

PRISCILLA KADJA PONTES DE MELO

**MONTAGEM E CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES FOTOVOLTAICAS
DE TiO₂**

JOÃO PESSOA

2016

PRISCILLA KADJA PONTES DE MELO

**MONTAGEM E CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES FOTOVOLTAICAS
DE TiO₂**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica - PPGEE, da Universidade Federal da Paraíba - UFPB, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Elétrica.

Orientadores: Prof. Dr. Cícero da Rocha Souto

Profa. Dra. Pollyana Caetano
Ribeiro Fernandes

JOÃO PESSOA

2016

M528m Melo, Priscilla Kadja Pontes de.
 Montagem e caracterização de células solares fotovoltaicas
 de TiO_2 / Priscilla Kadja Pontes de Melo.- João Pessoa, 2016.
 70f. : il.
 Orientadores: Cícero da Rocha Souto, Pollyana Caetano
 Ribeiro Fernandes
 Dissertação (Mestrado) - UFPB/CEAR
 1. Engenharia elétrica. 2. Dióxido de titânio. 3. Células
 solares. 4. Desempenho energético.

UFPB/BC

CDU: 621.3(043)

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA – UFPB
CENTRO DE ENERGIAS ALTERNATIVAS E RENOVÁVEIS – CEAR
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA - PPGE

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova o Exame de Qualificação

**MONTAGEM E CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES FOTOVOLTAICAS
DE TiO₂**

Elaborado por

PRISCILLA KADJA PONTES DE MELO

como requisito para obtenção do grau de
Mestre em Engenharia Elétrica.

COMISSÃO EXAMINADORA

CÍCERO DA ROCHA SOUTO (Presidente)

POLLYANA CAETANO RIBEIRO FERNANDES (Presidente)

RENATE MARIA RAMOS WELLEN (Examidora Externa)

ALEXSANDRO JOSÉ VIRGÍNIO DOS SANTOS (Examidor Externo)

João Pessoa/PB, ____ de _____ de _____.

À memória de meus avós paternos (José Cardoso de Melo e Josefa Gama de Melo) e maternos (Lácio Túlio Dias Pontes e Maria Carolina Soares Pontes) e aproveito também para agradecê-los pelos exemplos de vida.

Dedico

AGRADECIMENTOS

Meus primeiros agradecimentos são a Deus por me dar forças e nunca me abandonar por toda essa caminhada. Iluminando e mostrando o melhor caminho para chegar até aqui.

Aos meus pais Josianaldo Gama de Melo e Kadja Maria Soares Pontes, que devo grande parte das minhas conquistas e dedico esse trabalho por inteiro. Gostaria de agradecer por todo apoio e incentivo, na realização desse sonho. A toda minha família, em especial as minhas tias Kácia e Maria Liege que sempre me apoiaram e incentivaram.

Aos meus orientadores Cícero da Rocha Souto e Pollyana Caetano Ribeiro Fernandes pela participação ao longo desta trajetória, incentivando, apoiando, ensinando e principalmente, orientando de uma maneira tão grandiosa. Muito obrigada por acreditar e me encaminhar da melhor forma possível.

Ao professor Darlan, pela ajuda e ensinamentos que foram fundamentais na realização deste trabalho.

As companheiras de Laboratório Raquel, Emilly, Walesca e Aline. Que tiveram uma contribuição fundamental na conclusão deste trabalho.

Aos companheiros do Laboratório de Sistemas e Estruturas Ativas (LaSEA) José Carlos, Walber, Luan e João.

Aos amigos e companheiros de mestrado, que estavam presentes nos momentos difíceis e juntos conseguimos concluir esse sonho, em especial a amiga Tatiana pela ajuda e disponibilidade. Aos amigos Jeane, Thenio, David, Fabricio, Diego, Daiana e Wendell.

A todos os professores que contribuíram para minha formação desde o ensino básico, graduação e pós-graduação.

Aos professores Renate Maria Ramos Wellen e Alexsandro José Virgínio dos Santos da banca examinadora, pela participação, dispondo de seu tempo e conhecimento. Muito obrigada pelas valiosas contribuições.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram com o desenvolvimento e conclusão desse trabalho.

"A mente que se abre a uma nova ideia jamais voltará ao seu tamanho original."

(Albert Einstein)

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	VII
RESUMO.....	VIII
ABSTRACT.....	IX
1 INTRODUÇÃO	11
1.1 OBJETIVO.....	14
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
1.3 MOTIVAÇÃO	14
2 REVISÃO DE LITERATURA	16
2.1 CÉLULAS SOLARES	16
2.1.1 CÉLULAS SOLARES DA PRIMEIRA GERAÇÃO	18
2.1.2 CÉLULAS SOLARES DA SEGUNDA GERAÇÃO.....	19
2.1.3 CÉLULAS SOLARES DA TERCEIRA GERAÇÃO	20
2.1.4 PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DA CÉLULA DE TERCEIRA GERAÇÃO	22
2.1.5 COMPONENTES E DESENVOLVIMENTOS RECENTES	24
2.2 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE CÉLULAS FOTOVOLTAICAS.....	34
2.3 MODELAMENTOS MATEMÁTICOS.....	39
3 MATERIAIS E MÉTODOS	42
3.1 SÍNTESES DAS NANOPARTICULAS.....	42
3.2 PREPARAÇÃO DO FOTOELETRODO.....	43
3.3 PREPARAÇÃO DO CONTRAELETRODO	45
3.4 MONTAGEM DOS DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS.....	45
3.5 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS E DOS FILMES	46
3.5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X – DRX.....	46
3.5.2 ANÁLISE TEXTURAL – ADSORÇÃO DE N ₂	47
3.5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV	48
3.6 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA.....	48
3.6.1 CURVA TENSÃO X CORRENTE.....	50
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	52
4.1 RESULTADO DA DIFRAÇÃO DE RAIO X-DRX NAS NANOPARTÍCULAS	52
4.2 RESULTADO TEXTURAL NAS NANOPARTÍCULAS.....	53
4.3 RESULTADO DA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV NAS NANOPARTÍCULAS	54

4.4	RESULTADO DA MONTAGEM DOS DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS	55
4.5	CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA.....	56
5	CONCLUSÕES	61
6	TRABALHOS FUTUROS.....	63

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UMA CÉLULA SOLAR.....	22
FIGURA 2 - PERCURSO DO ELÉTRON AO LONGO DA CÉLULA SOLAR COM INDICAÇÃO DOS CAMINHOS DE RECOMBINAÇÃO (EM AZUL).....	24
FIGURA 3 - REPRESENTAÇÃO DA MOLÉCULA DE N719 (À ESQUERDA). REPRESENTAÇÃO DE UMA MOLÉCULA DE N719 ADSORVIDA A UMA PARTÍCULA DE TiO_2	27
FIGURA 4 - ESQUEMA DA MORFOLOGIA DE UM ELETRODO SEMICONDUTOR SENSIBILIZADO COM CORANTE A) NANOPARTICULAS.....	30
FIGURA 5 - MODELO ELÉTRICO DE UMA CÉLULA SOLAR	35
FIGURA 6 - FIGURA CURVA DE CORRENTE X TENSÃO (CURVA I-V)	37
FIGURA 7 - ETAPAS PARA A OBTENÇÃO DAS NANOESTRUTURAS PELO MÉTODO PECHINI. .	43
FIGURA 8 - ETAPAS PARA A OBTENÇÃO DOS FOTOELETRODOS DE TiO_2 COM O CORANTE ADSORVIDO.	44
FIGURA 9 - PREPARAÇÃO DO CONTRAELETRODO	45
FIGURA 10 - DISPOSITIVO FOTOVOLTAICO DE TiO_2	46
FIGURA 11 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DA MEDIÇÃO	49
FIGURA 12 – PIRANÔMETRO	49
FIGURA 13 - AQUISIÇÃO DE DADOS.....	49
FIGURA 14 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS DE TiO_2 CALCINADOS A 500 °C OBTIDOS MÉTODO PECHINI.	52
FIGURA 15 - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO DA AMOSTRA DE TiO_2 OBTIDO PELO MÉTODO PECHINI.....	54
FIGURA 16 - MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA AMOSTRA DE TiO_2 OBTIDO PELO MÉTODO PECHINI, COM AMPLIAÇÃO DE 10000X.....	55
FIGURA 17 - MONTAGEM DO DISPOSITIVO FOTOVOLTAICO.	56
FIGURA 18 - ESQUEMA DE MEDIÇÃO.....	57
FIGURA 19 - AMOSTRAS DE CORRENTES E TENSÕES MEDIDAS EXPERIMENTALMENTE.....	57
FIGURA 20 - RESULTADO DA CURVA I-V E DA POTÊNCIA DA CÉLULA.	58

RESUMO

MONTAGEM E CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES FOTOVOLTAICAS DE TiO_2

Devido à demanda crescente no setor de energia mundial, trabalhos de pesquisas estão sendo fundamentados na procura de novos recursos energéticos não poluentes. Com conceitos de utilização já bem consolidados a energia solar tem tido destaque na sua captação e transformação em energia elétrica. Uma das formas de utilização da energia solar com grande impacto na rede energética é a transformação através das células solares, que são dispositivos de conversão direta de energia solar em energia elétrica por meio do efeito fotovoltaico. Neste contexto, surgem vários desafios para o seu desenvolvimento no que se refere a novos materiais que possibilitem maior eficiência nessa transformação. As células fotovoltaicas precisam ser eficientes, estáveis e seu custo de fabricação deve ser competitivo. Considerando esses fatores, este trabalho de pesquisa apresenta a montagem de células solares sensibilizadas por corante de dióxido de titânio (TiO_2) mais comumente encontradas na literatura. Baseado nisso, foi desenvolvida a célula solar utilizando o método Pechini. A metodologia é consolidada e objetiva, uma otimização de todas as etapas envolvidas no processo de montagem das células para melhorar a eficiência da conversão energética. Para verificar o desempenho da célula, calcula-se a sua eficiência. Esta estimativa necessita de um fator de preenchimento (FF) extraído da curva I-V. Para este propósito, os algoritmos de Newton Rapson e Levenberg Marquardt são aplicados para plotar a curva e achar os parâmetros da célula. Os resultados experimentais comprovam que a célula construída com uma área de $6,25 \text{ cm}^2$ e o valor de eficiência $\eta = 3,21 \%$, é eficaz na transformação da energia solar em eletricidade.

Descritores: Dióxido de titânio, células solares, desempenho energético.

ABSTRACT

ASSEMBLY AND CHARACTERIZATION OF TiO_2 PHOTOVOLTAIC SOLAR CELLS

Due to increasing demand in the global energy sector, research are being grounded in the pursuit of new nonpolluting energy resources. With concepts of use already well-established, solar energy has been highlighted in its capture and transformation into electricity. One way of using solar energy with great impact on energy network is the transformation through the solar cells, which are devices for direct conversion of solar energy into electricity through the photovoltaic effect. This raises a number of challenges to their development as it relates to new materials that allow greater efficiency in this transformation. Photovoltaic cells need to be efficient, stable, and its manufacturing cost must be competitive. Considering these factors, this paper presents the assembly of solar cells sensitized by titanium dioxide pigment (TiO_2) most commonly found in the literature. Based on this, the solar cell has been developed using the Pechini method. The methodology is consolidated and objective, an optimization of all steps involved in the assembly process of the cells to improve the efficiency of energy conversion. To check the performance of the cell, its efficiency is calculated. This estimate requires a fill factor (FF) extracted from the I-V curve. For this purpose, Newton Rapson and Levenberg-Marquardt algorithms are used to plot the curve and find the cell parameters. The experimental results show that the cell built with an area of 6,25 square centimeters and the efficiency value $\eta = 3.21\%$ is effective in the transformation of solar energy into electricity.

Key words: titanium dioxide, solar cells, energy performance

1 INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

Atualmente vivencia-se um grande impacto ambiental gerado pelo uso de combustíveis fósseis e nucleares, surgindo a necessidade de buscar fontes de energias renováveis e limpas. A energia produzida a partir de fontes renováveis abasteceu cerca de 60 % do consumo elétrico nacional em 2014. Da produção renovável de cerca da metade corresponde à energia hídrica, 40 % a energia eólica e 10 % a energia da biomassa (com resíduos sólidos urbanos e biogás). Embora a energia solar fotovoltaica represente menos de 2 % do mix energético nacional, o crescimento de potência instalada da tecnologia ultrapassou os 20 % (DGEG, 2014).

Existem grandes investimentos em pesquisas para a melhoria e implementação de mais plantas eólicas, usinas hidroelétricas e geotérmicas, na utilização de força das marés e energia solar. Embora todas essas formas apresentem características de sistemas renováveis, a única fonte disponível em todo o planeta é o sol.

O efeito fotovoltaico foi descoberto por Becquerel em 1893 se mantendo avançado na geração de energia elétrica através de células solares até os dias de hoje. Existem várias usinas solares com grande capacidade de geração em pleno funcionamento. Embora as células solares de silício cristalino, classificadas como células solar de primeira geração, ainda dominem o mercado mundial, as chamadas células solares de terceira geração apresentam características como leveza e flexibilidade. Além de possibilitar superar o limite de Shockley-Queisser (trata da eficiência de produzir energia com junção p-n) que as tornam potenciais candidatas para futuramente suprir grande parte da demanda energética. Entre as chamadas células solares de terceira geração, destacam-se as células solares sensibilizadas por corante (DSSCs). Essas células são montadas com materiais nanoestruturados, conhecidas também por células solares fotovoltaicas ou células solares híbridas por utilizar materiais orgânicos e inorgânicos. Seus primeiros estudos foram no início da década de 90 pelo pesquisador Michael Gratzel.

Segundo dados da Agência Internacional de Energia - IEA, a energia solar é a tecnologia que está em constante evolução e crescimento. Para acompanhar o avanço é necessário cada vez mais pesquisas na área da energia solar fotovoltaica. Isso possibilita conhecer na plenitude os processos físicos e químicos envolvidos na

formação de cargas, melhorar a eficiência de conversão de energia e reduzir os custos dos dispositivos fotovoltaicos.

As células solares fotovoltaicas de terceira geração são dispositivos eletroquímicos que convertem diretamente a energia solar em energia elétrica. Constituem basicamente de um arranjo tipo sanduiche composta por um corante sensibilizador, um material em escala nanométrica com propriedades semicondutoras na forma de filme fino, dois substratos (ânodo e contra-eletrodo de vidro condutor) e eletrólito.

As características do filme semicondutor utilizado como ânodo das células solares, dentre as quais se destaca a espessura, a área superficial e a porosidade, interferem significativamente em seu desempenho. Tem sido muito pesquisado desde 1991, no entanto, os dispositivos ainda apresentam desafios a serem superados antes de sua fabricação e comercialização em grande escala. Dentre eles, pode-se destacar a reprodutibilidade na fabricação e a melhoria das propriedades do filme de óxido semicondutor.

Dentre os materiais semicondutores na forma de filme mais apropriados para a sua utilização, destaca-se o dióxido de titânio (TiO_2), o qual tem sido alvo de muitas pesquisas durante as últimas décadas. Apresentam fotoatividade e estabilidade na maioria dos ambientes químicos (GUPTA e TRIPATHI, 2011), além de ser facilmente sintetizado por vários métodos de síntese química e possuir boa aderência que facilita a deposição no substrato condutor para a formação de filmes finos (MUNIZ, GOES, *et al.*, 2011).

A vantagem de utilizar filmes finos de TiO_2 nas células solares é a redução da quantidade de material necessária para a produção, e conseqüentemente, dos custos. A desvantagem está relacionada com a sua estrutura eletrônica de *band gap* situado entre 3,0 e 3,2 eV, que é excelente catalisador na região do ultravioleta próxima, porém pode ser transparente na região do visível e apresenta baixas conversões de energia nesta região do espectro (TRIPATHI, MATHPAL, *et al.*, 2014). Neste sentido, a sensibilização dos filmes de TiO_2 com os corantes, permite o aproveitamento de parte do espectro na região do visível.

Mais especificamente, o trabalho de pesquisa pretende consolidar e desenvolver por síntese química, utilizando o método Pechini, nanoestruturas de dióxido de titânio (TiO_2). Assim, como otimizar o processo de deposição dos filmes a

partir da técnica de deposição por espalhamento para as montagens das células solares fotovoltaicas. Espera-se que com a caracterização estrutural, textural e morfológica consigam nanoestruturas com elevada área superficial, com características mesoporosas, com boas propriedades optoeletrônicas e com um maior aproveitamento do espectro solar, conseqüentemente, será possível melhorar a eficiência da conversão energética.

O método Pechini, também conhecido como método dos Precursores Poliméricos, vem se destacando na literatura por ser um método químico inovador de obter nanopartículas a baixas temperaturas, permitindo um controle rigoroso na morfologia das partículas favorecendo a formação de materiais monofásicos e mesoporosos. Em muitas pesquisas, toma-se por base a patente de Pechini 1967 e utilizam-se variações do método como diferentes relações entre o ácido cítrico e o cátion metálico, sendo possível incorporar os mais diversos cátions metálicos na rede polimérica, os quais acabam distribuídos homogeneamente.

A importância do uso do método Pechini para a obtenção do TiO_2 no trabalho de pesquisa se deve ao fato de permitir um material com as características essenciais para ser inserido nas células solares. O tamanho das partículas e a presença de mesoporos influênciam no desempenho das células solares. A utilização de nanopartículas aumenta a área superficial em até 2000 vezes (HUANG, YING-CHAN, *et al.*, 2006), com isto, consegue-se uma maior área disponível para o corante ser absorvido.

Para a parte que constitui o fotoeletrodo das células solares é necessário que as nanopartículas de TiO_2 estejam dispersas no substrato condutor na forma de filme fino. Assim, faz-se necessário o uso de técnicas de deposição disponíveis na literatura como: *Spray pyrolysis*, *spin coating*, *dip coating* e técnica *doctor blade*, conhecida também por técnica de espalhamento. A técnica de espalhamento vem se destacando por sua metodologia de deposição simples, rápida e de baixo custo, fornecendo filmes homogêneos e uniformes.

Sendo assim, o trabalho de pesquisa faz uso de uma metodologia com garantias de resultados promissores, uma vez que as etapas envolvidas para a construção das células solares fotovoltaicas têm fundamentação teórica consolidada na literatura.

1.1 OBJETIVO

O objetivo do trabalho de pesquisa é fazer a montagem e a caracterização elétrica de células solares fotovoltaicas de TiO_2 .

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar as células fotovoltaica com TiO_2 ;
- Estudar os mecanismos de montagem da célula fotovoltaica com TiO_2 ;
- Montar estruturas para caracterização elétrica da célula;
- Encontrar a eficiência da célula fotovoltaica.

1.3 MOTIVAÇÃO

O trabalho de pesquisa está inserido nas demandas energéticas mundiais porque busca soluções para novos dispositivos geradores de energia elétrica renovável. A procura por células solares com maior eficiência para montagem de painéis fotovoltaicos tem sido alvo de estudo por nações desenvolvidas e em desenvolvimento como uma das alternativas para diminuição da dependência do consumo de combustíveis fósseis e de outras formas de energias não renováveis. Com o objetivo de tornar economicamente sustentável, utilizando matérias primas disponíveis e renováveis, aumentando a competitividade através da obtenção de energia elétrica.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 CÉLULAS SOLARES

As células solares tem o propósito de tornar economicamente sustentável a produção de energia, utilizando novas fontes de matérias primas disponíveis, renováveis, limpa e de baixo custo, pesquisas vem sendo realizadas para a utilização de células solares, que são dispositivos que utilizam semicondutores e convertem energia solar em energia elétrica a partir da energia dos fótons provenientes da luz solar. A Tabela 1, representa os tipos de energia e fabricação desses tipos, em três países no ano de 2014.

Tabela 1 – Origem da energia elétrica no Brasil, Estados Unidos e Alemanha.
(Ano-base 2014)

Origem da Energia	Energia elétrica (%)		
	Brasil	EUA	Alemanha
Hidráulica	65,2	6,3	3,5
Derivados de petróleo	6,9	0,7	0,0
Carvão e derivados	3,2	38,7	46,0
Nuclear	2,5	19,4	17,6
Gás natural e outros gases	13,0	27,6	6,4
Biomassa	7,3	6,2	10,3
Éolica	2,0	4,4	9,9
Solar	0,0	0,4	6,3
Geotérmica	0,0	0,4	0,0

Fontes: (EIA, 2015) (EPE, 2015)

As células solares fotovoltaicas têm o seu funcionamento baseado no efeito fotovoltaico, o qual pode ser explicado como a absorção de fótons por um material semicondutor seguida da criação de pares elétron-buraco e de uma junção entre dois materiais diferentes (YOUNG e FREEDMAN, 2009) (GRÄTZEL, 2001). Um semicondutor caracteriza-se pela presença de elétrons com energias distintas na banda de valência (BV) e na banda de condução (BC) e, entre essas duas bandas

forma-se a banda proibida de energia ou *band gap* (BG) (AGNALDO, BASTOS, *et al.*, 2006).

Quando um determinado comprimento de onda do espectro eletromagnético incide sobre a superfície do material que exibe o efeito fotovoltaico, algumas ligações se rompem devido à agitação térmica dos átomos, os quais vibram em torno de suas posições ideais variando as distâncias entre os átomos vizinhos e os ângulos entre as ligações covalentes. Quanto maior a energia dos fótons incidentes, maior a amplitude das oscilações e parte dessas é transferida para os elétrons de valência dos átomos da rede. Assim, alguns dos elétrons recebem energia suficiente para abandonar a ligação covalente de que participam. Como consequência natural da ruptura de uma ligação covalente, ocorre a criação de um elétron livre e um buraco causado pela ausência desse elétron (MELLO e BIASE, 1975).

A história dos dispositivos fotovoltaicos iniciou em 1839, com o físico francês Alexandre Edmond Becquerel, que a partir de experimentos com eletrodos e eletrólitos observou o fenômeno de conversão de energia luminosa em eletricidade. Em 1883, Charles Fritts desenvolveu as primeiras células solares feitas a partir de *wafers* de selênio. Quase cinquenta anos depois, em 1954, os laboratórios *Bell* apresentam a primeira célula solar de alta potência e pouco tempo depois as células fotovoltaicas passaram a ser comercializadas (SHOCKLEY e QUEISSER, 1961).

Durante a década de 60 a principal motivação para o desenvolvimento das células fotovoltaicas foi a corrida espacial, porém foi só nos anos 70 que a produção de células para aplicação terrestre ultrapassou a aplicação espacial, devido à crise petrolífera de 1973. Na década de 80, com a redução dos custos para fabricação e a utilização de novos materiais, foi possível reduzir cerca de dez vezes o preço da energia fotovoltaica. Isto permitiu ainda a introdução da tecnologia de forma competitiva em inúmeras aplicações terrestres, muitas delas para a utilização em localidades afastadas, visando a alimentação de dispositivos de telecomunicações ou coleta de dados. O desenvolvimento acelerado da indústria fotovoltaica ocorreu na década de 90 devido aos inúmeros programas mundiais que foram lançados para demonstração da viabilidade técnica e comercial da energia solar fotovoltaica em projetos de eletrificação rural nos países em desenvolvimento (COSTA, 2011).

As células solares fotovoltaicas são classificadas em três tipos de gerações: as células da primeira geração que são as células solares de silício, as células de

segunda geração com tecnologia de filmes finos e as de terceira geração são as orgânicas e as sensibilizadas por corante.

2.1.1 CÉLULAS SOLARES DA PRIMEIRA GERAÇÃO

As células da primeira geração são as células mais utilizadas e produzidas comercialmente, representadas pelas células de silício, na forma monocristalina ou policristalina é formada por uma junção do tipo p-n. O processo de junção p-n ocorre apenas com a utilização de dopantes no mesmo material e por isto estas células são denominadas de homojunção (SHOCKLEY e QUEISSER, 1961). A escolha do semicondutor se deve à sua abundância na crosta terrestre, à sua não toxicidade e por várias vantagens técnicas, como *band gap* apropriado à radiação solar e facilidade em ser dopado.

A tecnologia de produção utiliza materiais de alta pureza e com poucos defeitos estruturais, acarretando em uma alta eficiência de conversão energética e no maior custo de potência por *watt* com relação a outros dispositivos fotovoltaicos (KALYANASUNDARAM, 2010). Dentre os atributos da tecnologia pode-se citar a elevada eficiência de conversão da luz solar em energia elétrica, a qual se encontra, atualmente, em torno de 25 % para células criadas em laboratório (GREEN, EMERY, *et al.*, 2014) e 20 % para células produzidas em escala industrial (NEUHAUS e MUNZER, 2007). Além disso, o processo de fabricação do dispositivo é simples, seja na etapa de cristalização, corte e dopagem do *wafer* de silício ou no processo de aplicação do contato metálico (MARKVART, 2000). Sua maior desvantagem encontra-se no elevado custo do dispositivo, o qual é referente ao emprego do silício de alta pureza em espessuras relativamente elevadas (cerca de 0,2 mm) quando comparadas as células de filmes finos, sendo atribuído a este 40 % do preço do produto final (GREEN, 2004).

A produção das células solares da primeira geração utiliza dióxido de silício (SiO_2) para extrair o material de interesse que é o Silício (Si). O SiO_2 provém da areia, a qual é reduzida com carvão de coque em grandes fornos de arco elétrico gerando silício com pureza entre 98 e 99 %, a qual não é suficiente para aplicações eletrônicas. Segundo (MARKVART, 2000) a concentração de impurezas no silício deve ser menor que 0,1 ppm para que possa ser utilizado na eletrônica. O processo

industrial de purificação do Si, pelo método Siemens, inicia-se pela transformação química deste em triclorosilano (SiHCl_3) ou tetracloreto de silício (SiCl_4), os quais permitem atingir a desejada purificação através de repetidas destilações. Por fim, o vapor de SiCl_4 ou SiHCl_3 é reduzido com hidrogênio para se obter o Si ultrapuro na forma sólida, a etapa de solidificação é realizada pela técnica conhecida como deposição química em fase vapor (CVD). O produto formado é depositado na forma de hastes com, aproximadamente, 2 m de comprimento e 12,3 cm de diâmetro, as quais são cortadas e empacotadas para posterior utilização.

O método de cristalização mais comum usado pelas indústrias fotovoltaicas é conhecido como Czochralski. Pedacos de silício são fundidos a 1414 °C em um cadinho de grafite recoberto com quartzo de alta pureza. Um pequeno cristal de silício policristalino resfriado é utilizado como núcleo de cristalização. Como a temperatura é extremamente controlada, o silício solidifica na interface entre o material de nucleação e o líquido, de modo que os átomos se arranjam de acordo com a estrutura cristalográfica do núcleo. O crescimento do cristal ocorre verticalmente e lateralmente por movimentos de rotação, formando uma peça cilíndrica de um único cristal de silício. Para a dopagem do silício, são adicionadas quantidades controladas de boro ou fósforo ao sólido fundido, os quais formam um semiconductor do tipo p e n, respectivamente. Para a montagem do dispositivo solar, a peça de silício monocristalino passa por vários tratamentos químicos, térmicos e de deposição. Na fabricação industrial a sequência de etapas de processamento mais comum é: (1) limpeza, ataque e texturização da superfície; (2) difusão de fósforo para formação da junção p-n; (3) colocação dos contatos metálicos e, (4) deposição de uma camada antirreflexo. Por fim, os módulos são montados, tipicamente, conectando 36 células em série, as quais são encapsuladas utilizando materiais que satisfazem uma vasta quantidade de exigências para que durem por 20 anos ou mais.

2.1.2 CÉLULAS SOLARES DA SEGUNDA GERAÇÃO

A segunda geração de células solares é também conhecida como células de filmes finos inorgânicos (VASCONCELOS, 2013), pois é constituída por películas finas, de alguns micrometros de espessura, de materiais semicondutores. Existem

vários materiais sendo empregados ou estudados para a produção de células solares de filmes finos a partir da junção p-n, como o silício amorfo, o telureto de cádmio (CdTe) e o seleneto de cobre-índio-gálio e (CuIn(As)Se) (CIGS).

As técnicas de preparação das células da segunda geração são inúmeras, mas normalmente baseadas na deposição por vapor e eletrodeposição (KALYANASUNDARAM, 2010). Na eletrodeposição os materiais semicondutores são depositados sobre um substrato, na forma de filmes, aplicando uma corrente elétrica. O substrato é colocado como o cátodo de uma cuba eletrolítica em que se tem como eletrólito o semicondutor a ser depositado. No ânodo utiliza-se um eletrodo inerte, ou de metais ativos, que se oxidam durante o processo, repondo a concentração da solução eletrolítica (GAUTO e ROSA, 2013). A eletrodeposição pode ocorrer por dois métodos, o galvanostático e o potenciostático. Na eletrodeposição galvanostática a fonte externa fornece uma corrente elétrica mantida constante para o sistema durante o processo de deposição. Na eletrodeposição potenciostática, por sua vez, a fonte fornece uma diferença de potencial que é mantida constante entre o eletrodo de trabalho e o contraeletrodo durante o processo de deposição.

A eficiência máxima alcançada para as células que utilizam filmes finos de materiais como o silício amorfo é de 14 %, CdTe (telureto de cádmio) é 17 %, CIGS (cobre-índio-gálio-selênio) é de 20 % e GaAs (arseneto de gálio) é 19 % (GREEN, 2013). Embora o rendimento das células da segunda geração seja um pouco inferior ao das células de silício, tem uma modesta participação do mercado, competindo com a tecnologia do silício cristalino (GREEN, 2002). Existem dificuldades associadas à disponibilidade dos materiais, vida útil, rendimento e, no caso, do cádmio sua toxicidade retardam a sua utilização em maior escala.

2.1.3 CÉLULAS SOLARES DA TERCEIRA GERAÇÃO

As células de terceira geração ainda em fase de pesquisa e desenvolvimento, teste e produção em pequena escala, baseiam-se em células orgânicas e células sensibilizadas por corantes, com uma combinação de materiais que possuem um maior aproveitamento do espectro solar.

Células solares orgânicas utilizam polímeros orgânicos semicondutores ou pequenas moléculas orgânicas como ftalocianinas, fulereno, poli (p-fenilenovinileno) (PPV), e têm a vantagem de ser flexíveis e de baixo custo. Porém, problemas como baixa eficiência e a degradação do material orgânico pela exposição ao sol devem ser resolvidos para que esta tecnologia se torne viável (LI, LUO, *et al.*, 2012.).

Nas últimas décadas, as células solares sensibilizadas por corante (em inglês: *Dye-Sensitized Solar Cells* - DSSCs) têm atraído interesses científicos e tecnológicos devido ao seu baixo custo e eficiência de conversão de alta energia (TIAUTIT, PURATANE, *et al.*, 2014). Há a possibilidade de se combinar diferentes tipos de materiais nestes dispositivos, o que pode permitir um maior aproveitamento do espectro solar, além do baixo custo de produção que facilita a sua entrada no mercado (GRÄTZEL, 2004). O aumento da eficiência de conversão de energia tem sido um objetivo a longo prazo para células solares sensibilizadas por corante (LI, LUO, *et al.*, 2012.) (BAKSHAYESH e MOHAMMADI, 2013).

Diferente do que ocorre num dispositivo fotovoltaico de primeira ou segunda geração, onde o semicondutor é responsável pela absorção da luz, no de terceira geração este papel cabe principalmente a uma camada de corante. Além disso, não utilizam materiais de baixa abundância na natureza, como CdTe e CuIn(As)Se, os quais são encontrados em células da segunda geração (GRÄTZEL, 2004).

O interesse industrial em células sensibilizadas por corantes aumentou o desenvolvimento de produtos comerciais e está progredindo rapidamente devido ao seu baixo custo, alta eficiência e tecnologia de montagem simples. Desde que Brian O'Regan e Michael Grätzel em 1991 propuseram um dispositivo baseado em filmes finos de TiO₂ sensibilizados com corantes que imitam a fotossíntese na conversão e armazenamento de energia solar, a primeira célula com eficiência de 7,9 %, também conhecidas por células solares de Gratzel, certificada pelo National Renewable Energy Laboratory (NREL) nos Estados Unidos, o interesse comercial nessas células tem crescido rapidamente (GRÄTZEL, 2001).

A tecnologia utilizada nas células solares de Grätzel encontra-se em constante aperfeiçoamento, novas configurações vêm sendo desenvolvidas, visando maior praticidade e conduzindo a um aumento da eficiência destes dispositivos. A célula solar deste tipo nas condições padrão, atualmente, apresenta eficiência de 11,9 % (GREEN, EMERY, *et al.*, 2014). Muito longe da eficiência máxima de 33 %

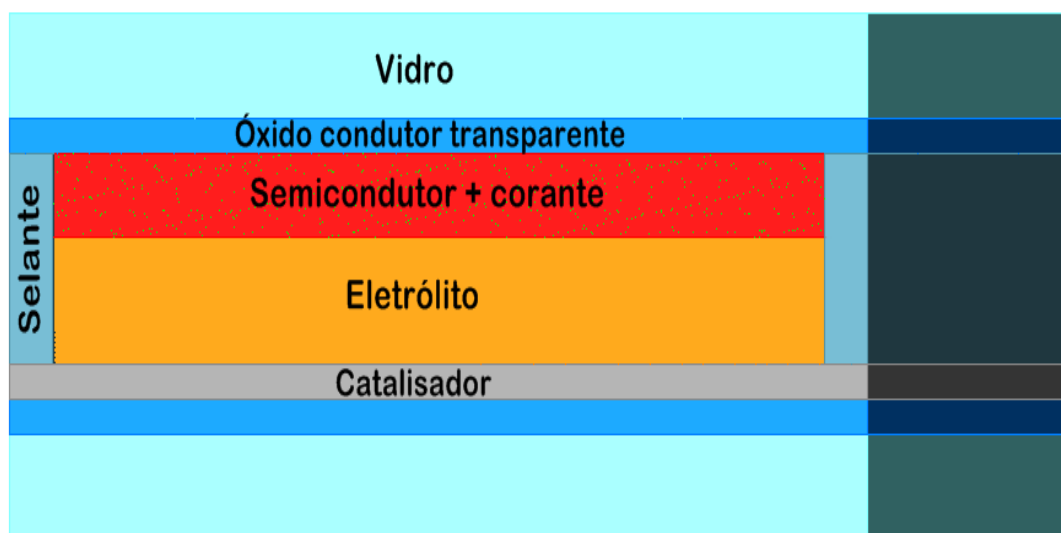
que a termodinâmica prevê que seja possível atingir com um dispositivo utilizando um único absorvedor (SHOCKLEY e QUEISSER, 1961). Por esse motivo, apresentam desafios a serem superados antes de sua fabricação e comercialização em larga escala.

2.1.4 PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DA CÉLULA DE TERCEIRA GERAÇÃO

Uma célula solar de Grätzel tem na sua constituição quatro elementos principais: o corante, o eletrólito, o contraeletrodo e o filme semicondutor poroso. É a interação entre os quatro componentes que produz o sistema funcional dos dispositivos.

Para uma melhor visualização, na Figura 1 encontra-se o esquema básico de uma célula solar sensibilizada por corante. O contraeletrodo é composto pelo substrato (vidro), pelo óxido condutor e o catalizador e o fotoeletrodo é composto pelo substrato (vidro), pelo óxido condutor e pelo semicondutor com o corante.

FIGURA 1 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UMA CÉLULA SOLAR.



O princípio de funcionamento de uma célula solar fotovoltaica está ilustrado na Figura 2 e é explicado admitindo a situação ideal, em que a radiação que incide sobre uma célula é toda absorvida e contribui para a corrente da célula.

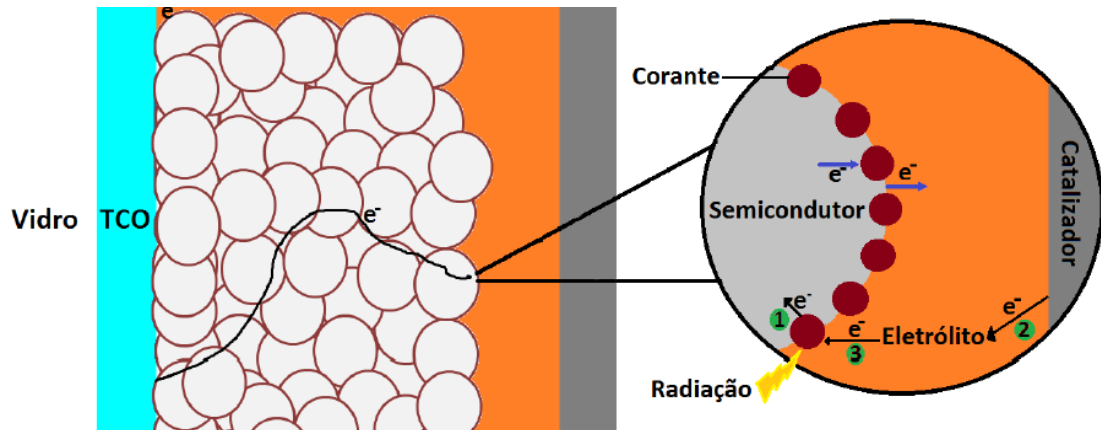
Um fóton que incide sobre o dispositivo é absorvido pelo corante, que passa ao estado excitado. Isto é, há um elétron no orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO), que vai transitar para um nível energético superior, correspondente ao nível do orbital molecular desocupado de menor energia (LUMO). O elétron será injetado pelo corante no semiconductor caso se verifiquem duas condições. A energia do estado excitado do corante tem que ser superior ao nível de energia da banda de condução do semiconductor utilizado. Além disso, tem que existir um alinhamento espacial da orbital para que o elétron chegue fisicamente próximo da superfície do semiconductor.

O elétron injetado no semiconductor vai ser transferido por difusão para o substrato condutor. Este é composto por uma fina camada, normalmente de um óxido condutor transparente, que vai coletar as cargas e conduzi-las para o circuito externo.

As etapas descritas correspondem à geração de corrente elétrica, no entanto é necessário regenerar o corante. Dado que o nível energético do orbital molecular ocupado de maior energia do corante é mais positivo do que o potencial redox do eletrólito, o corante vai oxidar o eletrólito (LEE e YANG, 2011).

A regeneração do eletrólito é feita no contraeletrodo, onde os elétrons voltam novamente à célula através da outra camada de óxido condutor transparente. Por difusão, o eletrólito que regenerou o corante migra até ao contraeletrodo. Quando o eletrólito atinge o óxido condutor transparente os elétrons provenientes do circuito externo vão reduzir o eletrólito, permitindo assim a repetição do ciclo. O substrato (óxido condutor transparente) deve estar coberto por um catalisador que faz a injeção dos elétrons no eletrólito. Na Figura 2, encontra-se representado o caminho do elétron ao longo da célula. Os possíveis caminhos de recombinação, do TiO_2 para o corante, do TiO_2 para o eletrólito e do óxido condutor transparente para o eletrólito.

FIGURA 2 - PERCURSO DO ELÉTRON AO LONGO DA CÉLULA SOLAR COM INDICAÇÃO DOS CAMINHOS DE RECOMBINAÇÃO (EM AZUL).



FONTE: (CORREIA, 2014).

2.1.5 COMPONENTES E DESENVOLVIMENTOS RECENTES

Tal como descrito anteriormente as células solares de terceira geração contêm diversos componentes: o substrato condutor (elétrodo), 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 e o contraelétrodo. De uma forma geral, a sua eficiência 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 a seguir as diferentes possibilidades e requisitos que cada componente deve apresentar, tendo em conta os desenvolvimentos recentes.

- Substrato

O substrato tem que possuir uma elevada transmissividade óptica, pelo menos nos comprimentos de onda em que o corante absorve, e uma baixa resistividade elétrica que 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 elétrons sejam prejudicadas pelo aumento da resistividade do eletrodo (KWAK, MOON, *et al.*, 2011).

O substrato é constituído por duas partes, o substrato condutor (o TCO) que é depositado sobre um outro material designado por substrato mecânico, funcionam como contatos elétricos das células solares. Nas células de Grätzel clássicas o substrato mecânico é o vidro (O'REGAN e GRÄTZEL, 1991), com o aparecimento das células solares flexíveis novos substratos mecânicos começaram a ser utilizados como por exemplo o PET (*Politereftalato de etileno*) ou o PEN (*Polietileno naftalato*). Quanto ao substrato condutor, os materiais mais usados hoje em dia são inorgânicos, principalmente o óxido de estanho dopado com índio (ITO sigla de *Indium-doped Tin Oxide*) e o óxido de estanho dopado com flúor (ou FTO sigla de *Fluorine-doped Tin Oxide*). O ITO apresenta problemas de estabilidade e é desvantajoso pelo elevado preço do índio (WANG, NAVANEETHA, *et al.*, 2012), no entanto é o TCO mais comum quando depositado em substratos mecânicos flexíveis (LI, SPOKOYNY, *et al.*, 2010) porque pode ser depositado a baixas temperaturas. Por ser mais barato e apresentar uma maior estabilidade a elevadas temperaturas (WANG, NAVANEETHA, *et al.*, 2012) o FTO é o TCO mais utilizado nas células solares de Grätzel.

- Corante

A presença do corante nos dispositivos fotovoltaicos 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 semicondutor (VOUGIOUKALAKIS, PHILIPPOPOULOS, *et al.*, 2010). Enquanto parte essencial nos dispositivos fotovoltaicos, devem preencher os seguintes requisitos: (HAGFELDT, B., *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.

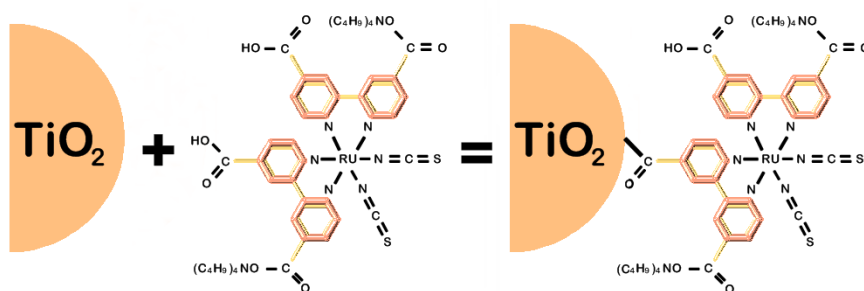
A seleção do corante depende do semicondutor utilizado. Isto porque para existir injeção de elétrons pelo corante no semicondutor, o nível energético do estado excitado do primeiro tem que ter uma energia superior à banda de condução do segundo. Outra propriedade importante do corante que depende do semicondutor é a capacidade de estabelecerem uma ligação química forte entre si (HAGFELDT, B., *et al.*, 2010).

No entanto, há propriedades que são independentes do semicondutor utilizado. Em primeiro lugar a escolha do corante deve ser efetuada tendo em vista a maximização da absorção do espectro solar (SANTULLI, KOENIGSMANN, *et al.*, 2011). É necessário que possua uma boa estabilidade eletroquímica, térmica e à radiação solar. É ainda necessário que a transferência de carga no interior da molécula do corante tenha uma elevada eficiência, e que as moléculas de corante não formem agregados entre si (HAGFELDT, B., *et al.*, 2010).

Os corantes mais utilizados são os organometálicos, estes possuem um íon metálico no centro e diversos grupos ligados. O íon metálico mais comum é o rutênio, no entanto também são utilizados outros metais de transição como por exemplo o zinco, o ósmio e o ferro. Além destes têm ainda sido estudados corantes organometálicos cujo íon central não é um metal de transição (SANTULLI, KOENIGSMANN, *et al.*, 2011).

O corante mais utilizado é o cis-bis (isothiocyanato) bis (2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)-ruthenium(II) bis-tetrabutylammonium, comercialmente conhecido como N719. A sua popularidade deve-se às elevadas eficiências obtidas e ao fato de estar comercialmente disponível. Na Figura 3 encontra-se representada uma molécula de N719 à esquerda, à direita encontra-se representada a molécula adsorvida a uma partícula de TiO₂.

FIGURA 3 - REPRESENTAÇÃO DA MOLÉCULA DE N719 (À ESQUERDA). REPRESENTAÇÃO DE UMA MOLÉCULA DE N719 ADSORVIDA A UMA PARTÍCULA DE TiO_2 .



FONTE: ADAPTADO DE (CORREIA, 2014).

Como alternativa aos corantes organometálicos têm sido estudados corantes orgânicos (WU e WEIHONG, 2013) (LUDIN, MAHMOUD, *et al.*, 2014). Estes são constituídos por um grupo doador de elétron, uma ponte π conjugada e um grupo aceitador de elétron. As células solares sensibilizadas por corantes orgânicos já conseguem ter eficiências próximas das que utilizam corantes organometálicos, tendo já sido apresentadas células utilizando corantes orgânicos com eficiências superiores a 10 % (ZENG, YIMING, *et al.*, 2010).

- Eletrólito

O eletrólito funciona como meio de condução das espécies iônicas para regeneração do corante, devendo cumprir os seguintes requisitos: (JENA, MOHANTY, *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 (3 - 10 S/cm) e absorção mínima na zona do visível;
- Boa penetração no filme para estabelecer contato 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 comum em células solares é composto por uma solução de iodeto/tri-iodeto. Este par redox pode ser otimizado através da escolha do solvente utilizado ou adicionando-lhe aditivos que melhorem as propriedades da célula (KOOPS, O'REGAN, *et al.*, 2009). No entanto, existem pares redox alternativos, inicialmente surgiram os íons cobalto (SAPP, ELLIOTT, *et al.*, 2002), e depois outros como, íons níquel ou o ferroceno (LI, SPOKOYNY, *et al.*, 2010).

Nos últimos anos têm sido pesquisados os regeneradores de corante em estado sólido (SANTULLI, KOENIGSMANN, *et al.*, 2011), que funcionam como condutores de buracos. Há vários polímeros orgânicos que foram testados com sucesso para conduzir buracos, por exemplo o PEDOT (poly-3-hexiltiofeno) e o P3HT (poly 3,4-etilenodioxy). Existem ainda materiais inorgânicos que apresentam uma capacidade promissora como regeneradores de corante em estado sólido, por exemplo iodeto de cobre (CuI), o tiocianato de cobre (CuSCN) e o óxido de níquel (NiO).

- Contraeletrodo

O propósito do contraeletrodo é coletar elétrons provenientes do circuito externo e, além disso, reduzir o tri-iodeto a iodeto na interface entre o substrato e o eletrólito. 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 substrato ao transporte de elétrons.

O catalisador adequado 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 como por exemplo o PEDOT, o polipirrol, a polianilina (Chen *et al.* 2010) mas também substâncias como o sulfeto de cobalto (CoS) (SANTULLI, KOENIGSMANN, *et al.*, 2011), sendo a platina o mais utilizado, como consequência do seu elevado desempenho (JENA, MOHANTY, *et al.*, 2012).

- Selante

No caso particular das células sensibilizadas por corante, o selante atua como espaçador entre os dois elétrodos, de modo a manter a distância entre estes para evitar eventuais curtos-circuitos na célula. Quando a selagem é bem efetuada, o selante previne a entrada de umidade 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, funde quando colocado entre os dois elétrodos por aplicação de calor e pressão em simultâneo (JENA, MOHANTY, *et al.*, 2012).

- Filme semicondutor mesoporo

A função principal do semicondutor é o transporte dos elétrons desde o corante até ao substrato. No entanto, o papel do semicondutor não se limita só ao transporte de elétrons, e sim, desde aumentar a área superficial à qual o corante se pode ligar, até à criação dos fenômenos de dispersão de luz que permitem aumentar a quantidade de radiação absorvida pelo corante.

A escolha do semicondutor deve levar em conta não apenas a sua estrutura eletrônica, mas também a sua relação com o espectro solar. Um semicondutor converte com eficiência fótons com energia maior ou igual ao seu *band gap*, fótons de energia menor não são absorvidos, sendo refletido ou transmitidos, enquanto aqueles com energia maior parte da energia dissipada na termalização dos portadores de carga fotogerados.

Como explicado no princípio de funcionamento, o nível de energia da banda de condução do semicondutor tem que ser inferior à energia do estado excitado do corante, por isso o corante vai condicionar a escolha do semicondutor, e vice-versa.

O semicondutor deve ser transparente aos comprimentos de onda que o corante absorve, na prática isto significa que deve possuir uma elevada energia, tipicamente superior a 3 eV. Dado a função que se pretende que o semicondutor efetue, é necessário que este seja do tipo n, isto é, que seja um aceitador de elétrons.

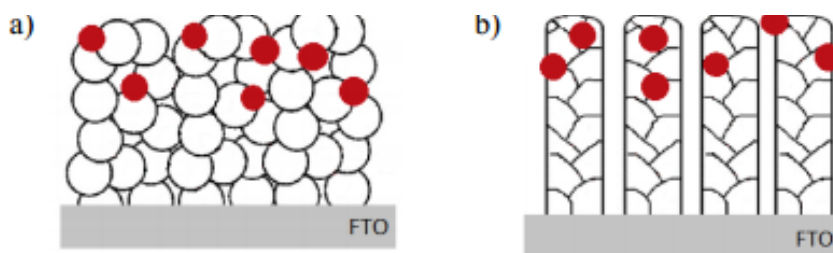
O filme semicondutor adequado como eletrodo das células solares de terceira geração deve possuir uma estrutura mesoporosa, o que significa que o diâmetro dos poros deve estar compreendido entre os 5 e 20 nm, acompanhada de uma área

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 contato direto com o filme e com o eletrólito, desde que não haja formação de agregados (HALME, VAHERMAA, *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 nanocristalino para que a densidade de centros de recombinação seja minimizada, já que estes são prejudiciais ao transporte de elétrons até ao substrato condutor (VOUGIOUKALAKIS, PHILIPPOPOULOS, *et al.*, 2010).

Para a preparação dos filmes pode recorrer-se a técnicas distintas como: *screen printing* (SEIGO, PETER, *et al.*, 2007), *doctor blading* ou técnica de espalhamento (LIANG, KHAW, *et al.*, 2013), *spray* pirólise (JIANG, KOH, *et al.*, 2013), deposição em banho químico (SHOPOVA, JEURGENS, *et al.*, 2012), entre outras.

Em termos de morfologia, os filmes semicondutores podem ser constituídos por uma rede mesoporosa de nanopartículas (Figura 4a) ou serem nanoestruturados (Figura 4b), 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 e YE, 2008) (WEI, QI, *et al.*, 2008).

FIGURA 4 - ESQUEMA DA MORFOLOGIA DE UM ELETRODO SEMICONDUTOR SENSIBILIZADO COM CORANTE A) NANOPARTICULAS B) NANOESTRUTURADO.



FONTE: (JI e YE, 2008) (WEI, QI, *et al.*, 2008)

A potencialidade dos filmes 1D de nanopartículas, em comparação com filmes mesoporosos de igual espessura, reside nas propriedades de transporte, uma vez que sendo o percurso dos elétrons até ao substrato condutor 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 óptico da luz incidente no interior do filme (LEE e YANG, 2011).

Entre os óxidos semicondutores mais estudados e aplicados às células solares está o dióxido de titânio (TiO_2) devido às suas propriedades de transporte de elétrons, estabilidade química na presença do eletrólito, ausência de toxicidade, disponibilidade e *band gap* elevado (>3 eV). Paralelamente, também têm sido estudados filmes de outros óxidos semicondutores, nomeadamente, o óxido de zinco (ZnO), o óxido de estanho (SnO_2) e o pentóxido de Nióbio (Nb_2O_5) (MARTSINOVICH e TROISI, 2011).

Os bons resultados do dióxido de titânio, são justificados pelo seu valor de *band gap* de 3,2 eV, o que significa que apenas absorve radiação com um comprimento de onda inferior a 390 nm. Por ser quimicamente inerte, não ser tóxico, possuir uma boa estabilidade térmica e química mesmo em condições extremas (PAGLIARO e CIRIMINNA, 2008). A sua banda de condução encontra-se ligeiramente abaixo do nível de energia do estado excitado de muitos corantes, que é uma condição necessária e eficiente para a injeção de elétrons. A sua alta constante dielétrica proporciona proteção eletrostática eficaz do elétron injetado a partir da molécula de corante oxidado, impedindo assim a sua recombinação antes da redução do corante pelo eletrólito. O índice de refração elevado de TiO_2 resulta no espalhamento difuso eficiente da luz no interior do fotoeletrodo poroso, o que aumenta significativamente a absorção de luz (KAY e GRÄTZEL, 1996).

O óxido de titânio pode apresentar três fases cristalinas distintas: a anatásio ($E_g = 3,23$ eV), o rutilo ($E_g = 3,05$ eV) de estrutura tetragonal e a broquita ($E_g = 3,26$ eV) de estrutura ortorrômbica (RAJAM, THAVASI e RAMAKRISHNA, 2009). Apesar da fase rutilo ser a mais estável das três a alta temperatura, para aplicação nas células solares é a fase anatásio que permite obter melhores resultados devido à energia da sua banda de condução ser superior e também pelo fato da sua estrutura cristalina permitir maior quantidade de corante adsorvido, o que resulta na geração de maior corrente nestas células. Além disso, a fase anatásio possui elevada mobilidade de elétrons, baixa constante dielétrica, baixa densidade volumétrica e

temperatura de cristalização menor com relação aos outros polimorfos (CARP, HUISMA e RELLER, 2004).

Em todas as suas formas cristalinas possui a posição adequada da banda que permite a sua utilização em células solares. Para a aplicação é essencial maximizar a área da superfície específica para atingir uma eficiência global máxima e, portanto, formas de nanopartículas de TiO_2 são amplamente utilizadas e pesquisadas. Diminuindo dimensões da nanoescala, não só tem ganho na área de superfície de forma significativa, mas também as propriedades eletrônicas podem mudar consideravelmente. O efeito pode contribuir para melhorar a reação e interação do dispositivo, tornando o sistema mais eficaz ou até mesmo permitir inteiramente novos caminhos de reação.

A desvantagem do TiO_2 para o uso em células solares é que não absorve a luz visível. Para superar este problema, várias abordagens estão sendo pesquisadas, incluindo sensibilização com corante de dopagem e co-dopagem. A sensibilização com corante ocorre por meio químico e físico na superfície do TiO_2 que pode levar a um aumento na eficiência do processo de excitação do sensibilizador seguido de transferência de carga para o semicondutor e consequentemente, expansão do seu comprimento de onda. Do ponto de vista químico, a dopagem do TiO_2 equivale à introdução de locais de defeito na estrutura de semicondutor, mantendo a integridade da sua estrutura cristalina. A co-dopagem de TiO_2 pode ser utilizado como uma forma eficaz de melhorar a separação da carga. O material que vai ser utilizado como dopagem serve como armadilha de buraco e o de co-dopagem como armadilha eletrônica, aumentando as taxas anódicas e catódicas através do melhoramento de transferência de carga interfacial (YU, YANG, *et al.*, 2013).

As células solares convencionais semicondutoras de junção única convertem fótons de energia perto do *band gap*, gerando uma divergência entre o espectro solar incidente e as propriedades de absorção do espectro do material. Fótons com energia menor do que o *band gap* não são absorvidos, e sua energia não é utilizada para geração transportadora. Fótons com energia maior do que o *band gap* são absorvidos, mas o excesso de energia é perdido devido à termalização dos elétrons gerados. Estas perdas espectrais fundamentais são cerca de 50 %. Várias abordagens têm sido sugeridas para ultrapassar estas perdas, por exemplo, várias

células empilhadas, *band gaps* intermédios e conversões espectrais (SARK, et al., 2013) (MAO, WANG, et al., 2014).

(BELLA, GRIFFINI, et al., 2015) estudaram o desempenho e estabilidade de melhorias utilizando corantes e revestimentos luminescentes. Faz uma comparação da célula de TiO_2 com outra célula que possui a introdução de uma quantidade muito pequena de um agente de revestimento luminescente (LS), a reduzir mudanças de fótons no UV-próximo de comprimentos de onda mais elevados facilmente cultiváveis pelo corante.

(CHO e YOON, 2013) construíram filmes com camadas de TiO_2 para células sensibilizadas por corante. Dois tipos de pós de TiO_2 com diâmetros de 25 nm (P25 Alemanha) e 700 nm (SNEC, China) foram preparadas, uma camada compacta foi depositado no substrato revestido com FTO- 700 nm de tamanho de pós de TiO_2 . Uma camada porosa foi depositava posteriormente usando a mistura de 25 nm e 700 nm e foi levada novamente ao forno por duas horas, na tentativa de aumentar a eficiência.

(TRIPATHI, MATHPAL, et al., 2014) estudaram o efeito da síntese sobre as propriedades ópticas e condutoras de nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2), na fase anatasio, utilizando os métodos sol-gel e co-precipitação, com temperaturas inferiores a 500°C . O tamanho médio das partículas está dentro do intervalo de 19 - 21 nm para uma temperatura de calcinação de 400°C , comum para os dois métodos. O estudo confirma uma fotocondutividade de crescimento rápido e decadência da fotocorrente em TiO_2 pelo método co-precipitação em comparação com TiO_2 preparado pelo método de sol-gel. Os materiais de semicondutores óxidos podem ter boas aplicações em dispositivos optoeletrônicos e células solares.

(ANASTASESCU, TEODORESCO, et al., 2014) prepararam nanopartículas de TiO_2 que contém camadas de TiO_2 com polietileno-glicol (PEG) e seu peso molecular é de 20.000, utilizando o método sol-gel e depositados sobre substratos diferentes: três substratos padrão de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) e vidro de silício, seguida de um tratamento térmico a 450°C . São estudados os impactos dos substratos sobre as propriedades estruturais, morfológicas e ópticas das películas de sol-gel de TiO_2 -PEG. Os resultados destas experiências são úteis na seleção de um substrato adequado, dependendo das necessidades, para uma determinada aplicação. As constantes ópticas dos filmes dependem da escolha do

substrado e esta influência é dada pela mudança de estrutura cristalina e de porosidade da película.

(CORREIA, 2014) estudou e produziu três tipos de dispositivos fotovoltaicos sintetizados por corante, utilizando o semicondutor dióxido de titânio. Foram produzidas células solares, à partir de partículas de síntese via hidrotermal, e uma pasta tendo como fonte de TiO_2 o P25 (*AEROXIDE TiO2 P25*). O filme semicondutor produzido com cada pasta foi caracterizado através de perfilometria, difração de raio X e microscopia eletrônica de varredura. A caracterização elétrica das células foi feita através da análise da curva tensão-corrente, da eficiência quântica externa e da espectroscopia de impedância.

(MARSHREGHI e GHASEMI, 2015) estudaram que a recombinação de elétrons na banda de condução do TiO_2 tem efeitos negativos sobre o desempenho das células solares sensibilizadas por corante (DSSCs). Uma boa conexão entre nanopartículas de TiO_2 com camadas mesoporosas, provoca uma redução significativa na taxa de reação de recombinação. Foi utilizado o método Pechini para a síntese de nanopartículas de diferentes pastas de TiO_2 com diferentes quantidades de tetra-isopropóxido de titânio (TIPT) e o aumento no desempenho de DSSC é devido à boa ligação entre TiO_2 nanopartículas e da diminuição no desempenho é devido as micro-fissuras nas camadas de TiO_2 mesoporoso com alto teor de TIPT.

A compreensão dos fenômenos envolvidos nas células solares e em cada um dos seus componentes requer um conjunto de técnicas de caracterização. As técnicas permitem analisar a célula em termos globais, em vez de estudos dos seus componentes individuais. No contexto, existem diversas técnicas utilizadas no desenvolvimento da parte experimental, como medição da corrente em função da tensão (curva I-V), medição de tensão em circuito aberto, medição de corrente de curto-circuito, microscopia eletrônica de varredura.

2.2 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE CÉLULAS FOTOVOLTAICAS

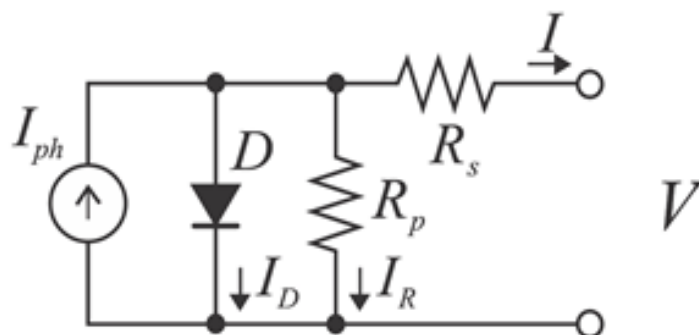
A caracterização elétrica determina a capacidade de produzir energia elétrica das células fotovoltaicas avaliando a qualidade da célula e explicitando o comportamento da tensão e da corrente elétrica que pode ser produzida e, consequentemente, a potência elétrica produzida.

Para caracterizar o desempenho utiliza-se a corrente de curto circuito (I_{cc}), tensão de circuito aberto (V_{oc}), resistência em série (R_s), resistência em paralelo (R_c) e a eficiência (η). A curva obtida é conhecida como curva I-V e para determinar utiliza-se a curva de intensidade de corrente em função da diferença de potencial aplicado (EBERHARDT, 2005).

A medição das amostras coletadas na caracterização elétrica da célula solar fotovoltaica segue um perfil semelhante de uma célula solar convencional. O modelo matemático utilizado para descrever uma célula solar, foi baseado no seu circuito equivalente (modelo de um diodo), onde a fonte de corrente representa a corrente I_{ph} , que varia linearmente com a incidência solar, a resistência paralela representa a corrente de fuga e a resistência em série representa as perdas que circulam dentro da célula, entre o semicondutor e os contatos elétricos (SALAMEH, BOROWY e AMIN, 1995).

A Figura 5 representa o circuito equivalente de uma célula fotovoltaica e é usado para modelar a curva que melhor representa estas amostras, sendo I_{ph} a corrente fotogerada, R_s e R_p suas resistências série e paralela, V e I a tensão e corrente de saída da célula, respectivamente. A partir do circuito, pode-se chegar a equação que descreve o desempenho de células fotovoltaicas, relacionando tensão, corrente, temperatura e intensidade solar (SALAMEH, BOROWY e AMIN, 1995).

FIGURA 5 - MODELO ELÉTRICO DE UMA CÉLULA SOLAR



A equação 2.1 representa a relação entre corrente e tensão, denominada como a equação característica de uma célula fotovoltaica. Esse modelo é usado por diversos autores e pesquisadores entre os quais citam-se Kapica (1998), Singer *et. al* (1984) e Krenzinger (1994).

$$I = I_{ph} - I_0 \left[\exp \left(\frac{V + R_s I}{m V_t} \right) - 1 \right] - \left(\frac{V + R_s I}{R_p} \right) \quad (2.1)$$

R_s = resistência em série

R_p = resistência paralela

I_{ph} = corrente gerada pela radiação luminosa

I_0 = corrente máxima do diodo

m = parâmetro do diodo

$$V_t = \frac{K \cdot T}{q} \quad (2.2)$$

V_t = tensão Térmica

$K = 1,38 \times 10^{-23}$ (constante de Boltzmann)

$q = 1,6 \times 10^{-19}$ (carga do elétron)

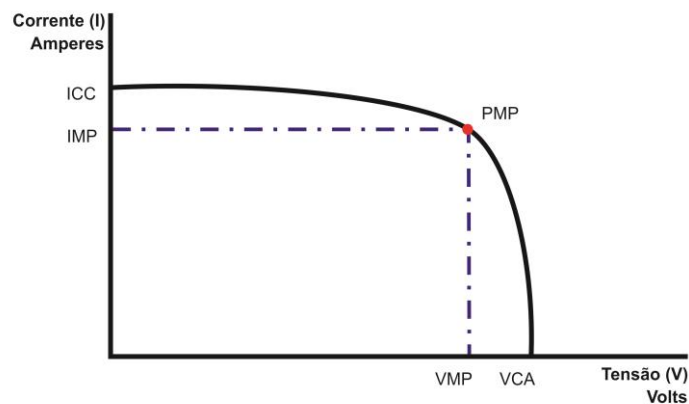
T = temperatura da célula (K)

A representação da característica de saída utilizada para caracterizar o desempenho da célula fotovoltaica é denominada curva tensão-corrente (I-V), onde a corrente de saída é praticamente constante dentro da amplitude de tensão (CORREIA, 2014). Os fatores que determinam a corrente e a tensão do dispositivo fotovoltaico são a radiação solar e a temperatura ambiente. Na Figura 6 encontra-se representada uma curva tensão-corrente típica de uma célula solar com indicação da corrente de curto-circuito (I_{cc}), da tensão de circuito aberto (V_{oc}) e do ponto de potência máxima (PMP) (CORREIA, 2014).

A norma NBR10899/TB-328 da ABNT define a curva característica (I-V) como a representação dos valores da corrente de saída de uma célula fotovoltaica, em função da tensão, para condições preestabelecidas de temperatura e radiação.

Existem três tipos de funcionamento da célula fotovoltaica que merecem atenção particular: corrente de curto-circuito, tensão de circuito aberto e ponto de máxima potência.

FIGURA 6 - FIGURA CURVA DE CORRENTE X TENSÃO (CURVA I-V)



- I_{cc} - Corrente de curto-circuito (I_{cc}): é o maior valor de corrente gerado pela célula (corrente nas condições de curto-circuito, quando a impedância é baixa e é calculada quando $V = 0$).
- V_{ca} - Tensão de circuito aberto: ocorre quando não a corrente que passa nos terminais da célula é nula ($I=0$).
- P_{mp} - Potência de pico: ponto de operação para valores instantâneos de irradiação e temperatura, em que os valores de corrente e tensão resultam em uma potência máxima.
- I_{mp} - Corrente de máxima potência: corrente que relaciona o dispositivo a potência máxima sob condições determinadas de radiação e temperatura.
- V_{mp} - Tensão de máxima potência: é o ponto da curva (I-V) para qual o produto tensão *versus* corrente é máximo.

O parâmetro mais importante na caracterização de uma célula solar é sem dúvida a sua eficiência (η). Para calcular a eficiência, que depende do valor de preenchimento (equação 2.3) que corresponde um valor de tensão (V_{MPP}) e um valor de corrente (I_{MPP}) que multiplicados permitem obter a potência máxima real da célula ($P_{máxima\ real}$) (CORREIA, 2014).

$$FF = \frac{J_{MPP} \cdot V_{MPP}}{V_{ac} \cdot J_{cc}} \quad (2.3)$$

FF - Fator de preenchimento

V_{MPP} - Tensão no ponto de máxima potência

J_{MPP} - Densidade de corrente no ponto de máxima potência

V_{ac} - Tensão de circuito aberto

J_{cc} – Densidade de corrente de curto-circuito

Existem dois parâmetros importantes para o cálculo da eficiência, a intensidade da radiação solar e a temperatura ambiente. A intensidade da radiação solar muda de acordo com a rotação da terra, ao meio dia e com o céu limpo a intensidade da radiação solar atinge um valor próximo a 1000Watts/m², ou seja, a corrente gerada pelo módulo será máxima na incidência de radiação máxima. As células sofrem variações de temperatura de acordo com o nível de radiação solar, com o aumento da temperatura da célula, a corrente de curto-circuito aumenta enquanto a tensão de circuito aberto diminui, o que consequentemente provoca uma alteração na potência entregue pelo módulo.

Eficiência é a relação entre a máxima potência e a potência de luz irradiada. É possível observar através da equação 2.4 que a eficiência é a razão entre a potência produzida pela célula (multiplicação do fator de preenchimento, com tensão de circuito aberto e com corrente de curto-circuito) que incide sobre esta (Pincidente) (CORREIA, 2014).

$$\eta = \frac{FF \cdot V_{ca} \cdot J_{cc}}{P_{incidente}} \quad (2.4)$$

η - Eficiência

FF - Fator de Preenchimento

V_{ca} - Tensão de circuito aberto

J_{cc} – Densidade de corrente de curto-circuito

2.3 MODELAMENTOS MATEMÁTICOS

Os modelos para dimensionamento e simulação de sistemas fotovoltaicos, descrevem a característica elétrica de células ou módulos, por meio de circuitos equivalentes, em um menor ou maior grau de complexidade, utilizando parâmetros concentrados ou distribuídos (GOW e MANNING, 1996) (ARAKI e YAMAGUCHI, 2003).

Tem sido proposto métodos que utilizam a técnica de solução numérica dos mínimos quadrados, para extrair os parâmetros da célula. De modo a solucionar um sistema não linear para cujas variáveis a serem determinadas representam os parâmetros buscados (RODRIGUES, 2012).

Otimização numérica pode ser entendida como o processo que visa encontrar uma solução ou um conjunto de soluções ótimas para uma equação ou um sistema de equações, sejam elas lineares ou não. Os métodos indiretos ou iterativos iniciam o processo de solução a partir de uma estimativa inicial fornecida pelo usuário, a qual é corrigida sucessivamente a cada iteração. Existem diversos métodos que se diferenciam pela técnica utilizada para correção dos valores calculados e também pela taxa de convergência. Uma vez que é provável que o usuário forneça uma estimativa inicial precisa, o sistema normalmente se aproxima gradualmente da solução (RODRIGUES, 2012).

Um problema não linear, trabalha com modelos que apresentem não linearidade na função objetiva. A solução de um problema de otimização passa inicialmente pela modelagem do sistema a ser otimizado, a modo de definir a função que representará matematicamente o sistema e as variáveis a serem determinadas. Depois que o modelo for determinado, deve-se escolher o método de otimização que será utilizado na solução do problema, com base no problema a ser resolvido.

Um dos métodos mais utilizados de extração automática de parâmetros em sistemas não lineares, foi proposto por D. Marquardt, com base na obra de K. Levenberg em modelagem de dados. O algoritmo de Levenberg Marquardt é adequado e é um tipo de método não linear, dos mínimos quadrados. O uso desse método de Levenberg Marquardt é para encontrar os parâmetros, e ajustar proporcionalmente em sucessivas iterações, de uma forma que una os parâmetros e o resultado encontrado na parte experimental (MURILLO e BERGÉS, 2002).

O método de Levenberg Marquardt é uma modificação do método de Gauss-Newton e não requer que o sistema de equações seja determinado, requerendo, portanto, que o número de equações seja definido pelo total de variáveis em questão. As variadas implementações que tem surgido deste algoritmo provam que é bem-sucedido na maior parte dos problemas de mínimos quadrados não lineares e existem fatores que tornam esse método preferível ao método de Gauss-Newton com procura unidimensional em certos problemas.

Outro método utilizado foi o de Newton Rapshon, também conhecido como método das tangentes, combina duas ideias básicas e comuns nas apresentações numéricas que são a linearização e a iteração (CUNHA, 2000).

O método de Newton Raphson tem como objetivo determinar as raízes de uma dada função. Para proceder à realização do método é necessário fazer uma aproximação inicial perto do valor da solução ótima. Posto isto, é calculada a reta tangente a essa função, a derivada e a interseção dela com o eixo das abcissas por forma a encontrar uma solução melhor que a estimativa inicial. Executando este processo recursivamente, cria-se um método iterativo que permite encontrar o ponto de funcionamento da célula para uma dada tensão. Este método permitiu de uma forma simples e rápida desenhar a curvas (I-V). Através da variação da tensão para determinadas condições de irradiância e/ou de temperatura este método iterativo permitiu determinar a corrente em cada instante (PACHECO, 2014).

A escolha do método deve ser feita com base nas características do problema a ser resolvido, pois os algoritmos de otimização trabalham com tipos de problemas diferentes. Dessa forma, o processo de modelagem é de bastante eficácia, assim como na eficiência do método de otimização (RODRIGUES, 2012).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os materiais e os procedimentos utilizados na construção e caracterização das células solares fotovoltaicas e dos respectivos componentes obtidos no trabalho.

A metodologia utilizada para a construção das células solares fotovoltaicas consiste em duas partes: A primeira foi a obtenção das nanopartículas de TiO_2 usando síntese química pelo método Pechini. Esse procedimento é necessário para formação do filme fino que será adsorvido em corantes, formando assim a primeira face da célula solar, o fotoeletrodo de TiO_2 . A outra face da célula é o contraeletrodo que receberá uma camada de pasta de platina. A segunda parte será a junção das duas faces das células e adição dos eletrólitos, estando assim prontos os dispositivos fotovoltaicos para serem submetidos à caracterização elétrica em ambiente com incidência solar.

3.1 SÍNTESES DAS NANOPARTÍCULAS

A parte experimental da pesquisa consistiu inicialmente na preparação das nanopartículas de TiO_2 usando o método Pechini (PECHINI, 1967) (RIBEIRO, 2011), as etapas para a obtenção encontram-se esquematizadas na Figura 7.

Os materiais utilizados para obtenção das nanoestruturas foram:

- Ácido cítrico monohidratado - $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}]$;
- Etilenoglicol - $[\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2]$;
- Isopropóxido de titânio (IV) - $\text{Ti} [\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$.

Foram sintetizadas nanopartículas com a relação molar (ácido cítrico)/(cátion metálico) de 3:1. A primeira etapa consistiu na preparação do citrato de titânio, pela reação de ácido cítrico com isopropóxido de titânio (IV). Os reagentes foram misturados, sob agitação constante, por 24 horas a 80 °C, até a formação de um sistema homogêneo. Em seguida, o etilenoglicol foi lentamente adicionado na razão de 40 / 60 % em massa, em relação ao ácido cítrico. Posteriormente, a mistura dos reagentes foi aquecida até 100 °C, formando uma resina, que foi pirolisada a 400 °C por 1 hora, com razão de aquecimento de 10 °C/min. O material pirolisado foi

desaglomerado em almofariz de ágata, peneirado em malha ABNT nº 200 (74 μm) e calcinados a 500 °C por 1 hora, com razão de aquecimento de 10 °C/min. Obtendo assim, as nanoestruturas que serão usadas para a constituição dos filmes para a montagem dos dispositivos fotovoltaicos.

FIGURA 7 - ETAPAS PARA A OBTENÇÃO DAS NANOESTRUTURAS PELO MÉTODO PECHINI.



3.2 PREPARAÇÃO DO FOTOELETRODO

As pastas (emulsão) para a constituição dos filmes foram preparadas utilizando as n nanopartículas de TiO_2 obtida pelo método Pechini e as etapas encontram-se ilustradas na Figura 8. As nanopartículas obtidas foram adicionadas ao etilenoglicol e levado a agitação por 1 hora. Após o término da agitação foi sonificada em banho ultrassom por 1 hora, para dispersão das partículas.

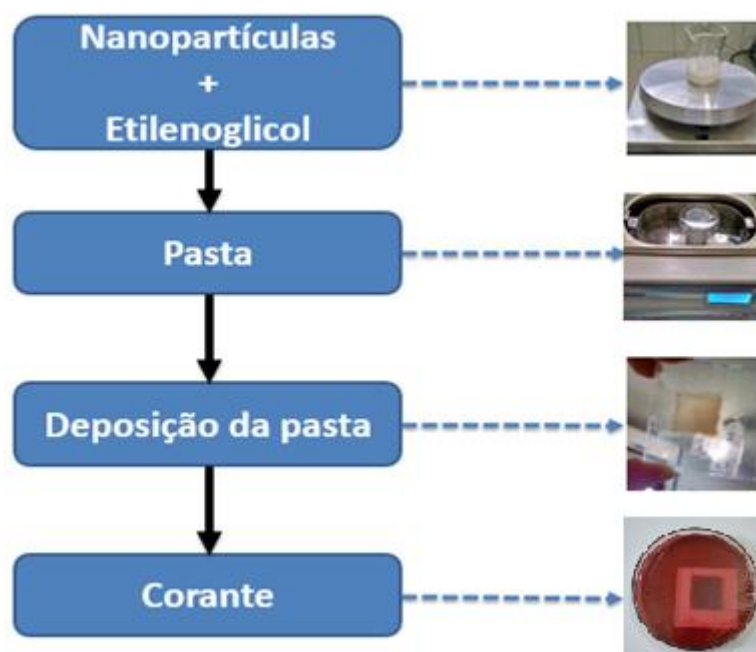
Os substratos condutores utilizados foram TCO22-7 (vidro sodalime – Solarinox) com espessura de 2,2 milímetros, revestido de um dos lados com óxido de estanho dopado com flúor (camada condutora), com transmissão maior que 80 % e com resistividade 7 $\Omega/\text{S.I.}$. Os substratos foram limpos por sonificações no banho

ultrassom por 15 minutos para cada solvente, na seguinte ordem: Solução de água destilada e detergente comum, acetona e álcool etílico absoluto, e posteriormente foi colocado na estufa por 30 minutos. O procedimento de limpeza ajuda a evitar alterações significativas na rugosidade dos filmes.

Os substratos limpos e secos foram fixados com fita adesiva de forma a delimitar a área de deposição da pasta obtida. A pasta foi então depositada pela técnica de deposição de espalhamento e colocada em dessecador por 24 horas para evaporar parte dos solventes. Os substratos com a pasta foram então sinterizados em forno mufla a 450 °C por 30 min, obtendo assim, os fotoeletrodos com o filme de TiO₂.

Os fotoeletrodos foram embebidos no corante sensibilizador Rutênio 535-bis TBA (C₅₈H₈₆O₈N₈S₂Ru) (N719 - Solarinox), a partir de uma solução de 0.5 mM de N719 em álcool etílico absoluto durante 24 horas, após a etapa, os mesmos foram limpos com água destilada e colocados no dessecador. Com isso, obteve-se os fotoeletrodos de TiO₂ com o corante adsorvido.

FIGURA 8 - ETAPAS PARA A OBTENÇÃO DOS FOTOELETRODOS DE TiO₂ COM O CORANTE ADSORVIDO.

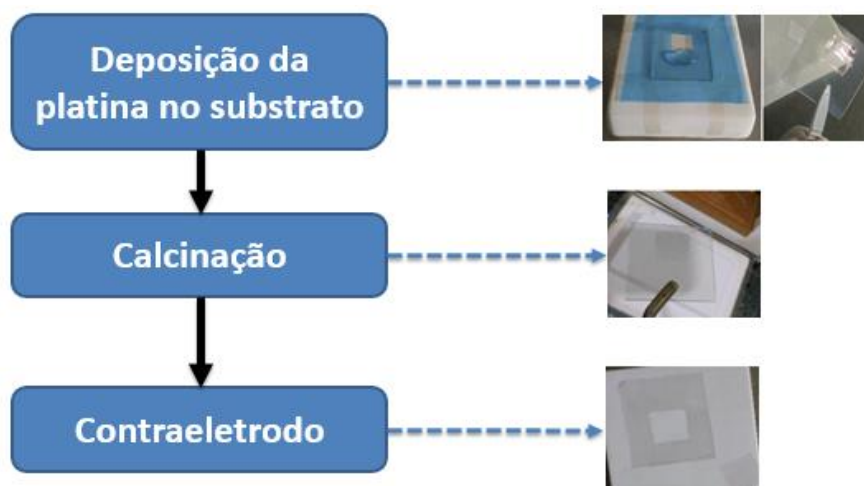


3.3 PREPARAÇÃO DO CONTRAELETRODO

O contraeletrodo (a outra parte da célula) foi submetido a mesma limpeza do substrato descrita anteriormente, sendo a deposição do platisol T/SP (pasta que contém o precursor de platina - Solarinox) feita pelo método *screen printing* e posteriormente calcinado em forno mufla a 450 °C durante 30 min, que conduz a uma pasta quase transparente de camada catalítica de platina. Após o resfriamento, a deposição e calcinação foram refeitas para obter uma camada mais espessa de platina como pode ser observado na Figura 9.

Os fotoeletrodos com o corante adsorvido foi selado com Meltonix 1170-25 (filmes de vedação fusíveis expressos a partir de materiais poliméricos - Solarinox) juntamente com o contraeletrodo, o selante foi cortado de forma a permitir o contato apenas entre as partes ativas dos eletrodos, foram aquecidos a 110 °C por 15 min e posicionado acima dos eletrodos de TiO₂, sofrendo uma pressão uniforme pouco superior à atmosférica.

FIGURA 9 - PREPARAÇÃO DO CONTRAELETRODO.

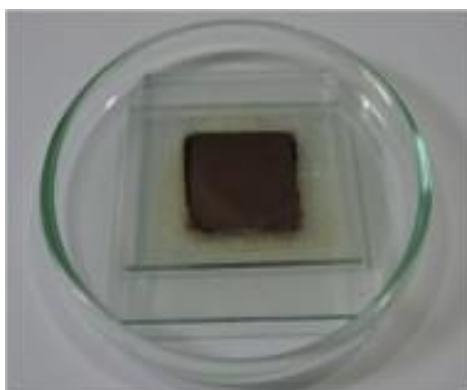


3.4 MONTAGEM DOS DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS

Os dois substratos foram montados em posição de forma compensada de maneira que todo os filmes ficassem cobertos pelo contraeletrodo e aproximadamente 4 mm do topo do substrato não coberto pelo TiO₂, servindo como

um contato para coletar os potenciais elétricos, como podemos observar na Figura 10. Entre os 2 eletrodos foi adicionado o eletrólito de *Iodolyte* PN-50 (a composição foi cuidadosamente desenvolvida com aditivos que fornece um confinamento discreto do eletrólito e do fotoeletrodo sensibilizado garantindo bom desempenho, estabilidade e durabilidade para a montagem dos dispositivos fotovoltaicos – Solarinox), formando assim, as células solares fotovoltaicas.

FIGURA 10 - DISPOSITIVO FOTOVOLTAICO DE TiO_2 .



3.5 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS E DOS FILMES

A caracterização das nanopartículas e dos filmes é necessária para que se possa otimizar as condições ideais para o fotoeletrodo das células solares, já que a eficiência depende diretamente desse constituinte. Sendo assim, foram realizados os ensaios de difração de Raio X, a análise textural e a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das nanopartículas.

3.5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X – DRX

A determinação das fases presentes das nanopartículas e dos filmes foi caracterizada por difratometria de raios X obtidos com o auxílio de um difratômetro de raios X SHIMADZU (modelo XRD 6000) utilizando-se fonte de radiação monocromática $\text{Cu-K}\alpha$ de $\lambda = 1,54^\circ$, com tensão de 40 kV e uma corrente de 30 mA. As medidas varreram a faixa entre 15° e 85° (2θ) com fendas 1 (fendas de divergência: DS): 1 (fendas de espalhamento: SS): 0,3 (fendas de recepção: RS);

com passo de $0,02^\circ$ (2θ). Para identificação das fases utilizou-se o programa (Pmgr) da Shimadzu e acessou o banco de dados JCPDF. O tamanho médio de cristalito foi calculado a partir da linha de alargamento de raios-X (d_{311}) através da deconvolução da linha de difração secundária do silício policristalino (utilizado como padrão) fazendo-se uso da equação de Scherrer (3.1).

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.1)$$

Sendo k o coeficiente de forma do ponto da rede recíproca (0,9-1,0), λ o comprimento de onda da radiação a ser utilizada ($1,54\text{\AA}$), β a largura a meia altura do pico (FWHM) e θ o ângulo de difração.

3.5.2 ANÁLISE TEXTURAL – ADSORÇÃO DE N_2

A análise textural foi executada em analisador de área superficial e tamanho de poro da Quantachrome modelo Nova 3200e. A medida de área superficial e as isotermas de adsorção/dessorção das amostras de TiO_2 obtidas pelo método Pechini foram realizadas pelo método de adsorção de nitrogênio/hélio desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET). Para obtenção das curvas são construídos gráficos de V em função de P/P_0 , onde V é o volume do gás adsorvido, P_0 é a pressão de saturação e P/P_0 representa a pressão relativa. Anteriormente, a obtenção das isotermas, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento sob vácuo à temperatura de $200^\circ\text{C}/6$ horas com massa de aproximadamente 2g. As isotermas foram obtidas em um equipamento da Quantachane (modelo NOVA 3200e) com corrida de 40 pontos.

Esta técnica também foi usada para determinar o tamanho médio de partículas (diâmetro esférico equivalente) por meio da seguinte equação 3.2 (REED, 1983):

$$D_{BET} = \frac{6}{S_{BET} \cdot \rho} \quad (3.2)$$

Onde, D_{BET} é diâmetro médio equivalente (nm), S_{BET} é área superficial determinada pelo método BET (m^2g^{-1}), ρ é densidade teórica (gcm^{-3}) e 6 é um fator calculado experimentalmente e adotado para partículas de formato consideradas esféricas.

A densidade teórica utilizada foi $3,9 \text{ gcm}^{-3}$ obtida pela ficha cristalográfica para a fase anatásio (88-1172). O volume de poro e o diâmetro de poro foram determinados pela teoria desenvolvida por Brunauer, Joyner e Halenda (BJH).

3.5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV

Os aspectos morfológicos foram analisados em um microscópio eletrônico de varredura, modelo SuperScan SS500 (Shimadzu), do Laboratório de Caracterização da UFSCar.

3.6 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

A caracterização de um dispositivo fotovoltaico é, de um modo geral, importante para avaliar o desempenho elétrico, diretamente associado a potência que o mesmo é capaz de fornecer, bem como detectar possíveis defeitos de fabricação. A caracterização de propriedades elétricas passa pela determinação da curva característica (I-V), que deve ser medida sob condições específicas temperatura e radiação solar (BUHLER, 2007).

Para verificar o desempenho da célula fotovoltaica, foi montado de maneira experimental, utilizando o sol como fonte de iluminação para a caracterização elétrica, nos horários de maiores irradiações (11:00 à 13:00). Para caracterização elétrica, a célula fotovoltaica foi colocada em paralelo com uma década resistiva de alta precisão com seis décadas de resistência, da marca Minipa e modelo MDR-611 e dois multímetros (um funcionando como amperímetro e outro como voltímetro, observar-se o diagrama esquemático de medição na Figura 11. O sistema de aquisição consiste de um piranômetro (Figura 12) para medição do valor da irradiância e um sistema de aquisição dos dados realizados através do software Labview® (Figura 13).

FIGURA 11 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DA MEDIÇÃO

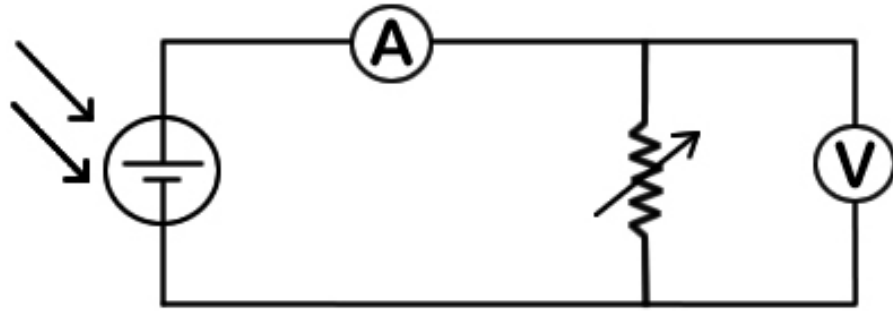
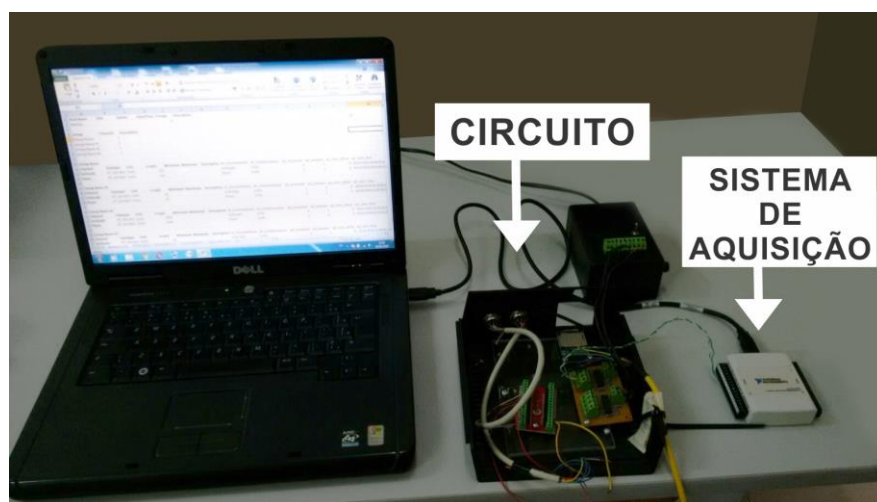


FIGURA 12 – PIRANÔMETRO



FIGURA 13 - AQUISIÇÃO DE DADOS



3.6.1 CURVA TENSÃO X CORRENTE

A curva (I-V) foi obtida utilizando o *software* MatLab®, através da aquisição de dados dos dispositivos fotovoltaicos, utilizando o sol como fonte de energia, no período de maior intensidade de luz (entre 11:00 e 13:00).

A curva exibe o comportamento corrente-tensão de uma célula para diversas cargas resistivas de valores variáveis conectadas em seus terminais. Cada uma determina um ponto de operação, que pode ser relacionado com uma tensão e corrente específicas. O produto dessas duas grandezas é a potência que a célula entrega a essa carga (CARVALHO, 2014).

Para a construção dessa curva, utilizamos dois métodos numéricos não lineares, o método de Newton Rapshon e o método de Levenberg Marquardt.

O método de Newton Rapshon foi utilizado para plotar o gráfico da curva característica da célula fotovoltaica (CUNHA, 2000).

O método de Levenberg Marquardt é um método iterativo que consiste em um aperfeiçoamento do método de Gauss Newton que, por sua vez, é uma variante do método de Newton. Esse método de mínimos quadrados foi utilizado para encontrar os parâmetros da equação 2.1, característica de uma célula fotovoltaica.

Existe ainda um único ponto na curva para valores instantâneos de irradiação e temperatura, em que os valores de corrente e tensão resultam em uma potência máxima (MPP) (HOHM e ROPP, 2003).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 RESULTADO DA DIFRAÇÃO DE RAIOS X-DRX NAS NANOPARTÍCULAS

Em termos estruturais das nanopartículas, a presença de TiO_2 sob a forma anatásio de acordo com a ficha cristalográfica (ICSD 84-1286) é confirmada pela técnica de difração de raios X (DRX). O difratograma da Figura 14 revela a cristalinidade e a característica nanométrica da amostra comprovada pelo tamanho do cristalito de 17 nm, tomando por base o plano principal das famílias de planos cristalográficos para a fase anatásio {101}, calculado a partir da Equação 3.2 que se encontra na metodologia. Na Tabela 2 encontram-se todos os planos cristalográficos com destaque ao pico de intensidade 100%. O tamanho de cristalito encontrado de 17 nm comprova que a amostra é constituída de nanopartículas, o que é fundamental para ter boas propriedades de superfície e de absorção do corante, utilizado na montagem das células.

A análise de difração de Raio X foi importante, pois a partir dela se pode comprovar que a amostra de TiO_2 obtida pelo método Pechini, possui a fase majoritária anatásio que segundo a literatura se destaca como a fase mais requerida para aplicação das células solares fotovoltaicas, porque apresenta mobilidade eletrônica maior, constante dielétrica mais baixa, menor densidade volumétrica e temperatura de cristalização menor. Sendo assim, o trabalho de pesquisa está sendo executado nas condições mais propícias para a obtenção da fase anatásio e otimização na formação dos filmes de TiO_2 .

FIGURA 14 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS DE TiO_2 CALCINADOS A 500 °C OBTIDOS MÉTODO PECHINI.

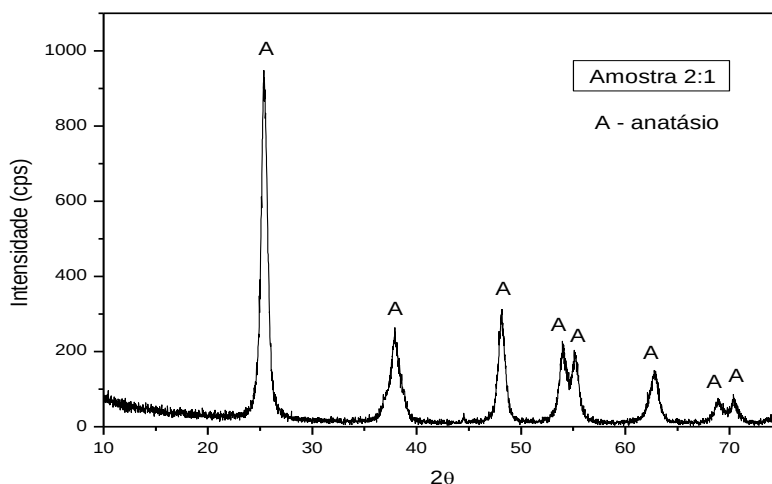


Tabela 2 - Planos cristalográficos (h k l), as intensidades (I), os valores de 2θ , de $\sin\theta$, de $\beta\cos\theta/\gamma(\lambda)$ e os tamanho de cristalito (D).

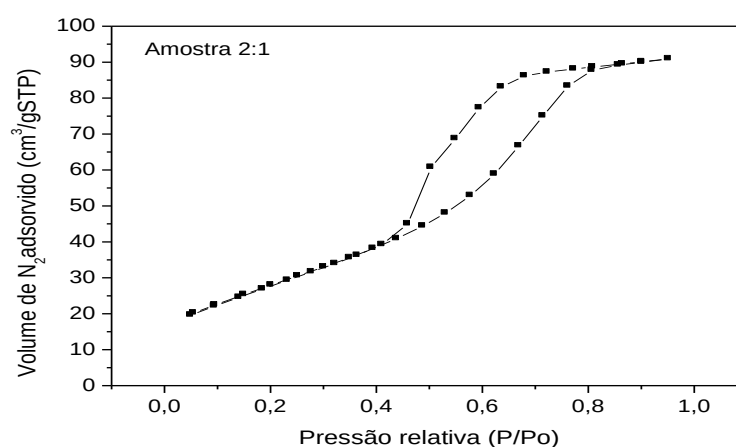
Fases	Planos (h k l)	I (%)	2θ	$\sin\theta$	$\beta\cos\theta/\gamma(\lambda)$	D (nm)
Anatásio	1 0 1	100,0	25,37	0,2197	0,00588	17
	1 0 3	6,2	37,03	0,3176	0,00590	17
	0 0 4	19,0	37,88	0,3247	0,00592	17
	1 1 2	7,2	38,64	0,3309	0,00593	17
	2 0 0	24,9	48,11	0,4076	0,00627	16
	1 0 5	15,8	52,04	0,4387	0,00647	15
	2 1 1	15,5	53,98	0,4539	0,00659	15
	2 0 4	2,7	55,14	0,4628	0,00666	15
	1 1 6	11,8	62,19	0,5165	0,00714	14
	2 2 0	5,1	62,86	0,5209	0,00719	13
	1 0 7	5,5	68,86	0,5655	0,00766	13
	2 1 5	0,5	70,36	0,5762	0,00777	12
	3 0 1	8,5	74,17	0,6031	0,00806	12
	2 0 6	2,3	75,15	0,6098	0,00809	12
	0 0 8	0,4	76,11	0,6165	0,00826	12

4.2 RESULTADO TEXTURAL NAS NANOPARTÍCULAS

Com a análise textural, ainda das nanopartículas, foi determinado uma área superficial específica de 52,14 m²/g, volume de poro de 0,076 cm³/g e o raio de poros de 19,39 Å a partir das curvas isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio (BET/BJH) (Figura 15). As nanopartículas apresentaram perfil de isoterma do tipo histerese IV, que ocorre devido às diferenças existentes na quantidade de massa adsorvida com a quantidade dessorvida numa mesma pressão relativa, indica a presença de microporos associados a mesoporos. A inclinação aumenta com a elevação da pressão relativa devido à maior quantidade de adsorbato nos poros. O perfil sugere uma característica mesoporosa do material (poros com raios variando de 10 a 250 Å), de acordo com a classificação da IUPAC (IUPAC, 1976).

Segundo a literatura, para que se consiga uma boa eficiência na conversão energética das células solares, é necessário que as nanopartículas possuam uma boa área superficial, para a ativação do corante, com isso, é possível absorver mais a luz visível, que conseqüentemente maior será conversão. No trabalho foi encontrado um bom valor da área superficial, sugerindo que terá um papel fundamental para avaliação da caracterização elétrica.

FIGURA 15 - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO/DESORÇÃO DE NITROGÊNIO DA AMOSTRA DE TiO_2 OBTIDO PELO MÉTODO PECHINI.

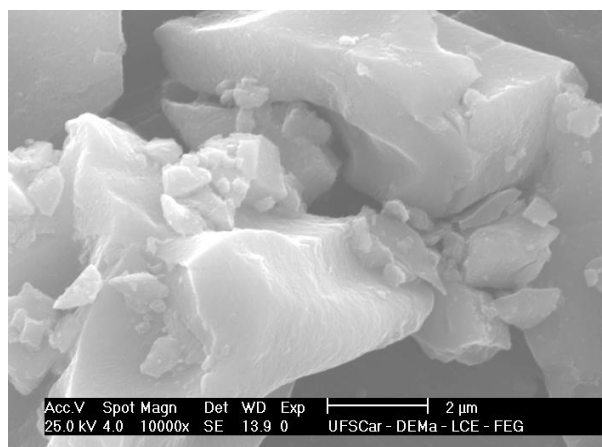


4.3 RESULTADO DA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV NAS NANOPARTÍCULAS

As nanopartículas de TiO_2 foram também caracterizadas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), de modo a avaliar as suas propriedades em termos morfológicos, porosidade e tamanho médio das partículas. Pela imagem de microscopia (Figura 16), pode ser observado que a morfologia é constituída por aglomerados na forma de placas irregulares com aspecto rígido, porém constituídas por partículas finas interligadas, o que justifica a presença de mesoporos na amostra. 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, confirmada pela análise estrutural.

Para que se consiga uma boa efetividade na conversão elétrica das células, os filmes que constituem a fotoeletrodos precisa ter poros na faixa de 10 a 250 Å para que o corante possa penetrar com mais intensidade de forma bem distribuída, favorecendo uma maior absorção da luz solar. As micrografias obtidas no trabalho comprovam a existência das características de mesoporosidade.

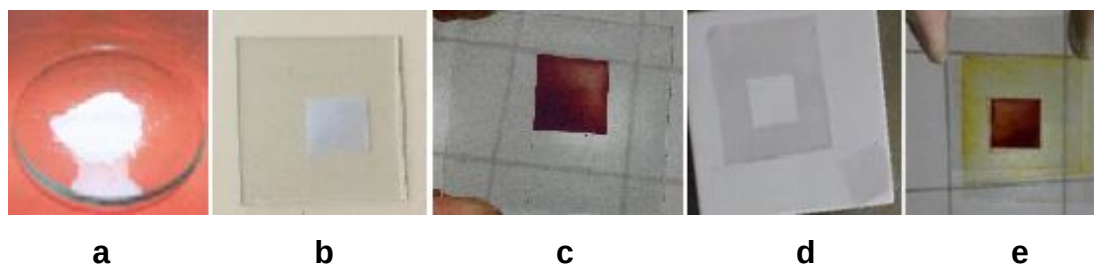
FIGURA 16 - MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA AMOSTRA DE TiO_2 OBTIDO PELO MÉTODO PECHINI, COM AMPLIAÇÃO DE 10000X.



4.4 RESULTADO DA MONTAGEM DOS DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS

As montagens das células solares constituem na junção de todas as etapas que foram descritas na metodologia que estão sendo submetidas a caracterização elétrica. Com a obtenção das nanopartículas de TiO_2 com características de mesoporosidade definidas pelos resultados das caracterizações, foi possível preparar os filmes impregnados nos substratos de vidro condutor. Para a constituição dos fotoeletrodos, os mesmos foram sensibilizados com o corante, conforme a Figura 17 (a-c), tendo assim a primeira parte da célula. A outra parte, o contraeletrodo (Figura 17d) foi conectado ao fotoeletrodo e posteriormente, injetado o eletrólito, resultando o protótipo da célula solar (Figura 17e).

FIGURA 17 - MONTAGEM DO DISPOSITIVO FOTOVOLTAICO.



4.5 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

A célula foi exposta em um dia de sol, em um horário de bastante radiação solar (12:00). A montagem para medição utilizada encontra-se na Figura 18. Durante o experimento não houve alteração significativa da irradiância, mantendo aproximadamente o valor de 1.149 W.m^{-2} . Na Tabela 3 são apresentados os valores de tensão e corrente coletados a partir da variação da resistência elétrica da década resistiva que foi colocada como carga.

Tabela 3 – Amostras de Corrente e Tensão coletados experimentalmente

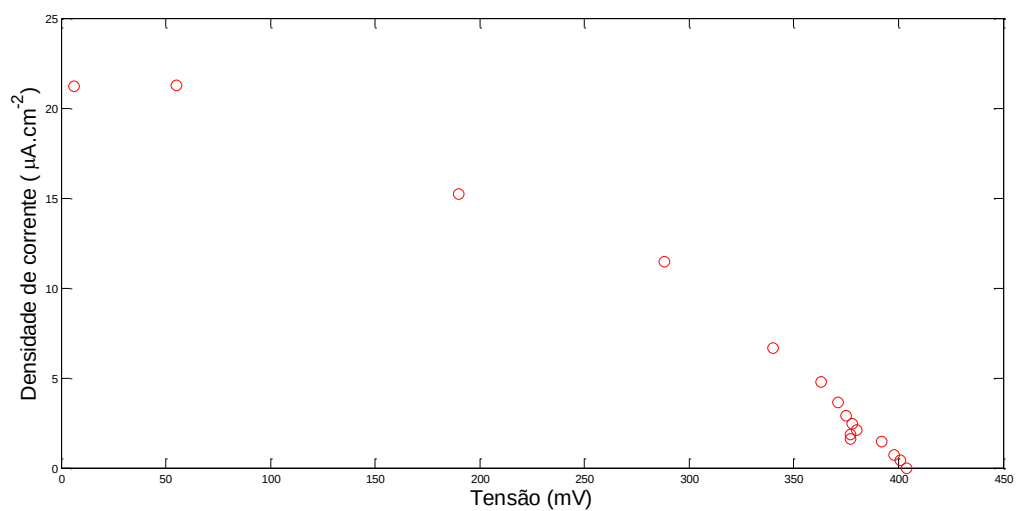
R (K Ω)	V (mV)	I (mA)	R (K Ω)	V (mV)	I (mA)
600	403	0	60	378	6,1
500	403	0	50	375	7,3
400	404	0	40	371	9,1
300	401	1,1	30	363	11.9
200	398	1.8	20	340	16.7
100	392	3,7	10	288	28,6
90	377	4	0,5	190	38
80	377	4,6	0,1	55	53,1
70	380	5,2	0,01	6	53

FIGURA 18 - ESQUEMA DE MEDIÇÃO



Na Figura 19, observa-se os pontos de densidade de corrente e tensão coletados sob a radiação solar natural. Os valores de corrente foram convertidos em densidade de corrente, necessária para o cálculo da eficiência e foi calculada utilizando a área da célula solar que foi de $6,25 \text{ cm}^2$.

Figura 19 - AMOSTRAS DE CORRENTES E TENSÕES MEDIDAS EXPERIMENTALMENTE



Através dos pontos de corrente e tensão coletados no experimento, encontramos os parâmetros da curva densidade de corrente (I) por tensão (V). Utilizando o Método de Levenberg Marquardt alimentado pelos valores de corrente e

tensão experimental, foi identificado os parâmetros relacionados na Tabela 3. Com a equação 2.1 e os parâmetros identificados da Tabela 4, foi desenhada a curva teórica de I-V utilizando o Método de Newton Rapshson (Figura 20). Na Figura 20, foi também desenhada a curva teórica da potência elétrica da célula destacando o ponto de máxima potência (ponto X). A curva teórica da potência foi determinada pela multiplicação dos pontos de corrente e tensão. Esse ponto determina uma densidade corrente de $16,8 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$ e uma tensão de 219,6 mV.

FIGURA 20 - RESULTADO DA CURVA I-V E DA POTÊNCIA DA CÉLULA.

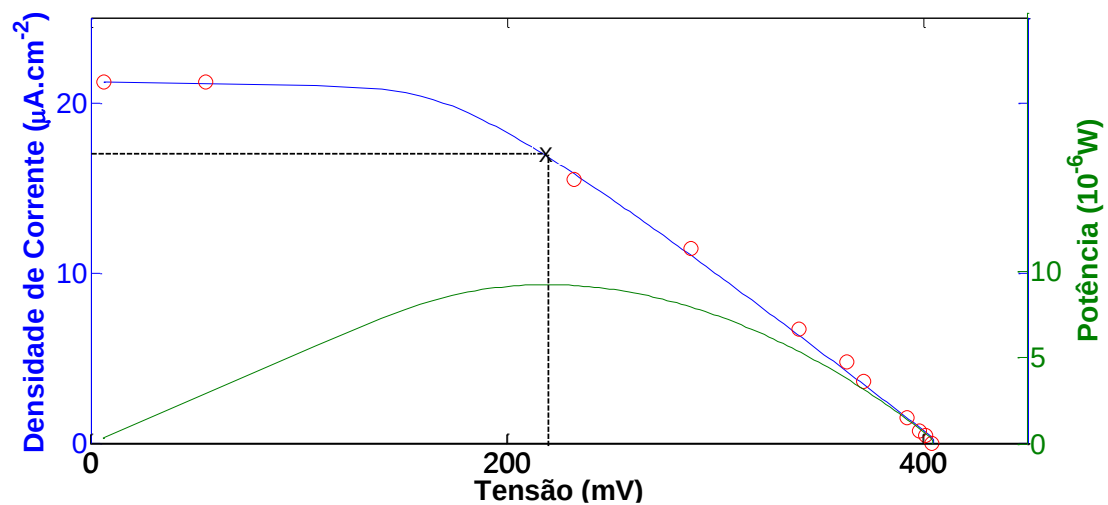


Tabela 4 – Parametros da Célula

Parâmetro	Valor
I_{ph}	54,009 μA
I_0	2,698 $10^{-7} \mu\text{A}$
M	0,330
R_s	3,999 Ω
R_p	216,010 Ω

Na Tabela 5, encontram-se os resultados da corrente de curto-circuito, densidade de corrente de máxima potência, tensão de circuito aberto e tensão de máxima potência, determinados a partir da curva I-V. Estes parâmetros são úteis para calcular a eficiência da célula, que depende do fator de preenchimento.

Tabela 5 – Parâmetros da Curva I-V

Parâmetros	Valor
J_{MPP}	16,8 $\mu\text{A.cm}^{-2}$
V_{MPP}	219,6 mV
J_{CC}	21,2 $\mu\text{A.cm}^{-2}$
V_{ca}	406,5 mV

Com base nas informações da Tabela 5, foi determinado o valor o fator de preenchimento e a eficiência através das equações 2.3 e 2.4, respectivamente. A eficiência encontrada é $\eta = 3,21 \%$. Este valor quando comparado com outras células fotovoltaicas sensibilizadas por corante de mesmo tamanho e espessura demonstra resultados compatíveis.

(BELLA, GRIFFINI, *et al.*, 2015), encontrou uma eficiência na célula de TiO_2 de 2,1 %. (CHO e YOON, 2013), encontrou uma eficiência na célula de TiO_2 de 1,78 %. (JIANG, KOH, *et al.*, 2013), encontrou uma eficiência de 3,45 % (TiO_2 com etanol).

5 CONCLUSÕES

5 CONCLUSÕES

Este trabalho apresenta uma nova metodologia para a produção de células solares sensibilizadas por corante. Foi produzida uma célula de terceira geração, utilizando TiO_2 . As nanopartículas de TiO_2 foram sintetizadas pelo método Pechini de forma relativamente simples tornando um método viável, reprodutivo com potencial se de produzir em grande escala e eficiente para obtenção de partículas cristalinas, puras e nanométricas. A análise de difração de raios X identificou a formação da fase de interesse/promissora anatásio pelo alargamento dos picos, comprovou-se as características nanométricas com tamanho de cristalito de 17 nm e a formação de TiO_2 cristalino. O perfil da isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio identificou materiais mesoporosos (dimensão de poros entre 10-250 Å), a presença de poros e a área específica de 52,14 m^2/g que ajudam numa melhor absorção do corante. As características encontradas nas nanopartículas de TiO_2 foram melhores do que o TiO_2 comercial (P25- Degussa: área específica de 50 m^2/g , tamanho de cristalito para a fase anatásio de 25 nm e para a fase rutilo 94 nm). O método de deposição por espalhamento foi satisfatório para a obtenção dos filmes com boa aparência e aderente para a formação dos fotoeletrodos das células. A caracterização elétrica das células foi verificada experimentalmente a partir da curva característica de corrente e tensão elétrica apresentou grande semelhança com as curvas padrões de células fotovoltaicas. A corrente no ponto de máxima potência foi de 42 μA e tensão de 219 mV aproximadamente para uma célula de 6,25 cm^2 . Valor que demonstra que com associações de células pode-se alimentar circuitos de baixa potência. A curva resultante permitiu determinar o valor da eficiência da célula de 3,21 %, o que é bastante apropriado para as células solares de área reduzida.

6. TRABALHOS FUTUROS

6 TRABALHOS FUTUROS

- Estudar o TiO_2 dopado e co-dopado com lantanídeos. Buscando aumentar a absorção da luz visível e consequentemente aumentar a conversão energética.
- Fazer heterojunções com TiO_2 - ZnO buscando melhorias na eficiência.
- Aumentar a área útil da célula de TiO_2 , fazer a junção de duas ou mais células em paralelo ou série, formando um painel e avaliar a eficiência.

REFERÊNCIAS

- AGNALDO, J. S. et al. Células solares de TiO₂ sensibilizado por corante. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. v. 28, n. n. 1, p. 77-84, 2006.
- ANASTASESCU, M. et al. Substrate impact on optical and microstructural properties of TiO₂-PEG sol-gel films.. **Ceramics International**, 2014. 11803-11811.
- ARAKI, K.; YAMAGUCHI, M. Novel equivalent circuit model and statistical analysis in parameters identification. **Solar energy materials and solar cells**, v. 75, p. 457-466, 2003.
- BAKSHAYESH, A. M.; MOHAMMADI, M. R. Development of nanostructured porous TiO₂ thick film with uniform spherical particles by a new polymeric gel process for dye-sensitized solar cell applications. **Electrochimica Acta** **89**, 2013. 90-97.
- BELLA, F. et al. Performance and stability improvements for d ye - sensitized solar cells. **Jornal of Power Sources**, v. 283, p. 195-203, 2015.
- BUHLER, A. J. **Determinação de parâmetros fotovoltaicos a partir de ensaios de curvas características sem iluminação**.. Dissertação do Programa de Engenharia Mecânica, UFRGS. Porto Alegre. 2007.
- CARP, O.; HUISMA, C. L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 32, p. 33-37, 2004.
- CARVALHO, A. L. C. **Metodologia para análise, caracterização e simulação de células fotovoltaicas**.. Dissertação de mestrado em Engenharia Elétrica, UFMG. Belo Horizonte. 2014.
- CHO, S. H.; YOON, Y. J. Multi-layer tiO₂ films prepared by aerosol deposition method for dye-sensitized solar cells.. **Thin Solid Films**, v. 547, p. 91-94, 2013.
- CORREIA, G. A. N. **Desenvolvimento de filmes de TiO₂ para a aplicação em células solares de Grätzel**. Dissertação de Mestrado em Engenharia da Energia e do Ambiente, Universidade de Lisboa. Lisboa. 2014.
- COSTA, V. S. **Construção de Células Solares Sensibilizadas por Corante a partir de Nanoestruturas de ZnO obtidas por Método Hidrotermal**. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Energia da Universidade Federal do ABC. Santo André. 2011.
- CUNHA, M. C. **Métodos Numéricos**. 2. ed. Campinas: Editora da Unicamp, 2000.

- DGEG. **Renováveis - Estatísticas Rápidas No 112**, 2014. Disponível em: <<http://www.dgeg.pt/>>. Acesso em: Junho 2015.
- EBERHARDT, D. **Desenvolvimento de um sistema completo para caracterização de células solares**. Faculdade Engenharia, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2005.
- EIA. International Energy Agency, 2015. Disponível em: <<http://www.eia.gov/totalenergy/data/monthly/index.cfm#summary>>.
- EPE. **Empresa de Pesquisa Energetica**, 2015. Disponível em: <<http://www.epe.gov.br/Paginas/default.aspx>>.
- GAUTO, M.; ROSA, G. **Química Industrial**. [S.l.]: Bookman, 2013.
- GOW, J. A.; MANNING, C. D. Development of a model for photovoltaic arrays suitable for use in simulation studies of solar energy conversion systems. Power Electronics and Variable Speed Drives. **Sixth International Conference on (Conf. Publ. No. 429)**, Sep 1996. 69–74.
- GRÄTZEL, M. Photoelectrochemical cells. **Nature** **414**, 2001. 338–344.
- GRÄTZEL, M. Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, **164**, p. 3-14, 2004.
- GRÄTZEL, M. Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells.. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 164, p. 3–14, 2004.
- GREEN, M. Third generation photovoltaics: solar cells for 2020 and beyond., v. 14, p. 65-70, 2002.
- GREEN, M. Solar cell efficiency tables. **Prog. Photovolt: Res. Appl.**, v. 41, p. 1-11, 2013.
- GREEN, M. A. Recent developments in photovoltaics. **Solar Energy**, **76**, 2004. 3-8.
- GREEN, M. A. et al. “Solar Cell Efficiency Tables (version 44).”. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications** **22 (7)**, 2014. 701–10.
- GUPTA, S. M.; TRIPATHI, M. A review of TiO₂ nanoparticles. **Chinese Science Bulletin** **56**, 2011. 1639–1657.
- HAGFELDT, A. et al. “Dye-Sensitized Solar Cells.”. **Chemical Reviews** **110 (11)**, p. 6595–6663, 2010.

- HALME, J. et al. Device physics of dye solar cells.. **Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)**, 2010. 210–34.
- HOHM, D. P.; ROPP, M. E. Comparative study of maximum power point tracking algorithms.. **Progress in photovoltaics: research and applications**, v. 11, p. 47-62, 2003.
- HUANG, C. Y. et al. The Effects of Hydrothermal Temperature and Thickness of TiO₂ Film on the Performance of a Dye-Sensitized Solar Cell.”. **Solar Energy Materials and Solar Cells** **90 (15)**, 2006. 2391–97.
- IUPAC. **International Union of Pure and Applied Chemistry**. [S.l.]: [s.n.], 1976.
- JENA, A. et al. Dye Sensitized Solar Cells: A Review.. **Transactions of the Indian Ceramic Society**, 71(1), 2012. 1-16.
- JI, S.; YE, C. Synthesis, Growth Mechanism, and Applications of Zinc Oxide Nanomaterials. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 24 (4), p. 457–472, 2008.
- JIANG, C. et al. Influences of alcoholic solvents on spray pyrolysis deposition of TiO₂ blocking layer films for solid-state dye-sensitized solar cells. **Journal of Solid State Chemistry** **198**, p. 197–202, 2013.
- KALYANASUNDARAM, K. Dye Sensitized Solar Cells. **Lausanne: EPFL Press**, 2010.
- KALYANASUNDARAM, K. Dye Sensitized Solar Cells.. **Lausanne: EPFL Press**, 2010.
- KAY, A.; GRÄTZEL, M. “Low cost photovoltaic modules based on dye sensitized nanocrystalline titanium dioxide and carbon powder,” vol. 44, no. 1. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 44, p. 99–117, 1996.
- KOOPS, S. E. et al. “Parameters Influencing the Efficiency of Electron Injection in Dye-Sensitized Solar Cells.”. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131 (13), p. 4808–18, 2009.
- KWAK, D. et al. 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 and Technology** **6 (5)**, p. 684–8, 2011.

- LEE, K.; YANG, M. "Progress in Light Harvesting and Charge Injection of Dye-Sensitized Solar Cells.". **Materials Science and Engineering: B** **176 (15)**, 2011. 1142–60.
- LI, C. et al. "Ni(III)/(IV) Bis(dicarbollide) as a Fast, Noncorrosive Redox Shuttle for Dye-Sensitized Solar Cells.". **Journal of the American Chemical Society** **132 (13)**:, p. 4580–82, 2010.
- LI, C. et al. Iversen B B. Mesoporous TiO₂ aggregate photoanode with high specific surface area and strong lights cattering for dye-sensitized solar cells. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 196, p. 504–510, 2012.
- LIANG, M. S. et al. Synthesis and characterization of thin-filmTiO₂ dye-sensitised solar cell. **Ceramics International** **39**, 2013. 1519–1523.
- LUDIN, N. A. et al. "Review on the Development of Natural Dye Photosensitizer for Dye-Sensitized Solar Cells.". **Renewable and Sustainable Energy Reviews** , v. 31, p. 386–96, Março 2014.
- MAO, J. et al. Dye-Sensitized Solar Cells Based on Functionally Separated D- π -A Dyes with 2-Cyanopyridine as an Electron-Accepting and Anchoring Group, 2014.
- MARKVART, T. **Solar Electricity**. 2. ed. ed. [S.I.]: England: John Wiley e Sons, 2000.
- MARSHREGHI, A.; GHASEMI, M. Investig ating the effect of molar ratio between TiO₂ nanoparticles and titanium alkoxide in Pechini based TiO₂ paste on photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells.. **Renewable Energy**, 2015. 481-488.
- MARTSINOVICH, N.; TROISI, A. Theoretical studies of dye-sensitised solar cells: from electronic structure to elementary processes. **Energy & Environmental Science**, 2011. 4473–4495.
- MELLO, H. A.; BIASE, R. S. **Introdução a Física dos Semicondutores**. São Paulo: Editora MEC, 1975.
- MUNIZ, E. C. et al. Synthesis and characterization of mesoporous TiO₂ nanostructured films prepared by a modified sol–gel method for application in dye solar cells. **Ceramics International**, 2011. 1017–1024.
- MURILLO, D. G.; BERGÉS, S. S. Diagnóstico de sistema fotovoltaicos mediante detección automática de las causas de fallo. **XI Congresso Ibérico - VI Congresso IberoAmericano de Energia Solar**. , Portugal, 2002.

- NEUHAUS, D. H.; MUNZER, A. Industrial Silicon Wafer Solar Cells.. **Advances in OptoElectronics** , 2007. 1-15.
- O'REGAN, B.; GRÄTZEL, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye sensitized colloidal TiO₂ films.. **Nature**, v. 353, p. 737-740, 1991.
- PACHECO, G. S. **Produção de Energia Elétrica Térmica**. Dissertação apresentada ao Departamento de Engenharia Eletrotécnica e de Computadores, FEUP. Portugal. 2014.
- PAGLIARO, M.; CIRIMINNA, R. P. G. Flexible Solar Cells. **ChemSusChem** **1** (11), 2008. 880-91.
- PECHINI, M. P. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. 3.330.697, 11 July 1967.
- RAJAM, J.; THAVASI, V.; RAMAKRISHNA, S. Metal Oxides for Dye-Sensitized Solar Cells. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92(2, p. 289–301, 2009.
- REED, J. S. Principles of Ceramics Processing, n. 2, p. 127, 1983.
- RIBEIRO, P. C. **Avaliação da relação ácido cítrico/cátions metálicos na estrutura e morfologia de nanopós de TiO₂ sintetizado pelo método Pechini para uso como fotocatalisador**.. Tese apresentada ao Programa de Pós Graduação em Ciências de Materiais, UFCG. Campina Grande. 2011.
- RODRIGUES, P. **Extração dos parâmetros de módulos fotovoltaicos a partir da solução de um sistema de equações não lineares utilizando técnicas da região da confiança**. Dissertação apresentada ao programa de Pós Graduação de Engenharia Elétrica, UFU. Uberlândia. 2012.
- SALAMEH, Z. M.; BOROWY, B. S.; AMIN, A. R. A. Photovoltaic Module-Site Matching Based on the Capacity Factors. **IEEE Transactions on Energy Conversion**, 10, 1995. 326-332.
- SANTULLI, A. C. et al. "Correlating Titania Morphology and Chemical Composition with Dye-Sensitized Solar Cell Performance." , 2011.
- SAPP, S. A. et al. "Substituted Polypyridine Complexes of Cobalt(II/III) as Efficient Electron-Transfer Mediators in Dye-Sensitized Solar Cells.". **Journal of the American Chemical Society** **124** (37), p. 11215–2, 2002.

- SEIGO, I. et al. Fabrication of Screen-Printing Pastes TiO_2 Powders for Dye-Sensitized Solar Cells. **PROGRESS IN PHOTOVOLTAICS: RESEARCH AND APPLICATIONS**, Março 2007.
- SHOCKLEY, W.; QUEISSER, H. J. Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. *Journal of Applied Physics.*, p. 510, 1961.
- SHOPOVA, D. et al. Synthesis of V-doped TiO_2 films by chemical bath deposition and the effect of post-annealing on their properties.. **Thin Solid Films**, 2012. 5928–5935.
- TIAUTIT, N. et al. Effect of SiO_2 and TiO_2 Nanoparticles on the Performance of Dye-Sensitized Solar Cells using PVDF-HFP/PVA Gel Electrolytes. **ScienceDirect, Energy Procedia 56**, Thailand, 2014. 378 – 385.
- TRIPATHI, A. K. et al. Synthesis based structural and optical behavior of anatase TiO_2 nanoparticles. **Materials Science in Semiconductor Processing 2**, 2014. 136-143.
- VASCONCELOS, Y. O desafio do sol. **FAPESP**, v. 207, p. 72-75, 2013.
- VOUGIOUKALAKIS, G. C. et al. Contributions to the development of ruthenium-based sensitizers for dye-sensitized solar cells. **Coordination Chemistry Reviews 255(21-22)**, p. 2602–2621, 2010.
- WANG, F. et al. “Development of Nanopatterned Fluorine-Doped Tin Oxide Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells with Improved Light Trapping.”. **ACS Applied Materials & Interfaces 4 (3)**, 2012. 1565–72.
- WEI, M. et al. Synthesis of single-crystal niobium pentoxide nanobelts.. **Acta Materialia**, 2008. 2488–2494.
- WU, Y.; WEIHONG, Z. “Organic Sensitizers from D- Π -A to D-A- Π -A: Effect of the Internal Electron-Withdrawing Units on Molecular Absorption, Energy Levels and Photovoltaic Performances.”. **Chemical Society Reviews 42 (5)**, 2013. 2039–58.
- YOUNG, H. D.; FREEDMAN, R. A. **Sears e Zemansky Física**. 12a ed. ed. São Paulo: Pearson Education, 2009.
- YU, J. et al. Er^{3+} and Yb^{3+} co-doped TiO_2 -x F_x up-conversion luminescence powder as a light scattering layer with enhanced performance in dye sensitized solar cells. **Journal of powder source**, v. 243, p. 436-443, 2013.

ZENG, W. et al. "Efficient Dye-Sensitized Solar Cells with an Organic Photosensitizer Featuring Orderly Conjugated Ethylene dioxy thiophene and Dithienosilole Blocks.". **Chemistry of Materials** **22 (5)**, 2010. 1915–25.