastada do grupo de ancoragem, comparativamente ao corante C1-LEN.

Palavras-chave: DSC, Cumarinas, EIS, Curva-IV, Mecanismos de transporte e recombinação.

Abstract (300 words)

The work presented in this thesis aims to understand the underlying mechanisms governing the functioning of dye-sensitized solar cells employing two new recently synthesized types of coumarin derivative dyes, C1-LEN and C2-LEN. The behaviour of the dyes was compared to the standard N719 dye whilst employing mesoporous TiO₂ films.

The properties of the solar cells were analyzed via scanning electron microscopy, incident photon to conversion efficiency, current voltage curves and electrochemical impedance spectroscopy.

The AM1.5 power conversion efficiency of the best cells was 3.2%, 2.2% and 0.06% for the N719, C1-LEN and C2-LEN respectively. The current produced by the C1-LEN sensitized cell was comparable to that of the N719 sensitized cell, c.a. 6mA/cm². However, the open-circuit voltage was c.a. 200mV lower with the evidence suggesting that the conduction band edge of the TiO₂ is more positive. The C2-LEN sensitized cells performed poorly with the short-circuit current density of c.a. 0.3mA/cm² and open-circuit voltage of c.a. 400mV.

It was found that films sensitized with the C1-LEN and C2-LEN demonstrated higher resistance to interfacial recombination, suggesting a higher surface coverage and passivation thus preventing interfacial recombination. However, the power conversion efficiency of the cells sensitized with the C2-LEN dye was significantly lower than those sensitized with the C1-LEN and N719 dye. This suggests that the efficiency is not limited by poor charge transport and high interfacial recombination, but by poor electron injection from the LUMO level of the dye into the conduction band of the TiO₂. This is also in accordance with recent TDFDT calculations, where the electron density of the LUMO level of the C2-LEN dye is not as close to the anchoring groups when compared to the C1-LEN dye.

Key words: DSC, coumarin, EIS, Current-voltage curve, charge transport and recombination

O trabalho apresentado nesta dissertação foi financiado e desenvolvido no âmbito do projeto PTDC/CTM-CER/111590/2009 “Materiais Orgânicos para Células Solares de Estado Sólido”

Os corantes orgânicos derivados de cumarinas (C1-LEN e C2-LEN) foram sintetizados pelo grupo de química orgânica da Unidade de Energia Solar, Eólica e dos Oceanos (UESEO) do Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG). Os estudos teóricos TDFDT foram efetuados pelo professor Paulo Mendes da Universidade de Évora, no âmbito do projeto PTDC/CTM-CER/111590/2009

Índice

1.	Introdução.....	1
1.1.	Células Solares Fotovoltaicas.....	2
1.2.	Células Solares Sensibilizadas por Corante	4
1.2.1.	Princípio de funcionamento.....	5
1.2.2.	Componentes e desenvolvimentos recentes	7
1.3.	Técnicas de Caracterização	20
1.3.1.	Curva Característica I-V.....	20
1.3.2.	Eficiência quântica - IPCE	23
1.3.3.	Espectroscopia de Impedância (EIS).....	24
1.3.4.	Microscopia eletrônica de varrimento (SEM)	27
1.3.5.	Difração de Raio-X (DRX)	28
1.3.6.	Espectroscopia do Visível – Ultravioleta (UV-Vis).....	29
2.	Descrição Experimental	31
2.1.	Limpeza dos Substratos.....	31
2.2.	Preparação de Filmes de TiO ₂	32
2.3.	Preparação do Contra-Elétron	33
2.4.	Sensibilização dos Elétronos	33
2.5.	Montagem das Células Solares.....	34
2.6.	Caraterização ótica, elétrica, morfológica e estrutural	35
3.	Resultados Experimentais	37
3.1.	Caracterização dos filmes de TiO ₂	37
3.2.	Caracterização dos Corantes C1-LEN, C2-LEN.	39
3.3.	Influência da composição do eletrólito.....	41
3.4.	Mecanismos de recombinação.....	43
3.5.	Eficiência quântica	56
4.	Discussão de Resultados	59
5.	Conclusões e Perspetivas Futuras.....	63
6.	Referências Bibliográficas	65
7.	Anexos.....	71

Índice de Figuras

Fig. 1 - Espectro solar AM1.5 em função do comprimento de onda a) e da energia dos fótons incidentes b). Adaptado de (Lobato, 2007)	2
Fig. 2 - Esquema do princípio de funcionamento das Células Solares Sensibilizadas por Corantes. Adaptado de (Mishra et al., 2009)	5
Fig. 3 - Diagrama de níveis energéticos envolvidos no transporte de elétrons numa DSC. Adaptado de (Rhee & Kwon, 2011)	6
Fig. 4 - Cinética das reações numa DSC. Adaptado de (Pagliaro & Palmisano, 2008).....	6
Fig. 5 - Esquema ilustrativo das reações de recombinação que podem ocorrer numa DSC. Adaptado de (Rhee & Kwon, 2011)	7
Fig. 6 – Variação da resistividade do ITO e do FTO com a temperatura O. Adaptado de (Kwak et al., 2011).....	8
Fig. 7 – Esquema da morfologia de um elétrodo semiconductor sensibilizado com corante: a) nanopartículas e b) nanoestruturado.	9
Fig. 8 - Representação do diagrama de bandas de energia dos óxidos metálicos SnO ₂ , TiO ₂ e Nb ₂ O ₅ (determinados em vácuo). Adaptado de (Lee et al., 2010)	10
Fig. 9 – Estrutura Dador- ponte-Aceitador (D-π-A).....	16
Fig. 10 - Modo de ligação do grupo de ancoragem à superfície do TiO ₂ : a) Monodentado e b) Bidentado. Adaptado de (Thavasi et al., 2009).....	16
Fig. 11 - Circuito equivalente de uma célula solar.	20
Fig. 12 - Curva característica de uma célula solar sob iluminação. Adaptado de (Universidade Internacional da Andaluzia).....	21
Fig. 13 – Esquema ilustrativo da influência das resistências em série (esquerda) e em paralelo (direita) na curva IV de uma célula solar.	23
Fig. 14 - Gráfico de Nyquist com os três semicírculos característicos das DSC. Adaptado de (Rhee & Kwon, 2011).....	25
Fig. 15 – Gráfico de Bode com os três picos de frequência característicos assinalados com as letras A,B e C. Adaptado de (Rhee & Kwon, 2011).....	25
Fig. 16 – Esquema de uma ampola de produção de Raios-X. Adaptado de (Medical Physics)	28
Fig. 17 – Difração de Raios-X – Representação da Lei de Bragg. Adaptado de (Universidade de Ku Leuven)	28
Fig. 18 – Definição da área ativa do fotoelétrodo.....	32
Fig. 19 – Aplicação da pasta de TiO ₂ no substrato de vidro condutor.....	33
Fig. 20 - Estrutura molecular dos corantes N719, C1-LEN e C2-LEN.....	33
Fig. 21 – Célula Solar sensibilizada com corante.	35
Fig. 22 - Filme de TiO ₂ depositado sobre FTO a) imagem de topo e b) imagem de perfil.	37
Fig. 23 – Variação da espessura ao longo da zona central de um filme de TiO ₂	38
Fig. 24 – Difratoograma de um filme de TiO ₂ depositado sobre um vidro com TCO (TEC15)..	38
Fig. 25- Espectro de absorção dos corantes C1-LEN e C2-LEN em diclorometano.....	39
Fig. 26 – Níveis de Energia HOMO e LUMO dos corantes C1-LEN, C2-LEN e N719 e energia da banda de condução e de valência do TiO ₂ (anatase). Adaptado de (Chung et al., 2012).....	40
Fig. 27 – Distribuição da densidade eletrónica no estado fundamental (HOMO) e após absorção de luz (LUMO) ao longo da molécula dos corantes a) C1-LEN e b) C2-LEN.	41
Fig. 28 - Curva JV das células N719A, N719B e N719C sensibilizadas com o corante N719.	44
Fig. 29 - Curva JV no escuro das células N719A, N719B e N719C sensibilizadas com o corante N719.....	45
Fig. 30 - Tempo de vida em função da tensão aplicada das células N719A, N719B e N719C sob iluminação.	46
Fig. 31 - Resistência à recombinação em função da tensão aplicada das células N719A, N719B e N719C.....	46
Fig. 32 - Capacitância nos filmes de TiO ₂ sensibilizados com o corante N719 em função da tensão aplicada.....	47

Fig. 33 – Coeficiente de difusão em função da tensão aplicada das células N719A, N719B e N719C.	47
Fig. 34 - Curva JV das células C1-L, C1-J e C1-K sensibilizadas com o corante C1-LEN. ...	48
Fig. 35 - Curva JV no escuro das células C1-L, C1-J e C1-K.	49
Fig. 36 - Tempo de vida em função da tensão aplicada das células C1-L, C1-J e C1-K.	49
Fig. 37 - Resistência à recombinação em função da tensão aplicada das células C1-L, C1-J e C1-K.	50
Fig. 38 – Capacitância nos filmes de TiO ₂ sensibilizados com o corante C1-LEN em função da tensão aplicada.	50
Fig. 39 - Coeficiente de difusão em função da tensão aplicada das células C1-L, C1-J e C1-K.	51
Fig. 40 - Curva JV das células C2-I, C2-J e C2-K sensibilizadas com C2-LEN.	52
Fig. 41 - Curva JV no escuro das células C2-I, C2-J e C2-K sensibilizadas com C2-LEN. ...	52
Fig. 42 - Tempo de vida em função da tensão aplicada das células C2-I, C2-J e C2-K sob iluminação.	53
Fig. 43 - Resistência à recombinação em função da tensão aplicada das células C2-I, C2-J e C2-K.	54
Fig. 44 – Capacitância nos filmes de TiO ₂ sensibilizados com o corante C2-LEN em função da tensão aplicada para as células C2-I, C2-J e C2-K.	54
Fig. 45 - Coeficiente de difusão em função da tensão aplicada das células C2-I, C2-J e C2-K.	55
Fig. 46 – Comprimento de difusão em função da tensão aplicada. Células N719C, C1-J e C2-J.	56
Fig. 47 - Curvas de Densidade de Corrente em função da tensão aplicada.	56
Fig. 48 - Curva de densidade de corrente no escuro em função da tensão aplicada. Comparação entre células sensibilizadas com os corantes C1-LEN, C2-LEN e N719.	57
Fig. 49 – IPCE das células sensibilizadas com os corantes N719, C1-LEN e C2-LEN.	58
Fig. 50 – Esquema ilustrativo do modo de adsorção dos corantes à superfície do TiO ₂	60
Fig. 51 – Esquema da posição da banda de condução do TiO ₂ numa DSC em função do corante aplicado.	61

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Estado da arte das células solares fotovoltaicas segundo as condições padrão: espectro AM 1.5 (1000W/cm ²) a 25°C. (Green et al., 2012).....	3
Tabela 2 – Parâmetros característicos de células solares sensibilizadas por corante com diferentes óxidos semicondutores como elétrodos. (Hara, 2000)	10
Tabela 3 – Estrutura dos complexos de Rutênio (N3, N719 e N740) com melhor desempenho em DSCs. (Vougioukalakis et al., 2010)	15
Tabela 4 – Estado da arte de células solares, com elétrodos de TiO ₂ e par redox I ₃ ⁻ /I ⁻ , sensibilizadas por cumarinas.....	17
Tabela 5 – Estado da Arte das células com eletrólito líquido (L-DSC) e de estado sólido (SS-DSC), com filmes mesoporosos de TiO ₂ na fase anatase.....	19
Tabela 6 – Propriedades dos FTOs (TEC8 e TEC15) usados na preparação das DSC. (Xop Física).....	31
Tabela 7 – Condições de Sensibilização para os corantes N719, C1-LEN e C2-LEN.	34
Tabela 8 – Influência da composição do eletrólito sobre os parâmetros característicos de células sensibilizadas com o corante C1-LEN.....	42
Tabela 9 – Influência da composição do eletrólito e do co-adsorvente nos parâmetros característicos das células sensibilizadas com o corante C2-LEN.	43
Tabela 10 – Parâmetros característicos das células sensibilizadas com o corante N719 em condições padrão (AM1.5, I=100mW/cm ² , T=25°C).....	44
Tabela 11 - Parâmetros característicos das células sensibilizadas com o corante C1-LEN em condições padrão (AM1.5, I=100mW/cm ² , T=25°C).....	48
Tabela 12 - Parâmetros característicos das células C2-I, C2-J e C2-K sensibilizadas com o corante C2-LEN em condições padrão (AM1.5, I=100mW/cm ² , T=25°C).....	52
Tabela 13 – Parâmetros característicos das células com melhor desempenho para os corantes N719, C1-LEN e C2-LEN em condições padrão (AM1.5, 100mW/cm ² e 25°C).	57
Tabela 14 – Comparação entre o valor da densidade de curto-circuito obtida através da curva JV e da medida de eficiência quântica.....	58

Símbolos e Abreviaturas

A	Área
AM	<i>Air mass</i> (massa de ar)
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
C	Capacitância
CdTe	Telureto de cádmio
CIGS	Cobre índio gálio selênio
d	Espessura
D	Coeficiente de difusão
DCA	Ácido deoxicólico
DRX	Difração de Raio-X
DSC	<i>Dye-sensitized solar cells</i> (Células solares sensibilizadas por corante)
E_c	Energia da banda de condução
E_F	Energia do nível de Fermi
$E_{f,redox}$	Energia do nível de Fermi do par redox
E_g	Energia do hiato energético
EIS	<i>Electrochemical impedance spectroscopy</i> (Espectroscopia de impedância eletroquímica)
E_v	Energia da banda de valência
FF	Fator de forma
FTO	Óxido de Estanho dopado com Flúor
GaAs	Arseneto de Gálio
HOMO	<i>Highest occupied molecular orbital</i> (Orbital molecular ocupada de maior energia)
HTM	Hole transport material (Material transportador de buracos)
I	Corrente
I	Iodeto
I_2	Iodo
I_3^-	Triiodeto
I_0	Radiação incidente
IPCE	<i>Incident photon to current conversion efficiency</i> (Eficiência quântica externa)
ITO	Óxido de Índio dopado com Estanho
J	Densidade de Corrente
J_{sc}	Densidade de curto-circuito
k	Constante de recombinação
Kapton	poly(4,4'-oxydiphenylene-pyromellitimide)
k_B	Constante de Boltzmann
L	Comprimento de difusão
L-DSC	<i>liquid DSC</i> (DSC com eletrólito líquido)
LiI	Iodeto de lítio
LUMO	<i>Lowest unoccupied molecular orbital</i> (Orbital molecular desocupada de menor energia)
MLCT	Metal to ligand charge transfer (Transferência de carga metal-ligando)
N719	Cis-diisothiocyanato-bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) ruthenium(II) bis(tetrabutylammonium)
Nb_2O_5	Pentóxido de nióbio
n_c	Densidade de elétrons na banda de condução
N_c	Densidade de estados na banda de condução
n_{eq}	Densidade de elétrons na banda de condução na condição de equilíbrio
NiO	Óxido de Níquel
P_3HT	Poly(3-hexylthiophene)
PEDOT	Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)
Ref	Referência
R_k	Resistência à recombinação

R_p	Resistência em paralelo
R_s	Resistência em série
SEM	Scanning electron microscopy (Microscopia eletrônica de varrimento)
Si-a:H	Silício amorfo hidrogenado
Si-c	Silício cristalino
Si-pc	Silício policristalino
SnO_2	Óxido de Estanho
Spiro-OmeTAD	2,2',7,7'-tetrakis-(N,N-di-p-methoxyphenylamine)9,9'-spirobifluorene
SS-DSC	<i>Solid state</i> DSC (DSC de estado sólido)
t	tempo
T	Temperatura
TBP	4-terc-butil piridina
TCO	<i>Transparent conductive oxide</i> (Óxido condutor transparente)
TDDFT	Time Dependent density functional theory
TiO_2	Óxido de Titânio
t_{senb}	Tempo de sensibilização
UV-Vis	Ultravioleta-visível
V	Tensão
$V_{máx}$	Tensão máxima
V_{oc}	Tensão em circuito aberto
Z	Impedância
Z'	Parte real da impedância
Z''	Parte imaginária da impedância
ZnO	Óxido de Zinco
α	Coefficiente de absorção
η	Eficiência
η_{col}	Eficiência de coleção
η_{inj}	Eficiência de injeção
λ	Comprimento de onda
τ	Tempo de vida

1. Introdução

Com a necessidade atual por mais e mais energia, atingindo cerca de 10 TeraWatts por ano (Razykov et al., 2011), as energias renováveis surgem como uma alternativa mais viável do que a dependência de combustíveis fósseis (e.g. carvão, petróleo). Associada à dependência por este recurso limitado está a poluição atmosférica, devido à emissão de gases para a atmosfera como o dióxido de carbono, nitratos e sulfatos (CO_2 , NO_x e SO_x) e os respectivos riscos que estes poluentes acarretam à saúde pública. Enfrentamos também o problema das alterações climáticas como consequência direta da emissão de gases de efeito de estufa. Em última análise, todos estes fatores afetam a sustentabilidade e vida no planeta Terra, afetando não apenas o ser humano, mas todos os seres vivos e o mundo como o conhecemos.

Entre as energias renováveis, eólica, geotérmica, hídrica, destaca-se a energia solar devido ao potencial que representa pois o sol disponibiliza em cerca de 90 minutos energia suficiente para suprir as necessidades energéticas do planeta durante um ano (Lobato, 2007).

A distribuição espectral da radiação solar que atinge a superfície terrestre depende da atenuação que a radiação solar sofre quando atravessa a atmosfera terrestre, principalmente devido à presença vapor de água, oxigénio, dióxido de carbono e ozono. De modo a possibilitar a comparação entre células solares em diferentes partes do mundo, convencionou-se que a condição padrão de medida da sua eficiência corresponde a uma irradiância normalizada de 1000 W/m^2 , temperatura ambiente de 25°C e uma distribuição da radiação solar segundo o espectro AM1.5 (figura 1). (Hagfeldt et al., 2010)

A sigla AM, que corresponde a massa de ar (*air mass*), representa a razão entre o percurso dos raios solares até à superfície terrestre (L) para um ângulo de incidência θ e o percurso dos raios solares quando estes incidem segundo a normal à superfície da terra (L_0), descrita pela equação 1. (Hagfeldt et al., 2010)

$$AM = \frac{L}{L_0} \approx \frac{1}{\cos(\theta)} \quad 1)$$

O espectro AM1.5 corresponde a um ângulo de $48,2^\circ$ entre a posição do sol e o zénite solar (Photovoltaic education network). Isto significa que, para os raios solares atingirem a superfície terrestre, segundo este ângulo de incidência, têm de percorrer uma distância 1,5 vezes superior, à distância que percorrem na posição em que o sol se encontra mais perto da superfície terrestre (meio dia).

A conversão de energia solar em eletricidade por um dispositivo solar (junção pn simples) só ocorre quando a energia dos fotões incidentes é igual ou superior ao valor do hiato do material semicondutor. Por observação do espectro solar presente na figura 1a), a emissão de fotões em maior percentagem ocorre preferencialmente, nos comprimentos de onda acima dos 400 nanómetros, isto é, na região do visível e infravermelho. De modo a absorver uma gama alargada do espectro solar, o hiato do semicondutor ideal deve corresponder a uma energia de $1,13\text{eV}$.

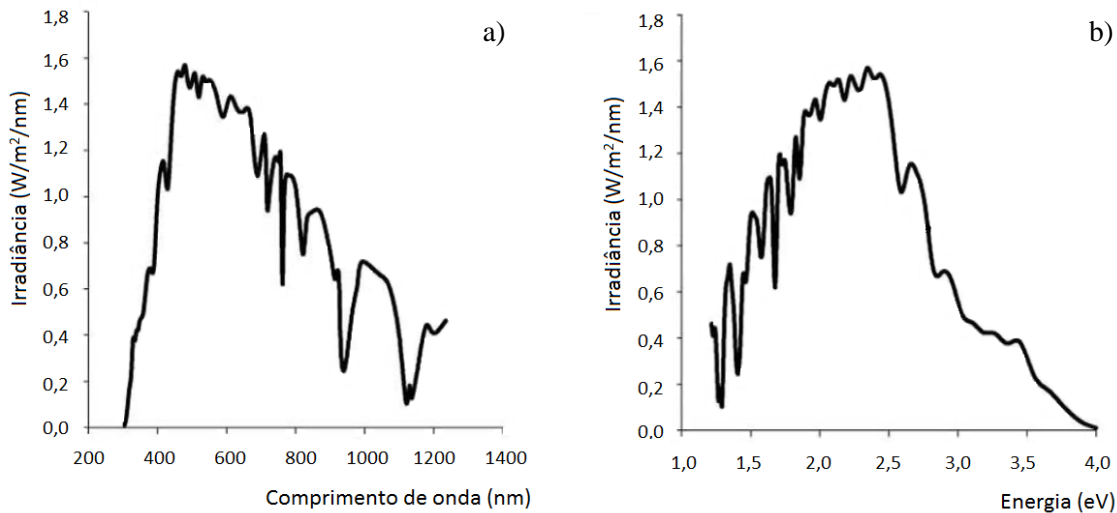


Fig. 1 - Espectro solar AM1.5 em função do comprimento de onda a) e da energia dos fótons incidentes b). Adaptado de (Lobato, 2007)

Em 1961 Shockley e Queisser (Shockley & Queisser, 1961) estabeleceram, com base em cálculos termodinâmicos, o máximo teórico para a eficiência de conversão de energia solar por uma junção pn simples. Este limite, de 31%, relaciona a energia dos fótons incidentes com a energia do hiato do semicondutor e as perdas energéticas. Quando o valor do hiato energético (diferença entre a banda de valência e a banda de condução de um semicondutor) é muito elevado, a maior parte dos fótons incidentes atravessam a célula solar sem serem absorvidos, mas por outro lado, se o valor do hiato é muito baixo, por exemplo 1,2eV, a maior parte dos fótons incidentes gera pares elétron-buraco, mas a energia excedente é desperdiçada sob a forma de calor.

As perdas energéticas propostas por este modelo, além da quantidade de energia libertada sob a forma de calor, contabilizam a energia dos fótons de elevado comprimento de onda que atravessam a amostra sem serem absorvidos sendo necessário um compromisso entre o coeficiente de absorção e a espessura do semicondutor e também as perdas de energia por recombinação entre os portadores de carga majoritários e minoritários.

Com o desenvolvimento da tecnologia solar fotovoltaica ao longo das últimas décadas, existe atualmente, um vasto leque de possibilidades para fabricar um dispositivo que permite a conversão da energia solar em eletricidade. O desenvolvimento da tecnologia solar tem sido motivado pela procura por baixos custos de produção, durabilidade dos painéis solares e baixo custo de aquisição. Com este intuito coexistem as células solares frequentemente designadas de primeira geração, as quais são baseadas na tecnologia de Silício cristalino, as de segunda geração que envolvem a produção de filmes finos e por último surgiram as células de heterojunção orgânicas (Saunders, 2012), células solares sensibilizadas por corante (*dye-sensitized solar cells*) e as *quantum dots* (Guyot-Sionnest, 2008)(Sun et al., 2009)(J.-K. Lee & Yang, 2011), que pretendem incluir-se na definição de células solares de terceira geração.

1.1. Células Solares Fotovoltaicas

Numa experiência realizada em 1839, Edmond Becquerel observou que, a incidência de luz numa solução ácida com cloreto de prata ligada a dois elétrodos de platina, provocava a alteração de cor dos sais de cloreto de prata e gerava uma diferença de potencial entre os dois elétrodos. Foi com base nesta experiência que se descobriu o efeito fotovoltaico.

Segundo este princípio com a incidência de radiação eletromagnética, numa junção pn, de energia superior ao hiato energético do material, ocorre geração de pares elétron-buraco, os quais por

influência do campo elétrico originado na junção são separados para os contactos oposto da célula solar, permitindo converter energia solar em eletricidade.

Com o conhecimento deste princípio foi desenvolvida em 1954 a primeira célula solar de silício cristalino pelo laboratório Bell com 4,5% de eficiência (Ohring, 1992). Este marco aliado às missões espaciais e lançamento de satélites para o espaço impulsionou o desenvolvimento das células solares de primeira geração. Este tipo de células engloba células de silício cristalino (Si-c) de elevado grau de pureza e cristalinidade produzidas pelo método de Czochralski (CZ) e as de silício policristalino (Si-pc). Com o desenvolvimento da exploração espacial houve necessidade de células mais eficientes e de menor dimensão e foi então que começou a investigação de células à base de compostos do grupo 13 e 15 da tabela periódica, das quais são exemplo as células solares de arseneto de gálio (GaAs).

Motivada pela crise do petróleo dos anos 70, a indústria fotovoltaica investiu os seus conhecimentos para tentar reduzir o custo dos painéis solares de modo a aumentar o número de aplicações a nível terrestre. Foi neste cenário que surgiram as células solares de segunda geração baseada em técnicas de deposição de filmes finos, das quais são exemplos as células de silício amorfo hidrogenado (Si-a:H), as células de telureto de cádmio (CdTe) e as células de cobre, índio, gálio e selénio (CIGS). (Luque & Hegedus, 2003)

Mais tarde, em meados dos anos 90, surgiram conceitos revolucionários de células solares, que englobam arquitetura à escala nanométrica e manipulação de fenómenos descritos pela mecânica quântica para aproveitar ao máximo a radiação solar incidente, entre eles estão as células sensibilizadas por corante (DSC), as *quantum dots* e as células de heterojunção orgânicas. Com a introdução desta nova categoria, designada terceira geração, pode ser possível num futuro próximo contornar os custos de produção associados às técnicas de deposição de filmes finos que utilizam dispendiosos sistemas de vácuo, reduzir e em alguns casos eliminar a presença de metais tóxicos (Cd, In, Te) e ainda aumentar a versatilidade de materiais usados no fabrico das células, nomeadamente com a possibilidade de preparação de células em substratos poliméricos rígidos ou flexíveis, estender a absorção de semicondutores de hiato energético elevado para a gama do visível, introdução de nanopartículas, entre outros de modo a garantir uma eficiência elevada. (Hagfeldt et al., 2010)(Razykov et al., 2011)

Entre outros fatores, a eficiência de uma célula solar depende do coeficiente de absorção do material, da eficiência quântica, da espessura e também do hiato energético do semicondutor ou da distância entre os níveis das orbitais moleculares, no caso particular das DSC.

A Tabela 1 apresenta os parâmetros característicos para as células solares com melhor desempenho de cada uma das categorias mencionadas anteriormente.

Tabela 1 – Estado da arte das células solares fotovoltaicas segundo as condições padrão: espectro AM 1.5 (1000W/cm²) a 25°C. (Green et al., 2012)

Classificação	A (cm ²)	η (%)	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF	Fabricante
Si-c	4,000	25,0	42,70	0,706	0,83	UNSW PERL
Si-pc	1,002	20,4	38,00	0,664	0,81	FhG-ISE
GaAs	0,993	28,8	29,68	1,122	0,87	Alta Devices
CIGS	0,996	19,6	34,80	0,713	0,79	NREL
CdTe	1,066	17,3	28,99	0,842	0,76	First Solar
Si-a	1,036	10,1	16,75	0,886	0,67	Oerlikon Solar
DSC	1,007	11,0	21,93	0,714	0,70	Sharp
Heterojunção Orgânica	1,021	10,0	16,75	0,899	0,66	Mitsubishi Chemical

O hiato energético do Silício cristalino é 1,1eV, valor muito próximo do hiato ideal sugerido por Schockly e Queisser. Este facto, aliado ao amadurecimento da tecnologia ao longo dos últimos 50 anos e da otimização das camadas que compõem esta classe de células solares, nomeadamente com o melhoramento dos contactos elétricos, passivação e texturização de superfícies, permitiu reduzir

significativamente as perdas óticas. De acordo com a Tabela 1, estas características fazem com que as células de silício tenham atingido os 25% de eficiência, à custa de uma elevada corrente gerada pela célula (42,7 mA/cm²).

Na categoria dos filmes finos destacam-se as células CIGS (Cu(In,Ga)Se₂) e CdTe (Telureto de cádmio) pelo seu desempenho na conversão de energia. O principal motivo deve-se ao elevado coeficiente de absorção e hiatos compreendidos entre 1,04 e 1,68 eV. (Razykov et al., 2011)

Como se pode ver na tabela anterior, as DSCs apresentam uma eficiência ligeiramente superior às células de silício amorfo (Si-a), possuindo no entanto, a vantagem de custos de produção potencialmente mais baixos e processos de fabrico mais simples, uma vez que apresentam baixa sensibilidade à presença de impurezas. (Halme et al., 2010), (J.-K. Lee & Yang, 2011), (Jose, Thavasi, & Ramakrishna, 2009)

Relativamente às restantes classes de células solares fotovoltaicas, estas células apresentam bom desempenho em condições de radiação difusa ou de pouca intensidade luminosa, compatibilidade com substratos flexíveis e não estão limitadas pelos materiais que podem integrar este tipo de dispositivo solar. Existindo por isso, margem para a otimização da configuração dos componentes das DSC, para melhorar a tensão e corrente gerada por estas células.

Apesar do trabalho que tem sido desenvolvido nos últimos 20 anos no estudo dos componentes individuais, bem como no design e fabrico das DSC, muitos desafios permanecem para tornar a comercialização das DSC em larga escala uma realidade. O processo de fabrico relativamente simples e o baixo capital de investimento necessário têm sido fatores impulsionadores do desenvolvimento e de novos conceitos e materiais consolidando o conhecimento de áreas diversas, como a química, física, eletroquímica e engenharia de materiais. No entanto, para obter células mais eficientes e duradouras será necessário substituir o eletrólito líquido de iodo por um menos volátil, corrosivo e com menor potencial e também estender a absorção dos corantes para a região onde os fótons possuem menos energia e desta forma conseguir aumentar a corrente gerada pelas células.

Para contornar estes problemas têm sido desenvolvidos semicondutores tipo-p e materiais orgânicos transportadores de buracos com a intenção de substituir o eletrólito líquido e também tem existido um elevado desenvolvimento na área da síntese dos corantes para melhorar as propriedades de absorção e injeção de corrente. (Hashmi et al., 2011)

1.2. Células Solares Sensibilizadas por Corante

O primeiro registo sobre sensibilização de elétrodos planos data 1887 (J.-K. Lee & Yang, 2011), com estes dispositivos solares a apresentarem uma eficiência na ordem de 1%. Em 1991, com a introdução, por Michael Grätzel e a sua equipa, de um elétrodo constituído por um filme mesoporoso de nanopartículas de TiO₂, de elevada área superficial, houve um aumento da eficiência destes dispositivos solares para 7,1%. (O'Regan & Grätzel, 1991)

Nos últimos vinte anos, o estudo intensivo das células solares sensibilizadas por corantes sob o ponto de vista de diferentes áreas, como a física, química e engenharia dos materiais, permitiu aumentar significativamente a sua eficiência, acompanhada pelo aumento da área ativa. Atualmente, a eficiência das DSC produzidas pela Sharp detêm 11 % de eficiência ($A=1,007\text{cm}^2$), enquanto os submódulos da Sony atingiram os 9,9 % (oito células em paralelo e $A=17,11\text{cm}^2$). (Green et al., 2012) À escala laboratorial, mas sem confirmação por laboratórios certificados, a eficiência já atingiu os 12,3%. (Yella et al., 2011)

1.2.1. Princípio de funcionamento

Os componentes necessários para o funcionamento de uma DSC são: o fotoelétrodo, o contra-elétrodo e o eletrólito, ilustrados na figura 2. O fotoelétrodo compreende uma camada semicondutora depositada sobre um substrato condutor, geralmente vidro com um óxido condutor transparente (TCO). Adsorvido à superfície das nanopartículas semicondutoras estão as moléculas de corante. O espaço entre o fotoelétrodo (ânodo) e o contra-elétrodo (cátodo) encontra-se preenchido pelo eletrólito.

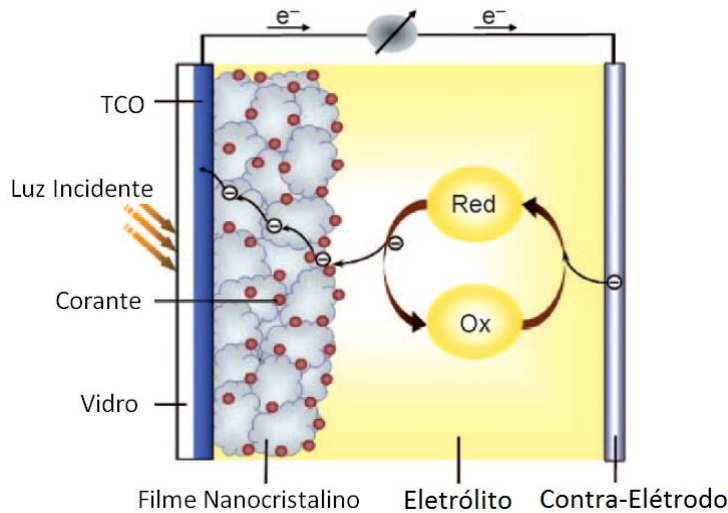
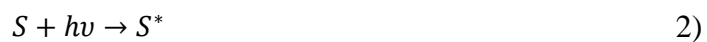


Fig. 2 - Esquema do princípio de funcionamento das Células Solares Sensibilizadas por Corantes. Adaptado de (Mishra et al., 2009)

A absorção de radiação de semicondutores de elevado hiato energético ($> 3\text{eV}$) está limitada à gama de comprimento de onda na região do ultravioleta. Com a adsorção de um corante na sua superfície, a geração de portadores passa a incluir a gama do visível do espectro solar (400-700nm).

No entanto, ao contrário das células convencionais de junção pn, nas células de Grätzel ou DSC, os portadores livres não são gerados no semicondutor mas sim, injetados na sua banda de condução (BC), existindo por isso, uma diferenciação entre a absorção de luz que ocorre no corante e o transporte de portadores de carga que ocorre no semicondutor. (Vougioukalakis et al., 2010), (Pagliaro & Palmisano, 2008)

Quando o corante absorve um fóton da radiação incidente adquire energia suficiente para passar do estado fundamental (S) para o estado excitado (S^*), isto é, os seus eletrões passam da orbital molecular ocupada de maior energia (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) para a orbital molecular desocupada de menor energia (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO).

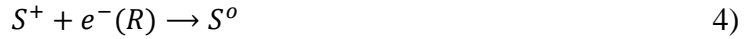


Caso, a energia do nível LUMO seja ligeiramente superior à energia da banda de condução do semicondutor ocorre injeção de eletrões do corante para a banda de condução do semicondutor, com a consequente oxidação da molécula do corante (S^+). (J.-K. Lee & Yang, 2011)

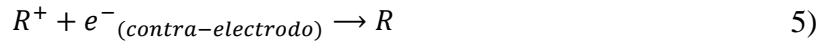


O transporte dos eletrões injetados, até ao contacto elétrico, geralmente um óxido transparente condutor, ocorre por difusão através da camada semicondutora. Os eletrões circulam para o circuito exterior da célula, fenómeno, este que origina corrente elétrica. (Halme et al., 2010)

A regeneração do corante é garantida pelo par redox (eletrólito), neste caso, o ião (R), que por oxidação, fornece um eletrão à molécula do corante.



O circuito fica completo com a regeneração da espécie oxidada do eletrólito no contra-elétron, onde ganha elétrons provenientes do circuito externo (equação 5). Enquanto o corante se mantém estável, ou seja, sem alteração da sua composição química, o dispositivo gera eletricidade a partir da luz incidente através dos vários processos de regeneração dos componentes. (Hagfeldt et al., 2010)



Como se pode ver pelo esquema da figura 3, nas células solares sensibilizadas por corante é crucial o equilíbrio entre os níveis energéticos de cada componente. Por exemplo, a banda LUMO do corante deve estar posicionado acima da banda de condução do semiconductor para garantir uma injeção eficiente de elétrons e a banda HOMO do corante deve ser mais positiva do que o potencial redox para que a regeneração do mesmo ocorra de forma eficiente. (Thavasi et al., 2009)

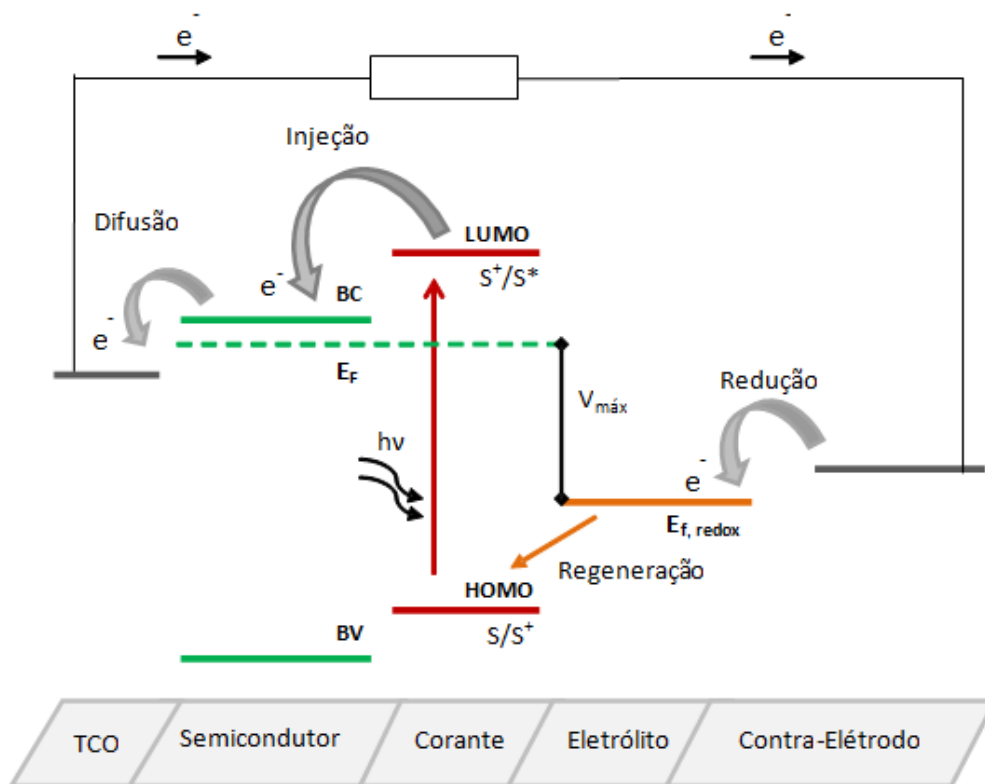


Fig. 3 - Diagrama de níveis energéticos envolvidos no transporte de elétrons numa DSC. Adaptado de (Rhee & Kwon, 2011)

A cinética das reações (figura 4) representa outro factor importante para que os três principais processos envolvidos no funcionamento das DSC ocorram de forma eficiente: geração de portadores, separação de portadores e coleção dos portadores de carga (elétrons) através do circuito externo. (N. Park, 2010)

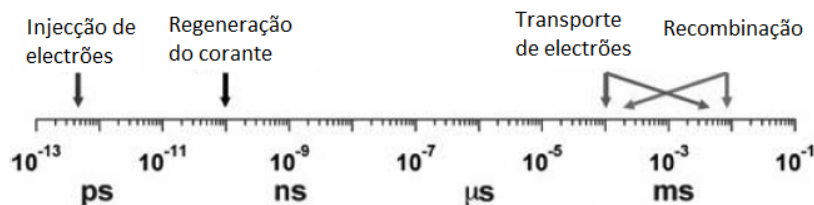


Fig. 4 - Cinética das reações numa DSC. Adaptado de (Pagliaro & Palmisano, 2008).

A injeção de elétrons na banda de condução do semiconductor deve ser mais rápida (ordem dos picosegundos) do que o decaimento do corante do estado excitado para o estado fundamental. Para que isto aconteça, a regeneração do corante pelo par redox presente no eletrólito tem de ser mais rápida do que a recombinação entre os elétrons injetados e o corante oxidado. A velocidade de transporte de elétrons no filme semiconductor deve ser superior à velocidade de recombinação entre os elétrons injetados na banda de condução e a espécie oxidante do par redox. (Pagliaro & Palmisano, 2008), (N. Park, 2010)

Paralelamente às reações referidas anteriormente podem ocorrer reações indesejadas de recombinação, representadas a tracejado na figura 5. O principal mecanismo de recombinação na célula é a recombinação entre os elétrons injetados no semiconductor e a espécie oxidada do par redox (laranja). Com menor probabilidade pode ocorrer também, a reação de recombinação entre o TCO e as espécies redox oxidadas (cinzento), devido por exemplo, à não uniformidade do filme do semiconductor que permite o contacto entre o TCO e o eletrólito e ainda a recombinação entre os elétrons injetados no semiconductor e o corante oxidado (verde). (Gregg et al., 2001)

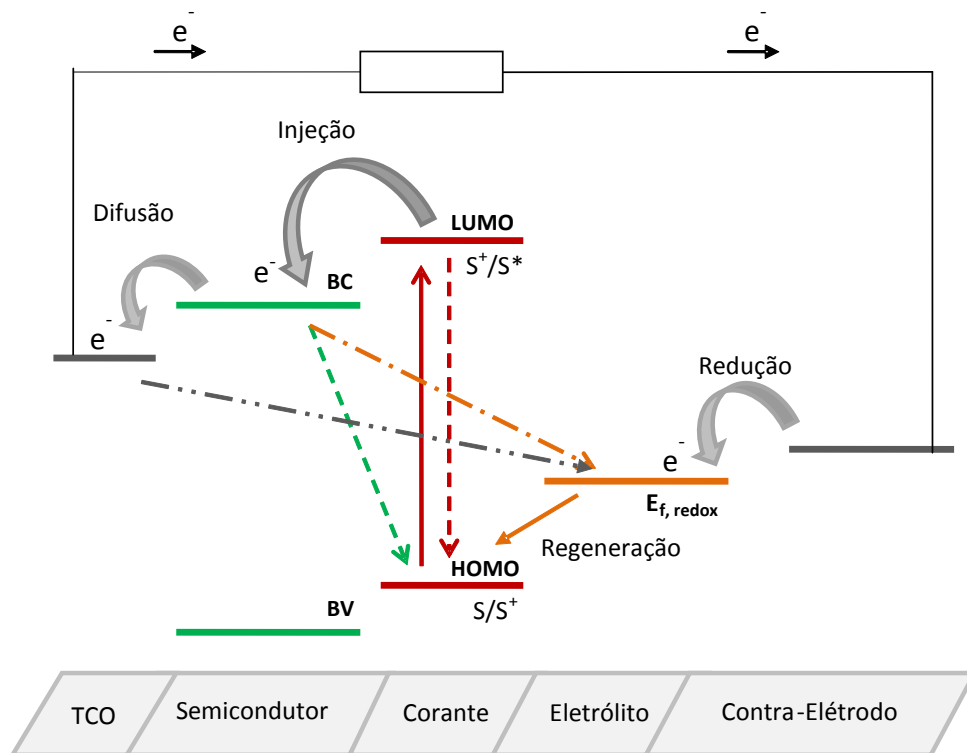


Fig. 5 - Esquema ilustrativo das reações de recombinação que podem ocorrer numa DSC. Adaptado de (Rhee & Kwon, 2011)

1.2.2. Componentes e desenvolvimentos recentes

Tal como descrito anteriormente as DSC contêm diversos componentes: o substrato condutor (elétron), sobre o qual é depositado o óxido metálico semiconductor de estrutura mesoporosa, o corante, também designado como cromóforo, o eletrólito ou o material transportador de buracos (HTM), no caso das DSC de estado sólido e o contra-elétron. De uma forma geral, a eficiência das DSC depende fortemente da densidade de corrente de curto-circuito e da tensão em circuito aberto. Com o intuito de maximizar o desempenho global do dispositivo, são descritas de seguida as diferentes possibilidades e requisitos que cada componente deve apresentar, tendo em conta os desenvolvimentos recentes.

1.2.2.1. Eléctrodo de trabalho

Este componente, também designado de electroânodo, engloba um substrato condutor e um filme semiconductor tipo-n, nanocristalino e de elevada porosidade. Quando o corante se encontra adsorvido ao filme (filme sensibilizado) o conjunto passa a ser designado por fotoânodo.

1.2.2.1.1. Substrato Condutor

O substrato pode ser de vidro ou de origem polimérica e sobre este é depositado um TCO, funcionando este conjunto como um dos contactos eléctricos da célula solar. Como constituinte do fotoânodo das DSC, os TCOs devem possuir elevada transmitância, elevado hiato energético para que seja transparente na gama do visível e a sua resistividade não deve variar com a temperatura de modo a possibilitar a sinterização de nanopartículas a elevadas temperaturas, necessária para a preparação de filmes semicondutores cristalinos, sem que as propriedades de transporte de electrões sejam prejudicadas pelo aumento da resistividade do eléctrodo.

Para aplicação nas DSC, o óxido de estanho dopado com fluor ($\text{SnO}_2:\text{F}$) vulgarmente designado por FTO é um dos óxidos transparentes mais usados, tendo em conta substratos de vidro. O principal motivo deve-se à estabilidade da sua resistividade com o aumento da temperatura, como se pode ver no gráfico apresentado na figura 6.

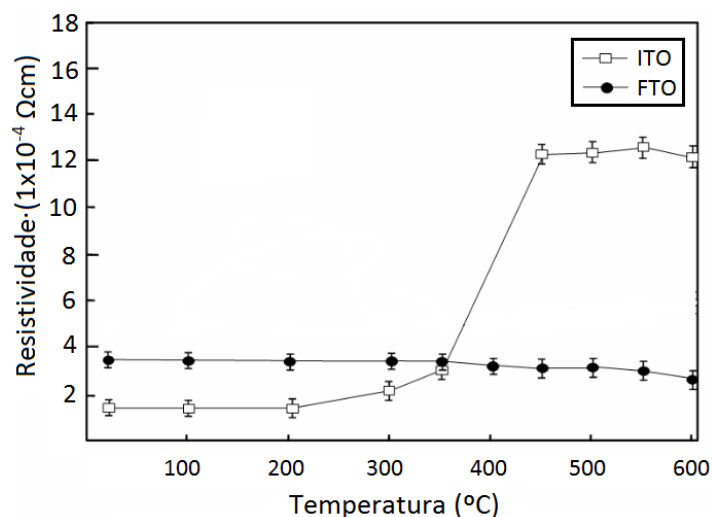


Fig. 6 – Variação da resistividade do ITO e do FTO com a temperatura. O. Adaptado de (Kwak et al., 2011)

Contrariamente, o óxido de índio dopado com estanho (ITO), que embora possua menor resistividade do que o FTO à temperatura ambiente, sofre uma alteração significativa nesta propriedade com o aumento da temperatura, nomeadamente a partir dos 350°C. Sendo por isso, mais adequado para aplicação de filmes em substratos poliméricos, nos quais a temperatura de sinterização de nanopartículas geralmente não ultrapassa os 120°C.

1.2.2.1.2. Filme semiconductor

O filme semiconductor adequado como eléctrodo das DSCs deve ser tipo-n, possuir uma estrutura mesoporosa, o que significa que o diâmetro dos poros deve estar compreendido entre os 5 e os 20 nm, acompanhada de uma área superficial elevada de modo a acomodar o maior número de moléculas de corante. Estes dois fatores asseguram em conjunto, que cada molécula de corante ancorada ao

semicondutor está em contacto direto com o filme e com o eletrólito, desde que não haja formação de agregados. (Halme et al., 2010) Além disso, para que o transporte de portadores seja eficiente, neste caso os elétrons injetados, o semicondutor deve possuir elevada mobilidade dos portadores de carga e ser também nanocrystalino para que a densidade de centros de recombinação seja minimizada, já que estes são prejudiciais ao transporte de elétrons até ao FTO. (Vougioukalakis et al., 2010)

Para a preparação destes filmes pode recorrer-se a técnicas distintas como: *screen printing* (Seigo Ito et al., 2007), *doctor blading* (Kontos et al., 2008), *spray* pirólise (Bandara et al., 2011), pulverização catódica (*sputtering*) (Safi, 2000), deposição em banho químico (Shopova-gospodinova et al., 2012), entre outras.

Em termos de morfologia, os filmes semicondutores podem ser constituídos por uma rede mesoporosa de nanopartículas (figura 7a) ou serem nanoestruturados (figura 7b)), por exemplo, sobre a forma de nanotubos, nanocolunas, nanofios, entre outros, e ainda possuírem orientação vertical relativamente ao substrato, ou seja, estruturas unidimensionais, (1D). (Ji & Ye, 2008), (Chen & Mao, 2007), (Kim & Shim, 2005), (Monredon et al., 2002), (Aegerter et al., 2002), (Aegerter, 2001), (Wei et al., 2008)

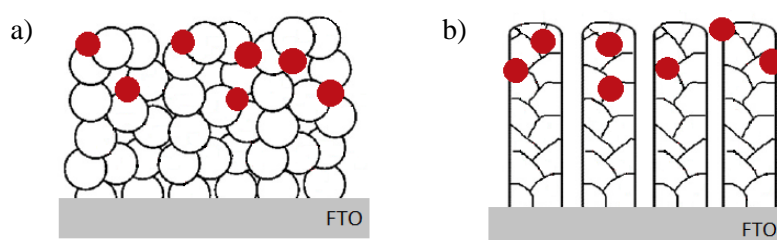


Fig. 7 – Esquema da morfologia de um elétrodo semicondutor sensibilizado com corante: a) nanopartículas e b) nanoestruturado.

A potencialidade dos filmes 1D nanoestruturados, em comparação com filmes mesoporosos de igual espessura, reside nas propriedades de transporte, uma vez sendo o percurso dos elétrons até ao FTO menos aleatório, a probabilidade de encontrar centros de recombinação é mais reduzida. Além disso, a arquitetura das nanoestruturas em termos de forma, rugosidade e dimensões pode possibilitar o aumento da área superficial, traduzindo-se em maior quantidade de corante adsorvido no filme, bem como maior percurso ótico da luz incidente no interior do filme. (J.-K. Lee & Yang, 2011)

Entre os óxidos semicondutores mais estudados e aplicados às DSC está o óxido de titânio (TiO_2) devido às suas propriedades de transporte de elétrons, estabilidade química na presença do eletrólito, ausência de toxicidade, disponibilidade e elevado hiato energético ($> 3\text{eV}$). Paralelamente, também têm sido estudados filmes de outros óxidos semicondutores de elevado hiato energético, nomeadamente, o óxido de zinco (ZnO), o óxido de estanho (SnO_2) e o pentóxido de Nióbio (Nb_2O_5). (Martsinovich & Troisi, 2011)

Na figura 8 encontra-se representado o diagrama de bandas (banda de condução e banda de valência) dos óxidos semicondutores tipo-n: SnO_2 , ZnO , TiO_2 e Nb_2O_5 . Como se pode observar o Nb_2O_5 apresenta a banda de condução com menor energia ($\approx -3,5\text{eV}$) e o SnO_2 a banda energeticamente superior ($\approx -5\text{eV}$). Tendo presente o diagrama de níveis energéticos da figura 3 é fácil compreender que este facto, afeta a injeção de elétrons do corante para o semicondutor, sendo esperado que nas células com elétrodos de SnO_2 a eficiência de injeção seja superior e que a célula produza mais corrente. Por outro lado, é também de esperar que a tensão de circuito aberto seja superior nas DSC com Nb_2O_5 devido à distância teórica entre o nível de Fermi do semicondutor e o potencial redox do eletrólito.

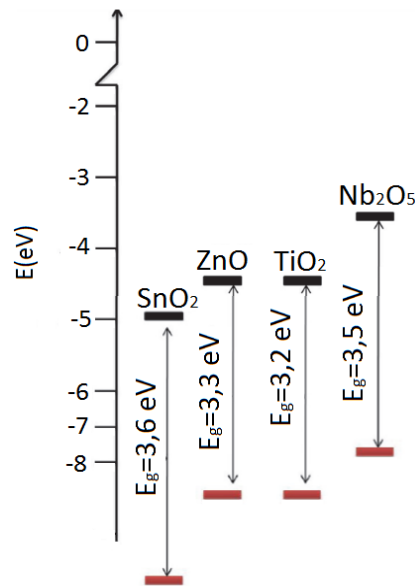


Fig. 8 - Representação do diagrama de bandas de energia dos óxidos metálicos SnO₂, TiO₂ e Nb₂O₅ (determinados em vácuo). Adaptado de (Lee et al., 2010)

Estudos recentes indicam que a mobilidade de portadores é mais elevada nos cristais de SnO₂ (250cm²/Vs (Tiwana et al., 2011)), ZnO (100-200cm²/Vs (Tiwana et al., 2011), (J. K. Lee et al., 2010)) e Nb₂O₅, sendo superior à mobilidade do cristal de TiO₂ (1cm²/Vs (Tiwana et al., 2011)). No entanto, a eficiência de injeção é superior para células com filmes de TiO₂, seguida dos filmes de Nb₂O₅ e por último dos filmes de ZnO e SnO₂ que detêm eficiências semelhantes, tendo em consideração dispositivos solares com características idênticas, isto é, mesmo corante, mesma composição do eletrólito e espessura dos filmes semelhantes. (Lee et al., 2010)

Os estudos realizados por (Tiwana et al., 2011) discutem a variação da velocidade de injeção nos diferentes óxidos, a qual segundo este estudo, é independente da distribuição energética dos óxidos semicondutores (banda de valência e banda de condução), mas sim dependente de fatores como a densidade de estados na banda de condução ou o tipo de ligação e sobreposição das orbitais do corante na superfície do semicondutor. (Tiwana et al., 2011)

O resultado desta limitação torna-se evidente na eficiência das células, como se pode observar na Tabela 2 quando se compara células com elétrodos de TiO₂ e com os restantes óxidos, considerando o mesmo eletrólito (0,3 mol/dm³ Pr₄NI + 0,03 mol/dm³ I₂ em carbonato de etileno e acetonitrilo 60:40) e a mesma solução de sensibilização (Solução de 0,5 mmol/dm³ de mercurocromo em etanol).

Tabela 2 – Parâmetros característicos de células solares sensibilizadas por corante com diferentes óxidos semicondutores como elétrodos. (Hara, 2000)

Óxidos	η (%)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	d (μ m)
ZnO	0,48	1,01	0,63	0,63	14
SnO ₂	0,45	0,88	0,66	0,65	10
Nb ₂ O ₅	N.D.	0,04	0,54	N.D.	19
TiO ₂	1,44	2,10	0,78	0,73	10

O limite da banda de condução e o hiato energético dos filmes de ZnO e de TiO₂ apresentam valores semelhantes, mas a eficiência das células com elétrodos de ZnO é cerca de 3 vezes inferior ao das células com elétrodos de TiO₂. Uma possível explicação reside na vulnerabilidade do ZnO ao meio ácido (Thavasi et al., 2009). Por isso, na presença de uma solução de corante ácida a sua superfície é

deteriorada e a ligação química com o corante é quebrada com facilidade, com formação de agregados Zn^+ /corante. Este efeito condiciona principalmente a corrente gerada pela célula. (Lee & Yang, 2011)

No caso do SnO_2 , as diferenças relativamente às células com TiO_2 , devem-se à posição da banda de condução, próxima de $-5eV$, o que reduz o valor da tensão de circuito aberto da célula. Por outro lado, a densidade de corrente mais baixa ($0,88 \text{ mA/cm}^2$) pode estar relacionada com o motivo pelo qual a injeção é mais lenta nestas células, a qual pode dever-se ao carácter mais fraco da ligação química entre o corante e o filme de SnO_2 . (Thavasi et al., 2009)

Para as células com elétrodos de Nb_2O_5 o fator limitante parece estar na área superficial, uma vez que este óxido, comparativamente ao TiO_2 , apresenta uma rede cristalina com células unitárias de maiores dimensões. A redução da área superficial relaciona-se com a densidade de corrente gerada pela célula, porque a disponibilidade para adsorção de moléculas de corante é menor. (Jose et al., 2009)

1.2.2.1.3. Filme de TiO_2 mesoporoso

O óxido de titânio pode apresentar três fases cristalinas distintas: a anatase ($E_g=3,23 \text{ eV}$) e o rutilo ($E_g=3,05 \text{ eV}$) de estrutura tetragonal, e a broquite ($E_g=3,26 \text{ eV}$) de estrutural ortorrômbica. (Jose et al., 2009) Apesar da fase rutilo ser a mais estável das três a alta temperatura, para aplicação nas DSC é a fase anatase que permite obter melhores resultados devido à energia da sua banda de condução ser superior e também pelo facto da sua estrutura cristalina permitir maior quantidade de corante adsorvido, o que resulta na geração de maior corrente nestas células. Park et al., 2000)

O método mais comum para a preparação de nanopartículas de TiO_2 consiste na hidrólise de um precursor de titânio, numa reação com excesso de água e catalisada por um ácido ou uma base, seguida de crescimento hidrotérmico e cristalização. (Hagfeldt et al., 2010) O meio em que o processo ocorre (básico ou ácido) tem influência sobre a forma e propriedades dos materiais originados e por outro lado, a temperatura, quantidade de água e velocidade do processo fazem variar o tamanho das partículas obtidas. (Hagfeldt et al., 2010)

As nanopartículas de anatase são obtidas por hidrólise, em meio ácido com catalisador, de um precursor de Ti, alcóxido de titânio (IV) seguida da etapa de condensação. Como resultado do aquecimento a temperaturas elevadas (na ordem dos 200°C), obtém-se uma suspensão esbranquiçada com nanopartículas de anatase, designada frequentemente como pasta. Esta pasta pode ser aplicada no substrato condutor com recurso à técnica de *doctor blade* ou por *screen printing*. O filme depois de aplicado, deve ser sinterizado a 450°C para volatilização dos componentes orgânicos e para melhorar a conectividade entre nanopartículas, tornando-o nanocristalino, o que reduz a densidade dos limites de grão e torna o transporte de eletrões mais rápido. (Jena et al., 2012), (Hagfeldt et al., 2010) A porosidade do filme pode ser controlada com a quantidade de material ligante utilizado na preparação da pasta (e.g. Triton X-100 ou polietileno glicol), devendo a porosidade ideal rondar os 50 a 60%. (Hagfeldt et al., 2010)

A distribuição uniforme do tamanho das nanopartículas e da porosidade ao longo do filme também contribuem para aumentar o valor da corrente extraída da célula solar e da tensão (V_{oc}) por redução dos centros de recombinação. (Lee & Yang, 2011)

1.2.2.1.4. Mecanismo de transporte de eletrões no TiO_2 – Equação de continuidade

O transporte dos eletrões injetados na banda de condução do TiO_2 ocorre por fenómenos de difusão de carga, uma vez que o campo elétrico intrínseco nas DSC pode ser desprezável. (Jena et al., 2012) O fluxo de eletrões coletados pode ser estimado através da equação de continuidade (equação 6), tendo em conta a geração, o transporte e a recombinação em regime estacionário:

$$\frac{\partial n_c}{\partial t}(x) = D \frac{\partial^2 n_c(x)}{\partial x^2} + G(x, t) - R(x, t) = 0 \quad (6)$$

O termo correspondente à geração ($G(x,t)$) é descrito pela Lei de Beer-Lambert, tendo em conta que a iluminação da célula é feita pelo FTO (ânodo):

$$G(x, t) = \eta_{inj} I_0 \alpha e^{-\alpha x}$$

$$\text{Como, } \eta_{inj} \approx 1 \quad (7)$$

$$G(x, t) = I_0 \alpha e^{-\alpha x}$$

Para o termo da recombinação ($R(x,t)$) assume-se que a cinética reação é de primeira ordem. O mecanismo de recombinação está, preferencialmente associado à interação entre os eletrões da banda de condução do óxido semiconductor com a espécie redutora presente no eletrólito.

$$R = k_o(n_c(x) - n_{eq}) \quad (8)$$

$$n_c(x) = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{k_B T}\right)$$

$$n_{eq}(x) = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_{F,redox}}{k_B T}\right)$$

Como resultado obtém-se a seguinte equação diferencial:

$$\frac{\partial n_c}{\partial t}(x) = D_0 \frac{\partial^2 n_c(x)}{\partial x^2} + I_0 \alpha e^{-\alpha x} - k_o[n_c(x) - n_{eq}(x)] = 0$$

$$\frac{\partial n_c}{\partial t}(x) = D_0 \frac{\partial^2 n_c(x)}{\partial x^2} + I_0 \alpha e^{-\alpha x} - \left[\frac{n_c(x) - n_{eq}(x)}{\tau_0} \right] = 0 \quad k = \frac{1}{\tau} \quad (9)$$

A resolução da equação diferencial apresentada implica a definição de duas condições fronteira:

1. O gradiente de concentração da densidade de eletrões, quando $x = d$ é nulo.

$$\frac{\partial n_c}{\partial x}(x = d) = 0 \quad (10)$$

Esta condição representa a probabilidade reduzida que os eletrões injetados à superfície do TiO_2 (local mais afastado do contacto elétrico) têm de ser coletados.

A densidade de eletrões para $x = 0$ (região próxima do FTO) pode ser definida em função da tensão externa aplicada:

$$n_c(x = 0) = n_{eq} \exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right) \quad (11)$$

E pode também, ser definida como o produto entre a densidade de estados na banda de condução e a respetiva probabilidade de ocupação.

$$n_c(x) = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{k_B T}\right) \quad (12)$$

2. Fluxo de elétrons que sai do TiO₂

$$j = n_c(x = 0)k_{ext} = -D_o \left(\frac{\partial n}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (13)$$

Com a resolução diferencial obtém-se a seguinte expressão:

$$j(0) = qI_0(1 - e^{-\alpha d}) - q \frac{D_o n_{eq} d}{L_n^2} \left(e^{\frac{qV}{k_B T}} - 1 \right) \quad (14)$$

Para o caso de células otimizadas, onde o comprimento de difusão é muito maior do que a espessura do filme, todos os elétrons injetados são coletados, permitindo reescrever a expressão anterior:

$$L_n = \sqrt{D_o \tau_o}$$

$$j(0) = qI_0(1 - e^{-\alpha d}) - q \frac{n_{eq} d}{\tau_o} \left(e^{\frac{qV}{k_B T}} - 1 \right) \quad (15)$$

Como o tempo de vida dos elétrons, em células otimizadas, é muito elevado, o segundo termo da equação pode ser desprezável, permitindo simplificar a equação:

$$j(0) = qI_0(1 - e^{-\alpha d}) \quad (16)$$

Geralmente o processo de injeção de elétrons do corante para a banda de condução do TiO₂ ocorre em pico ou femtosegundos, e como consequência, o transporte de elétrons no filme torna-se o fator determinante na eficiência de coleção de portadores. A difusão de elétrons está por isso, dependente da fase cristalina, da composição de fase (fase única ou mistura de fases) e da ligação entre partículas.

De acordo com o que vem descrito na literatura, o coeficiente de difusão de um cristal de anatase é cerca de 0,4 cm²/s. Nos filmes mesoporosos, conforme o descrito em (Lee et al, 2007), este valor é significativamente mais baixo e encontra-se na ordem dos 3x10⁻⁴ cm²/s e o tempo de vida entre 1 e 2ms para filmes sensibilizados com o corante N3 (Ver Tabela 3). O baixo coeficiente de difusão para a pasta de TiO₂, relativamente ao cristal, pode ser explicado tendo em consideração os centros de recombinação existentes no próprio filme.

Pela equação 16, pode constatar-se que a espessura dos filmes é outro fator relevante no desempenho das células, que afeta principalmente a corrente gerada. O aumento da espessura do filme é acompanhado pela disponibilidade de adsorção de moléculas de corante, o que faz com que a quantidade de luz absorvida seja superior, com o conseqüente aumento do número de elétrons injetados no filme. No entanto, a eficiência das células só aumenta até um valor limite de espessura devido à dependência entre as propriedades de transporte, nomeadamente o comprimento de difusão, e a espessura dos filmes.

Resultados equivalentes são obtidos, tal como descrito em (J.-K. Lee & Yang, 2011), quanto se reduz o tamanho médio das nanopartículas. Para nanopartículas de diâmetro mais reduzido, aumenta o número de limites de grão, mas aumenta o número de moléculas de corante adsorvido ao filme.

1.2.2.2. Corante

A presença do corante nas DSC assegura a absorção de radiação eletromagnética na gama do visível, o que faz com que um elétron adquira energia suficiente para passar do estado fundamental do corante (HOMO) para o estado excitado (LUMO) e possa ser injetado na banda de condução do semiconductor. (Vougioukalakis et al., 2010) Enquanto parte essencial nas DSC, os cromóforos devem preencher os seguintes requisitos: (Hagfeldt et al., 2010)

- O seu espectro de absorção deve abranger todo o espectro visível e uma parte do infravermelho próximo;
- Estabelecer uma ligação forte (covalente) com a superfície do semicondutor;
- Não devem formar agregados;
- Devem apresentar estabilidade eletroquímica, térmica e com a exposição à luz.

Tendo em conta estes requisitos, foram desenvolvidos nos últimos anos muitos corantes para aplicação nas DSC, os quais podem ser englobados em dois grupos com propriedades distintas: corantes organometálicos e corantes orgânicos.

1.2.2.2.1. Corantes Organometálicos – Estrutura metal-ligando

A estrutura dos corantes organometálicos engloba um íão central metálico, por exemplo Ruténio ou Zinco, que estabelece uma ligação de coordenação com os ligandos. Por sua vez, os grupos ligandos podem ter um ou mais grupos de ancoragem para estabelecer ligação com a superfície do semicondutor. (Hagfeldt et al., 2010)

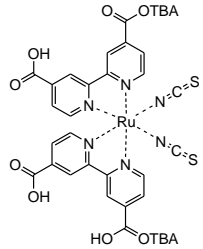
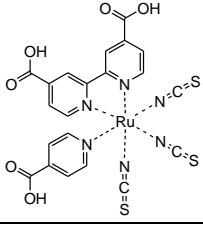
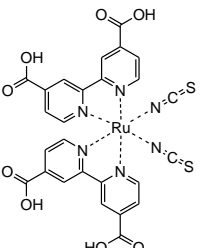
A absorção de luz na gama do visível deve-se ao processo de transferência de carga metal ligando (Metal to Ligand Charge Transfer, MLCT). Neste processo, o íão metálico funciona como dador de eletrões e por isso, no estado fundamental, a densidade eletrónica do nível HOMO está localizado nesta zona da molécula. No estado excitado, a transferência de carga ocorre do íão metálico para os grupos ligandos, passando a densidade de carga a estar localizada no nível LUMO. (Hagfeldt et al., 2010) O grupo de ancoragem encontra-se fortemente ligado ao TiO_2 e por isso a injeção de eletrões ocorre de forma rápida.

O íão metálico tem um papel fundamental nas propriedades de um complexo metálico, mas as modificações nos ligandos podem ser usadas para alterar as propriedades eletroquímicas e fotofísicas de modo a melhorar o desempenho de uma DSC. (Vougioukalakis et al., 2010)

Os complexos de Ruténio, nomeadamente os que estão representados na Tabela 3, têm demonstrado propriedades fotovoltaicas bastante superiores em relação a outros corantes aplicados às DSCs. Este facto deve-se essencialmente, ao seu largo espetro de absorção (do visível ao infravermelho próximo), níveis energéticos do estado fundamental e excitado que proporcionam uma injeção de eletrões rápida no semicondutor, tempos de vida no estado excitado elevados e boa estabilidade eletroquímica. (Mishra et al., 2009), (Hagfeldt et al., 2010) Os complexos de Zinco (Porfirinas) são exemplo de outros corantes organometálicos com elevado desempenho nas DSCs, as suas estruturas e o respetivo desempenho em célula são apresentados no Anexo A. (Vougioukalakis et al., 2010), (J.-K. Lee & Yang, 2011)

Como desvantagens, os corantes à base de ruténio requerem filmes espessos de TiO_2 porque possuem baixos coeficientes de extinção molar, a sua síntese é bastante complexa e requer etapas de purificação complicadas até obter o composto final e ainda a presença de um metal raro no grupo central, torna-os mais dispendiosos. (Mishra et al., 2009)

Tabela 3 – Estrutura dos complexos de Rutênio (N3, N719 e N740) com melhor desempenho em DSCs. (Vougioukalakis et al., 2010)

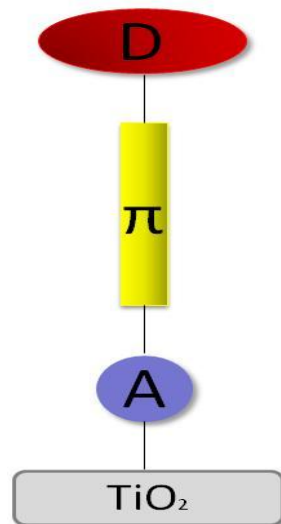
Classe	Grupo	Estrutura molecular	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)	d (μ m)	Ref
Organometálico	Complexos de Rutênio	N719 	17,73	0,85	0,75	11,2	N.D	(Yum, Chen, Grätzel, & Nazeeruddin, 2008)
		Black dye – N749 	20,9	0,74	0,72	11,1	N.D.	(Mishra et al., 2009)
		N3 	18,2	0,72	0,73	10,0	N.D.	(Mishra et al., 2009)

1.2.2.2.2. Corantes Orgânicos - Estrutura Dador-ponte-Aceitador

Os corantes orgânicos são uma alternativa viável aos compostos organometálicos, possuindo as seguintes vantagens: a) estruturas moleculares facilmente modificadas e sintetizadas, b) menor preocupação com os custos e a nível ambiental, por ausência de metais raros ou tóxicos na composição destes corantes, c) coeficiente de extinção molar elevado, tornando estes corantes adequados para aplicação em DSCs de estado sólido.

Contudo, este grupo de corantes apresenta algumas desvantagens, como é o caso de tempos de vida no estado excitado inferiores, o que tem influência sobre a cinética de injeção, tendência para a formação de agregados, baixa fotoestabilidade e também menor absorção para elevados comprimentos de onda quando comparados com os complexos de Rutênio. (Martsinovich & Troisi, 2011), (Hagfeldt et al., 2010), (Mishra et al., 2009)

A estrutura destes cromóforos, ilustrada na figura 9, engloba três partes: o grupo dador de elétrons (D), a ponte π conjugada e o grupo aceitador de elétrons (A).

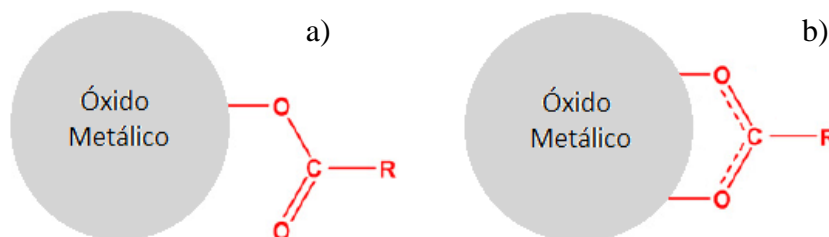
Fig. 9 – Estrutura Dador- ponte-Aceitador (D- π -A).

A função principal da ponte é a separação física entre o grupo dador e o grupo aceitador, de modo a que exista uma distinção bem definida entre a região de carga positiva da molécula e a região onde se localiza a carga negativa durante a transferência de carga que ocorre durante a absorção de luz e consequente fotoexcitação do corante.

No estado fundamental a densidade de carga do nível HOMO está por isso localizada no grupo dador, mas com a absorção de radiação eletromagnética, existe transferência de carga do grupo dador para o grupo aceitador, passando a densidade de carga do nível LUMO, a estar localizada neste grupo. Quanto maior a diferenciação entre a região positiva (grupo dador) e a região negativa da molécula (grupo aceitador) mais rápido ocorre a injeção de elétrons na banda de condução do TiO_2 . (Martsinovich & Troisi, 2011)

A ponte π conjugada tem influência sobre as propriedades de absorção do corante, nomeadamente a absorção na gama de comprimentos de onda acima dos 600nm e também sobre a mobilidade da molécula, uma vez que afeta o número de graus de liberdade.

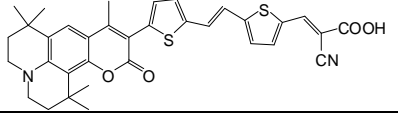
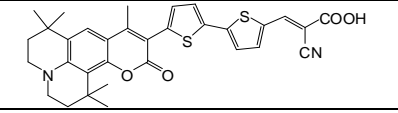
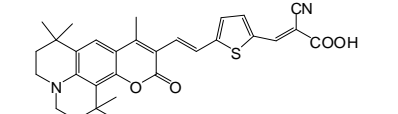
Os grupos de ancoragem estabelecem a ligação entre o corante e o semiconductor. O modo de adsorção do grupo de ancoragem do corante à superfície do semiconductor tem influência sobre a estabilidade e capacidade de injeção do corante, podendo variar com a estrutura molecular do corante e com o meio de adsorção. O grupo de ancoragem, geralmente o ácido carboxílico (-COOH), deve reagir com a superfície do semiconductor de forma a estabelecer ligações fortes (covalentes). A figura seguinte representa dois modos possíveis de ligação à superfície do TiO_2 . (Hagfeldt et al., 2010)

Fig. 10 - Modo de ligação do grupo de ancoragem à superfície do TiO_2 : a) Monodentado e b) Bidentado. Adaptado de (Thavasi et al., 2009)

No caso do modo de ligação bidentado, a eficiência de injeção de elétrons na banda de condução do semiconductor é superior ao modo monodentado devido à estabilidade da ligação e maior proximidade com a superfície do semiconductor. (Hagfeldt et al., 2010)

Ao longo dos últimos anos têm sido testados muitos corantes orgânicos para aplicação em células solares, destacando-se as seguintes famílias: cianinas, indolinas, carbazol, perilenos e trifenilaminas (Mishra et al., 2009), (Hagfeldt et al., 2010), (Kanaparathi et al., 2012) cujas estruturas e respetiva eficiência em células solares são apresentadas no Anexo B. Outros corantes com elevado desempenho pertencem ao grupo das cumarinas. Na Tabela 4 encontram-se representadas as estruturas moleculares de três corantes derivados de cumarinas que permitiram obter os melhores resultados para células solares com filmes de TiO₂ e eletrólito líquido com a presença do par redox I₃⁻/I⁻.

Tabela 4 – Estado da arte de células solares, com elétrodos de TiO₂ e par redox I₃⁻/I⁻, sensibilizadas por cumarinas.

Classe	Grupo	Estrutura molecular	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF	η (%)	d (μm)	Ref
Orgânico	Cumarina		15,9	0,69	0,75	8,2	25	(Wang et al., 2007)
			14,3	0,73	0,74	7,7	14	(Hara et al., 2003)
			14,7	0,67	0,73	7,2	14	(Hara et al., 2003)

Apesar do coeficiente de extinção molar dos corantes orgânicos ser bastante elevado, a eficiência das células sensibilizadas com estes corantes é, como já foi referido, inferior à das células com complexos de Ruténio. Uma das estratégias que pode possibilitar o aumento da capacidade de luz absorvida pelo corante está focada na síntese de novos corantes cuja gama de absorção compreenda a gama do visível e do infravermelho próximo (350-940nm).

Devido à dificuldade em obter este tipo de corantes, têm-se optado pela co-sensibilização. Este processo envolve a sensibilização do mesmo filme semiconductor com dois ou mais corantes cuja absorção se complementa de forma, a abranger a maior gama do espectro de radiação eletromagnética possível. (Hardin et al., 2012)

A co-sensibilização pode ser realizada com a mistura de dois corantes (ou mais) numa única solução de sensibilização, ou então de forma sequencial, ou seja, o primeiro corante é adsorvido ao filme, na região mais distante da sua superfície por sensibilização sob o efeito de CO₂ pressurizado e de seguida faz-se a sensibilização com o segundo corante de acordo com a metodologia convencional para que a adsorção do mesmo ocorra na região mais próxima da superfície do filme. (Hagfeldt et al., 2010)

A principal limitação da co-sensibilização está na interação intramolecular dos diferentes corantes usados na sensibilização, o que tem efeitos sobre a eficiência das células (Kuang et al., 2007). Por este motivo, surgiu outro conceito, as células *tandem*, que podem resultar de associações em série ou em paralelo de filmes de TiO₂ sensibilizados com diferentes corantes em compartimentos diferentes (Dürr et al., 2004), da combinação de DSC com células solares de outra categoria, geralmente filmes finos, como o silício amorfo (Hao et al., 2011) ou ainda da associação de uma célula baseada num fotoânodo de TiO₂ (tipo-n) sensibilizado por um corante com a estrutura convencional descrita anteriormente, e um fotocátodo de NiO (tipo-p) sensibilizado com um corante com estrutura invertida (Mishra et al., 2009), (Kubo, 2004)

1.2.2.3. Eletrólito

O eletrólito, enquanto componente das DSC, funciona como meio de condução das espécies iônicas para regeneração do corante, devendo cumprir os seguintes requisitos: (Jena et al., 2012)

- O potencial redox deve ser mais negativo do que o potencial de oxidação do corante, para que a regeneração do corante seja eficiente;
- Devem possuir elevada condutividade (10^{-3} S/cm) e absorção mínima na zona do visível;
- Boa penetração no filme para estabelecer contacto entre os dois eletrodos;
- Não devem sofrer alterações químicas ao longo do tempo, nem causar a desadsorção do corante, bem como ser termicamente estáveis acima dos 80°C;
- Não devem reagir com o selante, nem ser corrosivos para não afetar a estabilidade da célula.

O eletrólito mais utilizado nas DSCs tem sido uma solução do par redox de triiodeto/iodeto (I_3^-/I^-) pela cinética de redução do I_2 ou I_3^- ser lenta, evitando métodos complexos de manipulação ao nível das interfaces para reduzir a recombinação. A limitação deste eletrólito está no seu potencial redox e no seu efeito corrosivo.

Com o objetivo de melhorar o desempenho das células podem ser adicionados aditivos à solução do eletrólito. Os parâmetros característicos das células solares são influenciados pela natureza dos cátions presentes nos sais de iodeto e pela concentração do agente oxidante e do agente redutor, nomeadamente a concentração de iodeto que faz aumentar o potencial do eletrólito. (Yu et al., 2010)

A título de exemplo, quando são adicionados iões de iodeto de lítio ao eletrólito, o ião de lítio fica adsorvido à superfície do TiO_2 , o que por acumulação de cargas positivas torna a energia da banda de condução mais positiva, facilitando a injeção de eletrões provenientes do corante para o semicondutor. (J.-K. Lee & Yang, 2011)

A adição de líquidos iónicos, geralmente da família do imidazólio, torna o eletrólito mais viscoso e reduz a volatilidade, contudo pode limitar a mobilidade iónica. Outros aditivos, como a 4-terc-butil piridina (TBP) ou o tiocianato de guanidina provocam alteração da posição do nível de Fermi e também da banda de condução do óxido semicondutor e formam uma barreira de cátions adsorvidos à superfície do TiO_2 , o que reduz acentuadamente a recombinação com os iões triiodeto. (Jena et al., 2012)

O efeito do TBP e outros derivados de piridina quando adicionados ao eletrólito é a subida da banda de condução para potenciais mais negativos (segundo o eletrodo normal de hidrogénio) e ainda retardar a recombinação visto que a piridina reage com o I_2 para formar PY_2^+ . Este efeito combinado faz aumentar o valor da tensão de circuito aberto à custa da diminuição da eficiência de injeção devido, à aproximação entre o nível LUMO e a banda de condução. (Boschloo et al., 2006) No caso do tiocianato de guanidina o mecanismo é um pouco diferente do anterior, na medida em que esta substância diminui a energia da banda de condução, para potenciais mais positivos, o que se traduz num aumento da corrente gerada pois a força motriz para a injeção é superior. O valor do V_{oc} é pouco afetado, porque embora a diferença entre o nível de Fermi e o potencial do eletrólito seja menor, como existe adsorção de iões à superfície do TiO_2 com efeito bloqueador de iões de triiodeto, os eventuais locais de recombinação são eliminados. (Jena et al., 2012)

Os eletrólitos no estado sólido eliminam o problema da volatilização frequente nos eletrólitos líquidos e resultam do desenvolvimento de materiais do tipo-p para transporte de buracos (HTM), cuja banda de valência é compatível com a banda HOMO do corante. Estes materiais devem ser transparentes e de natureza amorfa, com elevada mobilidade e elevada permeabilidade para penetrarem de forma eficiente na estrutura porosa do filme.

Atualmente, os HTMs mais investigados para aplicação nas DSC de estado sólido são o Spiro-OMeTAD (*2,2',7,7'-tetrakis-(N,N-di-p-methoxyphenylamine)9,9'-spirobifluorene*) de origem orgânica e o PEDOT (*Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)*) e o P_3 HT (*poly(3-hexylthiophene)*) de origem

polimérica. (Jena et al., 2012) Na Tabela 5 encontram-se os resultados mais recentes para células sensibilizadas por corante considerando apenas células com eletrólito líquido e DSC de estado sólido.

Tabela 5 – Estado da Arte das células com eletrólito líquido (L-DSC) e de estado sólido (SS-DSC), com filmes mesoporosos de TiO₂ na fase anatase.

	Corante	Par redox/HTM	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (mV)	FF	η (%)	d (μm)	Ref
L-DSC	YD2-o-C8 ^{a)}	Co(bby) ₃	17,7	935	0,74	12,3	10	(Hardin et al., 2012)
	CYC-B11 ^{b)}	I ₃ ⁻ /I ⁻	20,1	743	0,77	11,5	13	(Hardin et al., 2012)
SS-DSC	N719	CsSnI ₃ :SnF ₂	19,2	732	0,73	10,2	10	(Chung et al., 2012)
	Y123 ^{c)}	Spiro-OMeTAD	9,5	986	0,77	7,1	2,5	(Hardin et al., 2012)

a) YD2-o-C8 – Porfirina; b) CYC-B11 – complexo de Ruténio; c) Y123 – Triarilamina.

Uma das limitações do par redox triiodeto/iodeto relaciona-se com o seu potencial redox, que ronda os +0,35V (segundo o eletrodo normal de hidrogénio) (Hagfeldt et al., 2010). Por este motivo, têm sido investigados pares redox alternativos como o par de cobalto (Co(bby)₃), que possui um potencial redox inferior ao I₃⁻/I⁻ e por isso, a célula com este eletrólito apresenta um V_{oc} de quase 1V (ver Tabela 5). No entanto, quando a estrutura molecular do par redox de cobalto não é modificada, a taxa de recombinação em células solares com este eletrólito é cerca de uma ordem de grandeza superior à de células com eletrólito de iões de iodo. (Hardin et al., 2012)

No caso dos HTMs orgânicos, como o Spiro-OMeTAD, a profundidade de penetração no filme é limitada, motivo pelo qual estas células têm de ser constituídas por filmes de óxidos semicondutores tipo-n com 1-2μm de espessura. (Ding et al., 2009) Outra limitação deste composto é a sua mobilidade, 1x10⁻³ cm²/V/s (Yum et al., 2008), a qual afeta o mecanismo de recombinação. (Cappel et al., 2009)

Recentemente foi desenvolvido um semicondutor, CsSnI₃, tipo-p, de hiato direto com 1,3eV de energia (Yum et al., 2008) para aplicação como HTM em DSC de estado sólido (SS-DSC). A particularidade deste semicondutor é que os seus pós são solúveis em solventes polares orgânicos, como o acetonitrilo. Isto possibilita a aplicação de uma solução sobre o filme de TiO₂, a qual se vai difundir através da rede mesoporosa. Quando o filme é aquecido, o solvente é removido. A dopagem deste semicondutor com 5% de SnF₂ permite aumentar a densidade de corrente da célula em cerca de 29% e a eficiência em 21%. (Yum et al., 2008) Como se pode ver na Tabela 5 a célula solar com este HTM apresenta parâmetros característicos muito idênticos ao de uma célula com eletrólito líquido, para filmes com igual espessura.

1.2.2.4. Contra-elétrodo ou eletrocátodo

O propósito do contra eletrodo nas DSC é coletar eletrões provenientes do circuito externo e além disso, reduzir o triiodeto a iodeto na interface entre o FTO e o eletrólito, de acordo com a reação $I_2^- + 2e^- \rightarrow 3I^-$. Para que a reação seja favorável, sobre a superfície do FTO deve ser depositado uma fina camada de um catalisador, para reduzir a resistência do FTO ao transporte de eletrões.

O catalisador adequado às DSC deve apresentar baixa resistência ao transporte de portadores e boa estabilidade química na presença do eletrólito. Para fazer face a estes requisitos têm sido testados vários catalisadores, entre eles a platina, materiais à base de carbono (nanotubos, grafeno, etc.) e

também alguns polímeros condutores, sendo a platina o mais utilizado, como consequência do seu elevado desempenho (Jena et al., 2012)

No entanto, para reduzir o custo das células solares, a utilização de platina deve ser evitada, sendo prioritário o desenvolvimento de novos materiais que permitam obter resultados semelhantes e a baixo custo. Neste aspeto, as SS-DSC possuem uma vantagem face às L-DSC uma vez que em vez de um contra-eléctrodo apenas necessitam de um contacto eléctrico metálico depositado sobre o HTM ou o semiconductor tipo-p.

1.2.2.5. Selante

No caso particular das células sensibilizadas por corante, o selante atua como espaçador entre os dois eléctrodos, de modo a manter a distância entre estes para evitar eventuais curto-circuitos na célula. Quando a selagem é bem efetuada, o selante previne a entrada de humidade para o interior do dispositivo e pode ajudar a evitar a evaporação dos solventes orgânicos que fazem parte do eletrólito. Este material, geralmente de origem polimérica, derrete quando colocado entre os dois eléctrodos por aplicação de calor e pressão em simultâneo. (Jena et al., 2012)

Recentemente, foi desenvolvida uma nova metodologia para substituir o selante de origem polimérica por vidro, a qual está descrita na referência (Ribeiro et al., 2012)

1.3. Técnicas de Caracterização

A compreensão dos fenómenos envolvidos nas DSC e em cada um dos seus componentes requer um conjunto de técnicas de caracterização. Estas técnicas permitem analisar a célula em termos globais, em vez de estudar os seus componentes de forma individual. No contexto atual existem diversas técnicas de caracterização não destrutivas adaptadas às DSC, sendo as seguintes técnicas utilizadas no desenvolvimento da parte experimental desta tese: medição da corrente em função da tensão (Curva I-V), espectroscopia de impedância, determinação da eficiência quântica externa e microscopia eletrónica de varrimento.

1.3.1. Curva Característica I-V

O comportamento eléctrico de uma célula solar pode ser representado pelo seguinte circuito:

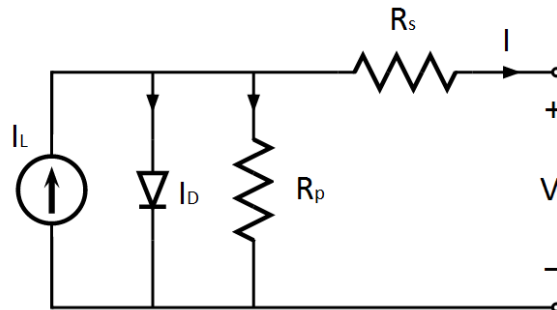


Fig. 11 - Circuito equivalente de uma célula solar.

A corrente de uma célula solar, sob iluminação, pode ser expressa pela seguinte equação:

$$I = -I_L + I_D \quad I_L - \text{Corrente fotogerada} \quad (17)$$

I_D - Corrente do díodo no escuro

Por sua vez, a corrente do díodo ideal no escuro é obtida com a seguinte relação:

$$I_D = I_0 \left[e^{\left(\frac{qV}{K_b T}\right)} - 1 \right] \quad (18)$$

I_0 - Corrente de saturação
 q - Carga do eletrão
 V - Tensão (V)
 K_B - Constante de Boltzmann
 T - Temperatura em Kelvin

Por substituição da expressão anterior na equação 17), obtém-se a equação que descreve a corrente numa célula ideal:

$$I = -I_L + I_0 \left[e^{\left(\frac{qV}{K_b T}\right)} - 1 \right] \quad (19)$$

Contudo, há que ter em conta que numa célula real existe potência dissipada através das resistências dos contactos durante o transporte dos portadores e ainda correntes de fuga no interior dispositivo. Estes efeitos correspondem às resistências em série e em paralelo, pelo que a equação da célula ideal é reformulada na seguinte equação:

$$I = -I_L + I_0 \left[e^{\left(\frac{qV+IR_s}{K_b T}\right)} - 1 \right] + \frac{V}{R_p} \quad (20)$$

R_s - Resistência em série
 R_p - Resistência em paralelo

Da equação anterior resulta a curva apresentada na figura 12. Inicialmente existe uma região de patamar, onde a corrente é independente da tensão aplicada, o que significa que todos os eletrões injetados são coletados (transporte de eletrões domina a recombinação). Com o aumento da tensão aplicada, há um aumento exponencial da corrente de recombinação, acompanhada pelo aumento da densidade de eletrões na banda de condução. Este facto faz com que na região de circuito aberto, embora a tensão da célula seja máxima, não exista geração de corrente, pois a velocidade de injeção iguala a velocidade de recombinação. (Lobato, 2007)

A medida da curva característica da corrente em função da tensão pode ser efetuada no escuro ou sob iluminação, permitindo determinar os parâmetros característicos de um célula solar, sendo estes: a corrente de curto-circuito (I_{sc}), a tensão de circuito aberto (V_{oc}), o fator de forma (FF), a eficiência (η) e resistências em série (R_s) e em paralelo (R_p).

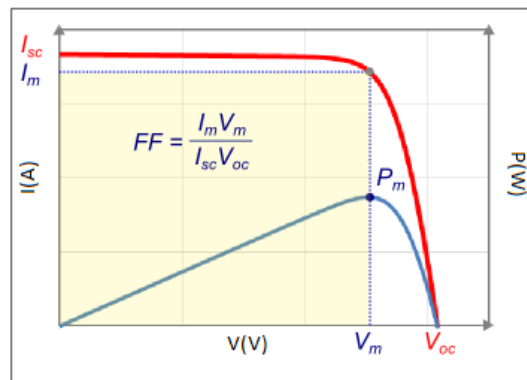


Fig. 12 - Curva característica de uma célula solar sob iluminação. Adaptado de (Universidade Internacional da Andaluzia)

Corrente de curto-circuito – Corrente máxima que o dispositivo atinge, quando a tensão aplicada é nula e em condições de resistência mínima. Está associada ao mecanismo de injeção de eletrões e ao transporte de carga dos portadores. (Thavasi et al., 2009)

$$V = 0 \Rightarrow I_L = I_{sc} \quad (21)$$

Tensão de circuito aberto - Valor de tensão atingido quando não existe geração de corrente. Nestas condições, todos os elétrons injetados pelo corante são direcionados para os centros de recombinação. De uma forma geral, está relacionado com a diferença entre o nível de Fermi do semiconductor e o potencial Nernst do par redox do eletrólito. (Lobato, 2007)

$$I = 0 \Rightarrow V_{oc} = \frac{K_B T}{q} \ln \left(\frac{I_L}{I_0} - 1 \right) \quad (22)$$

Potência máxima – Resulta do produto entre a tensão e a corrente gerada, permitindo maximizar o valor da potência extraída do dispositivo.

$$P_m = V_m * I_m \quad \begin{array}{l} V_m - \text{Tensão máxima} \\ I_m - \text{Corrente máxima} \end{array} \quad (23)$$

Fator de Forma – Razão entre a potência máxima e a potência teórica que o dispositivo pode fornecer. Este parâmetro permite quantificar a recombinação e as fugas de corrente na célula, uma vez que depende do valor das resistências em série e em paralelo. No caso das DSC, o fator de forma relaciona-se com a interface entre o óxido semiconductor e o eletrólito. (Thavasi et al., 2009)

$$FF = \frac{V_m * I_m}{V_{oc} * I_{sc}} \quad (24)$$

Eficiência – Quociente entre a potência máxima e a potência da radiação eletromagnética incidente (P_{in}) sobre o dispositivo. A eficiência está diretamente relacionada com as perdas de energia, na medida em que quando mais elevado for o valor das perdas energéticas, menor a eficiência de conversão. Os elementos chave para aumentar a eficiência das DSC são a eficiência de injeção numa gama alargada do espectro e a redução dos mecanismos de recombinação. (Thavasi et al., 2009)

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{I_m * V_m}{P_{in}} = \frac{V_{oc} * I_{sc} * FF}{P_{in}} \quad (25)$$

Resistência em série – Associada à resistência dos contactos da célula (FTO e Platina). Este parâmetro influencia o valor do fator de forma e da corrente máxima que o dispositivo pode fornecer e por isso, deve ser minimizado.

$$R_s = - \left(\frac{\partial V}{\partial I} \right)_{I=0} \quad (26)$$

Resistência em paralelo – Esta resistência está associada a fugas de corrente através das interfaces devido aos diferentes mecanismos de recombinação existentes. Idealmente deve tender para infinito.

$$R_p = - \left(\frac{\partial V}{\partial I} \right)_{V=0} \quad (27)$$

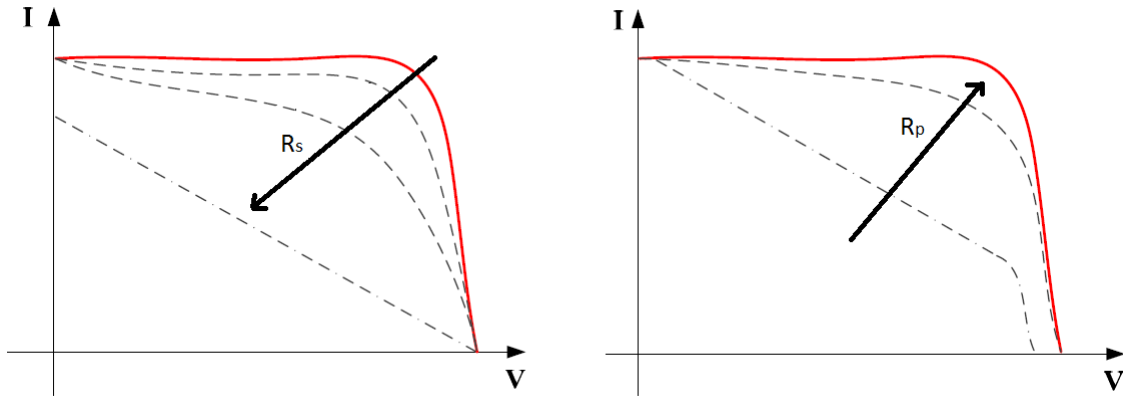


Fig. 13 – Esquema ilustrativo da influência das resistências em série (esquerda) e em paralelo (direita) na curva IV de uma célula solar.

1.3.2. Eficiência quântica - IPCE

A eficiência quântica externa (EQE) também designada como IPCE (*Incident photon to current conversion efficiency*) corresponde à razão entre o número de elétrons coletados em condições de curto-circuito e o número de fótons monocromáticos incidentes. (Hagfeldt et al., 2010)

$$IPCE(\lambda) = EQE = \frac{n_e}{n_{ph}(\lambda)} \quad \begin{array}{l} n_e - \text{Número de elétrons coletados} \\ n_{ph} - \text{Número de fótons incidentes por unidade de tempo} \end{array} \quad (28)$$

Considerando que,

$$n_e = \frac{J * t}{q} \quad \begin{array}{l} J - \text{Densidade de corrente (A/m}^2\text{)} \\ t - \text{Tempo (s)} \\ q - \text{Carga do elétron (C)} \end{array} \quad (29)$$

$$n_{ph} = \frac{\phi(\lambda) * \lambda * t}{h * c} \quad \begin{array}{l} \phi(\lambda) - \text{Fluxo de fótons incidente (W/m}^2\text{)} \\ \lambda - \text{Comprimento de onda (m)} \\ h - \text{Constante de Planck (6,626x10}^{-34}\text{ J.s)} \\ c - \text{Velocidade da luz (3x10}^8\text{ m/s)} \end{array} \quad (30)$$

A densidade de corrente que uma célula solar pode produzir, com base na sua eficiência quântica, pode ser estimada a partir da equação 31:

$$J = \int \frac{IPCE(\lambda) * \phi(\lambda) * \lambda * q}{h * c} \quad (31)$$

No caso das DSC, a eficiência quântica resulta essencialmente de quatro fatores: **eficiência de absorção** da radiação incidente, que se relaciona com a capacidade do corante absorver fótons de diversos comprimentos de onda; **eficiência de injeção** de elétrons na banda de condução do óxido semiconductor, a qual está dependente da posição da banda LUMO relativamente à banda de condução do semiconductor e também do espaçamento entre a superfície do semiconductor e o corante; **eficiência de coleção** de elétrons no contra-eléctrodo, que varia com as propriedades de transporte do filme e com a **eficiência de regeneração** do corante que está limitada pela mobilidade das espécies redutoras presentes no eletrólito. (Listorti et al., 2011), (Kamat et al., 2010)

$$IPCE = \eta_{abs}(\lambda) * \eta_{inj} * \eta_{col} * \eta_{reg} \quad 32)$$

η_{abs} - Eficiência de absorção
 η_{inj} - Eficiência de injeção
 η_{col} - Eficiência de coleção
 η_{reg} - Eficiência de regeneração

Para células solares sensibilizadas por corante já otimizadas, os valores de η_{inj} e de η_{col} são próximos de 100%, estando a eficiência dos dispositivos solares limitados pela capacidade de absorção da luz nos diversos comprimentos de onda e pelas propriedades de transporte das espécies redox no eletrólito. Estas limitações podem ser contornadas, como já foi referido, com a modificação da estrutura dos corantes para que absorvam numa gama mais larga de comprimentos de onda ou pode também aumentar-se a espessura dos filmes para aumentar o valor do IPCE, uma vez que a quantidade de luz absorvida é superior, por existir maior quantidade de corante adsorvido. Com a geometria do corante adequada este pode prevenir reações de recombinação entre o eletrólito e o filme. A introdução de aditivos no eletrólito pode tornar a regeneração do corante mais eficaz. (Listorti et al., 2011)

1.3.3. Espectroscopia de Impedância (EIS)

O fenómeno de absorção de radiação por parte de um material baseia-se na interação com a radiação eletromagnética que o atravessa. Por isso, os fenómenos de perdas energéticas estão associados essencialmente aos mecanismos de transporte e às propriedades intrínsecas dos materiais e interfaces. Como esta técnica expõe o material a uma diferença de potencial alternada, os eletrões sofrem a influência do campo elétrico, movimentando-se segundo o mesmo. O tempo de resposta dos portadores a estas variações está dependente das interfaces, barreiras de potencial e defeitos que condicionem a mobilidade dos portadores. Nesta técnica é aplicado sobre a amostra um sinal elétrico do tipo sinusoidal (equação 33),

$$v(t) = V_m \text{sen}(\omega t) \quad 33)$$

com a corrente resultante descrita pela equação 34, onde a fase θ quantifica a diferença entre a tensão e a corrente.

$$i(t) = I_m \text{sen}(\omega t + \theta) \quad 34)$$

A impedância define-se por isso, como a razão entre a tensão e a corrente:

$$Z(\omega) = \frac{v(t)}{i(t)} \quad 35)$$

Assim sendo, a impedância possui uma componente real representada por Z' e uma parte imaginária Z'' . No caso das DSC, com a representação da impedância segundo o gráfico de Nyquist (parte imaginária em função da parte real da impedância) surgem três regiões características tal como ilustrado na figura 14. A região de altas frequências encontra-se associada às reações que ocorrem no contra-eléctrodo (1), a gama de frequências intermédias depende das propriedades de transporte de eletrões no semiconductor (2) e o terceiro arco, a baixas frequências está relacionado com as propriedades de difusão ao nível do eletrólito (3). (Rhee & Kwon, 2011)

Com a representação gráfica segundo o modelo de Bode, ilustrado na figura 15, podem distinguir-se três picos característicos na relação entre o logaritmo da frequência e a fase da impedância. Deste gráfico podem extrair-se informações relativas ao tempo de vida dos eletrões. Para frequências elevadas (região C) o tempo de vida é elevado devido à supressão da recombinação (contra-eléctrodo) e na região B o inverso do pico do gráfico corresponde ao tempo de vida dos eletrões no TiO_2 . (Rhee & Kwon, 2011)

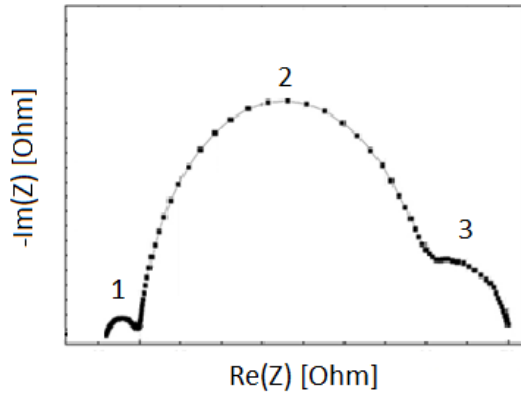


Fig. 14 - Gráfico de Nyquist com os três semicírculos característicos das DSC. Adaptado de (Rhee & Kwon, 2011)

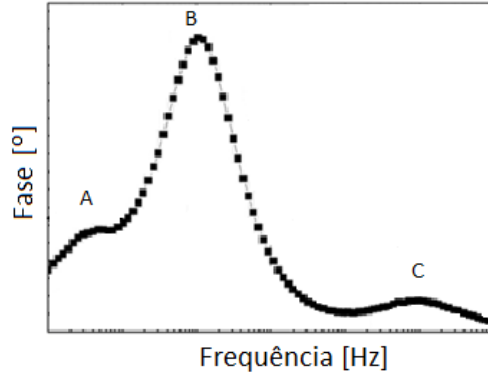


Fig. 15 – Gráfico de Bode com os três picos de frequência característicos assinalados com as letras A,B e C. Adaptado de (Rhee & Kwon, 2011)

Os modelos teóricos de ajuste dos dados experimentais de EIS baseiam-se em circuitos elétricos equivalentes compostos por condensadores e resistências ligados em série ou em paralelo. As resistências possuem apenas uma componente real e por isso, o seu valor é independente da frequência, por outro lado, os condensadores ou os indutores possuem uma componente imaginária, estando dependentes da frequência do sinal aplicado.

Cada uma das interfaces entre os elementos que contribuem maioritariamente para a impedância das DSC (contra-elédrodo, filme de TiO_2 e eletrólito) pode ser representada por um elemento capacitivo e por um elemento resistivo ligados em série, os quais representam, respetivamente, a acumulação de portadores de carga ao nível das interfaces e a resistência à transferência de carga, sendo a magnitude de cada um destes elementos largamente influenciada pelas propriedades de cada um dos componentes. (Rhee & Kwon, 2011)

O recurso a esta técnica para caracterização das DSC permite determinar parâmetros como por exemplo, a resistência em série, resistência à transferência de carga no contra-elédrodo, resistência de difusão do eletrólito, resistência ao transporte de eletrões e recombinação no TiO_2 , bem como a capacitância do filme de TiO_2 , segundo o método de cálculo descrito em seguida.

A impedância de uma célula solar sensibilizada por corante resulta da contribuição da impedância do contra-elédrodo de platina, da impedância no eléctrodo de TiO_2 e da impedância de Warburg associada ao eletrólito. De seguida descreve-se o método de determinação dos parâmetros que caracterizam o transporte de eletrões, de acordo com os modelos descritos por Kern e Bisquert (Adachi et al., 2006)

$$Z_s = Z + Z_p + Z_N \tag{36}$$

Z_s - Impedância total (Ω)
 Z - Impedância do TiO_2
 Z_p - Impedância do contra-elédrodo
 Z_N - Impedância do eletrólito

1. Impedância do Contra-Elédrodo (Arco 1)

$$Z_p = \frac{1}{\frac{1}{r_p} + i\omega C_p} \tag{37}$$

C_p – Capacitância à superfície da platina (F)
 r_p - Resistência à superfície da platina (Ω)
 ω - frequência (s)

O valor da resistência (r_p) pode ser determinado através do diâmetro do arco correspondente a altas frequências (na ordem dos kHz), assumindo que a impedância é descrita por um circuito RC

(Resistência/Condensador) simples. Para calcular o valor da capacitância aplica-se a expressão seguinte:

$$C_p = \frac{1}{r_p \omega_p} \quad \omega_p - \text{Frequência correspondente ao ponto máximo do arco 1 (s)} \quad 38)$$

2. Impedância no TiO₂ (Arco 2)

A gama de frequências entre os 10-100Hz (arco 2) expressa a impedância associada ao transporte de eletrões no TiO₂ e tem como fundamento teórico a equação de continuidade descrita anteriormente.

$$Z = R_w \left(\frac{1}{\left(\frac{\omega_k}{\omega_d}\right) \left(1 + \frac{i\omega}{\omega_k}\right)} \right)^{\frac{1}{2}} \coth \left[\left(\frac{\omega_k}{\omega_d}\right) \left(1 + \frac{i\omega}{\omega_k}\right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad \begin{array}{l} R_w - \text{Resistência ao transporte de} \\ \text{eletrões no TiO}_2 \text{ (}\Omega\text{)} \end{array} \quad 39)$$

Com,

$$R_w = \frac{k_B T}{q^2 A n_s D_{eff}} \frac{d}{d} \quad \begin{array}{l} d - \text{Espessura do filme de TiO}_2 \text{ (cm)} \\ A - \text{Área do electrodo (cm}^2\text{)} \\ n_s - \text{Densidade de eletrões na banda de condução (cm}^{-3}\text{)} \\ D_{eff} - \text{Coeficiente de difusão efetivo (dos eletrões)} \\ \text{(cm}^2\text{/s)} \end{array} \quad 40)$$

$$\omega_d = \frac{D_{eff}}{d^2} \quad 41)$$

$$\omega_k = k_{eff} = \frac{1}{\tau_{eff}} = \omega_{max} \quad \begin{array}{l} k_{eff} - \text{Constante de recombinação efectiva (s}^{-1}\text{)} \\ \tau_{eff} - \text{Tempo de Vida efetivo dos eletrões (s)} \\ \omega_{max} - \text{Frequência correspondente ao ponto máximo do} \\ \text{arco 2 (s)} \end{array} \quad 42)$$

O valor da resistência (R_k) pode ser determinado através do diâmetro do arco central e o valor de ω_k corresponde à frequência a que ocorre o máximo do arco central.

$$\frac{\omega_d}{\omega_k} = \frac{R_k}{R_w} \quad R_k - \text{Resistência à recombinação dos eletrões (}\Omega\text{)} \quad 43)$$

Os parâmetros R_w e D_{eff} têm de ser determinados por um método iterativo, que inclui o ajuste da curva teórica à curva experimental, através da minimização do erro associado.

$$D_{eff} = \left(\frac{R_k}{R_w}\right) d^2 k_{eff} \quad \frac{R_k}{R_w} - \text{Forma do arco central} \quad 44)$$

3. Impedância do Eletrólito (Arco 3)

A impedância associada à difusão dos iões I₃⁻ no eletrólito corresponde à gama de baixas frequências (na ordem dos mHz) no gráfico de Nyquist e pode ser descrita pelas seguintes equações:

$$Z_N = R_D \frac{1}{\sqrt{\frac{i\omega}{\left(\frac{D_l}{\delta^2}\right)}}} \tanh \sqrt{\frac{i\omega}{\left(\frac{D_l}{\delta^2}\right)}} \quad \begin{array}{l} R_D - \text{Resistência de difusão do ião } I_3^- (\Omega) \\ D_l - \text{Coeficiente de difusão do } I_3^- \text{ no} \\ \text{eletrólito (cm}^2/\text{s)} \\ \delta - \text{Espessura do selante (cm)} \end{array} \quad 45)$$

O valor da resistência (R_D) pode ser determinado através do diâmetro do arco correspondente a baixas frequências (na ordem dos mHz). O valor do coeficiente de difusão de iões D_l pode ser estimado com base na expressão seguinte:

$$D_l = \left(\frac{1}{2,5}\right) \delta^2 \omega_{max} \quad \begin{array}{l} \omega_{max} - \text{Frequência correspondente ao} \\ \text{ponto máximo do arco } \omega \text{ (s)} \end{array} \quad 46)$$

1.3.4. Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)

Na microscopia eletrónica de varrimento os eletrões emitidos por um filamento de tungsténio são acelerados e focados, num ponto da amostra em análise, pelas lentes condensadoras do microscópio. Este feixe, de pequena largura, corresponde tipicamente a 30keV de energia, podendo atingir os 50keV. Os eletrões ao atingirem a amostra podem apresentar diferentes interações com a matéria e por isso existem os eletrões primários, os eletrões retrodifundidos, os eletrões secundários e ainda a radiação X característica. (Ohring, 1992)

Os eletrões primários, ao penetrarem no material, sofrem interações que por resultarem na perda sucessiva da sua energia ficam retidos no material. Para evitar esta acumulação de carga elétrica o material deve permanecer ligado à terra. As interações dos eletrões primários podem ser elásticas, ou seja, com mudança significativa na direção do eletrão primário e perdas mínimas de energia, ou interações inelásticas, com perda significativa de energia, mas com pequenos desvios de trajetória.

No caso das interações elásticas, os eletrões têm energia suficiente para chegar à superfície do material e são designados de eletrões retrodifundidos caso sejam emitidos pela superfície de incidência do feixe primário ou eletrões transmitidos quando conseguem atravessar todo o material.

As colisões inelásticas podem resultar em diferentes fenómenos tais como: transferência de energia para vários eletrões de valência, transferências de energia que apenas originam vibrações na rede (fonões), emissão de radiação X e ainda ionização de níveis eletrónicos, distinguindo-se dois tipos: **ionização de níveis interiores**, as quais podem originar a emissão de um eletrão do interior do átomo que possui baixa probabilidade de escapar do interior do material e por isso o seu regresso ao estado fundamental pode emitir radiação X característica ou emissão de um eletrão de Auger por reabsorção da radiação X característica produzida ou a **ionização dos níveis exteriores**, a qual resulta na emissão de eletrões, designados por eletrões secundários, os quais, embora sejam lentos e pouco energéticos, são gerados em grandes quantidades permitindo que os detetores (polarizados positivamente) consigam atrair grande parte destes eletrões.

A imagem do microscópio é formada essencialmente a partir dos sinais dos eletrões secundários e pelos eletrões retrodispersados, uma vez que a sua interação com a amostra ocorre principalmente na zona da superfície, permitindo obter informações relativas à topografia da superfície. O modo de observação mais utilizado em SEM resulta de imagens produzidas por eletrões secundários, já que a emissão destes eletrões está limitada a uma pequena área perto da zona de impacto do feixe de eletrões, obtendo-se uma maior resolução. A aparência tridimensional das imagens é o resultado da profundidade de campo do microscópio eletrónico de varrimento.

Pode existir também, acoplado ao microscópio, um detetor de radiação X característica que permite a identificação de elementos químicos, já que este tipo de radiação está associado à emissão de radiação X própria de cada elemento, como resultado do bombardeamento do feixe de eletrões sobre a amostra. Ao ser detetada, esta radiação origina picos característicos de cada elemento químico, que por

recorrência a base de dados já conhecidas podem ser facilmente identificados, permitindo efetuar uma análise qualitativa e quantitativa sobre a composição química da amostra em causa. (Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro)

Esta técnica permite avaliar não só a morfologia do material, como detetar elementos químicos, fazer mapeamentos para estudar a distribuição dos mesmos na amostra, determinar dimensões, tais como diâmetro de nanopartículas, espessura de filmes e ainda conhecer os defeitos da amostra por análise da sua superfície em diversos locais.

1.3.5. Difração de Raio-X (DRX)

A produção de um feixe de raios-X, por uma ampola de difração semelhante à que está representada na figura 16, requer a aplicação de uma diferença de potencial na ordem dos 30kV entre o filamento de Tungsténio (cátodo) e um alvo metálico (ânodo).

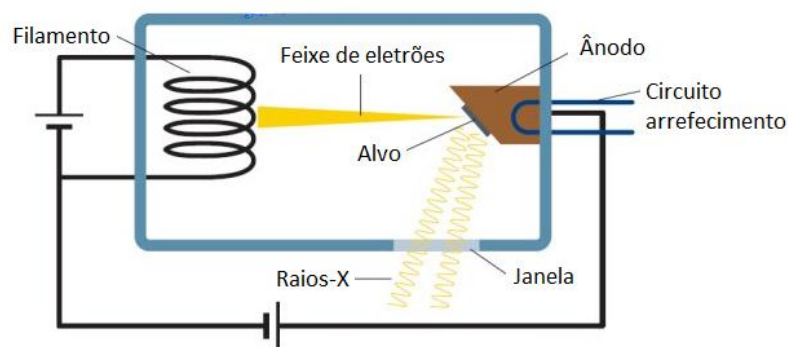


Fig. 16 – Esquema de uma ampola de produção de Raios-X. Adaptado de (Medical Physics)

Por aquecimento do filamento de tungsténio, há libertação de elétrons, os quais são acelerados contra o alvo metálico (exemplo: cobre ou molibdénio). A colisão dos elétrons nesta gama de energia origina a emissão de radiação X.

Quando o feixe de raios-X incide sobre uma amostra, cada plano de átomos de um cristal funciona como uma superfície refletora de raios-X, uma vez que as distâncias interatómicas são da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda dos raios-X. O que significa que o ângulo dos raios refletidos por um determinado plano é igual ao ângulo dos raios incidentes (lei da reflexão).

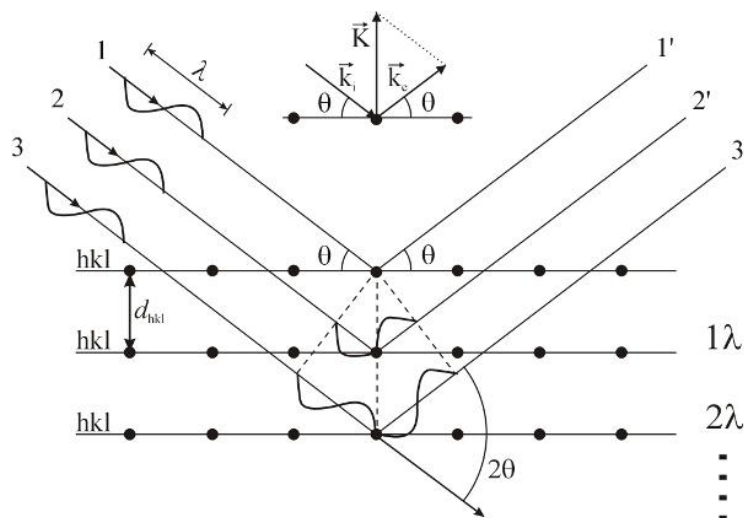


Fig. 17 – Difração de Raios-X – Representação da Lei de Bragg. Adaptado de (Universidade de Ku Leuven)

No entanto, como cada cristal é constituído por diferentes planos atômicos, os raios-X que são refletidos em planos diferentes de um cristal percorrem caminhos diferentes, o que origina uma diferença de fase entre os raios difratados nos diferentes planos. Esta diferença de fase pode produzir dois tipos de interferência: interferência destrutiva ou construtiva, dependendo do ângulo de incidência, comprimento de onda dos raios-X e da distância interplanar.

Quando a diferença de fase entre dois raios refletidos em planos diferentes corresponde a um número inteiro de comprimento de onda ($n\lambda$), os dois raios refletidos estão em fase e a interferência diz-se construtiva, sendo expressa pela lei de Bragg:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

d_{hkl} – Distância interplanar do plano de índice (hkl)
 θ – Ângulo de incidência
 n – Ordem de difração
 λ – Comprimento de onda

47)

A intensidade da radiação difratada depende do número de átomos e da distribuição dos mesmos na rede cristalina. Por este motivo, um difractor possui um contador de radiação para determinar a intensidade e o ângulo da radiação difratada. Este aparelho, designado de goniómetro, possui um contador que se move de forma sincronizada com a amostra e por isso, permite registar a intensidade de radiação difratada numa gama de valores 2θ .

A técnica de difração de raio-X permite, através de um difractograma, identificar as fases de um determinado material presentes na amostra, determinar o tamanho médio de cristalite pela fórmula de Scherrer, orientação dos cristais ou orientação preferencial no caso dos policristais e avaliação do grau de cristalinidade do material, entre outras potencialidades.

1.3.6. Espectroscopia do Visível – Ultravioleta (UV-Vis)

O espectro eletromagnético está dividido em diferentes regiões consoante o comprimento de onda dos fotões. A gama do visível engloba fotões cujo comprimento de onda está entre os 400 e os 800 nanómetros, aproximadamente, e os fotões da gama do infravermelho próximo possuem comprimentos de onda entre os 800 e os 3000nm.

Quando a radiação eletromagnética incide sobre uma superfície, podem ocorrer fenómenos de refletância, absorvância e transmitância, que se relacionam da seguinte forma:

$$A + T + R = 1$$

48)

A absorção das radiações ultravioleta e visível depende da interação dos fotões de luz com a estrutura das moléculas, e é característica para cada substância química. Quando a energia dos fotões incidentes é suficiente, ocorre transição de eletrões de um estado de menor energia para um estado de maior energia.

Segundo a lei de Beer-Lambert a absorvância de uma solução é diretamente proporcional à concentração das espécies presentes na solução, de acordo com a equação:

$$A = \epsilon \cdot c \cdot l$$

A – Absorvância
 ϵ – Coeficiente de extinção molar (L/mol/cm)
 c – Concentração da solução (mol/L)
 l – Percurso óptico (cm)

49)

A transmitância de uma amostra depende da razão entre a radiação incidente e a quantidade de luz transmitida, sendo descrita pela seguinte equação:

$$T = \frac{I}{I_0}$$

T – Transmitância
 I – Intensidade da Radiação incidente
 I_0 - Intensidade da luz transmitida

50)

Desprezando os fenómenos de reflexão, a absorvância pode ser descrita com base na transmitância, de acordo com:

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \log_{10} \left(\frac{100}{T} \right)$$

51)

Através da Espectroscopia UV-VIS (Ultravioleta-visível) conseguem obter-se espectros de absorvância (A), transmitância (T) ou refletância (R), em função do comprimento de onda (λ) da luz incidente. E a partir destes proceder-se à análise de diferentes materiais, no caso particular dos semicondutores, permite determinar o hiato energético, o índice de refração, estimar a espessura do material e observar o comportamento do coeficiente de absorção a diferentes comprimentos de onda. Na área da química, é uma ferramenta importante, principalmente na caracterização em termos óticos de corantes permitindo a determinação do coeficiente de extinção molar, gama de absorção de um corante e o comprimento de onda para o qual a absorção de luz é máxima.

2. Descrição Experimental

Neste capítulo descrevem-se os procedimentos empregues no fabrico e caracterização das células solares sensibilizadas por corante e dos respetivos componentes obtidos ao longo deste trabalho.

A primeira etapa corresponde à limpeza dos substratos de vidro condutor, os quais possuem duas finalidades: deposição de platina por Evaporação Térmica assistida por Canhão de Eletrões (contra-elédrodo) e preparação de filmes de TiO₂ pela técnica *doctor blade* para o elédrodo de trabalho. A segunda etapa engloba a sensibilização do fotoânodo e antecede a montagem das células solares, a qual envolve a união entre o fotoânodo e o contra-elédrodo através do selante, pelo método sandwich, e o posterior enchimento da célula solar com o eletrólito e selagem final.

Em termos de caracterização dos componentes das DSC, os filmes de TiO₂ foram analisados por SEM e DRX e a sua espessura foi medida com recurso a um perfilómetro (Sloan Dektak IIA), para os corantes obtiveram-se os espectros de absorção por espectroscopia de UV-VIS e os níveis HOMO e LUMO através de estudos teóricos (Time Dependent Density Functional Theory, TDDFT)

Na caracterização das DSC foi analisada a influência da composição do eletrólito através dos parâmetros característicos extraídos da curva IV das células sensibilizadas com dois corantes orgânicos diferentes, C1-LEN e C2-LEN. Após a escolha da composição do eletrólito mais adequado a cada um dos corantes orgânicos, foram realizados ensaios de espectroscopia de impedância (EIS) para estudar os mecanismos de recombinação. Para as células solares com melhor desempenho obtidas ao longo deste trabalho experimental foi determinada a sua eficiência quântica.

O trabalho experimental correspondente à preparação e montagem das células solares, bem como a determinação dos seus parâmetros característicos (Curva IV) e caracterização morfológica dos filmes de TiO₂ por SEM foi realizada no Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG) enquanto a restante caracterização (DRX e EIS) foi realizada na Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa (FCUL).

2.1. Limpeza dos Substratos

A referência a este procedimento pretende salientar a importância que a limpeza dos substratos representa para a preparação de filmes, uma vez que uma limpeza minuciosa permite eliminar diversos contaminantes, nomeadamente compostos orgânicos, sais minerais e outros compostos presentes na atmosfera laboratorial, cuja presença influencia, nomeadamente as propriedades elétricas dos filmes, a aderência ao substrato e em última análise o desempenho nos dispositivos.

Os substratos adquiridos comercialmente (Xop Física) são constituídos por vidro sobre o qual foi depositado FTO e possuem as seguintes propriedades:

Tabela 6 – Propriedades dos FTOs (TEC8 e TEC15) usados na preparação das DSC. (Xop Física)

FTO	T (%)	Resistência folha (Ω/cm)	Aplicação	Dimensões		
				Altura (mm)	Comprimento (cm)	Largura (cm)
TEC8	80-81,5	6-9	Contra-Elédrodo	2,3	2,5	1,5
TEC15	82-84,5	12-14	Elédrodo de trabalho			

O aumento da espessura do FTO faz aumentar a sua condutividade, mas também faz diminuir a sua transmitância (T), por este motivo foram adquiridos substratos de FTO com diferentes condutividades. O TEC15 foi utilizado na preparação dos filmes de TiO₂ e o TEC8 para o contra-elédrodo.

O procedimento seguido na limpeza dos substratos (TEC15 e TEC8), ao longo deste trabalho experimental, envolveu os seguintes passos:

- Lavagem com detergente Teepol (4g/L);
- Lavagem com água ultra-pura para remoção do detergente;
- Secagem a 240°C;
- Imersão em acetona durante 10 minutos em ultra-sons para remoção de materiais orgânicos;
- Lavagem com água ultra-pura;
- Secagem a 240°C;
- Imersão em álcool isopropílico, a cerca de 100°C, durante aproximadamente 10 minutos para remoção dos resíduos presentes na acetona;
- Secagem a 240°C.

2.2. Preparação de Filmes de TiO₂

Para a preparação dos filmes mesoporosos foi utilizada pasta de TiO₂ (*Solaronix Ti-Nanoxide HT-L*) a qual foi aplicada sobre o substrato de vidro com FTO (TEC15) pela técnica *doctor blade* tal como ilustrado nas figuras 18 e 19.

Esta pasta é mais adequada para substratos poliméricos, uma vez que o diâmetro médio das nanopartículas está entre os 8 e 10 nm, possibilitando a sinterização das nanopartículas a mais baixa temperatura, na ordem dos 100°C. No entanto, apesar do diâmetro inferior das nanopartículas, esta foi a pasta utilizada por indisponibilidade da pasta mais adequada para substratos de vidro (*Solaronix-T*) no laboratório.

A área ativa dos filmes de dióxido de titânio foi definida pela máscara de *Kapton* colocada sobre o TEC15. Para definir a área ativa de formato circular ($A=0,196\text{cm}^2$) utilizou-se um furador.

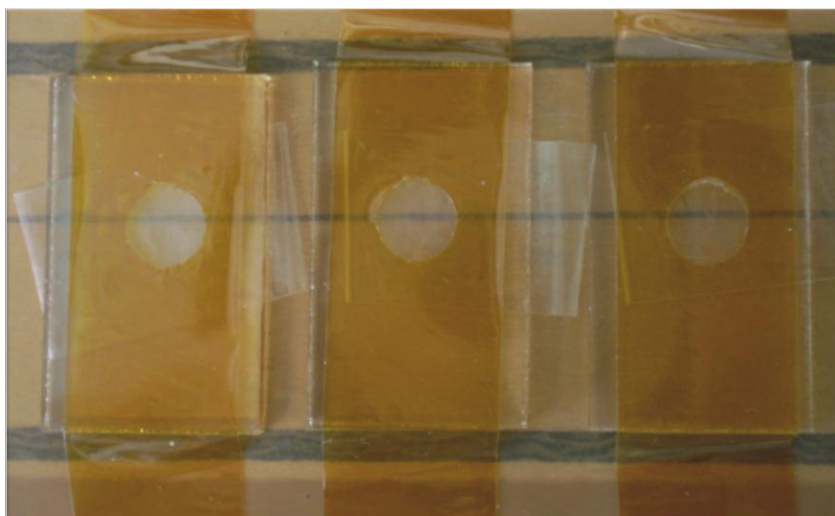


Fig. 18 – Definição da área ativa do fotoelétrodo.

De seguida colocou-se uma gota de pasta antes da área circular e com uma vareta de vidro a pasta foi espalhada, de modo a preencher a área delimitada pela máscara.

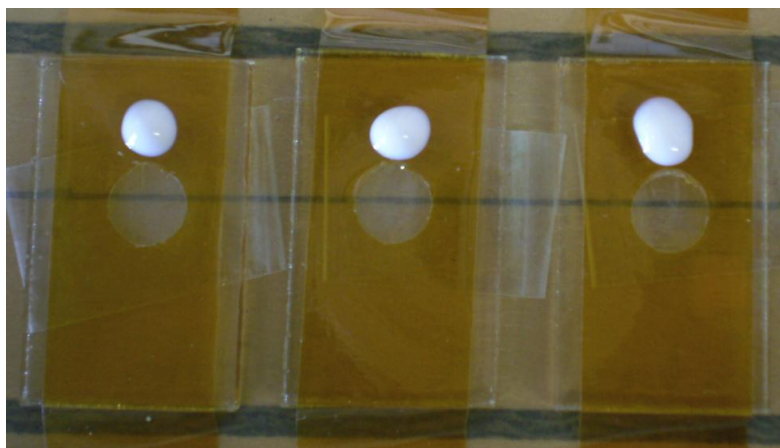


Fig. 19 – Aplicação da pasta de TiO_2 no substrato de vidro condutor.

Após alguns minutos, a máscara de *Kapton* foi retirada e os elétrodos foram colocados no forno para sinterização das nanopartículas de TiO_2 durante 25 minutos a 450°C .

2.3. Preparação do Contra-Elétrodo

O contra-elétrodo tal como referido anteriormente é constituído pelo substrato de vidro condutor (TEC8) e por um filme fino de platina, o qual foi depositado por Evaporação Térmica assistida por Canhão de Eletrões (E-Beam) (Anexo C).

No entanto, para que fosse possível encher a célula com o eletrólito após a montagem do dispositivo, pelo método *sandwich*, foi necessário fazer um furo no substrato antes da deposição de platina. Para tal, utilizou-se uma broca de ponta de diamante, com a qual o substrato condutor foi perfurado. A perfuração foi feita pelo lado condutor do substrato de modo a evitar os estilhaços de vidro sobre a parte condutora, foi também colocada uma gota de água com um esguicho para evitar sobreaquecimento da broca e ajudar a dispersar o pó de vidro.

Os substratos foram lavados em seguida, como descrito anteriormente e a platina foi depositada por evaporação térmica assistida por canhão de eletrões. A espessura dos filmes de platina necessária para uma regeneração eficaz do par redox é de cerca de 10nm. Com a finalidade de melhorar a condutividade do contra-elétrodo e as suas propriedades catalíticas, os filmes foram recozidos a 450°C durante duas horas.

2.4. Sensibilização dos Elétrodos

A figura 20 representa as estruturas moleculares dos três corantes com os quais os filmes de TiO_2 foram sensibilizados. A escolha do corante à base de Ruténio (N719) deveu-se ao facto de ser um corante vastamente estudado e utilizado e por isso, permitiu a comparação com os dois novos corantes orgânicos (C1-LEN e C2-LEN).

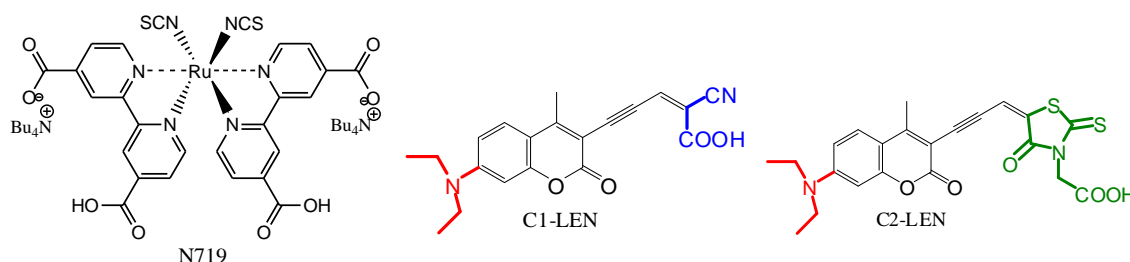





Fig. 20 - Estrutura molecular dos corantes N719, C1-LEN e C2-LEN.

Os corantes C1-LEN e C2-LEN foram obtidos a partir da 7-dietilamina-4-metil cumarina (adquirida comercialmente), possuindo, respetivamente, como grupo dador a dietilamina (assinalado a vermelho) e o ácido cianoacético (azul) e a rodamina (verde) como grupos aceitadores.

Para a adsorção do corante aos filmes de TiO_2 , os elétrodos de trabalho foram colocados numa câmara de diluição e imersos na solução do corante. A câmara foi envolta em papel de alumínio para minimizar a entrada de luz e colocada num exsiccador sob atmosfera de azoto.

A Tabela 7 indica quais os corantes utilizados neste trabalho e as respetivas soluções de sensibilização, a concentração do co-adsorvente (Ácido deoxicólico, DCA) bem como, o tempo de sensibilização e a coloração adquiridas pelos fotoelétrodos após sensibilizados com cada uma das soluções.

Tabela 7 – Condições de Sensibilização para os corantes N719, C1-LEN e C2-LEN.

Corante	Solução de Sensibilização		Co-adsorvente	$t_{\text{sensibilização}}$ (h)	Filmes Sensibilizados
	C (mM)	Solvente			
N719	0,14	Acetonitrilo e Etanol 1:1 (seco)	Sem DCA	24	
C1-LEN	0,22	Diclorometano (seco)	Sem DCA	24	
C2-LEN	0,21	Diclorometano (seco)	Com 10mM de DCA	24	

Depois de sensibilizados, os fotoelétrodos foram mergulhados, durante alguns minutos, no solvente correspondente à solução de sensibilização com o objetivo de remover eventuais moléculas de corante que não estivessem adsorvidas à superfície do filme de TiO_2 , mas sim ligadas a outras moléculas de corante (agregados). Os fotoelétrodos foram secos com azoto e procede-se à etapa seguinte de montagem das células solares.

2.5. Montagem das Células Solares

O primeiro passo para montagem das células envolveu a união do fotoânodo com o contra-elétrodo. A união foi conseguida com o selante (Meltonix 1170-25, da Solaronix) o qual foi cortado em retângulos com um furo circular central da mesma área da zona ativa. O conjunto foi

colocado numa prensa *homemade* que permitiu pressionar e aquecer em simultâneo os dois elétrodos para que o selante derretesse de forma uniforme, sem formar bolhas de ar.

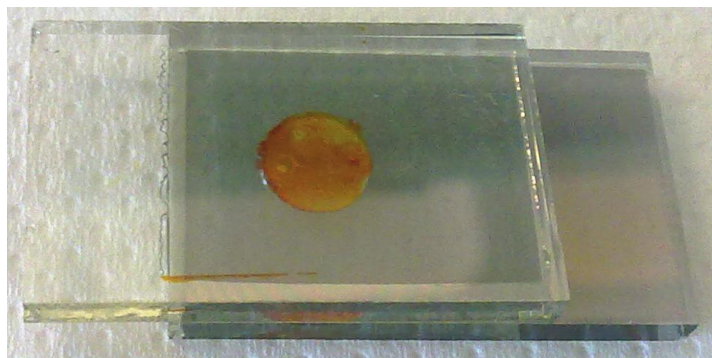


Fig. 21 – Célula Solar sensibilizada com corante.

No segundo passo designado enchimento, as células foram colocadas num exsiccador com uma agulha em cada uma. O eletrólito foi introduzido nas células através desta agulha. O exsiccador foi ligado a uma linha de vácuo para que o ar fosse retirado da célula permitindo a entrada do eletrólito, o que visualmente corresponde ao “borbulhar” do eletrólito. Desligou-se o sistema de vácuo e abriu-se lentamente a torneira do exsiccador para o eletrólito preencher o vazio entre os dois elétrodos.

A influência da composição do eletrólito, por variação da concentração das espécies redox, sais de iodeto de lítio (LiI) e TBP, foi testada com três eletrólitos diferentes (A, B e C), nas células sensibilizadas com os corantes C1-LEN e C2-LEN. Para o corante N719 utilizou-se o eletrólito standard (B).

- A. 0,1M LiI + 0,05M I₂ em acetonitrilo seco.
- B. 0,1M LiI + 0,05M I₂ + 0,5M TBP em acetonitrilo seco.
- C. 0,5M LiI + 0,05M I₂ + 0,1M TBP em acetonitrilo seco.

No terceiro e último passo de montagem dos dispositivos solares, removeu-se o excesso de eletrólito existente na superfície da célula (em torno do canal) com etanol. De seguida, colocou-se um retângulo de selante sobre o canal e por cima deste colocou-se um vidro de pequenas dimensões previamente aquecido para fundir o selante e completar a selagem da célula.

2.6. Caracterização ótica, elétrica, morfológica e estrutural

Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)

Esta técnica permitiu analisar a morfologia dos filmes de TiO₂ preparados pela técnica *doctor blade* e também estimar o tamanho médio das nanopartículas após a sinterização.

O equipamento utilizado na caracterização morfológica dos filmes foi um microscópio eletrónico de varrimento PHILIPS XL 30 FEG, o qual possui uma fonte de emissão de eletrões que pode ser acelerada dos 7 aos 10kV. Este equipamento permite também fazer uma análise elementar às amostras pois tem acoplado um detetor de espectrometria de energia dispersiva de Raio-X (Energy Dispersive X-ray Spectrometry, EDS).

Difração de Raios-X (DRX)

Para confirmar a presença da fase anatase nos filmes de TiO₂ após a sinterização no forno a 450°C, utilizou-se um difractómetro Philips Pw-1720. Como fonte de raios-X usou-se uma ampola de cobre

CuK α , para um valor de tensão e de corrente de 40kV e 30mA respetivamente. Os difratogramas foram obtidos por variação do ângulo 2θ entre os 20 e os 70 graus, com um passo de 0,05° e tempo de aquisição de 2 segundos por passo.

Espectroscopia de UV-VIS

Os espectros de absorvância da solução dos corantes (C1-LEN e C2-LEN) em diclorometano foram obtidos num espectrofotómetro Hitachi U-2800 A de feixe duplo, para uma gama de comprimentos de onda entre os 300 e os 800nm. A solução com o corante foi colocada numa célula de quartzo cujo percurso ótico é 1cm.

Curva IV

Todas as células obtidas ao longo deste trabalho experimental foram caracterizadas através da sua curva característica IV. Os ensaios sob iluminação foram realizados segundo a condição padrão: AM 1.5, irradiância 100mW/cm² e temperatura ambiente de 25°C. Foram também efetuadas medidas no escuro.

O equipamento utilizado foi um simulador solar, modelo Oriel Solar Simulator LS0306 e uma fonte DC Keithley 2611A. Através de uma rotina imposta pelo computador a fonte DC aplica uma diferença de potencial aos terminais da célula e mede em simultâneo a corrente gerada pela célula.

Como a resposta das DSC é relativamente lenta, o varrimento da tensão aplicada deve ser suficientemente lento para evitar erros na medida da corrente. A rotina definida no computador determina primeiro o valor da tensão em circuito aberto (V_{oc}) e o valor da corrente de curto-circuito (I_{sc}). O varrimento é iniciado com a aplicação de tensão cujo valor corresponde a $1,1*V_{oc}$ e com um passo de 0,01V atinge o valor máximo de tensão $-0,1*V_{oc}$. Após atingir este máximo, a medição da corrente é também efetuada de $-0,1*V_{oc}$ até $1,1*V_{oc}$ com o mesmo passo.

EIS

As medidas de espectroscopia de impedância foi efetuada num aparelho Autolab PGSTAT302N da Metrohm, com iluminação de um LED. A gama de tensão que é aplicada a cada célula tem em conta o valor da tensão em circuito aberto e por isso antes de qualquer medida, são traçadas as curvas IV para avaliar o comportamento elétrico e conhecer os parâmetros característicos de cada célula. No caso das células sensibilizadas com o corante N719 a tensão aplicada foi entre os 0 e -0,8V, para as células sensibilizadas com o corante C1-LEN as medidas foram efetuadas entre o 0 e -0,6V e no caso das células sensibilizadas com o corante C2-LEN a gama de tensão aplicada varia entre 0 e -0,4V.

Eficiência Quântica

Na medição da eficiência quântica de uma célula solar, a luz incidente sobre a amostra é monocromática, sendo esta medida usada para registar a corrente de curto-circuito pela célula solar em função do comprimento de onda incidente, permitindo identificar de que forma o corante está a contribuir para a absorção de luz numa dada gama de comprimentos de onda.

A montagem utilizada para a determinação da eficiência quântica das células solares com melhor desempenho obtidas durante este trabalho experimental é constituída por uma fonte de luz (Oriel Apex, Newport, 70514 200W EmArc) um monocromador (Applied photophysics f/3.4), um *chopper* controlado pelo lock-in (Standford research systems, modelo SR830), o porta-amostras com os respetivos contactos elétricos, lentes para focagem do feixe incidente na amostra, um amplificador de corrente (Keithley 428) para que se possa detetar o sinal elétrico emitido pela amostra e um *lock-in* para filtrar o sinal, excluindo outros sinais elétricos que não o da amostra. O registo da corrente gerada pela célula foi efetuado dos 350 aos 700nm, com intervalo de 10 nanómetros entre cada medida. Devido à resposta lenta das DSC a frequência escolhida para o *chopper* 0,3Hz.

3. Resultados Experimentais

3.1. Caracterização dos filmes de TiO₂

Os filmes de TiO₂ preparados pela técnica *doctor blade* e sinterizados a 450°C foram caracterizados pela técnica de microscopia eletrônica de varrimento, de modo a avaliar as suas propriedades em termos morfológicos, porosidade e tamanho médio das partículas.

Pela imagem de microscopia (figura 22), representativa dos filmes obtidos ao longo deste trabalho, pode observar-se que o filme sinterizado é mesoporoso. O tratamento térmico para sinterização das nanopartículas faz com que exista coalescência das mesmas, sendo por isso difícil estimar o diâmetro dos poros e o diâmetro das nanopartículas. No entanto, parece existir uma elevada área superficial disponível para adsorção de moléculas de corante.

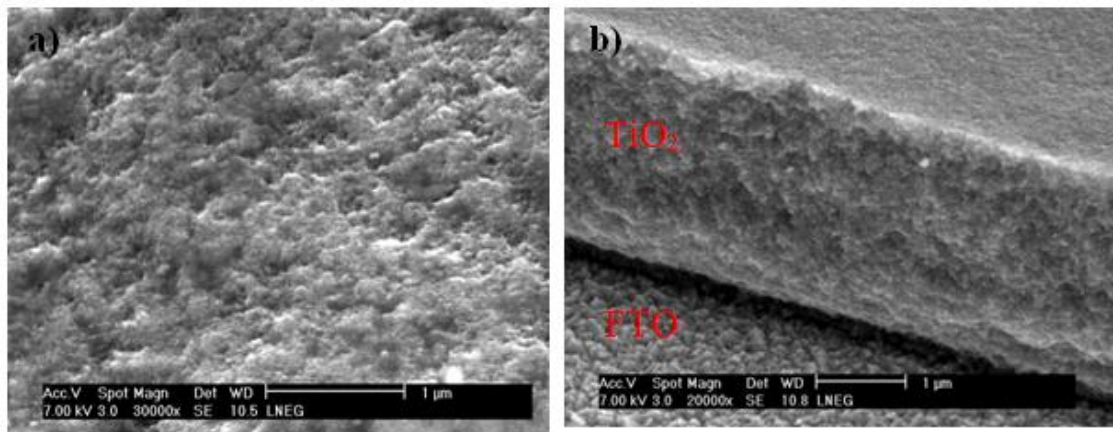


Fig. 22 - Filme de TiO₂ depositado sobre FTO a) imagem de topo e b) imagem de perfil.

Apesar da área superficial dos filmes, a variabilidade encontrada quer em termos do diâmetro médio das nanopartículas, quer no tamanho dos poros, bem como a existência de defeitos nos filmes preparados com recurso à técnica de *doctor blade*, induz uma dificuldade acrescida na obtenção de filmes com características idênticas, já que esta técnica de preparação de filmes é bastante artesanal.

Com a figura 23 pretende-se salientar a variabilidade existente na espessura dos filmes de TiO₂ preparados ao longo deste trabalho, na zona central da área ativa, de aproximadamente 5mm de diâmetro. Para o efeito estão representados dois filmes de TiO₂ na figura 23, o TiO₂a cuja espessura apresenta um valor médio de $2,37 \pm 1,11 \mu\text{m}$, sendo por isso um exemplo de um filme onde a variabilidade na espessura é elevada. Em contraste, o filme TiO₂b, apresenta um desvio de $0,32 \mu\text{m}$ em relação ao valor médio ($2,03 \mu\text{m}$) da sua espessura.

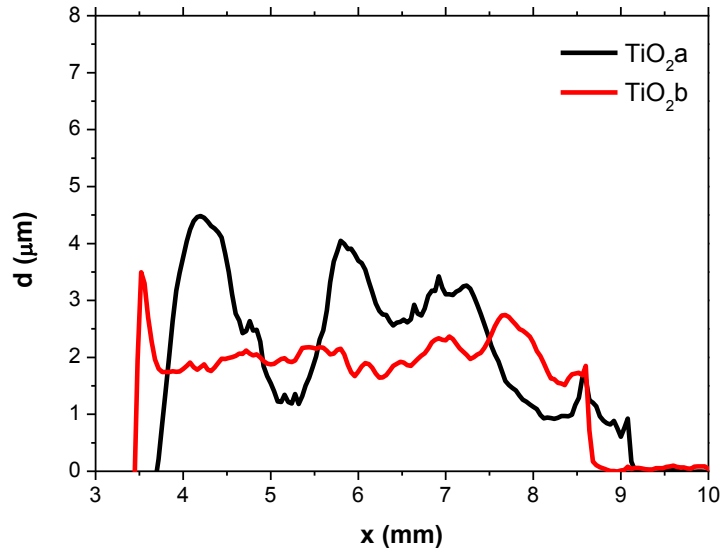


Fig. 23 – Variação da espessura ao longo da zona central de um filme de TiO_2 .

Apesar das diferenças existentes em cada filme preparado ao longo deste trabalho e também ao longo do diâmetro da área ativa definida pela máscara de *Kapton*, os filmes de TiO_2 após a etapa de sinterização a 450°C são transparentes e mesoporosos. O conjunto dos filmes preparados possui um valor médio de $2,06\mu\text{m}$ e um desvio-padrão de $0,65\mu\text{m}$.

A distribuição do número e dimensão de nanopartículas ao longo do filme, bem como a porosidade do mesmo, afetam a área superficial disponível para a adsorção de corante. Caso a distribuição seja uniforme pode contribuir para o valor da corrente extraída da célula solar e da tensão (V_{oc}) por via de uma eventual redução dos centros de recombinação.

Em termos estruturais, a presença de TiO_2 sob a forma de anatase é confirmada pela técnica de difração de raio-X (DRX). O difratograma da figura 24 revela que os filmes obtidos apresentam cristalinidade e que o crescimento dos filmes ocorre segundo os planos (101) e (002) sob a forma de anatase, apesar da intensidade dos dois picos ser reduzida. Os picos assinalados com * correspondem aos picos do óxido de estanho dopado com fluor (FTO – TEC15).

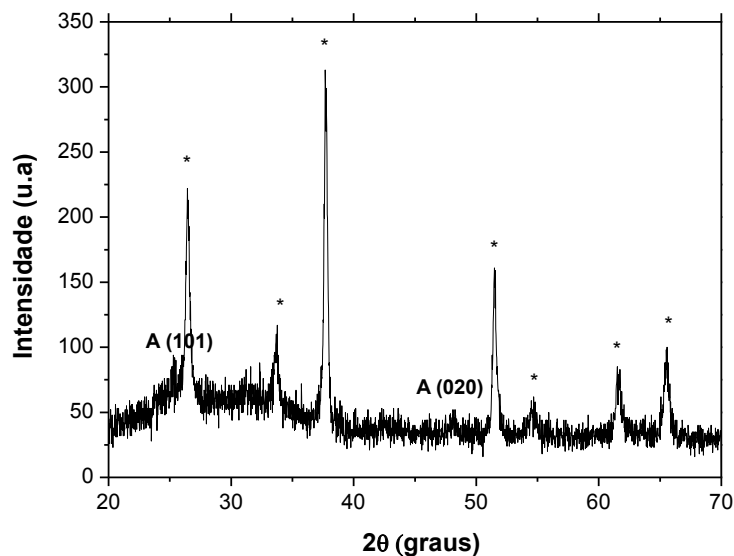


Fig. 24 – Difratograma de um filme de TiO_2 depositado sobre um vidro com TCO (TEC15).

3.2. Caracterização dos Corantes C1-LEN, C2-LEN.

O espectro de absorção dos corantes C1-LEN e C2-LEN medido numa solução de diclorometano (solvente da solução de sensibilização), encontra-se na figura 25.

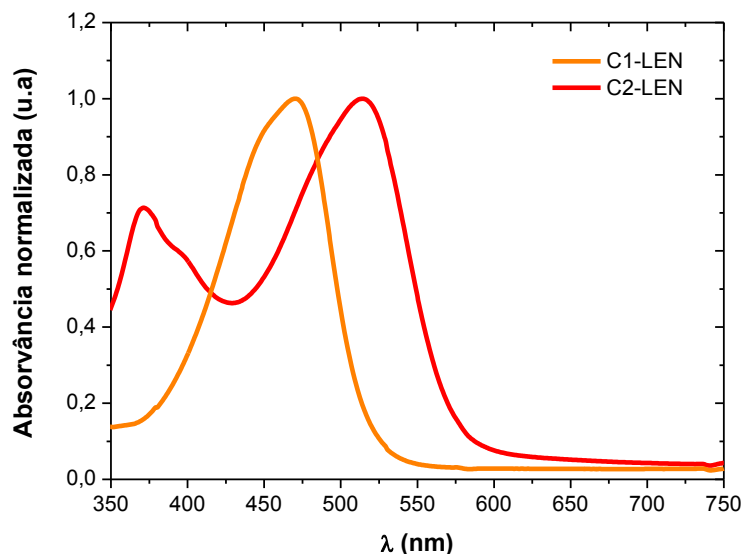


Fig. 25- Espectro de absorção dos corantes C1-LEN e C2-LEN em diclorometano.

O pico de máxima absorção do corante C1-LEN ocorre a 470 nm e o do C2-LEN próximo dos 510nm, como se pode observar pela figura anterior. Este deslocamento do pico de absorção de cerca de 40nm para a direita, faz com que o corante C2-LEN tenha uma absorção superior ao corante C1-LEN na região de comprimentos de onda mais elevados (acima dos 525nm). Devido ao seu espectro de absorção ser mais largo é esperado que as células sensibilizadas com o corante C2-LEN produzam mais corrente, em relação às células sensibilizadas com o corante C1-LEN.

De acordo com os cálculos teóricos efetuados pelo método TDDFT, a energia do nível LUMO dos dois corantes é muito semelhante, sendo respetivamente -3,04 eV e -3,03 eV para os corantes C1-LEN e C2-LEN, medidos em vácuo. Tendo em consideração estes valores parece existir a força termodinâmica necessária para a injeção de eletrões na banda de condução do semicondutor, uma vez que os valores calculados para o nível LUMO são mais positivos do que a energia da banda de condução de TiO_2 , como se pode observar no diagrama de energia presente na figura 26.

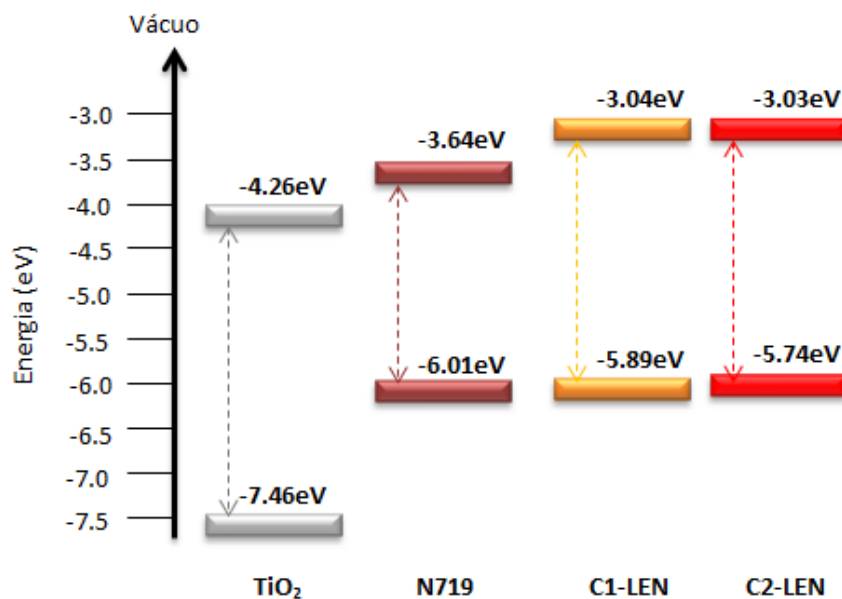


Fig. 26 – Níveis de Energia HOMO e LUMO dos corantes C1-LEN, C2-LEN e N719 e energia da banda de condução e de valência do TiO₂ (anatase). Adaptado de (Chung et al., 2012)

A força motriz para a injeção de elétrons na banda de condução pode ser calculada pela diferença entre a energia do nível LUMO e da banda de condução, sendo respectivamente 0,62eV, 1,22eV e 1,23eV para os corantes N719, C1-LEN e C2-LEN. Este cálculo, meramente teórico, assume que a banda de condução não sofre nenhuma alteração com a adsorção do corante à superfície do filme. Tendo em conta este cálculo a injeção de elétrons na banda de condução deve ser favorecida quando o corante adsorvido é o C2-LEN.

A regeneração dos dois corantes orgânicos, pelo menos em termos teóricos, também é favorável, já que o nível HOMO dos dois corantes está localizado abaixo do potencial do eletrólito referido na literatura (cerca de -5 eV (Hardin et al., 2012)), embora este valor possa variar consoante a razão entre a concentração das espécies iônicas, de acordo com a equação de Nernst e também com os aditivos presentes no eletrólito.

A diferença entre os níveis HOMO e LUMO está relacionada com as propriedades de absorção do corante. Quanto menor a diferença entre estes dois níveis, maior a deslocação do máximo de absorção para comprimentos de onda acima dos 600nm. É por este motivo, que o máximo de absorção do corante C2-LEN está deslocado, em relação ao C1-LEN para a região dos comprimentos de onda do vermelho (ver figura 25). Por outro lado é espectável que o espectro de absorção do N719 seja mais largo e com maior absorção para comprimentos de onda mais elevados, pois dos três corantes é aquele cuja diferença, entre o nível HOMO e LUMO, é menor.

Os cálculos teóricos (TDDFT) permitem avaliar a transferência de carga nas moléculas dos corantes através da variação da densidade eletrónica nas orbitais moleculares no estado fundamental e após incidência de luz sobre a molécula. (Burke et al., 2005)

A figura 27a) mostra a distribuição da densidade eletrónica ao longo da molécula do corante C1-LEN. Como se pode observar, a densidade eletrónica no estado fundamental está localizada essencialmente no grupo dador (dietilamina), mas com a absorção de luz o nível LUMO passa a estar preenchido, existindo transferência de carga do grupo dador até ao grupo de ancoragem (ácido cianoacético).

No caso do corante C2-LEN a transferência de carga não ocorre de forma tão evidente, como se pode ver na figura 28b). Isto porque a densidade eletrónica da LUMO em vez de se encontrar no grupo de ancoragem (ácido cianoacético), parece ficar localizada no grupo rodanina.

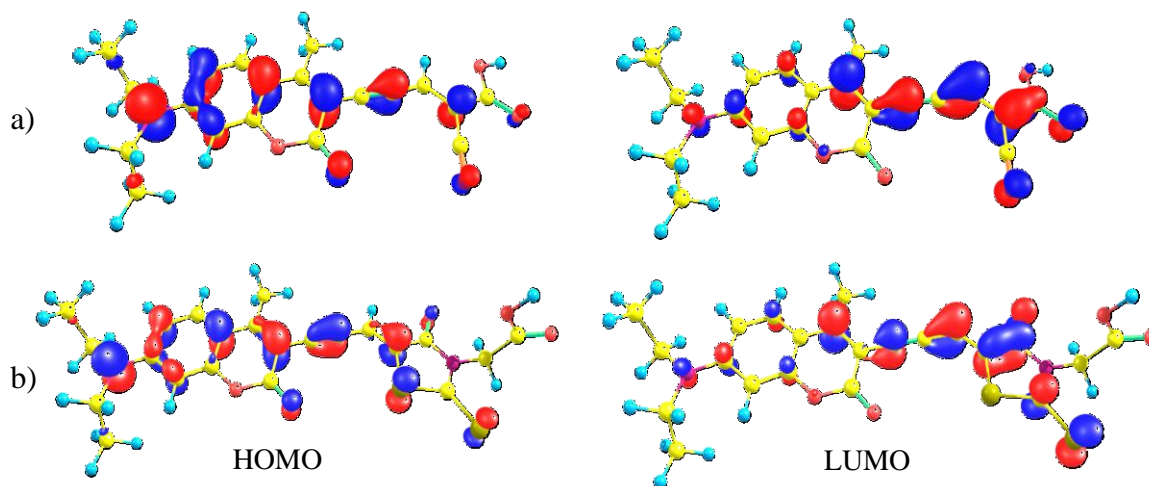


Fig. 27 – Distribuição da densidade eletrônica no estado fundamental (HOMO) e após absorção de luz (LUMO) ao longo da molécula dos corantes a) C1-LEN e b) C2-LEN.

3.3. Influência da composição do eletrólito

A tensão em circuito aberto de uma DSC está dependente da posição do nível de Fermi do semiconductor em relação ao potencial do eletrólito, sendo a diferença entre os dois, o valor de tensão máxima fornecida pela célula. Por este motivo, testou-se a influência da composição do eletrólito nos parâmetros característicos das células solares sensibilizadas com os corantes orgânicos (C1-LEN e C2-LEN), com especial atenção ao valor da tensão de circuito aberto.

Nos três eletrólitos testados (**A**, **B** e **C**) variou-se a concentração de iodeto de Lítio (LiI) e também quantidade de TBP. No caso do eletrólito **A**, a concentração de LiI e de I_2 é igual à do eletrólito **B**, variando apenas na quantidade de TBP. Já no eletrólito **C** aumentou-se a quantidade de LiI, mas diminuiu-se a quantidade de TBP.

- A. 0,1M LiI + 0,05M I_2 em acetonitrilo seco.
- B. 0,1M LiI + 0,05M I_2 + 0,5M TBP em acetonitrilo seco.
- C. 0,5M LiI + 0,05M I_2 + 0,1M TBP em acetonitrilo seco.

Para avaliar a influência do eletrólito em células sensibilizadas com o corante C1-LEN, foram fabricadas diversas células, das quais foram escolhidas as três que apresentavam os resultados mais próximos para cada um dos eletrólitos. Estudos realizados anteriormente não indicaram tendência para este corante formar agregados e por este motivo a solução de sensibilização utilizada foi sempre a mesma, sem que fosse necessário adicionar o co-adsorvente. Os resultados encontram-se na Tabela 8.

Por comparação entre células com o eletrólito **A** (C1-A, C1-B e C1-C) e com o eletrólito **B** (C1-D, C1-E e C1-F) verifica-se um aumento de 80mV no valor da tensão de circuito aberto e também uma subida de 52 para 61% no fator de forma. Esta variação está relacionada com a adição de TBP (eletrólito **B**), que provoca a subida da banda de condução do TiO_2 , e conseqüentemente há um aumento da distância entre o nível de Fermi e o potencial redox, traduzindo-se num valor superior para a tensão de circuito aberto (V_{oc}). A adição de TBP também contribui para a redução da recombinação entre os elétrons injetados e os iões I_3^- e por isso, o fator de forma (FF) também melhora. (Boschloo et al., 2006)

Tabela 8 – Influência da composição do eletrólito sobre os parâmetros característicos de células sensibilizadas com o corante C1-LEN.

	t_{senb} (h)	d (μm)	\bar{d} (μm)	J_{sc} (mA/cm^2)	\bar{J}_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (mV)	\bar{V}_{oc} (mV)	FF (%)	\bar{FF} (%)	η (%)	$\bar{\eta}$ (%)
C1-A ^A	24 ^a	3,3	3,0	3,38	3,3	535	549	48	52	0,9	0,9
C1-B ^A		3,1		3,22		554		52		0,9	
C1-C ^A		2,6		3,22		557		56		1,0	
C1-D ^B		2,4	2,3	3,73	3,5	614	629	60	61	1,4	1,3
C1-E ^B		2,1		3,57		641		61		1,4	
C1-F ^B		2,3		3,23		632		63		1,2	
C1-G ^C		2,0		4,92		562		63		1,8	
C1-H ^C		2,3	2,0	4,75	4,5	558	562	65	63	1,7	1,6
C1-I ^C		1,8	3,80	567		62		1,3			

A - 0,1M LiI + 0,05M I₂; B -0,1M LiI + 0,05M I₂ + 0,5M TBP; C - 0,5M LiI + 0,05M I₂ + 0,1M TBP.

a – Solução de sensibilização sem co-adsorvente.

Quando comparadas com as células C1-D, C1-E e C1-F, as células com o eletrólito C (C1-G, C1-H e C1-I) apresentam uma redução no V_{oc} de quase 70mV, o que está de acordo com a redução da quantidade de TBP no eletrólito C. No entanto, como a quantidade de LiI é superior, a banda de condução do semiconductor deve estar mais afastada do nível LUMO do corante e por isso, a injeção é favorecida o que se revela no valor da densidade de corrente de curto-circuito das células que possuem o eletrólito C. Em termos globais as células com eletrólito C apresentam a eficiência mais elevada dos três eletrólitos testados.

No caso das células sensibilizadas com o corante C2-LEN, o primeiro teste ao seu comportamento da corrente em função da tensão foi realizado com uma solução de sensibilização sem co-adsorvente e com o eletrólito sem TBP (A).

O eletrólito A por ser o mais volátil dos três limita a reprodutibilidade dos resultados obtidos, sendo este o motivo pelo qual as células C2-A e C2-B (ver Tabela 9) apresentam diferenças significativas no valor dos seus parâmetros característicos.

Contrariamente ao esperado pelo espectro de absorção do corante C2-LEN (figura 25), a densidade de corrente produzida por estas células é muito baixa, na ordem dos 200 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, como se pode ver na Tabela 9. De acordo com o diagrama de bandas (Figura 26) seria de esperar que o valor do V_{oc} fosse semelhante ao apresentado pelas células sensibilizadas com o corante C1-LEN, mas é no entanto quase 200mV inferior. A diferença encontrada nestes dois parâmetros pode dever-se à injeção ser mais lenta no corante C2-LEN, o que faz com que a recombinação com o triodeto seja mais elevada e também o regresso do eletrão do corante ao estado fundamental possa ser mais rápido, ou então pode existir uma alteração na posição da banda de condução do semiconductor.

Para avaliar qual das duas possibilidades permite explicar a densidade de corrente de curto-circuito tão reduzida nestas células, testou-se o eletrólito C com o intuito de provocar uma ligeira subida da banda de condução e reduzir parte da recombinação, devido à adição de TBP.

A influência do TBP sobre o V_{oc} é notória quando se comparam as células C2-A e C2-B (eletrólito A) com as células C2-C e C2-D (eletrólito C), verificando-se uma diferença média de 100mV entre os dois conjuntos de células. Contudo, a quantidade de LiI por ser mais elevada no eletrólito C, deveria provocar o aumento da densidade de corrente gerada nas células C2-C e C2-D, o que não se verifica, sugerindo que a formação de agregados pode estar a contribuir para a recombinação elevada e corrente baixa.

Para testar a hipótese de formação de agregados, preparou-se uma nova solução de corante com 10mM de co-adsorvente (DCA). Este efeito é visível nas células C2-E e C2-F através do aumento, ainda que ligeiro, do valor da densidade de curto-circuito (J_{sc}). O aumento de cerca de 30mV no V_{oc} e de 3% no FF sugerem que a redução do número de agregados no filme contribui para reduzir a recombinação

nestas células, a qual pode ocorrer entre os íons I_3^- e os elétrons injetados na banda de condução ou então entre os elétrons da banda de condução e o nível HOMO do corante.

Tabela 9 – Influência da composição do eletrólito e do co-adsorvente nos parâmetros característicos das células sensibilizadas com o corante C2-LEN.

	t_{senb} (h)	d (μm)	\bar{d} (μm)	J_{sc} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	\bar{J}_{sc} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	V_{oc} (mV)	\bar{V}_{oc} (mV)	FF (%)	\bar{FF} (%)	η (%)	$\bar{\eta}$ (%)
C2-A ^A	24 ^a	2,7	2,5	139	215	108	134	33	42	0,01	0,01
C2-B ^A		2,3		290		160		51		0,02	
C2-C ^C	24 ^a	1,4	1,6	253	237	254	249	51	51	0,03	0,03
C2-D ^C		1,7		221		243		50		0,03	
C2-E ^C	24 ^b	2,2	1,7	301	290	275	277	54	54	0,05	0,04
C2-F ^C		1,1		279		279		54		0,04	
C2-G ^B	24 ^b	1,4	1,6	242	254	340	350	58	57	0,05	0,05
C2-H ^B		1,8		266		359		56		0,05	

A - 0,1M LiI + 0,05M I_2 ; B - 0,1M LiI + 0,05M I_2 + 0,5M TBP; C - 0,5M LiI + 0,05M I_2 + 0,1M TBP.
a – Solução de sensibilização sem co-adsorvente; b – Solução de sensibilização com 10mM de DCA

De acordo com os resultados obtidos, o valor da densidade de corrente parece ser pouco afetado pela distância entre a banda de condução e o nível LUMO do corante, e por isso procurou melhorar-se a eficiência das células sensibilizadas com o corante C2-LEN através do aumento do V_{oc} . Para o fazer aumentou-se a quantidade de TBP, de 0,1M para 0,5M e reduziu-se também a quantidade de LiI de 0,5M para 0,1M (eletrólito **B**). Esta alteração deve contribuir para distanciar o nível de Fermi do semicondutor, do potencial redox.

Esta melhoria é conseguida nas células C2-G e C2-H, onde o valor da tensão de circuito aberto atinge os 350mV e o fator de forma ronda os 60%. O valor da densidade de corrente apresentado por estas duas células parece ser mais reduzido, caso não se contabilize o efeito da espessura dos filmes, a qual por ser mais reduzida contribui para a diminuição do valor de J_{sc} .

Tendo em conta o valor do V_{oc} atingido nestas células, escolheu-se o eletrólito **B** para a montagem de novas células solares para o estudo dos mecanismos de recombinação através das curvas JV no escuro e da técnica de EIS.

3.4. Mecanismos de recombinação

Os mecanismos de recombinação são avaliados, neste trabalho experimental, com recurso às curvas JV obtidas sob iluminação e no escuro e de forma mais detalhada pela técnica de Espectroscopia de Impedância para determinar o tempo de vida, coeficiente de difusão, comprimento de difusão, resistência à recombinação e capacitância dos filmes de TiO_2 em função da tensão aplicada para cada conjunto de três células sensibilizadas com os corantes N719, C1-LEN e C2-LEN.

Conforme referido no tópico da caracterização dos filmes de TiO_2 , a uniformidade dos filmes é reduzida e por isso determinar a espessura dos filmes com exatidão torna-se difícil. Por este motivo o valor apresentado juntamente com os parâmetros característicos, possui apenas um carácter indicativo e é o resultado da média da espessura ao longo da zona central da área ativa. O método de preparação dos filmes tem por isso, influência sobre a variabilidade dos resultados obtidos ao longo deste trabalho.

Relativamente ao estudo dos mecanismos de recombinação existentes em células sensibilizadas com o corante de Ruténio (N719) são apresentadas três células, N719A, N719B e N719C, com o eletrólito **B** (0,1M LiI + 0,05M I_2 + 0,5M TBP). As respetivas curvas JV no escuro e sob iluminação vão ser

analisadas em conjunto com os dados da Espectroscopia de Impedância para comparação com os das células sensibilizadas com os dois corantes orgânicos derivados de cumarinas.

Por convenção as curvas JV das células solares sensibilizadas por corante são representadas com os valores de tensão e densidade de corrente no primeiro quadrante, embora a tensão aplicada durante a medição das curvas tenha sinal contrário.

De acordo com a curva JV (Densidade de corrente em função da tensão) da figura seguinte, a célula N719C apresenta um valor de densidade de corrente gerada, em condições de curto-circuito e de potência máxima superior às restantes células sensibilizadas com o corante N719. Isto sugere, que a quantidade de corante adsorvida no filme deve ser ligeiramente superior devido à variabilidade na espessura dos filme, apesar da espessura apresentada na Tabela 10, ser idêntica à célula N719B, o que pode estar associado a erros na medição da espessura.

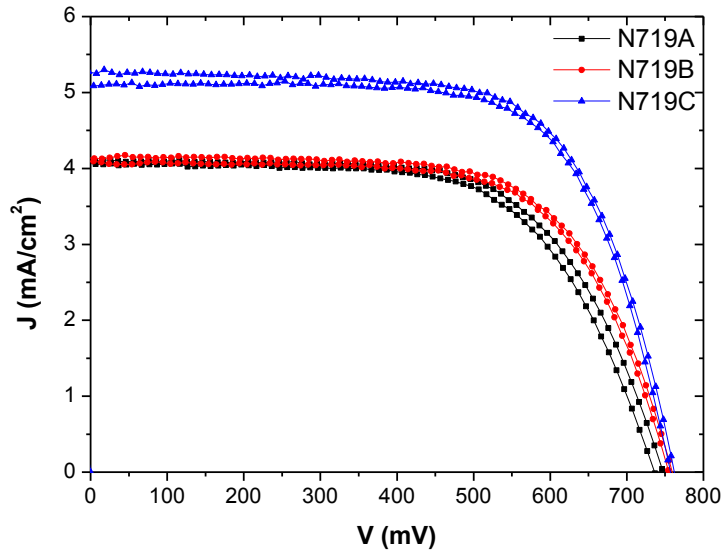


Fig. 28 - Curva JV das células N719A, N719B e N719C sensibilizadas com o corante N719.

A variação da distribuição das nanopartículas de TiO₂ pode afetar a recombinação numa célula, através do aumento do número de centros de recombinação. Este facto pode explicar por que motivo a célula N719A possui o valor mais baixo no FF e no V_{oc} e a maior resistência em série das três células, embora a espessura seja semelhante à da célula N719B. A resistência em série afeta essencialmente o valor do fator de forma, sendo este o motivo pelo qual a célula N719C apresenta o maior FF.

Tabela 10 – Parâmetros característicos das células sensibilizadas com o corante N719 em condições padrão (AM1.5, I=100mW/cm², T=25°C).

	J _{sc} (mA/cm ²)	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (mV)	V _{oc} (mV)	FF (%)	FF (%)	η (%)	η̄ (%)	R _s (Ω/cm ²)	R _s (Ω/cm ²)	d (μm)
N719 A	4,13	4,4	733	751	65	67	2,0	2,3	48	38	1,8
N719 B	4,08		759		67		2,1		40		2,3
N719 C	5,09		762		70		2,7		27		2,2

O mecanismo de recombinação nas células convencionais está geralmente associado à recombinação entre eletrões e buracos, contrariamente às DSC onde existem três caminhos possíveis para a recombinação dos eletrões: do TiO₂ para o corante, do TiO₂ para o eletrólito e do FTO para o eletrólito. A medição da curva JV no escuro permite comparar a recombinação entre células consoante o valor da corrente no escuro, a qual está relacionada com as perdas de tensão na célula devido aos mecanismos de recombinação existentes.

As curvas JV no escuro das células N719A, N719B e N719C encontram-se na figura 29. Para o mesmo valor de tensão, por exemplo 700mV, a célula que apresenta maior corrente no escuro é a N719C, isto porque com o aumento da área superficial podem aumentar os centros de recombinação na célula, fazendo com que a curva característica no escuro seja deslocada para a esquerda.

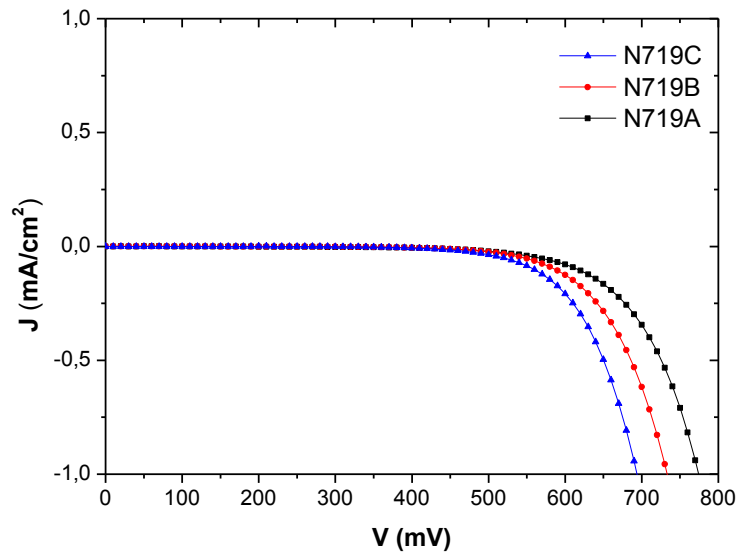


Fig. 29 - Curva JV no escuro das células N719A, N719B e N719C sensibilizadas com o corante N719.

A corrente no escuro pode afetar de forma negativa a tensão e a corrente gerada quando as células são iluminadas. No entanto, a célula N719C apresenta a eficiência mais elevada das três células (Tabela 10), uma vez que se a quantidade de corante adsorvido no filme for superior pode compensar as perdas por efeito da corrente no escuro.

A representação da parte imaginária da impedância em função da sua parte real (gráfico de Nyquist) permite determinar, entre outros parâmetros, o tempo de vida dos elétrons, conhecendo a frequência à qual ocorre o máximo do arco central, a resistência à recombinação, calculada pelo diâmetro do arco central, bem como o coeficiente de difusão e capacitância dos filmes, os quais são estimados por ajuste de circuitos elétricos equivalentes aos dados experimentais.

A tensão aplicada às amostras sensibilizadas com o corante N719 para a realização das medidas de EIS varia entre 0 e -0,8V com a finalidade de abranger o comportamento das células em condições de curto-circuito, potência máxima e circuito aberto.

O gráfico da figura 30 representa o tempo de vida em função da tensão aplicada. Como se pode visualizar, não são atribuídos valores ao tempo de vida na gama de tensão entre 0 e -0,2V, já que para esta gama de tensões, a resistência à recombinação é tão elevada, ou seja, a recombinação é tão reduzida, que o gráfico de Nyquist nesta região não se apresenta sob a forma de um arco, sendo impossível determinar o tempo de vida. (Ver Anexo D)

O aumento da tensão aplicada, no sentido dos potenciais negativos, faz decrescer o tempo de vida por aumento dos fenómenos de recombinação existentes na célula. Em condições de potência máxima (entre -0,5 e -0,6V), o tempo de vida na célula N719A é cerca de três vezes inferior ao das células N719B e N719C.

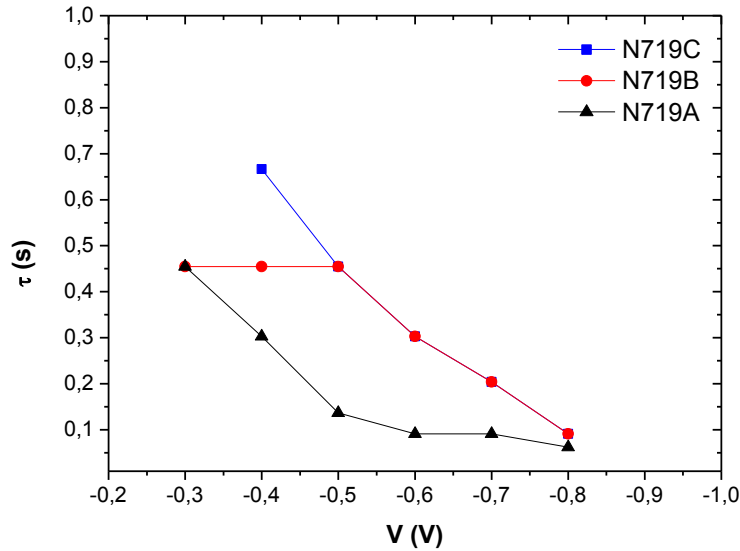


Fig. 30 - Tempo de vida em função da tensão aplicada das células N719A, N719B e N719C sob iluminação.

Como o tempo de vida é indicativo da existência de fenômenos de recombinação, as células com tempos de vida idênticos (N719B e N719C) possuem V_{oc} semelhantes e superiores ao da célula N719A, onde o tempo de vida é inferior.

Na figura 31 encontra-se representada a resistência à recombinação em função da tensão aplicada, a qual também decresce à medida que a tensão aplicada adquire valores mais negativos, por aumento da densidade de portadores de carga no filme que fazem aumentar a corrente de recombinação na célula. Como se pode constatar existe uma redução exponencial no valor de R_k da condição de curto-circuito para a condição de circuito aberto.

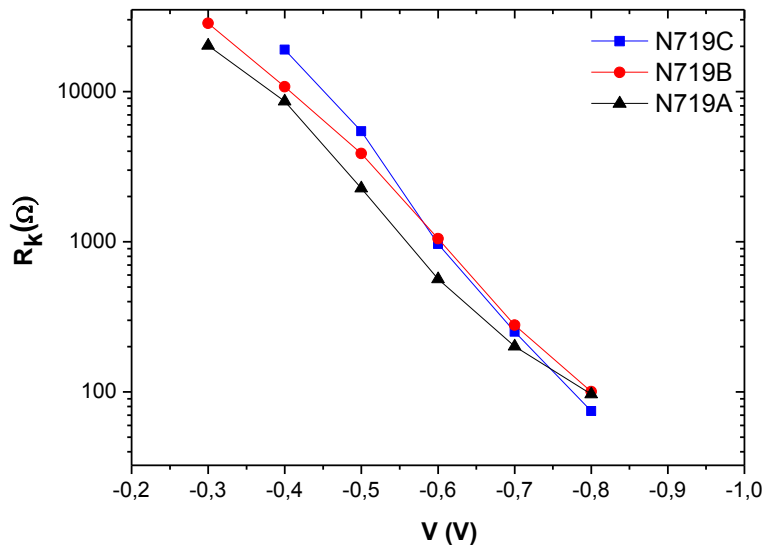


Fig. 31 - Resistência à recombinação em função da tensão aplicada das células N719A, N719B e N719C.

Quanto menor o valor da resistência à recombinação, maior a facilidade dos elétrons se recombinarem, sendo este o motivo da célula N719A possuir um V_{oc} menor e as células N719B e N719C que possui valores de R_k bastante próximos, têm um V_{oc} semelhante.

A capacitância dos filmes de TiO_2 pode estar relacionada com a existência de estados de armadilha, localizados abaixo da banda de condução, nos quais os elétrons ficam retidos até possuírem energia

térmica suficiente para regressarem novamente à banda de condução. Pelo gráfico da figura 32, a capacitância das três células é idêntica e aumenta à medida que a tensão aplicada se torna mais negativa uma vez que a densidade de estados aumenta com a densidade de elétrons existentes no filme.

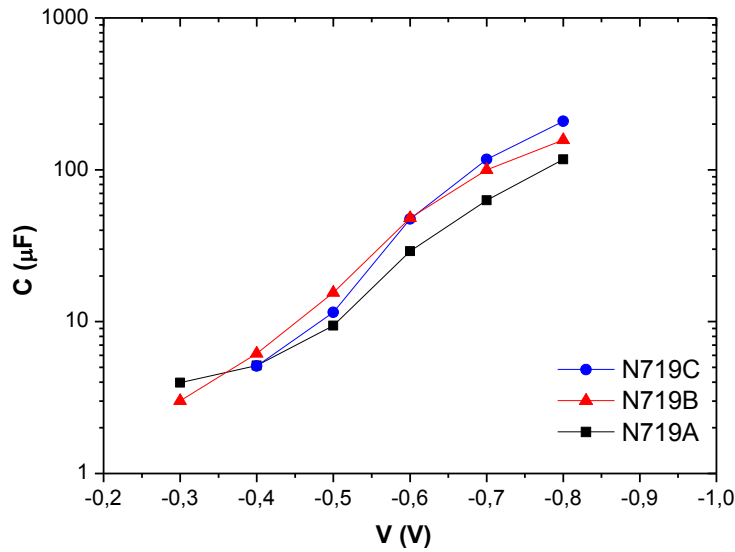


Fig. 32 - Capacitância nos filmes de TiO₂ sensibilizados com o corante N719 em função da tensão aplicada.

O coeficiente de difusão expressa a facilidade com que os portadores de carga, neste caso os elétrons, são transportados no filme semiconductor. A presença de obstáculos como limites de grão, centros de armadilha e outros mecanismos de recombinação fazem diminuir o coeficiente de difusão.

A representação gráfica do coeficiente de difusão das três células em estudo encontra-se na figura 33. Conforme se verifica, existe uma variabilidade muito significativa no valor estimado para as três células, o que pode estar relacionado com as características dos filmes, em particular com a variabilidade no tamanho das nanopartículas, uniformidade e porosidade.

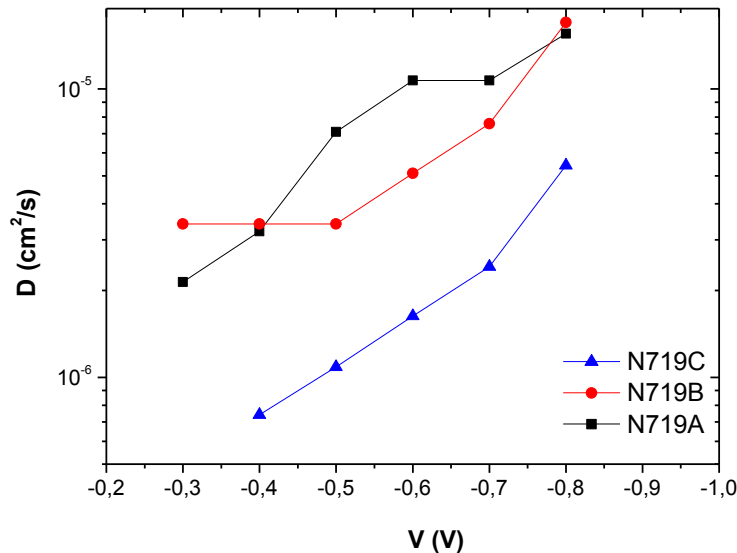


Fig. 33 – Coeficiente de difusão em função da tensão aplicada das células N719A, N719B e N719C.

Tendo em consideração que a capacitância dos filmes pode estar associada à presença de estados armadilhados no filme, na célula N719A, que possui um coeficiente de difusão superior ao das restantes, deve existir menor densidade de estados, o que facilita o transporte dos portadores de carga ao longo do filme.

O estudo dos mecanismos de transporte e recombinação nas células sensibilizadas com o corante C1-LEN e eletrólito C (0,5M LiI + 0,05M I₂ + 0,1M TBP) é focado nas células C1-L, C1-J e C1-K, cujas curvas características estão representadas na figura seguinte.

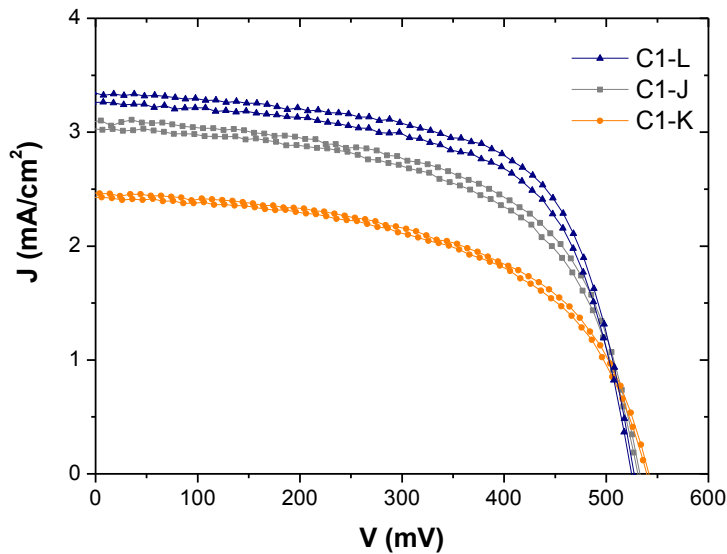


Fig. 34 - Curva JV das células C1-L, C1-J e C1-K sensibilizadas com o corante C1-LEN.

A primeira diferença, notória na curva JV presente na figura 34, das células C1-L, C1-J e C1-K, comparativamente às células sensibilizadas com o corante N719, é o facto de estas células apresentarem uma diminuição de cerca de 200mV no valor do V_{oc} .

Esta discrepância pode estar associada a dois fatores, em primeiro lugar existe uma diferença na quantidade de TBP no eletrólito, de 0,1M para 0,5M no caso das células sensibilizadas com o N719, e em segundo lugar o grau de cobertura dos filmes com corante, bem como as propriedades dos corantes podem induzir diferentes mecanismos de recombinação, os quais afetam essencialmente o valor da tensão de circuito aberto e o fator de forma.

Pela Tabela 11 pode explorar-se a relação entre a espessura dos filmes e a densidade de corrente produzida pelas células. Possivelmente a célula C1-K, por possuir maior espessura, detém maior área superficial do que as restantes e por isso a geração de corrente é superior, mas como contrapartida sofre uma redução de cerca de 15mV no valor do V_{oc} .

A tensão de circuito aberto das células C1-L e C1-J é bastante próxima, mas como a resistência em série é superior, o FF da célula C1-J é menor. Para a redução do fator de forma pode contribuir a recombinação entre o FTO e o eletrólito, dado o valor da espessura (1,7 μ m).

Tabela 11 - Parâmetros característicos das células sensibilizadas com o corante C1-LEN em condições padrão (AM1.5, I=100mW/cm², T=25°C).

	J_{sc} (mA/cm ²)	\bar{J}_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	\bar{V}_{oc} (mV)	FF (%)	\bar{FF} (%)	η (%)	$\bar{\eta}$ (%)	R_s (Ω /cm ²)	\bar{R}_s (Ω /cm ²)	d (μ m)
C1-L	3,29	2,9	525	532	65	60	1,1	0,9	24	30	2,1
C1-J	3,03		532		60		1,0		29		2,1
C1-K	2,44		540		56		0,7		37		1,7

As curvas características no escuro (figura 35) revelam que as células C1-J e C1-L possuem maior corrente no escuro, o que se relaciona com a espessura dos filmes. A curva da célula C1-K encontra-se deslocada para a direita por efeito da espessura, a qual se sobrepõe à influência da resistência em série cujo aumento faz deslocar a curva no escuro para a esquerda.

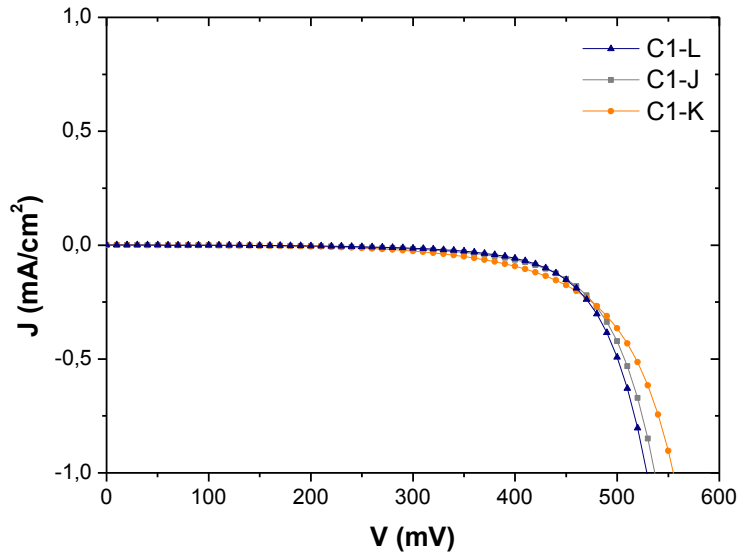


Fig. 35 - Curva JV no escuro das células C1-L, C1-J e C1-K.

Por comparação do tempo de vida das células sensibilizadas com o corante C1-LEN e com o N719 (figura 36) no ponto de potência máxima de cada célula, respectivamente -0,4V e -0,6V, verifica-se uma diminuição no tempo de vida de cerca de 0,2 segundos. A redução do tempo de vida pode estar relacionada com a velocidade de injeção do corante ou devido a uma recombinação interfacial mais rápida.

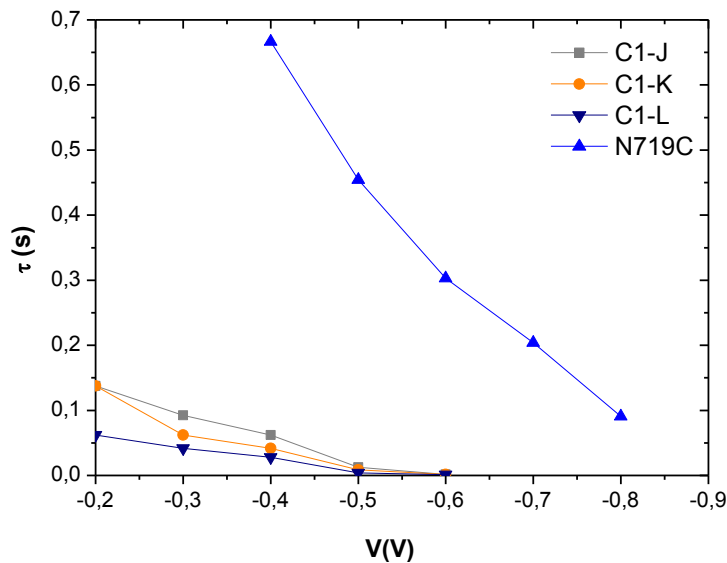


Fig. 36 - Tempo de vida em função da tensão aplicada das células C1-L, C1-J e C1-K.

Através da figura 36 constata-se que o tempo de vida da célula C1-L é ligeiramente inferior ao das restantes, sendo concordante com o valor do seu V_{oc} . Neste caso é possível que a diferença encontrada nos tempos de vida das três células esteja condicionada pelas propriedades do filme.

O gráfico da resistência à recombinação em função da tensão aplicada (figura 37) permite justificar o motivo pelo qual a tensão em circuito aberto na célula C1-L é inferior às restantes, na medida em que uma menor resistência à recombinação, reduz o tempo de vida dos eletrões, que por sua vez faz diminuir o valor do V_{oc} .

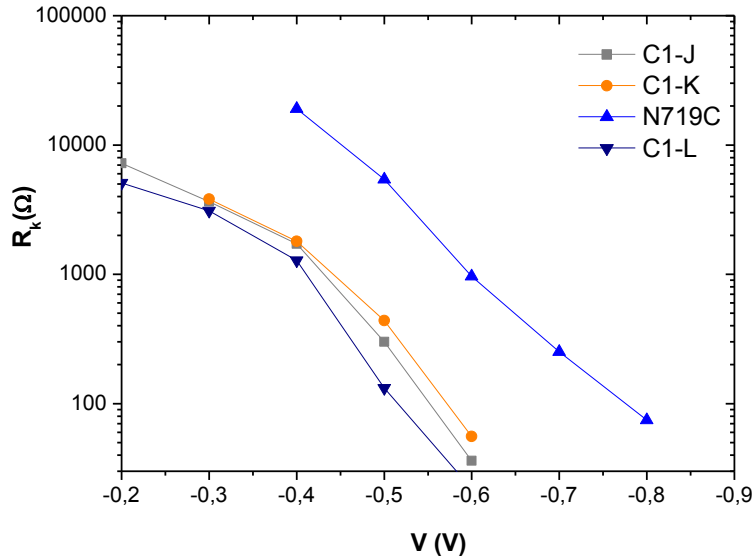


Fig. 37 - Resistência à recombinação em função da tensão aplicada das células C1-L, C1-J e C1-K.

O gráfico da figura anterior sugere que para o mesmo valor de tensão aplicada, a resistência à recombinação da célula sensibilizada com o corante N719 é superior ao das células sensibilizadas com o corante C1-LEN. No entanto se for considerado o valor de tensão para a qual a potência de cada uma das células é máxima, o valor da resistência à recombinação é superior nas células sensibilizadas com o corante C1-LEN. O que pode estar relacionado com o grau de cobertura do corante, que no caso das células sensibilizadas com o corante C1-LEN pode contribuir para a redução da recombinação entre os elétrons injetados na banda de condução do semiconductor e os íons de triiodeto do eletrólito.

A capacitância nos filmes de células sensibilizadas com o corante C1-LEN, presente no gráfico da figura 38, é sempre inferior ao valor apresentado pela célula sensibilizada com o corante N719, o que pode estar relacionado com o modo como a adsorção do corante altera as propriedades à superfície do TiO₂, nomeadamente por variação da carga à superfície ou da densidade de estados de armadilha.

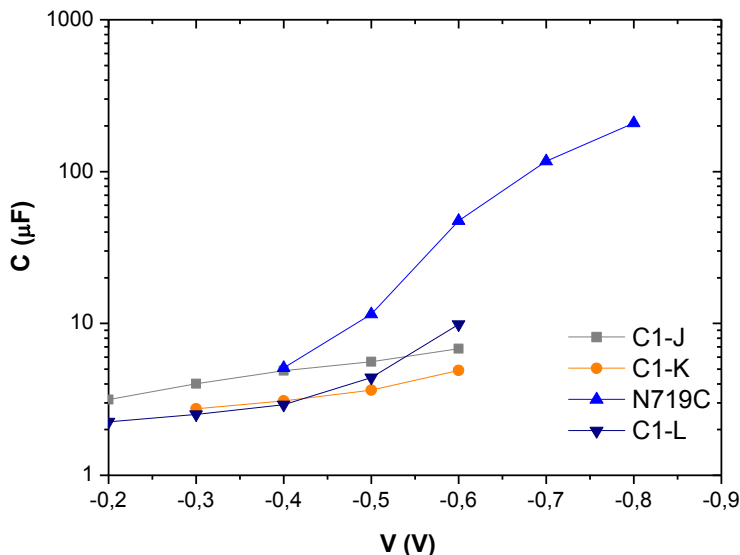


Fig. 38 – Capacitância nos filmes de TiO₂ sensibilizados com o corante C1-LEN em função da tensão aplicada.

Quando a tensão aplicada corresponde a -0,4V (condição de potência máxima), a capacitância da célula C1-J apresenta o valor mais elevado, comparativamente às outras células sensibilizadas com o corante C1-LEN, estando de acordo com o tempo de vida dos seus elétrons (figura 36), isto porque

uma maior densidade de estados faz com que os elétrons fiquem retidos por um período de tempo mais longo antes de serem coletados no FTO.

O coeficiente de difusão efetivo das células C1-L, C1-J e C1-K (figura 39) está de acordo com o referido anteriormente, na medida em que a redução da densidade de estados se traduz no aumento da mobilidade dos portadores de carga.

Em relação à célula N719C, as células sensibilizadas com o corante C1-LEN apresentam sempre um coeficiente de difusão efetivo superior, o que pode estar dependente da densidade de estados de armadilha, que por ser menor facilita o transporte de elétrons no filme.

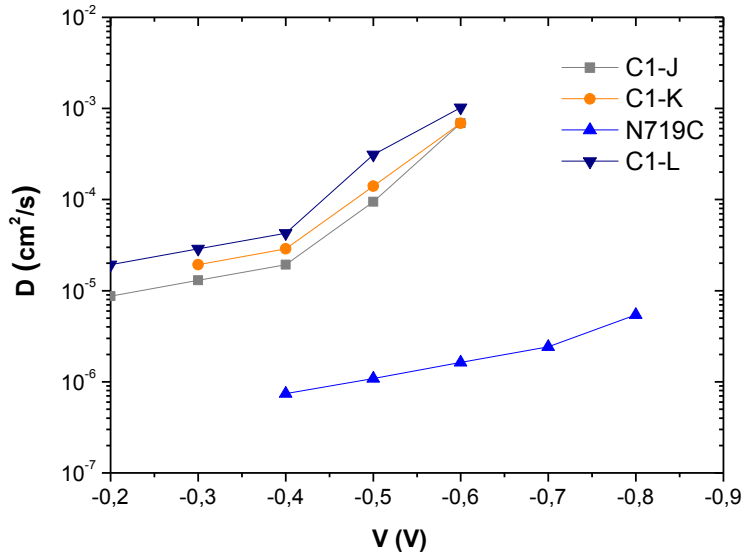


Fig. 39 - Coeficiente de difusão em função da tensão aplicada das células C1-L, C1-J e C1-K.

Os estudos seguintes visam a compreensão dos mecanismos que estão a contribuir para a elevada recombinação nas células sensibilizadas com o corante C2-LEN. Estes mecanismos de recombinação impedem que a geração de corrente seja igual ou superior à corrente gerada pelas células sensibilizadas com o corante C1-LEN.

A forma da curva de densidade de corrente em função da tensão aplicada (figura 40) permite confirmar que o valor das resistências parasitas (R_s e R_p) condicionam o desempenho destas células, muito embora não seja possível explicar com base apenas no valor das resistências, o motivo pelo qual a densidade de corrente gerada é da ordem dos $200\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

A resistência em série nas células sensibilizadas com o corante C2-LEN, conforme indicado na Tabela 12, é aproximadamente 10 vezes superior ao valor de R_s determinado para as células sensibilizadas com os corantes N719 (Tabela 10) e C1-LEN (Tabela 11), motivo pelo qual o fator de forma é cerca de 10 e 17% inferior aos das células sensibilizadas com os corantes C1-LEN e N719 respetivamente.

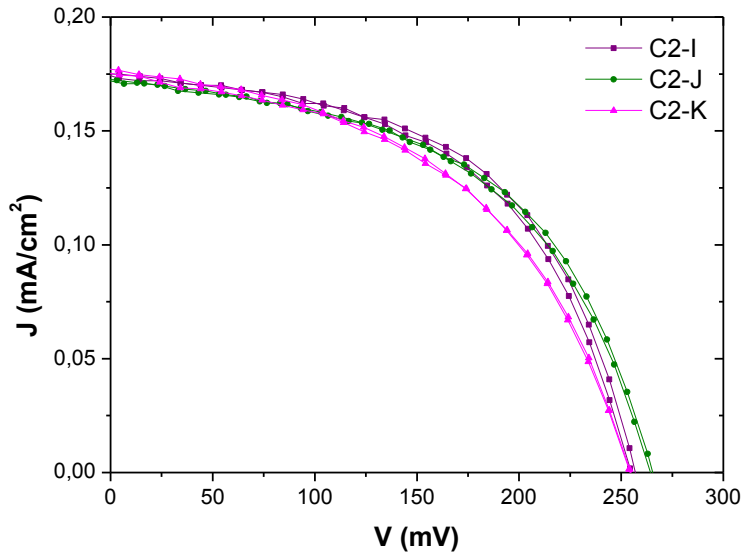


Fig. 40 - Curva JV das células C2-I, C2-J e C2-K sensibilizadas com C2-LEN.

O valor do V_{oc} também sofre uma redução muito significativa em relação a células com os outros corantes. Comparativamente aos corantes C1-LEN e N719 a redução média neste parâmetro é de 270mV e 490mV respetivamente.

Tabela 12 - Parâmetros característicos das células C2-I, C2-J e C2-K sensibilizadas com o corante C2-LEN em condições padrão (AM1.5, $I=100\text{mW}/\text{cm}^2$, $T=25^\circ\text{C}$).

	J_{sc} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	\bar{J}_{sc} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	V_{oc} (mV)	\bar{V}_{oc} (mV)	FF (%)	\bar{FF} (%)	η (%)	$\bar{\eta}$ (%)	R_s (Ω/cm^2)	\bar{R}_s (Ω/cm^2)	d (μm)
C2-K	176	174	258	262	48	51	0,02	0,02	410	364	1,6
C2-I	174		259		53		0,02		326		1,8
C2-J	173		270		51		0,02		357		1,8

Por análise da curva no escuro (figura 41), as correntes de recombinação são bastante próximas nas três células, embora a célula C2-J apresente o valor mais baixo. A diferença entre o valor da resistência em série da célula C2-K e as restantes faz com que a curva de densidade de corrente no escuro em função da tensão aplicada desta célula esteja ligeiramente deslocada para a esquerda.

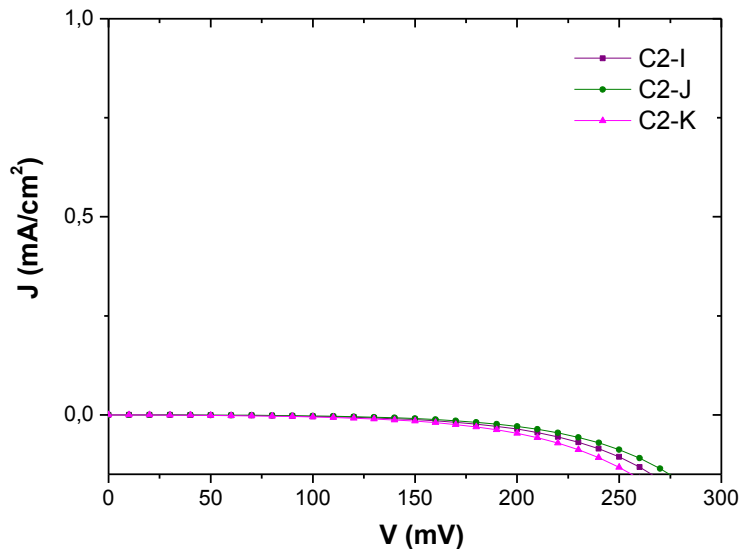


Fig. 41 - Curva JV no escuro das células C2-I, C2-J e C2-K sensibilizadas com C2-LEN.

Conforme seria de esperar, o aumento da espessura dos filmes deveria corresponder a um acréscimo do valor da densidade de corrente gerada como consequência da quantidade de corante adsorvido. É, no entanto, curioso verificar que a espessura dos filmes parece ter, neste caso, pouca influência sobre a corrente gerada em comparação com que o se verifica nas células sensibilizadas com os corantes N719 e C1-LEN estudadas anteriormente.

No caso das células sensibilizadas com o corante C2-LEN os tempos de vida reduzidos podem limitar o comprimento de difusão, ou seja, a distância média que um eletrão percorre antes de se recombinar e por isso, filmes mais espessos não contribuem para o aumento da corrente gerada.

O valor do tempo de vida das células sensibilizadas com o corante C2-LEN (figura 42) no ponto de potência máxima (-0,2V) é muito reduzido, o que explica o motivo pelo qual o valor da tensão de circuito aberto é da ordem dos 260 mV. Apesar do tempo de vida das três células ser semelhante, o aumento do tempo de vida é consistente com o aumento do V_{oc} da célula C2-J.

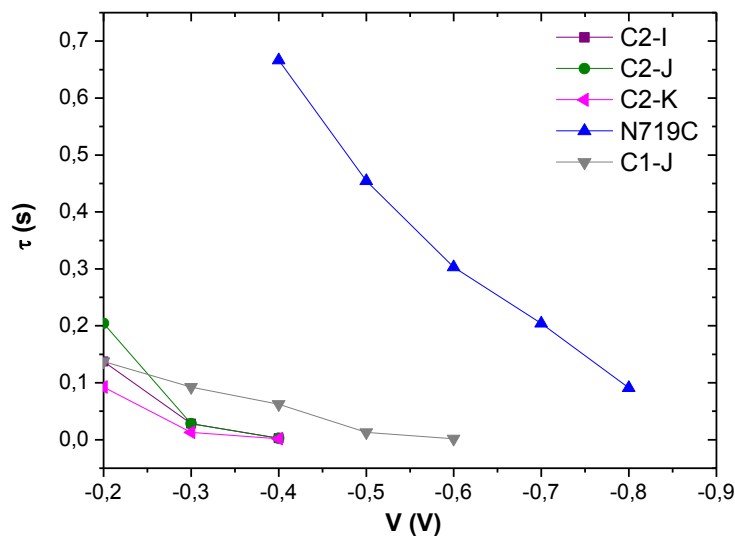


Fig. 42 - Tempo de vida em função da tensão aplicada das células C2-I, C2-J e C2-K sob iluminação.

No gráfico da figura anterior encontram-se representadas as células C2-I, C2-J e C2-K sensibilizadas com o corante C2-LEN e as células N719C e C1-J. Por comparação das células sensibilizadas com os diferentes corantes no ponto de tensão correspondente à potência máxima de cada uma, verifica-se que o tempo de vida só é superior na célula C2-J quando comparado com a célula C1-J, que por sua vez apresenta um tempo de vida menor do que a célula N719C.

Na figura 43 encontra-se o gráfico da resistência à recombinação em função da tensão aplicada para as células C2-I, C2-J e C2-K. De acordo com o que se observa, quando a tensão corresponde a -0,2V, a resistência à recombinação é ligeiramente superior ao valor apresentado pela célula sensibilizada com o corante N719 quando a tensão aplicada é -0,6V (ponto de potência máxima), mas um pouco superior ao valor da resistência à recombinação da célula C1-J. Este facto pode indicar que a limitação da corrente gerada pelas células sensibilizadas pelo corante C2-LEN não está limitada pelas propriedades de transporte no filme, mas sim dependente do número de portadores que são gerados.

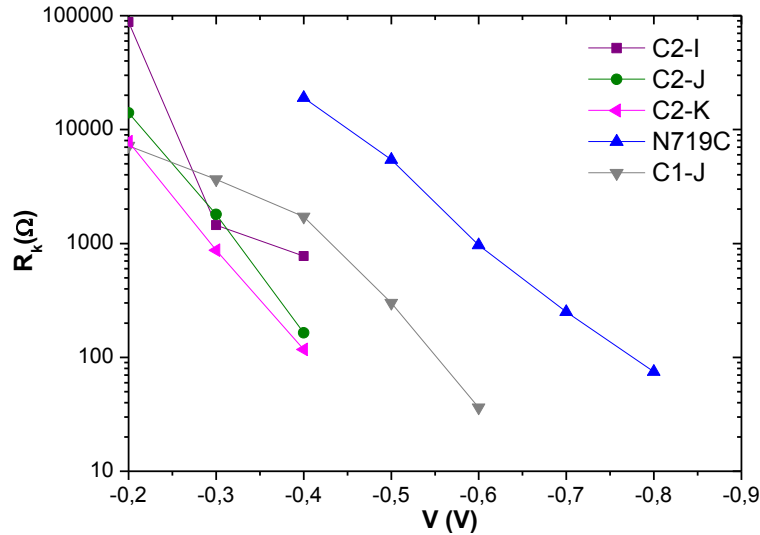


Fig. 43 - Resistência à recombinação em função da tensão aplicada das células C2-I, C2-J e C2-K.

A capacitância dos filmes de TiO_2 em células sensibilizadas com o corante C2-LEN está representada graficamente na figura 44. Como se pode observar o valor da capacitância é inferior ao das células sensibilizadas com os outros corantes. Dado que a capacitância está relacionada com a densidade de armadilhas e as condições de superfície do TiO_2 , este resultado sugere que a adsorção do corante está a alterar significativamente as propriedades do filme de TiO_2 , nomeadamente através da redução da densidade de armadilhas presentes no TiO_2 .

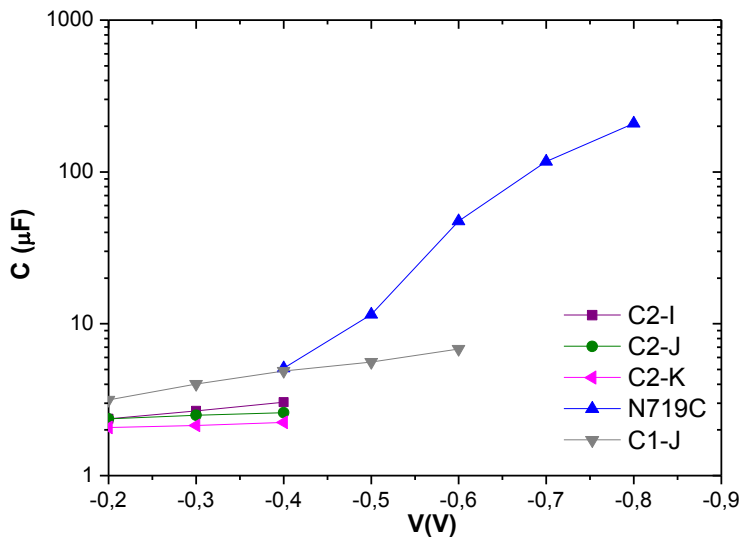


Fig. 44 – Capacitância nos filmes de TiO_2 sensibilizados com o corante C2-LEN em função da tensão aplicada para as células C2-I, C2-J e C2-K.

Quando a tensão aplicada é $-0,3\text{V}$, verifica-se que a célula C2-K apresenta a menor capacitância das células sensibilizadas com o corante C2-LEN. Além disso possui menor R_k e também menor tempo de vida, enquanto as células C2-I e C2-J que possuem tempos de vida e resistência à recombinação semelhantes, possuem capacitâncias idênticas.

Em última análise, a densidade de elétrons pode ter influência sobre a posição da banda de condução, na medida em que um maior número de elétrons livres pode induzir a subida da banda de condução. Quando isto acontece é espetável que o V_{oc} aumente devido à diferença entre o nível de Fermi e o potencial do eletrólito.

No caso das células sensibilizadas com o corante C2-LEN, a menor densidade de elétrons na banda de condução, pode induzir uma alteração na posição da mesma, aproximando-a, em termos energéticos, do potencial do eletrólito, permitindo explicar o motivo por que o V_{oc} destas células é inferior aos das células sensibilizadas com o corante C1-LEN. No entanto, ao contrário do que deveria acontecer, a injeção de elétrons não é mais favorável como a alteração da posição da banda de condução, indicando que os fenômenos de fraca injeção predominam sobre o transporte dos elétrons injetados.

O gráfico que relaciona o coeficiente de difusão com a tensão aplicada das células C2-I, C2-J e C2-K sensibilizadas com o corante C2-LEN e com o eletrólito B encontra-se representado na figura 45.

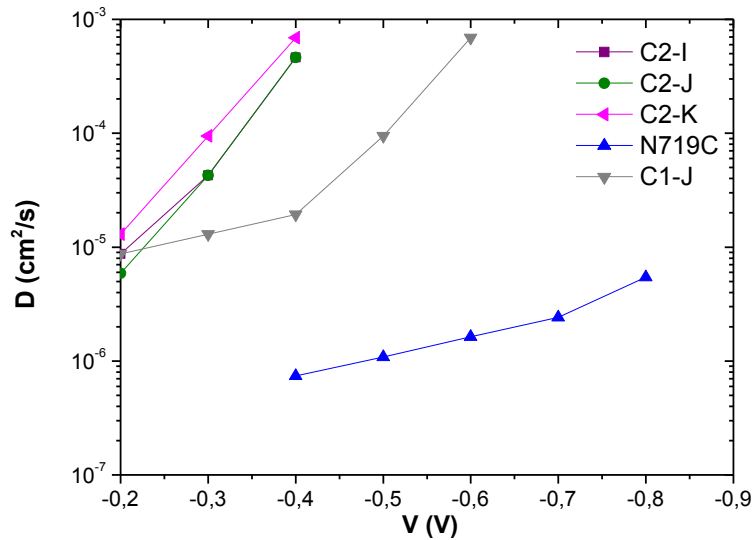


Fig. 45 - Coeficiente de difusão em função da tensão aplicada das células C2-I, C2-J e C2-K.

Conforme se verifica pelo gráfico anterior, o coeficiente de difusão das células é bastante próximo, principalmente o das células C2-I e C2-J e superior ao valor estimado para as células sensibilizadas com o corante C1-LEN, sugerindo uma vez mais que a limitação destas células não está dependente do transporte de portadores no filme, mas sim na eficiência de injeção de elétrons por parte do corante.

A distância média que um elétron percorre antes de se recombinar corresponde ao cálculo do comprimento de difusão. Desde que o comprimento de difusão seja superior à espessura dos filmes de TiO_2 , o coeficiente de difusão pode ser estimado. Conforme representado no gráfico da figura 46, as células sensibilizadas com o corante N719 possuem menor comprimento de difusão, o que está relacionado com a capacitância mais elevada nestas células, uma vez que para uma maior densidade de armadilhas, a velocidade de transporte dos elétrons é retardada.

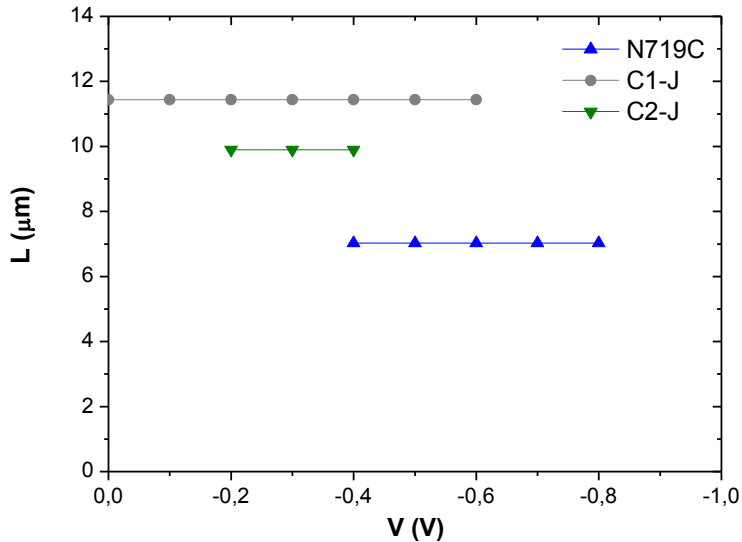


Fig. 46 – Comprimento de difusão em função da tensão aplicada. Células N719C, C1-J e C2-J.

O comprimento de difusão efetivo está relacionado com a eficiência de coleção de elétrons no FTO, na medida em que a razão entre o comprimento de difusão e a espessura do filme é maior do que três a eficiência de coleção está próxima dos 100%. Apesar da célula N719C possuir o menor comprimento de difusão, a razão entre este valor e a espessura do filme ($2,2\mu\text{m}$) é superior a três, o que significa que a eficiência de coleção para as células sensibilizadas com os diferentes corantes é próxima da unidade.

3.5. Eficiência quântica

A escolha da composição do eletrólito e da solução de sensibilização mais adequados a cada corante, bem como o aperfeiçoamento das condições de montagem das células solares ao longo de todo o trabalho experimental permitiram obter as seguintes células sensibilizadas com os corantes N719, C1-LEN e C2-LEN, cujas curvas características são apresentadas na figura 47.

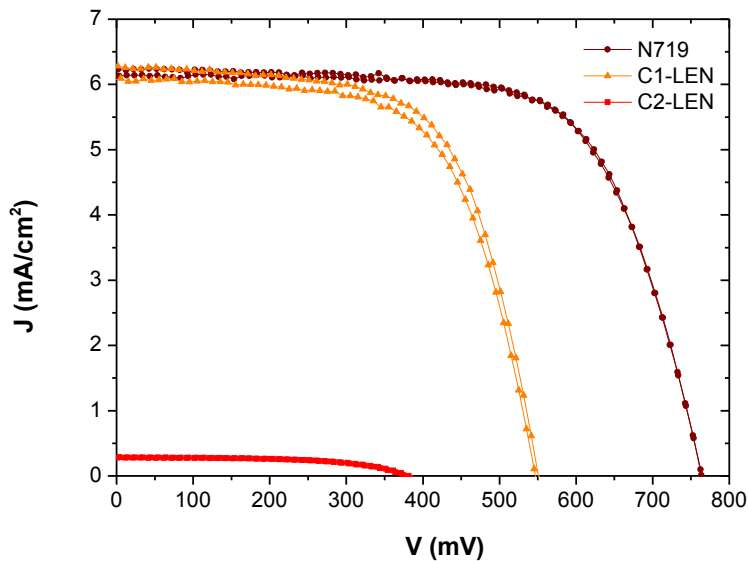


Fig. 47 - Curvas de Densidade de Corrente em função da tensão aplicada. Comparação entre os dois corantes orgânicos (C1-LEN e C2-LEN) e o corante padrão (N719).

Ao analisar as curvas JV das células sensibilizadas com os diferentes corantes, na mesma escala, é fácil verificar que apresentam propriedades elétricas distintas. As células com o corante C2-LEN apresentam a menor eficiência, principalmente devido ao valor da corrente gerada. Já as células com o corante C1-LEN apresentam uma corrente de curto-circuito e um fator de forma próximos da célula sensibilizada com o corante N719, no entanto a eficiência não é a mesma devido à diferença existente de cerca de 200 mV no V_{oc} (Tabela 13).

Tabela 13 – Parâmetros característicos das células com melhor desempenho para os corantes N719, C1-LEN e C2-LEN em condições padrão (AM1.5, 100mW/cm² e 25°C).

	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF	η (%)	R_s (Ω /cm ²)	R_p (Ω /cm ²)	d (μ m)	Eletrólito
N719	6,14	766	69	3,23	22	3724	2,5	B
C1-LEN	6,11	547	66	2,21	19	1565	2,7	C
C2-LEN	0,28	385	57	0,06	321	12462	1,1	B

Composição do eletrólito: B - 0,1M LiI + 0,05M I₂ + 0,5M TBP; C - 0,5M LiI + 0,05M I₂ + 0,1M TBP

Idealmente, a resistência em paralelo, a qual está relacionada maioritariamente com a resistência nas interfaces dos diferentes componentes da célula deve apresentar um valor elevado, de modo a não afetar a corrente no ponto de potência máxima. O fator de forma na célula sensibilizada com o corante N719 apresenta o valor mais elevado das três, uma vez que o valor da resistência em série é de cerca de 22 Ω /cm² e o da resistência em paralelo é cerca de 3700 Ω /cm².

A curva JV no escuro presente figura 48, compara as três células em termos de recombinação. Como é possível verificar para o mesmo valor de tensão aplicada, por exemplo 450 mV, a corrente no escuro é mais elevada na célula com o corante C2-LEN do que a do corante C1-LEN, que por sua vez é mais elevada do que a do N719, estando de acordo com a recombinação existente em cada uma das células, conforme os estudos de EIS realizados.

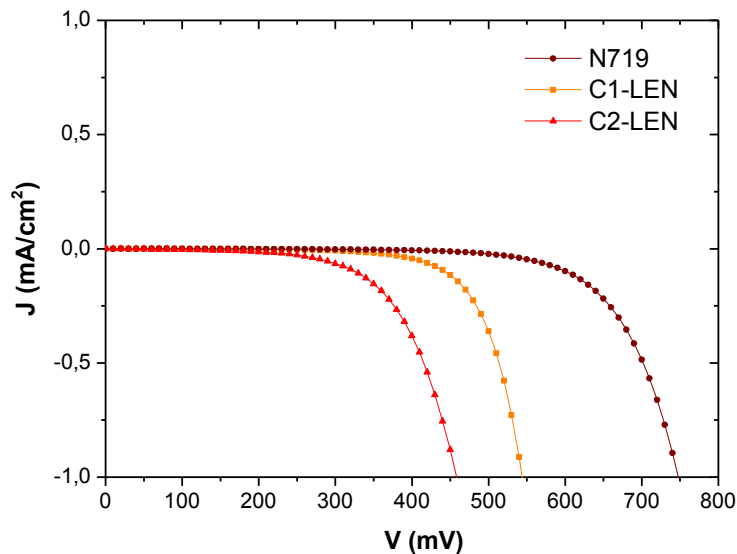


Fig. 48 - Curva de densidade de corrente no escuro em função da tensão aplicada. Comparação entre células sensibilizadas com os corantes C1-LEN, C2-LEN e N719.

A eficiência quântica externa (IPCE) relaciona o número elétrons coletados com o número de fótons incidentes em função do comprimento de onda da radiação incidente. Na figura 49 está representada a eficiência quântica das células sensibilizadas com os três corantes. Este valor está dependente não só da espessura do filme como também da capacidade de absorção do próprio corante nos diversos comprimentos de onda.

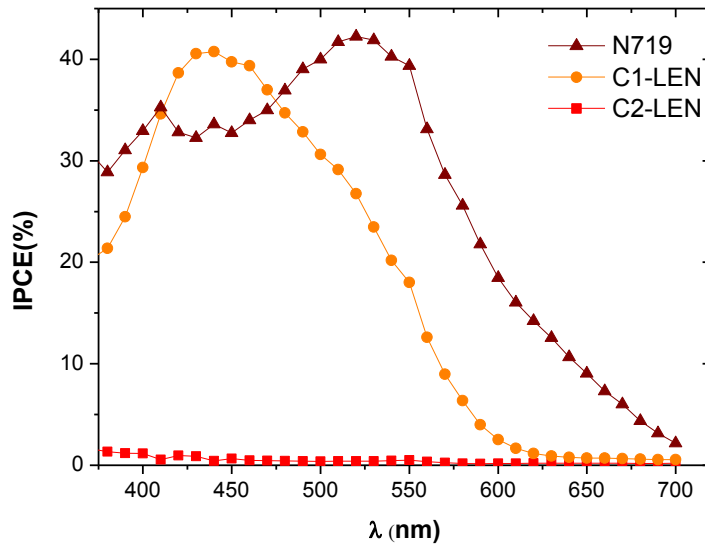


Fig. 49 – IPCE das células sensibilizadas com os corantes N719, C1-LEN e C2-LEN.

O espectro do corante N719 é bastante alargado e por isso a célula sensibilizada com este corante apresenta uma eficiência quântica superior a 30% entre os 375 e os 575nm. Em conformidade com o espectro de absorção do corante C1-LEN (figura 25), a absorção é reduzida a partir dos 550nm e por isso, a partir dos 575nm a conversão de fótons incidentes em elétrons coletados é mínima, embora, entre os 375 e os 550 nm o valor do IPCE nesta célula seja sempre superior a 20%. Dada a dependência entre a corrente gerada e o valor do IPCE na célula sensibilizada com o corante C2-LEN, o IPCE não chega aos 5%.

A integração do gráfico da eficiência quântica em função do comprimento de onda, permite estimar o valor da corrente de curto-circuito. Na Tabela 14 encontra-se a comparação entre o valor obtido pela medição da curva JV e o resultado da integração do gráfico da eficiência quântica.

Tabela 14 – Comparação entre o valor da densidade de curto-circuito obtida através da curva JV e da medida de eficiência quântica.

	J_{sc} (mA/cm ²) (Curva JV)	J_{sc} (mA/cm ²) (IPCE)	ΔJ_{sc} (mA/cm ²)
N719	6,14	5,11	-1,03
C1-LEN	6,11	3,27	-2,84
C2-LEN	0,28	0,11	-0,17

O valor estimado para a densidade de corrente de curto-circuito, através da integração do espectro do IPCE, é inferior ao valor obtido com a medição da curva JV por dois motivos: em primeiro lugar o IPCE é medido com uma intensidade de luz incidente muito inferior a um sol, o que altera as condições de funcionamento da célula, nomeadamente a densidade de elétrons no filme de TiO₂ e em segundo lugar durante as medidas da curva IV a temperatura da célula aumenta, fazendo com que as condições de funcionamento da célula sejam alteradas, nomeadamente a corrente de curto-circuito que aumenta com o aumento da temperatura, à semelhança das células convencionais.

4. Discussão de Resultados

Os filmes de TiO₂ obtidos ao longo deste trabalho pela técnica doctor blade, após a etapa de sinterização a 450°C, são transparentes, mesoporosos e constituídos por nanopartículas de anatase, conforme a caracterização efetuada por DRX e SEM. No entanto, a variabilidade existente quer na preparação dos filmes, quer no modo como as nanopartículas são afetadas pelo tratamento térmico e também na espessura dos filmes têm influência sobre as propriedades de transporte dos portadores de carga e sobre a área superficial dos filmes.

A montagem de células solares com os filmes de TiO₂ sensibilizados por novos corantes orgânicos (C1-LEN e C2-LEN) e também com o corante padrão N719 (complexo de Rutênio) teve por objetivo a caracterização elétrica das células por medição das curvas IV no escuro e com iluminação e também pela técnica de espectroscopia de impedância (EIS), de modo a avaliar a influência que a estrutura molecular de um corante pode ter sobre a cinética das reações que ocorrem numa célula solar sensibilizada por corante.

Em termos de propriedades óticas, o espectro de absorção do corante C2-LEN é mais largo do que o do corante C1-LEN, o que significa que absorve fótons do espectro solar numa gama mais abrangente. O seu máximo de absorção encontra-se deslocado para a direita, no sentido de comprimentos de onda mais elevados, por influência do grupo aceitador, ou seja, o anel da rodanina. Os estudos teóricos efetuados pelo professor Paulo Mendes permitem inferir que a transferência de carga na molécula do corante C2-LEN está limitada, uma vez que não existe extensão da conjugação da molécula até ao grupo de ancoragem, ou seja, quando esta molécula absorve radiação eletromagnética a densidade eletrónica no estado excitado fica concentrada no grupo rodanina (grupo aceitador) e não chega ao grupo de ancoragem, limitando desta forma as propriedades de injeção.

A diferença no grupo aceitador dos dois corantes orgânicos, rodanina para o corante C2-LEN e ácido cianoacético para o corante C1-LEN, tem influência sobre as propriedades de injeção, geometria de adsorção do corante à superfície do filme semicondutor e também sobre a recombinação na célula, conforme os estudos realizados por (Liang, Peng, & Chen, 2010). Estes fatores podem estar a contribuir para a densidade de corrente de curto-circuito gerada pelas células sensibilizadas com o corante C2-len não ultrapassar os 200 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e a tensão em circuito-aberto ser, em termos médios, 200mV inferior à das células sensibilizadas com o corante C1-LEN e menos 500mV aproximadamente quando comparadas com as células com o corante N719.

Para a geração de corrente em condições de curto-circuito numa DSC contribui a eficiência de coleção, a eficiência de injeção e a capacidade de absorção de luz por parte do corante. A tensão em circuito aberto varia consoante a intensidade da luz incidente em conformidade com o número de eletrões injetados, a posição da banda de condução, a densidade de estados, a taxa de recombinação com as diversas espécies oxidadas na célula (corante e par redox) e ainda com a concentração de triiodeto no eletrólito. Estes dois parâmetros definem em conjunto com o fator de forma, a eficiência que a célula pode atingir.

A composição do eletrólito pode permitir modificar a posição da banda de condução relativamente ao nível LUMO do corante de forma a criar o ajuste adequado para que ocorra injeção de eletrões na banda de condução de forma rápida. Motivo pelo qual foram testados três eletrólitos de composição diferente em células sensibilizadas com os dois novos corantes orgânicos.

O eletrólito mais adequado para células com o corante C2-LEN é o **B** (0,1M LiI + 0,05M I₂ + 0,5M TBP) já que o TBP induz a subida da banda de condução, aumentando assim a distância entre o nível de Fermi do semicondutor e o potencial do eletrólito, verificou-se também que o aumento da quantidade de iodeto de lítio não é favorável, nem para a corrente, nem para a tensão de circuito aberto da célula, induzindo maior recombinação na célula. No caso das células sensibilizadas com o corante C1-LEN, o eletrólito que permite obter maior eficiência é o **C** (0,5M LiI + 0,05M I₂ + 0,1M TBP) pela presença de maior quantidade de iodeto de lítio que favorece a injeção de eletrões, em consequência da descida da banda de condução.

O estudo detalhado da impedância para um conjunto de três células sensibilizadas com cada um dos corantes (N719, C1-len e C2-LEN) através da análise dos gráficos de Nyquist, permite estimar o tempo de vida, resistência à recombinação, capacitância e, comprimento e coeficiente de difusão. Através destes parâmetros podem identificar-se diferenças no comportamento dos três corantes quando aplicados às DSC.

O tempo de vida dos portadores de carga (elétrões) no ponto de tensão correspondente à potência máxima, para células sensibilizadas com o corante C2-LEN é cerca de 3 vezes inferior ao tempo de vida dos elétrões nas células sensibilizadas com o N719 e muito próximo do valor do tempo de vida em comparação com as células com o corante C1-LEN. Por este motivo, as células com o corante N719 apresentam o maior valor na tensão de circuito aberto (cerca de 750mV), seguidas das células com o corante C1-LEN (530mV), mas face ao tempo de vida dos seus elétrões as células sensibilizadas com o C2-LEN não deveriam possuir um valor do V_{oc} tão reduzido (260mV).

Por comparação de cada conjunto de células sensibilizadas, no que diz respeito à resistência de recombinação, o valor é superior em células sensibilizadas com o corante C2-LEN, seguido das células com o corante C1-LEN, que por sua vez apresenta um valor superior ao valor das células com o corante N719. As diferenças encontradas neste parâmetro podem estar relacionadas com o grau de cobertura dos corantes no filme, que de alguma forma protegem ou alteram a superfície do filme da exposição aos iões de triiodeto.

O valor calculado para a capacitância dos filmes de TiO_2 também está dependente do corante adsorvido ao filme. As células com o corante C2-LEN apresentam o valor mais reduzido neste parâmetro. Este resultado faz sentido quando comparado com a resistência à recombinação, dado que os filmes que apresentam maior resistência à recombinação são os que possuem menor capacitância, sugerindo que o número de armadilhas e/ou centros de recombinação à superfície do filme está a ser alterado pelas condições da superfície do TiO_2 .

A figura seguinte pretende exemplificar a adsorção dos corantes no filme de TiO_2 e de que forma cada um pode estar a contribuir para a recombinação na interface entre o TiO_2 e o corante. Dado o valor da resistência à recombinação das células com o corante C2-LEN ser mais elevado do que nas restantes células, isto pode significar que o grau de cobertura da superfície das partículas de TiO_2 é diferente.

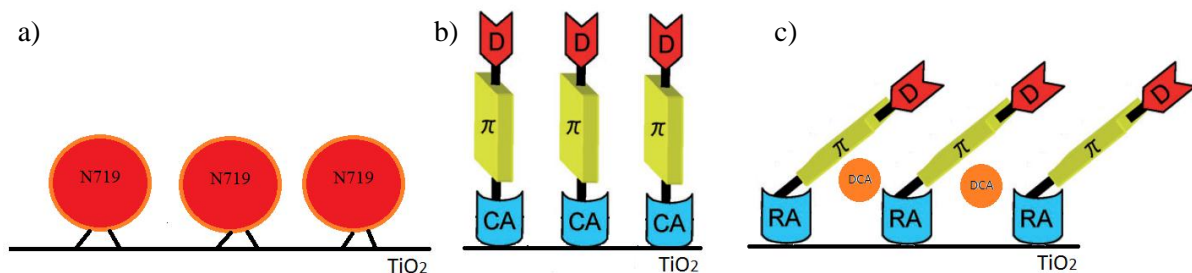


Fig. 50 – Esquema ilustrativo do modo de adsorção dos corantes à superfície do TiO_2
a) N719, b) C1-LEN e c) C2-LEN.

De acordo com a literatura, (Liang et al., 2010) os corantes orgânicos que possuem o ácido cianoacético como grupo aceptor adquirem uma geometria perpendicular à superfície do TiO_2 , enquanto os corantes cuja rodanina é o grupo aceptor adquirem uma geometria na qual formam um ângulo agudo com a superfície do TiO_2 .

A geometria adotada condiciona o grau de cobertura do filme e também os mecanismos de recombinação com o eletrólito, na medida em que a recombinação pode ocorrer entre os elétrões injetados na banda de condução e o grupo doador do corante ou com o triiodeto por maior exposição do filme ao triiodeto.

As moléculas do corante organometálico (N719) possuem um volume maior do que as moléculas dos corantes orgânicos, motivo pelo qual é provável que a exposição da superfície do TiO_2 ao triiodeto seja favorecida. O modo de adsorção do corante C1-LEN parece sugerir que a quantidade de corante adsorvido seja mais elevada devido ao espaço que cada molécula ocupa.

Pelo esquema da figura 50, a adição de DCA na solução de sensibilização do corante C2-LEN pode estar a contribuir para a passivação da superfície do filme, existindo por isso redução, não só da quantidade de agregados como também da quantidade de triodeto a que o filme de TiO_2 é exposto, motivo pelo qual a resistência à recombinação nestas células é mais elevada.

O coeficiente de difusão dos filmes é mais elevado nas células sensibilizadas com os corantes orgânicos, como consequência da menor capacitância dos seus filmes, já que a redução da densidade de estados está a contribuir para aumentar a facilidade de transporte dos eletrões ao longo do filme de dióxido de titânio.

De acordo com o comprimento de difusão estimado na figura 46, em princípio a corrente de curto-circuito não está dependente da eficiência de coleção, uma vez que a razão entre o comprimento de difusão e a espessura dos filmes é superior a três, podendo o seu valor estar limitado pela eficiência de injeção ou pela capacidade de absorção de luz pelos corantes.

Com base em todos os parâmetros determinados pela técnica de Espectroscopia de Impedância, a banda de condução do semiconductor deve sofrer alteração na sua posição mediante o corante que está adsorvido na sua superfície. O esquema da figura seguinte pretende ilustrar a variação na posição da banda de condução e no nível de Fermi do semiconductor em função do corante adsorvido e a variação correspondente na distância ao nível LUMO do corante e ao potencial redox do eletrólito.

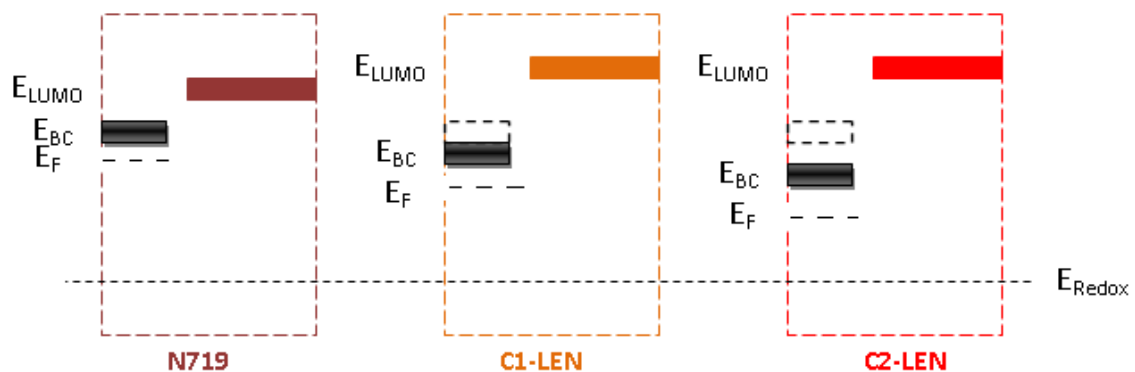


Fig. 51 – Esquema da posição da banda de condução do TiO_2 numa DSC em função do corante aplicado.

Pelo esquema apresentado, a distância entre o potencial do eletrólito e o nível de Fermi do semiconductor é mais elevado nas células sensibilizadas com o corante N719, o que está de acordo com o valor da tensão em circuito aberto medido nestas células. A densidade de eletrões na banda de condução pode também influenciar a distância entre o nível de Fermi e a banda de condução, à semelhança do que acontece com as células sensibilizadas com o corante C2-LEN. A alteração da distância entre a banda de condução e o nível LUMO para valores muito elevados, como é o caso das células com o corante C2-LEN, não explica o motivo da densidade de corrente de curto-circuito gerada por estas células ser menor, quando o esperado é que a injeção seja mais favorável com a descida da banda de condução.

5. Conclusões e Perspetivas Futuras

A interação de um corante com a superfície de um filme semiconductor, neste caso o TiO_2 , condiciona os parâmetros característicos e os mecanismos de recombinação numa célula solar sensibilizada por corante, e por isso este trabalho dedicou-se ao estudo das curvas JV e impedância das células sensibilizadas em três corantes de propriedades distintas, com o objetivo de compreender o efeito que cada corante tem na cinética das reações que ocorrem numa célula.

Os dois novos corantes orgânicos derivados de cumarina, C1-LEN e C2-LEN, diferem a nível molecular no grupo aceitador (figura 20), o que pode condicionar a injeção de eletrões na banda de condução do filme, uma vez que o arranjo estrutural da molécula à superfície pode ser diferente. Estudos futuros devem determinar com recurso a modelos teóricos, qual a geometria e o momento dipolar respetivo de cada uma das moléculas dos corantes, quando adsorvidas à superfície do filme, para verificar de que forma a geometria do corante afeta a eficiência das células e o tempo de vida dos eletrões no filme.

Quando o grupo é a rodanina (C2-LEN), a injeção aparenta ser menos eficiente, devido à concentração da densidade eletrónica no anel da rodanina e por outro lado a recombinação entre os eletrões do nível LUMO e o triiodeto também pode ser mais rápida, de acordo com o valor da corrente gerada pelas células solares sensibilizadas com o corante C2-LEN. Com base nas técnicas usadas neste trabalho não é possível determinar se a eficiência das células solares com o corante C2-LEN está limitada pelo tempo de injeção lento ou se é devido ao tempo de recombinação, entre os eletrões da banda de condução e as espécies oxidadas, ser rápido, sendo necessário estudos futuros com recurso, por exemplo, à técnica de *Pump Probe Transient Absorption Spectroscopy*.

Os motivos pelos quais, a capacitância dos filmes sensibilizados pelos diferentes corantes não é igual, deverão ser aprofundados, efetuando medidas para estimar a quantidade de corante no filme, de modo a conhecer o grau de cobertura do corante e de que forma este pode contribuir para reduzir a recombinação. Neste trabalho não foi possível medir com fiabilidade a quantidade de corante adsorvido à superfície do TiO_2 pelo fato de as espessuras do filme serem muito reduzidas.

Em todo o caso o corante C1-LEN apresenta potencialidades como corante orgânico para substituir o N719. É no entanto conveniente simular a degradação das células com o objetivo de avaliar a capacidade de funcionamento destes dispositivos por um longo período de tempo.

Estudos futuros deverão também incluir o estudo de células solares sensibilizadas por corante com base em filmes semicondutores com estruturas mais ordenadas para evitar que os parâmetros estudados relativamente às propriedades de transporte e eficiência das células sejam influenciados pela variabilidade existente nas células com filmes mesoporosos, como consequência do método de preparação e montagem das células, garantindo desta forma maior reprodutibilidade nos resultados obtidos.

6. Referências Bibliográficas

- Adachi, M., Sakamoto, M., Jiu, J., Ogata, Y., & Isoda, S. (2006). Determination of parameters of electron transport in dye-sensitized solar cells using electrochemical impedance spectroscopy. *The journal of physical chemistry. B*, *110*(28), 13872–80. doi:10.1021/jp061693u
- Aegerter, M. A. (2001). Sol–gel niobium pentoxide: A promising material for electrochromic coatings, batteries, nanocrystalline solar cells and catalysis. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, *68*(3–4), 401–422. doi:10.1016/S0927-0248(00)00372-X
- Aegerter, M. A., Schmitt, M., & Guo, Y. (2002). Sol-gel niobium pentoxide coatings: Applications to photovoltaic energy conversion and electrochromism. *International Journal of Photoenergy*, *4*(1), 1–10. doi:10.1155/S1110662X02000016
- Bandara, H. M. N., Rajapakse, R. M. G., Murakami, K., Kumara, G. R. R. a., & Anuradha Sepalage, G. (2011). Dye-sensitized solar cell based on optically transparent TiO₂ nanocrystalline electrode prepared by atomized spray pyrolysis technique. *Electrochimica Acta*, *56*(25), 9159–9161. doi:10.1016/j.electacta.2011.07.119
- Bessho, T., Zakeeruddin, S. M., Yeh, C.-Y., Diau, E. W.-G., & Grätzel, M. (2010). Highly efficient mesoscopic dye-sensitized solar cells based on donor-acceptor-substituted porphyrins. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, *49*(37), 6646–9. doi:10.1002/anie.201002118
- Boschloo, G., Häggman, L., & Hagfeldt, A. (2006). Quantification of the effect of 4-tert-butylpyridine addition to I-/I³⁺- redox electrolytes in dye-sensitized nanostructured TiO₂ solar cells. *The journal of physical chemistry. B*, *110*(26), 13144–50. doi:10.1021/jp0619641
- Burke, K., Werschnik, J., & Gross, E. K. U. (2005). Time-dependent density functional theory: past, present, and future. *The Journal of chemical physics*, *123*(6), 62206. doi:10.1063/1.1904586
- Cappel, U. B., Gibson, E. A., Hagfeldt, A., & Boschloo, G. (2009). Dye Regeneration by Spiro-MeOTAD in Solid State Dye-Sensitized Solar Cells Studied by Photoinduced Absorption Spectroscopy and Spectroelectrochemistry. *The Journal of Physical Chemistry C*, *113*(15), 6275–6281. doi:10.1021/jp811196h
- Chen, X., & Mao, S. S. (2007). Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. *ChemInform*, *38*(41). doi:10.1002/chin.200741216
- Chung, I., Lee, B., He, J., Chang, R. P. H., & Kanatzidis, M. G. (2012). All-solid-state dye-sensitized solar cells with high efficiency. *Nature*, *485*(7399), 486–9. doi:10.1038/nature11067
- Ding, I.-K., Tétreault, N., Brillet, J., Hardin, B. E., Smith, E. H., Rosenthal, S. J., Sauvage, F., et al. (2009). Pore-Filling of Spiro-OMeTAD in Solid-State Dye Sensitized Solar Cells: Quantification, Mechanism, and Consequences for Device Performance. *Advanced Functional Materials*, *19*(15), 2431–2436. doi:10.1002/adfm.200900541
- Dürr, M., Bamedi, a., Yasuda, a., & Nelles, G. (2004). Tandem dye-sensitized solar cell for improved power conversion efficiencies. *Applied Physics Letters*, *84*(17), 3397. doi:10.1063/1.1723685
- Edvinsson, T., Li, C., Pschirer, N., Schoneboom, J., Eickemeyer, F., Sens, R., Boschloo, G., et al. (2007). Intramolecular Charge-Transfer Tuning of Perylenes: Spectroscopic Features and Performance in Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of Physical Chemistry C*, *111*(42), 15137–15140. doi:10.1021/jp076447c

- Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W., & Dunlop, E. D. (2012). Solar cell efficiency tables (version 40). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 20(5), 606–614. doi:10.1002/pip.2267
- Gregg, B. A., Pichot, F., Ferrere, S., & Fields, C. L. (2001). Interfacial Recombination Processes in Dye-Sensitized Solar Cells and Methods To Passivate the Interfaces. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(7), 1422–1429. doi:10.1021/jp003000u
- Guyot-Sionnest, P. (2008). Colloidal quantum dots. *Comptes Rendus Physique*, 9(8), 777–787. doi:10.1016/j.crhy.2008.10.006
- Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L., & Pettersson, H. (2010). Dye-sensitized solar cells. *Chemical reviews*, 110(11), 6595–663. doi:10.1021/cr900356p
- Halme, J., Vahermaa, P., Miettunen, K., & Lund, P. (2010). Device physics of dye solar cells. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 22(35), E210–34. doi:10.1002/adma.201000726
- Hao, S., Wu, J., & Sun, Z. (2011). A hybrid tandem solar cell based on hydrogenated amorphous silicon and dye-sensitized TiO₂ film. *Thin Solid Films*, 719, 8–11. doi:10.1016/j.tsf.2011.08.061
- Hara, K. (2000). Highly efficient photon-to-electron conversion with mercurochrome-sensitized nanoporous oxide semiconductor solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 64(2), 115–134. doi:10.1016/S0927-0248(00)00065-9
- Hara, K., Kurashige, M., Dan-oh, Y., Kasada, C., Shinpo, A., Suga, S., Sayama, K., et al. (2003). Design of new coumarin dyes having thiophene moieties for highly efficient organic-dye-sensitized solar cells. *New Journal of Chemistry*, 27(5), 783–785. doi:10.1039/b300694h
- Hardin, B. E., Snaith, H. J., & McGehee, M. D. (2012). The renaissance of dye-sensitized solar cells. *Nature Photonics*, 6(3), 162–169. doi:10.1038/nphoton.2012.22
- Hashmi, G., Miettunen, K., Peltola, T., Halme, J., Asghar, I., Aitola, K., Toivola, M., et al. (2011). Review of materials and manufacturing options for large area flexible dye solar cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(8), 3717–3732. doi:10.1016/j.rser.2011.06.004
- Im, H., Kim, S., Park, C., Jang, S.-H., Kim, C.-J., Kim, K., Park, N.-G., et al. (2010). High performance organic photosensitizers for dye-sensitized solar cells. *Chemical communications (Cambridge, England)*, 46(8), 1335–7. doi:10.1039/b917065k
- Ishida, M., Park, S. W., Hwang, D., Koo, Y. B., Sessler, J. L., Kim, D. Y., & Kim, D. (2011). Donor-Substituted β -Functionalized Porphyrin Dyes on Hierarchically Structured Mesoporous TiO₂ Spheres. Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(39), 19343–19354. doi:10.1021/jp202307b
- Ito, S., Zakeeruddin, S. M., Humphry-Baker, R., Liska, P., Charvet, R., Comte, P., Nazeeruddin, M. K., et al. (2006). High-Efficiency Organic-Dye-Sensitized Solar Cells Controlled by Nanocrystalline-TiO₂ Electrode Thickness. *Advanced Materials*, 18(9), 1202–1205. doi:10.1002/adma.200502540
- Ito, Seigo, Chen, P., Comte, P., Nazeeruddin, M. K., Liska, P., Péchy, P., & Grätzel, M. (2007). Fabrication of screen-printing pastes from TiO₂ powders for dye-sensitized solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 15(7), 603–612. doi:10.1002/pip.768

- Ito, Seigo, Miura, H., Uchida, S., Takata, M., Sumioka, K., Liska, P., Comte, P., et al. (2008). High-conversion-efficiency organic dye-sensitized solar cells with a novel indoline dye. *Chemical communications (Cambridge, England)*, (41), 5194–6. doi:10.1039/b809093a
- Jena, A., Mohanty, S. P., Kumar, P., Naduvath, J., Gondane, V., Lekha, P., Das, J., et al. (2012). Dye Sensitized Solar Cells: A Review. *Transactions of the Indian Ceramic Society*, 71(1), 1–16. doi:10.1080/0371750X.2012.689503
- Ji, S., & Ye, C. (2008). Synthesis, Growth Mechanism, and Applications of Zinc Oxide Nanomaterials. *Journal of Materials Science & Technology*, 24(4), 457–472. Retrieved from <http://www.jmst.org/EN/Y2008/V24/I04/457>
- Jose, R., Thavasi, V., & Ramakrishna, S. (2009). Metal Oxides for Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of the American Ceramic Society*, 92(2), 289–301. doi:10.1111/j.1551-2916.2008.02870.x
- Kamat, P. V., Tvrdy, K., Baker, D. R., & Radich, J. G. (2010). Beyond photovoltaics: semiconductor nanoarchitectures for liquid-junction solar cells. *Chemical reviews*, 110(11), 6664–88. doi:10.1021/cr100243p
- Kanaparthi, R. K., Kandhadi, J., & Giribabu, L. (2012). Metal-free organic dyes for dye-sensitized solar cells: recent advances. *Tetrahedron*, 68(40), 8383–8393. doi:10.1016/j.tet.2012.06.064
- Kim, H. W., & Shim, S. H. (2005). Synthesis of Tin-Oxide One-Dimensional Nanomaterials and Their Characteristics. *Journal of the Korean Physical Society*, 47(3), 516–519. doi:10.3938/jkps
- Kontos, A. I., Kontos, A. G., Tsoukleris, D. S., Bernard, M.-C., Spyrellis, N., & Falaras, P. (2008). Nanostructured TiO₂ films for DSSCS prepared by combining doctor-blade and sol-gel techniques. *Journal of Materials Processing Technology*, 196(1-3), 243–248. doi:10.1016/j.jmatprotec.2007.05.051
- Kuang, D., Walter, P., Nueesch, F., Kim, S., Ko, J., Comte, P., Zakeeruddin, S. M., et al. (2007). Co-sensitization of organic dyes for efficient ionic liquid electrolyte-based dye-sensitized solar cells. *LANGMUIR*, 23(22), 10906–10909. doi:10.1021/la70241
- Kubo, W. (2004). Dye-sensitized solar cells: improvement of spectral response by tandem structure. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 164(1-3), 33–39. doi:10.1016/j.jphotochem.2004.01.024
- Kwak, D., Moon, B.-H., Lee, D.-K., Park, C., & Sung, Y.-M. (2011). Comparison of transparent conductive indium tin oxide, titanium-doped indium oxide, and fluorine-doped tin oxide films for dye-sensitized solar cell application. *JOURNAL OF ELECTRICAL ENGINEERING & TECHNOLOGY*, 6(5), 684–687. doi:10.5370/JEET.2011.6.5.684
- Lee, J. K., Rahman, M., Sarker, S., Nath, N. C. D., & Ahammad, A. J. S. (2010). Metal Oxides and Their Composites for the Photoelectrode of Dye Sensitized Solar Cells. *Homo*. Retrieved from <http://cdn.intechweb.org/pdfs/14598.pdf>
- Lee, J.-K., & Yang, M. (2011). Progress in light harvesting and charge injection of dye-sensitized solar cells. *Materials Science and Engineering: B*, 176(15), 1142–1160. doi:10.1016/j.mseb.2011.06.018

- Lee, K.-M., Suryanarayanan, V., & Ho, K.-C. (2007). A study on the electron transport properties of TiO₂ electrodes in dye-sensitized solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, *91*(15-16), 1416–1420. doi:10.1016/j.solmat.2007.03.007
- Li, C., Yum, J.-H., Moon, S.-J., Herrmann, A., Eickemeyer, F., Pschirer, N. G., Erk, P., et al. (2008). An improved perylene sensitizer for solar cell applications. *ChemSusChem*, *1*(7), 615–8. doi:10.1002/cssc.200800068
- Liang, Y., Peng, B., & Chen, J. (2010). Correlating Dye Adsorption Behavior with the Open-Circuit Voltage of Triphenylamine-Based Dye-Sensitized Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, *114*(24), 10992–10998. doi:10.1021/jp1023873
- Listorti, A., O'Regan, B., & Durrant, J. R. (2011). Electron Transfer Dynamics in Dye-Sensitized Solar Cells. *Chemistry of Materials*, *23*(15), 3381–3399. doi:10.1021/cm200651e
- Lobato, K. (2007). *Charge Transport and Recombination in Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells*. University of Bath. Retrieved from http://webpages.fc.ul.pt/~klobato/publicacoes/Lobato_PhD_Thesis.pdf
- Luque, A., & Hegedus, S. (2003). *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. Wiley.
- Ma, X., Hua, J., Wu, W., Jin, Y., Meng, F., Zhan, W., & Tian, H. (2008). A high-efficiency cyanine dye for dye-sensitized solar cells. *Tetrahedron*, *64*(2), 345–350. doi:10.1016/j.tet.2007.10.094
- Martsinovich, N., & Troisi, A. (2011). Theoretical studies of dye-sensitized solar cells: from electronic structure to elementary processes. *Energy & Environmental Science*, 4473–4495. doi:10.1039/c1ee01906f
- Mishra, A., Fischer, M. K. R., & Bäuerle, P. (2009). Metal-free organic dyes for dye-sensitized solar cells: from structure: property relationships to design rules. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, *48*(14), 2474–99. doi:10.1002/anie.200804709
- Monredon, S., Cellot, A., Ribot, F., Sanchez, C., Armelao, L., Gueneau, L., & Delattre, L. (2002). Synthesis and characterization of crystalline tin oxide nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry*, *12*(8), 2396–2400. doi:10.1039/b203049g
- Ohring, M. (1992). *The material science of thin films. Thin Films*. Academic press.
- Otsuki, J., Takaguchi, Y., Takahashi, D., Kalimuthu, P., Singh, S. P., Islam, A., & Han, L. (2011). Piperidine-Substituted Perylene Sensitizer for Dye-Sensitized Solar Cells. *Advances in OptoElectronics*, *2011*, 1–7. doi:10.1155/2011/860486
- O'Regan, B., & Grätzel, M. (1991). A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, *353*(6346), 737–740. doi:10.1038/353737a0
- Pagliaro, M., & Palmisano, G. (2008). *Flexible Solar Cells*. Wiley.
- Park, N. (2010). Light management in dye-sensitized solar cell. *Korean Journal of Chemical Engineering*, *27*(2), 375–384. doi:10.1007/s11814-010-0112-z
- Park, N.-G., van de Lagemaat, J., & Frank, a. J. (2000). Comparison of Dye-Sensitized Rutile- and Anatase-Based TiO₂ Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry B*, *104*(38), 8989–8994. doi:10.1021/jp9943651

- Razykov, T. M., Ferekides, C. S., Morel, D., Stefanakos, E., Ullal, H. S., & Upadhyaya, H. M. (2011). Solar photovoltaic electricity: Current status and future prospects. *Solar Energy*, 85(8), 1580–1608. doi:10.1016/j.solener.2010.12.002
- Rhee, S., & Kwon, W. (2011). Key technological elements in dye-sensitized solar cells (DSC). *Korean Journal of Chemical Engineering*, 28(7), 1481–1494. doi:10.1007/s11814-011-0148-8
- Ribeiro, F., Maçaira, J., Cruz, R., Gabriel, J., Andrade, L., & Mendes, A. (2012). Laser assisted glass frit sealing of dye-sensitized solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 96, 43–49. doi:10.1016/j.solmat.2011.09.009
- Safi, I. (2000). Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: a review. *Surface and Coatings Technology*, 127(2-3), 203–218. doi:10.1016/S0257-8972(00)00566-1
- Saunders, B. R. (2012). Hybrid polymer/nanoparticle solar cells: preparation, principles and challenges. *Journal of colloid and interface science*, 369(1), 1–15. doi:10.1016/j.jcis.2011.12.016
- Shen, P., Tang, Y., Jiang, S., Chen, H., Zheng, X., Wang, X., Zhao, B., et al. (2011). Efficient triphenylamine-based dyes featuring dual-role carbazole, fluorene and spirobifluorene moieties. *Organic Electronics*, 12(1), 125–135. doi:10.1016/j.orgel.2010.10.016
- Shi, Y., Hill, R. B. M., Yum, J.-H., Dualeh, A., Barlow, S., Grätzel, M., Marder, S. R., et al. (2011). A high-efficiency panchromatic squaraine sensitizer for dye-sensitized solar cells. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 50(29), 6619–21. doi:10.1002/anie.201101362
- Shockley, W., & Queisser, H. J. (1961). Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. *Journal of Applied Physics*, 32(3), 510. doi:10.1063/1.1736034
- Shopova-gospodinova, D., Jeurgens, L. P. H., Welzel, U., Pitta, L., Hoffmann, R. C., & Bill, J. (2012). Synthesis of V-doped TiO₂ films by chemical bath deposition and the effect of post-annealing on their properties. *Thin Solid Films*, 520(18), 5928–5935. doi:10.1016/j.tsf.2012.03.047
- Sun, K., Vasudev, M., Jung, H.-S., Yang, J., Kar, A., Li, Y., Reinhardt, K., et al. (2009). Applications of colloidal quantum dots. *Microelectronics Journal*, 40(3), 644–649. doi:10.1016/j.mejo.2008.06.033
- Thavasi, V., Renugopalakrishnan, V., Jose, R., & Ramakrishna, S. (2009). Controlled electron injection and transport at materials interfaces in dye sensitized solar cells. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 63(3), 81–99. doi:10.1016/j.mser.2008.09.001
- Tiwana, P., Docampo, P., Johnston, M. B., Snaith, H. J., & Herz, L. M. (2011). Electron mobility and injection dynamics in mesoporous ZnO, SnO₂, and TiO₂ films used in dye-sensitized solar cells. *ACS nano*, 5(6), 5158–66. doi:10.1021/nn201243y
- Vougioukalakis, G. C., Philippopoulos, A. I., Stergiopoulos, T., & Falaras, P. (2010). Contributions to the development of ruthenium-based sensitizers for dye-sensitized solar cells. *Coordination Chemistry Reviews*, 255(21-22), 2602–2621. doi:10.1016/j.ccr.2010.11.006
- Wang, Z.-S., Cui, Y., Dan-oh, Y., Kasada, C., Shinpo, a., & Hara, K. (2007). Thiophene-Functionalized Coumarin Dye for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells: Electron Lifetime Improved by Coadsorption of Deoxycholic Acid. *Journal of Physical Chemistry C*, 111(19), 7224–7230. doi:10.1021/jp067872t

- Wei, M., Qi, Z., Ichihara, M., & Zhou, H. (2008). Synthesis of single-crystal niobium pentoxide nanobelts. *Acta Materialia*, 56(11), 2488–2494. doi:10.1016/j.actamat.2008.01.049
- Yang, C.-H., Liao, S.-H., Sun, Y.-K., Chuang, Y.-Y., Wang, T.-L., Shieh, Y.-T., & Lin, W.-C. (2010). Optimization of Multiple Electron Donor and Acceptor in Carbazole-Triphenylamine-Based Molecules for Application of Dye-Sensitized Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(49), 21786–21794. doi:10.1021/jp106275v
- Yella, A., Lee, H.-W., Tsao, H. N., Yi, C., Chandiran, A. K., Nazeeruddin, M. K., Diao, E. W.-G., et al. (2011). Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II/III)-based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency. *Science (New York, N.Y.)*, 334(6056), 629–34. doi:10.1126/science.1209688
- Yu, Z., Gorlov, M., Nissfolk, J., Boschloo, G., & Kloo, L. (2010). Investigation of Iodine Concentration Effects in Electrolytes for Dye-Sensitized Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(23), 10612–10620. doi:10.1021/jp1001918
- Yum, J., Chen, P., Grätzel, M., & Nazeeruddin, M. K. (2008). Recent developments in solid-state dye-sensitized solar cells. *ChemSusChem*, 1(8-9), 699–707. doi:10.1002/cssc.200800084
- Zeng, W., Cao, Y., Bai, Y., Wang, Y., Shi, Y., Zhang, M., Wang, F., et al. (2010). Efficient Dye-Sensitized Solar Cells with an Organic Photosensitizer Featuring Orderly Conjugated Ethylenedioxythiophene and Dithienosilole Blocks. *Chemistry of Materials*, 22(5), 1915–1925. doi:10.1021/cm9036988
- Zhang, G., Bala, H., Cheng, Y., Shi, D., Lv, X., Yu, Q., & Wang, P. (2009). High efficiency and stable dye-sensitized solar cells with an organic chromophore featuring a binary pi-conjugated spacer. *Chemical communications (Cambridge, England)*, (16), 2198–200. doi:10.1039/b822325d
- Zhu, W., Wu, Y., Wang, S., Li, W., Li, X., Chen, J., Wang, Z., et al. (2011). Organic D-A- π -A Solar Cell Sensitizers with Improved Stability and Spectral Response. *Advanced Functional Materials*, 21(4), 756–763. doi:10.1002/adfm.201001801

Medical Physics, acedido em Agosto de 2012,

http://www.genesis.net.au/~ajs/projects/medical_physics/index.html

Photovoltaic education network, acedido em Julho de 2012,

<http://www.pveducation.org/pvcdrom/properties-of-sunlight/air-mass>

Universidade de Ku Leuven, acedido em Setembro de 2012,

<http://fys.kuleuven.be/iks/nvsf/experimental-facilities/x-ray-diffraction-2013-bruker-d8-discover>

Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, acedido em Agosto de 2012,

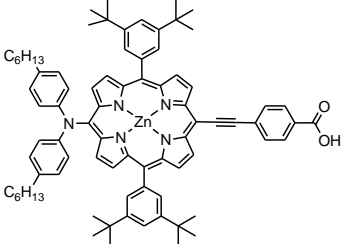
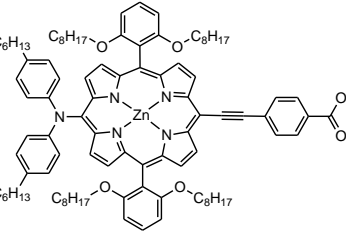
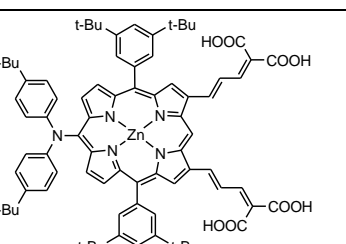
<http://home.utad.pt/~ume/Fundamentos%20Te%F3ricos.pdf>

Universidade Internacional de Andaluzia, acedido em Julho de 2012, <http://ocw.unia.es/ciencias-de-la-ingenieria/tecnologia-de-celulas-y-modulos-fotovoltaicos/Materiales/ud1/unidad-1.-la-celula-solar>

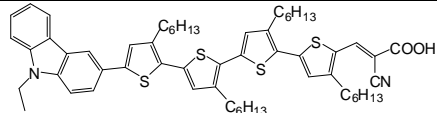
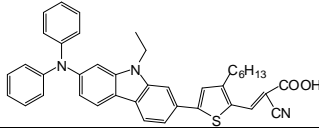
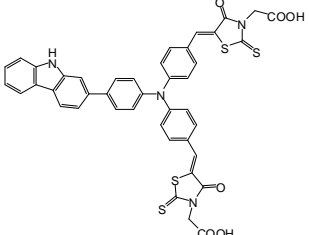
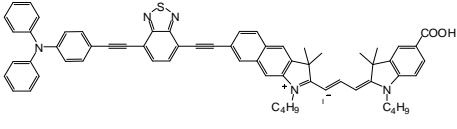
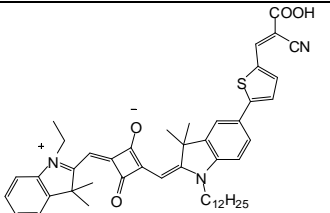
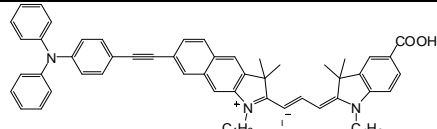
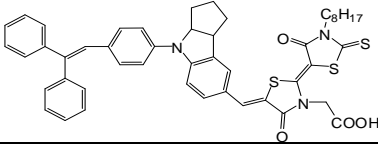
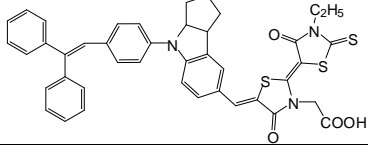
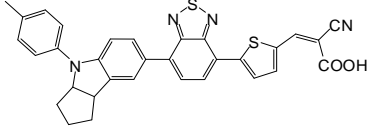
Xop Física, acedido em Maio de 2012, <http://www.xopfisica.es/xop/english/>

7. Anexos

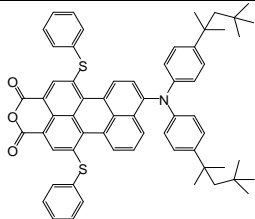
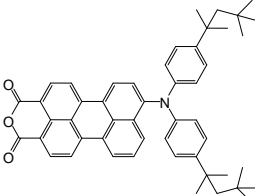
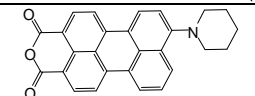
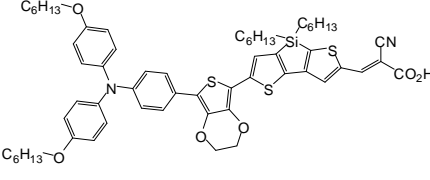
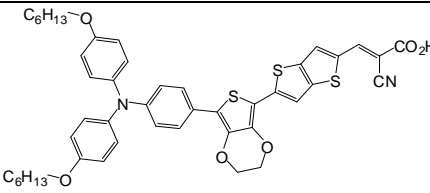
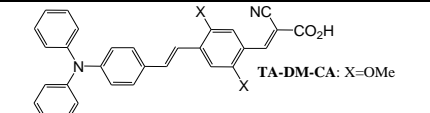
Anexo A - Estado da arte de células solares sensibilizadas com porfirinas, com filmes de TiO₂ e eletrólito líquido.

Classe	Grupo	Estrutura molecular	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF (%)	η (%)	d (μm)	Ref
Organometálico	Porfirinas		18,6	0,77	76	11,0	16	(Bessho et al., 2010)
			15,0	0,77	66	7,6	10	(Yella et al., 2011)
			18,4	0,71	57	7,5	~12	(Ishida et al., 2011)

Anexo B – Estado da arte de células solares com elétrodos de TiO₂ sensibilizadas com corantes orgânicos.

Classe	Grupo	Estrutura molecular	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF (%)	η (%)	d (μm)	Ref
Orgânicos	Carbazol		14,0	0,74	74	7,7	N.D.	(Mishra et al., 2009)
			14,3	0,70	71	7,0	18	(Shen et al., 2011)
			12,3	0,60	61	4,6	7	(Yang et al., 2010)
	Cianinas		22,1	0,54	48	7,6	4	(Ma et al., 2008)
			14,8	0,64	71	6,7	2,8	(Shi et al., 2011)
			15,8	0,57	55	6,6	4	(Ma et al., 2008)
	Indolinas		18,6	0,72	71	9,5	19	(Seigo Ito et al., 2008)
			20,0	0,65	69	9,0	21	(S. Ito et al., 2006)
			17,7	0,65	76	8,7	21	(Zhu et al., 2011)

Anexo B (Continuação) – Estado da arte de células solares com elétrodos de TiO₂ sensibilizadas com corantes orgânicos.

Classe	Grupo	Estrutura molecular	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF (%)	η (%)	d (μm)	Ref
Orgânicos	Perilenos		12,6	0,73	74	6,8	10	(Li et al., 2008)
			10,4	0,65	58	3,9	10	(Edvinsson et al., 2007)
			7,7	0,57	70	3,1	20	(Otsuki et al., 2011)
	Trifenilaminas		17,9	0,77	73	10,1	12	(Zeng et al., 2010)
			16,1	0,80	76	9,8	12	(Zhang et al., 2009)
			20,9	0,70	67	9,7	N.D.	(Im et al., 2010)

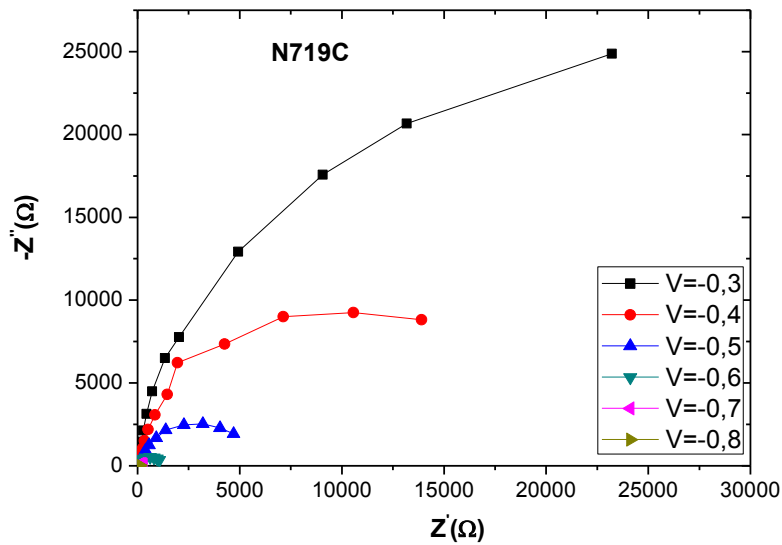
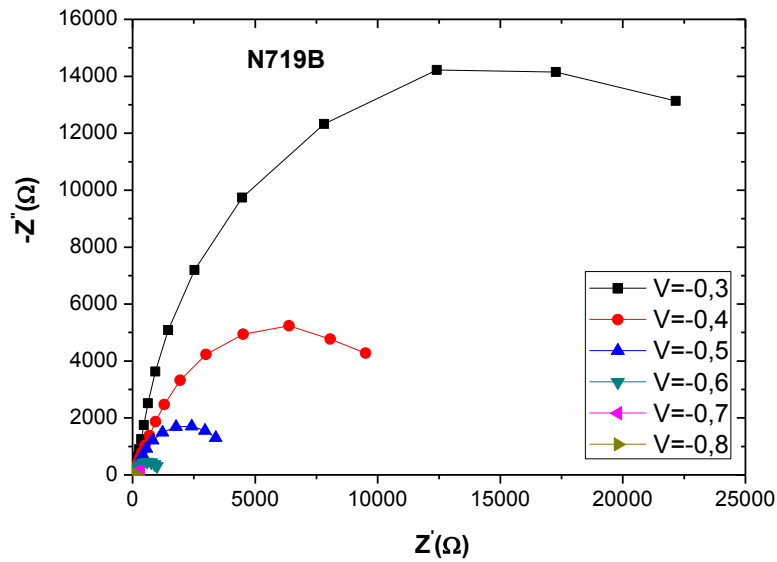
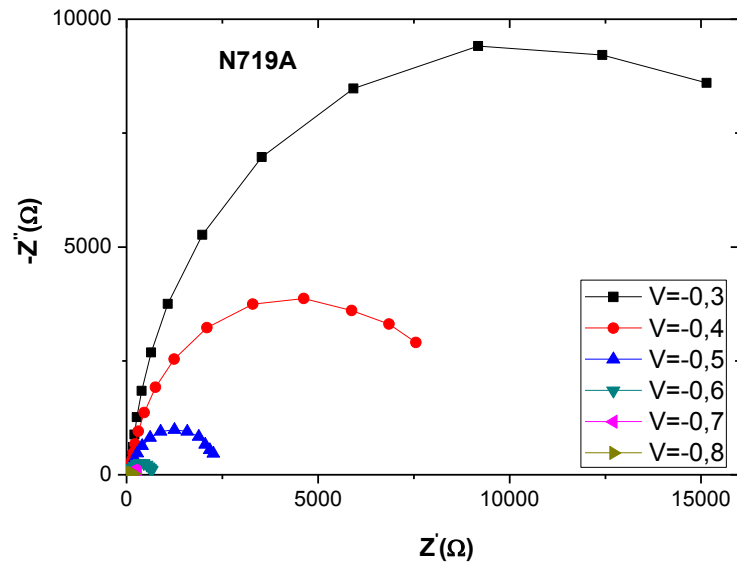
Anexo C – Evaporação Térmica Assistida por Canhão de Eletrões

O princípio de funcionamento da Evaporação térmica com Canhão de Eletrões baseia-se na focagem de um feixe de eletrões de alta energia cinética na superfície de um cadinho com o material a depositar. Essa energia cinética é então transformada em calor, aumentando a temperatura do metal de tal maneira que é possível fundir, evaporar ou até mesmo sublimar qualquer tipo de material ou liga.

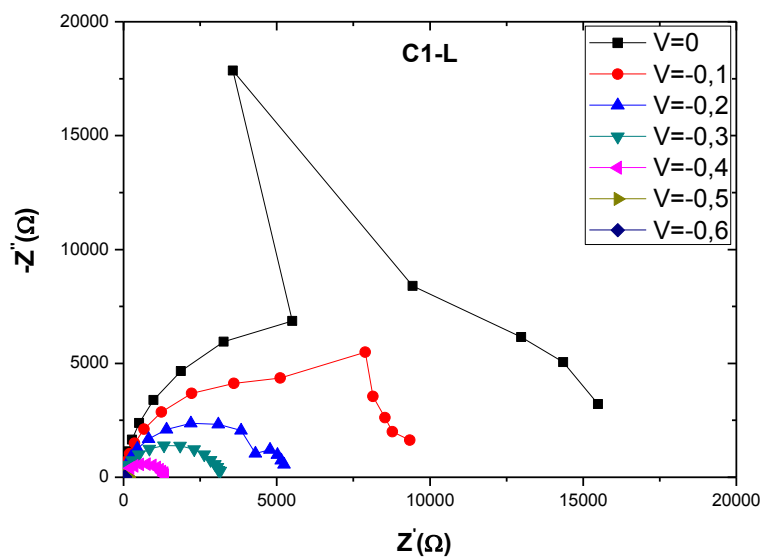
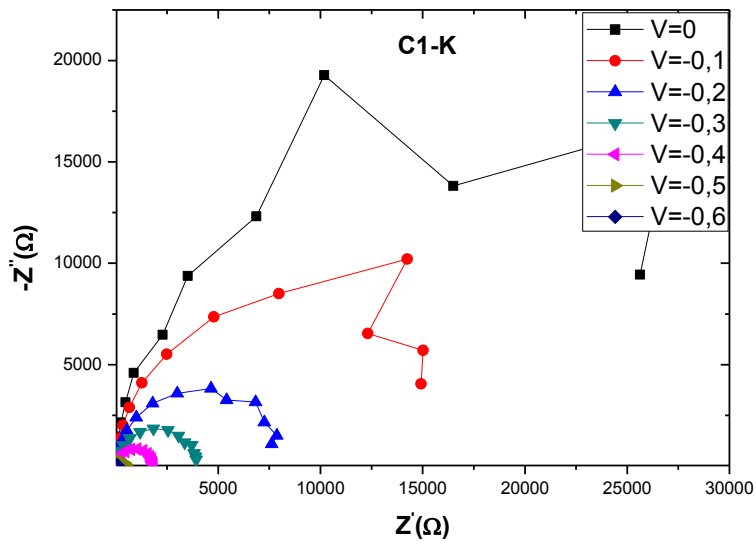
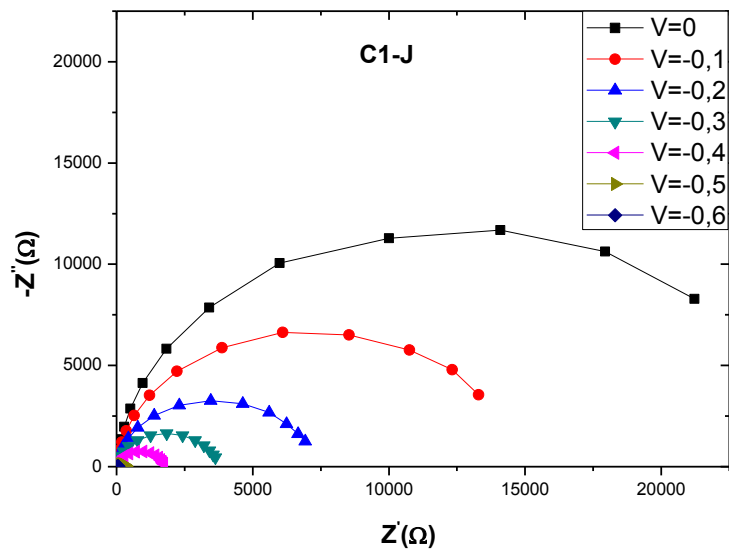
Como o feixe incide apenas numa pequena porção de material, e dado que o cadinho é refrigerado, todo o metal que contacta o cadinho permanece no estado sólido enquanto o feixe promove a evaporação localizada do metal. Uma vez que o porta-substratos se encontra a uma temperatura significativamente mais baixa que o vapor do metal, dá-se a condensação à superfície do substrato (bem como nas paredes da câmara de vácuo) de uma fina película do material.

Esta singularidade deste método implica que a pureza do material depositado dependa unicamente da pureza do material de partida, já não existem contaminantes no processo, nomeadamente provenientes do cadinho. Esta técnica é bastante apelativa também devido ao facto de permitir uma elevada taxa de deposição, podendo mesmo ser superior a 100 \AA/s .

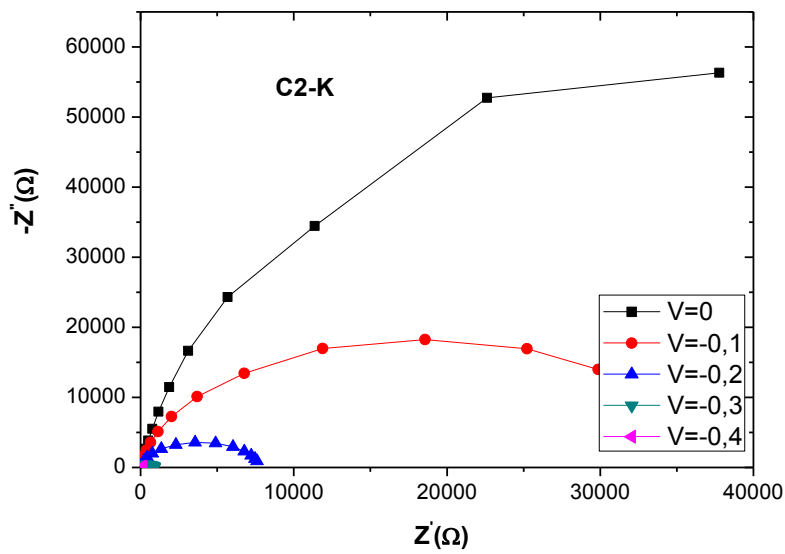
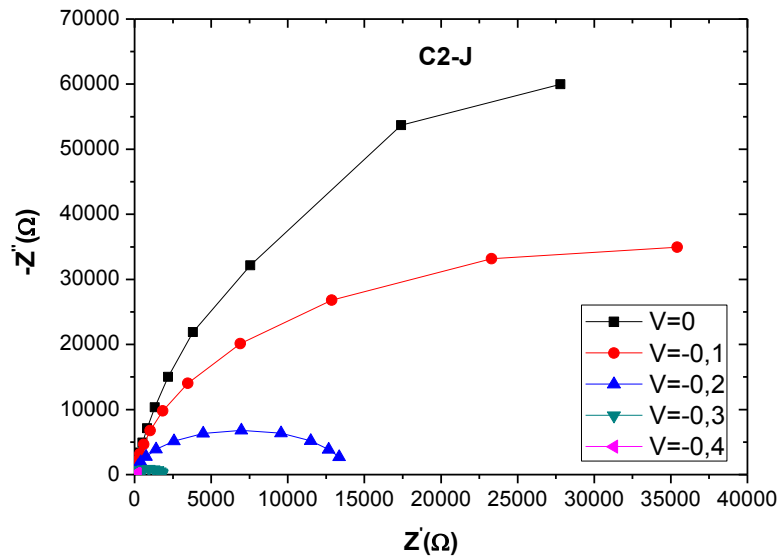
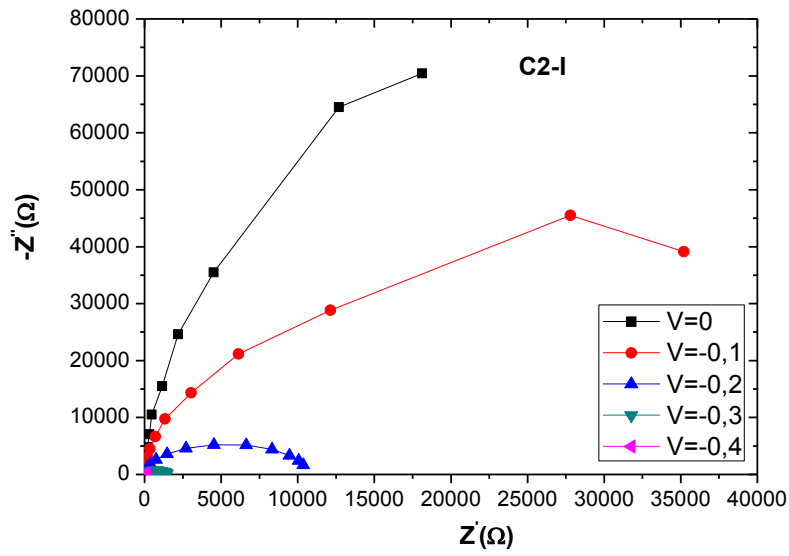
Anexo D – Gráficos de Nyquist das células sensibilizadas com o corante N719.



Anexo E - Gráficos de Nyquist das células sensibilizadas com o corante C1-LEN.



Anexo F - Gráficos de Nyquist das células sensibilizadas com o corante C2-LEN.



Anexo H- Determinação das Resistências em Série e em Paralelo.

