

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Resistência Interna de Células
Solares Fotovoltaicas de Si e TiO₂

AGNALDO JOSÉ DOS SANTOS

AGNALDO JOSÉ DOS SANTOS

Resistência Interna de Células
Solares Fotovoltaicas de Si e TiO_2

Dissertação apresentada por Agnaldo José dos Santos, ao Departamento de Física da Universidade Federal de Alagoas como pré-requisito para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. M. Viswanathan Gandhi Mohan

Maceió - Alagoas - Brasil

Dezembro - 2005

**PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE
TESE DE MESTRADO**

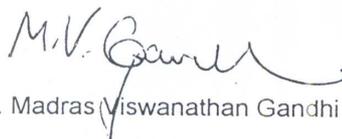
*Resistência Interna de Células Solares
Fotovoltaicas de Si e TiO₂*

por

Agnaldo José dos Santos

A Banca Examinadora composta pelos professores Madras Viswanathan Gandhi Mohan (Orientador), do Departamento de Física da Universidade Federal de Alagoas, José Carlos Cressoni, do Departamento de Física da Universidade Federal de Alagoas e Umberto Laino Fulco, do Departamento de Física da Universidade Federal do Piauí, consideram o candidato aprovado com grau "A".

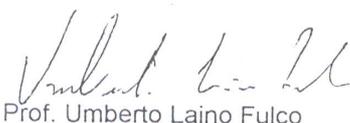
Maceió, 19 de dezembro de 2005



Prof. Madras Viswanathan Gandhi Mohan



Prof. José Carlos Cressoni



Prof. Umberto Laino Fulco

Dedico este trabalho a todos os meus
ex-professores, peças fundamentais na
minha formação e opção profissional.

AGRADECIMENTOS

Durante o meu aprendizado em Física até chegar aqui pude contar com a ajuda, o apoio, o companheirismo e a orientação de muitas pessoas que certamente são parte desse trabalho. Gostaria de aproveitar estas páginas para expressar minha gratidão a todos, mas devido ao espaço limitado, vou me restringir a algumas pessoas em especial:

Aos colegas da Pós-Graduação: Elton, Willamys, Arlan, Geraldo, Fred, Wellington, Itamar, Nadja, e Rogério, os quais tive a sorte de dividir a mesma sala de aula, as mesmas palestras e as mesmas comemorações. À turma do Laboratório de Fibras Ópticas e Óptica Não Linear, Lucas, André, Rafael, Tiago e Taisa pela amizade e companheirismo. À turma do Laboratório de Óptica Quântica e Não Linear, Raquel, André, Elizeu, Jorge e Dilson pelo companheirismo de trabalho quando eu fiz a minha iniciação científica.

A todos os professores do Departamento de Física da UFAL. Gostaria de citar alguns que contribuíram na minha graduação e pós graduação. À Prof.^a Cristina pelas aulas e pelos conselhos. Ao Prof. Kleber pela confiança que tem depositado em mim. À Prof.^a Tereza pelas aulas de Laboratório de Física. Ao Prof. Heber pelas aulas de Termodinâmica e Física Matemática. Ao Prof. Evandro que me ensinou Eletrodinâmica durante minha graduação e pós-graduação. À professora Solange pelo apoio na minha iniciação científica. Ao Prof. Marcelo Lyra e ao Prof. Jandir pelo crescimento do nosso curso de pós graduação em Física.

Ao meu orientador Prof. Gandhi, principal responsável pela obtenção deste título de Mestre. Sou eternamente grato por isso. A convivência com o Prof. Gandhi me fez conhecê-lo como pessoa e como pesquisador. Pude notar que ele além de ser

um notável físico e professor é também uma pessoa que procura dar importância ao bom convívio social.

Aos professores do Departamento de Matemática da UFAL pelos conhecimentos de minha formação básica. Às amigadas que fiz fora do Departamento de Física, Tatiane Balliano, Clariane, Amanda e Emanuelle Karen que sempre me ajudaram a superar o tédio dos fins de semana e dias improdutivos.

À minha mãe Maria e meus irmãos que sempre acreditaram na minha capacidade de solucionar problemas e me deram forças para que eu continuasse minha jornada. Ao Marcelo Felisberto pela amizade construtiva e pelo companheirismo. Ao Juarez Gomes por ter se espelhado em mim para seguir sua carreira de pesquisador.

À CAPES, à FAPEAL, ao BNB e ao CNPq pelo apoio financeiro.

Resumo

O interesse em pesquisas sobre fontes de energias renováveis tem crescido nas últimas décadas. Nesse contexto, cada vez mais o estudo dos processos físicos relevantes na conversão da energia da radiação solar através do efeito fotovoltaico tem sido alvo de pesquisas experimentais e teóricas. Nessa dissertação, abordamos o problema da conversão de energia solar do ponto de vista termodinâmico. Especificamente, discutimos detalhes do efeito fotovoltaico nas junções *pn* de células de Si e do efeito fotoeletroquímico nas interfaces semiconductor-eletrólito em células de TiO₂ nanocristalinas sensibilizadas por corante. Em seguida, discutimos os limites teóricos da eficiência de células de Si e de TiO₂. Devido à importância da resistência interna para a viabilidade de células solares fotovoltaicas, estudamo-las para ambos tipos de células. Discutimos a teoria da resistência interna de células de Si. Finalmente, propomos um novo modelo fenomenológico para a resistência interna de células de TiO₂ nanocristalinas sensibilizadas por corante.

Abstract

Interest in research concerning renewable energy sources has grown in recent decades. In this context the study of the physical processes important in the conversion of solar energy radiation via the photovoltaic effect has increasingly been studied theoretically and experimentally. In this thesis we take a thermodynamical approach to the solar energy conversion problem. Specifically, we discuss the photovoltaic effect in pn junctions found in Si solar cells as well as the photoelectrochemical effect at semiconductor-electrolyte interfaces in TiO_2 dye sensitized solar cells. Next we discuss the theoretical limits for the conversion efficiency for Si and TiO_2 cells. Given the importance of internal resistance for viable operation of photovoltaic solar cells, we investigate the internal resistance of both types of solar cells. Finally, we propose a new phenomenological model for the internal resistance of nanocrystalline TiO_2 dye sensitized solar cells.

Sumário

Folha de rosto	i
Dedicatória	iii
Agradecimentos	iv
Resumo	vi
Abstract	vii
1 Introdução Geral	4
1.1 Introdução	4
1.2 Fontes de Energias Renováveis	5
1.3 A Energia Solar	7
2 Semicondutores e Células Fotovoltaicas	11
2.1 Introdução	11
2.2 Efeito Fotovoltaico em Junções pn	12
2.3 Limite de Eficiência na Conversão de Energia	20
2.4 Processos Fotoquímicos	21
2.5 A Escolha do Semicondutor Utilizado	28
3 Tipos de Células Solares	39

3.1	Introdução	39
3.2	Células Solares de Silício Cristalino	39
3.3	Células Solares Orgânicas	40
3.4	Células Solares de Filmes Finos	40
3.5	Células Solares Fotoeletroquímicas	41
4	Célula Solar de TiO₂ Nanocristalino Sensibilizado Por Corante	43
4.1	Efeito Fotoeletroquímico	43
4.2	Células de TiO ₂ ou Células de Grätzel	50
4.3	Separação de Cargas	54
4.4	Cinética de Recombinação	60
4.5	Eficiência das CSNS	61
4.6	Comparação entre Células Solares de Silício e CSNS	64
5	Resistência Interna em Células Fotovoltaicas	67
5.1	Introdução	67
5.2	Resistência Interna em Células Solares de Si	68
5.3	Resistência Interna em CSNS	71
5.4	Dependência da Eficiência na Resistência Interna	80
5.5	Estimativas Numéricas da Resistência Interna	81
6	Conclusão	87
6.1	Conclusões e Comentários	87
6.2	Perspectivas para o Futuro	90
	Referências Bibliográficas	91

SUMÁRIO	3
Curriculum Vitae	95
Apêndice	98

Capítulo 1

Introdução Geral

1.1 Introdução

A qualidade de vida humana, de alguma forma, está associada com a disponibilidade de recursos energéticos. Atualmente, o consumo de energia no mundo ultrapassa o valor de 6 TW [1]. Espera-se um aumento nessa demanda nas próximas décadas, devido ao rápido desenvolvimento. Parte das reservas mundiais de energia está na forma de combustíveis fósseis. A origem desses recursos remonta a evolução do nosso planeta. A Terra levou milhões de anos na elaboração dessa fonte de energia que é também a matéria prima mais importante na indústria de produtos plásticos. Através de processos de combustão, usados principalmente em automotores, essas reservas estão diminuindo rapidamente, causando sérios problemas ambientais e possíveis alterações climáticas. Dentro desse contexto surge a importância das fontes renováveis de energia. Entre elas, a energia solar é objeto de motivação e investigação na elaboração dessa dissertação.

Recentemente, tem surgido grande interesse em se estudar fontes renováveis de energia, tanto por motivos ambientais quanto pela alta no preço do barril de petróleo. Devido à facilidade de ser utilizada em quase todas as regiões do nosso planeta, a energia solar recebe elevada importância. Vários grupos de pesquisa em todo mundo vêm se dedicando em aperfeiçoar as formas de conversão e armazenamento de energia, oriundas de fontes renováveis, visando em longo prazo, a redução do efeito estufa. A recuperação da ameaçada camada de ozônio, que protege o planeta das radiações prejudiciais à vida, embora importante, não tem relação causal com o uso de combustíveis fósseis.

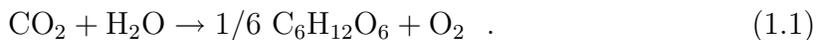
1.2 Fontes de Energias Renováveis

A demanda mundial de energia cresce rapidamente para suprir a necessidade de desenvolvimento de muitas regiões habitadas pelo homem. O uso ilimitado de fontes não renováveis como a energia nuclear e os combustíveis fósseis tem mostrado suas limitações, podendo até mesmo desencadear possíveis conflitos políticos e militares nas próximas décadas. É concebível que o uso dessas modalidades de energias seja reduzido ou proibido antes mesmo do esgotamento de suas reservas.

No futuro, pode ser que as fontes de energias renováveis (e não poluentes) sejam priorizadas. Estudos realizados pelo *United Nations Solar Energy Group of Environment and Development* (UNSEGED) e apresentados na Conferência das Nações Unidas para o Desenvolvimento e Meio Ambiente - Rio de Janeiro - 1992, prevêem que o uso da energia solar juntamente com a geotérmica e de biomassas,

poderá ultrapassar 35% do total da energia produzida no mundo, no ano de 2025 [2]. Surge assim, o interesse econômico e político no desenvolvimento de técnicas para o melhor aproveitamento desses recursos energéticos, visando seu uso em larga escala no futuro.

A energia da biomassa foi uma das primeiras formas a ser usada. Essa exploração teve origem desde que o homem primitivo começou a usar o fogo. Na elaboração desse combustível a natureza modifica a qualidade da atmosfera terrestre. Plantas, algas e cianobactérias são capazes de realizar fotossíntese, e assim, convertem a energia da luz do sol em energia química. As substâncias consumidas nesse processo são CO_2 (dióxido de carbono) e H_2O (água); as produzidas são O_2 (oxigênio) e carboidratos. As últimas servem de alimento, podendo derivar a madeira e outros produtos que, de certa forma, originaram indiretamente todas as reservas de combustíveis fósseis do planeta. A equação (1.1) a seguir, mostra um resumo do processo de fotossíntese.



A quantidade de dióxido de carbono que é assimilada anualmente pelas plantas na Terra está estimada em torno de 10^{14} Kg e a energia captada na fotossíntese é cerca de 3×10^{18} J, o equivalente a uma produção contínua de 90 TW de potência elétrica [1]. Mesmo assim, a eficiência de conversão natural é baixa. Árvores como os eucaliptos são consideradas particularmente eficientes, cujo rendimento pode atingir 5%, um quinto da eficiência máxima em um processo termodinâmico operando na temperatura ambiente.

Todas as fontes de energias passam por estágios intermediários até o consumo

final. O uso da energia de biomassa necessita de um sistema agrícola e industrial conjugado para produzir esses combustíveis, como ocorre com o etanol, que utiliza grandes áreas férteis que poderiam ser utilizadas na produção de alimentos. A energia eólica necessita de ventos rápidos e intermitentes. Poucas regiões oferecem essas vantagens, portanto, necessitam de sistemas de transmissão e armazenamento. A energia solar tem a desvantagem de captação em períodos alternados de dias e noites, já que dependendo da forma de consumo, necessita de um sistema de acumulação de energia. Por outro lado, a energia solar apresenta a vantagem da alta potência irradiada sobre a superfície terrestre.

O crescente interesse por fontes renováveis, se faz também pela desregulamentação dessas atividades no mercado de energia elétrica, favorecendo o surgimento de pequenos produtores, difundindo assim, a cultura de aproveitamento dessas modalidades de energias.

1.3 A Energia Solar

A energia solar recebe destaque entre as fontes renováveis por várias razões, como por exemplo, pela comodidade de ser convertida em energia elétrica ou térmica na própria região em que é usada, não necessitando portanto, de um complicado sistema de transmissão. Entre outras vantagens, vale apenas ressaltar sua importância na preservação ambiental, de forma que, o uso da energia solar não causa conflitos políticos internacionais, ao contrário da energia nuclear e dos combustíveis fósseis. A forma direta de conversão de energia solar em energia elétrica, sem nenhum risco

ambiental, é importante por ser uma forma bastante elegante, necessitando portanto, de diferentes áreas da Física e da Química para explicar seus efeitos.

O Brasil está localizado em uma posição geográfica que favorece o uso da energia solar, principalmente na Região Nordeste onde existem locais de clima semi-árido que recebem luz solar intermitente durante quase todos os dias do ano. A distribuição da incidência média anual da Região Nordeste varia de 200 a 250W/m² [2]. Essa energia pode ser recebida utilizando a própria área de utilização, como por exemplo nos tetos das residências. O potencial de aproveitamento de energia solar está longe de ser alcançado mesmo nos países mais desenvolvidos.

Toda luz, inclusive a solar, constitui radiação eletromagnética. No interior do sol ocorre a conversão de massa em energia. A cada segundo, num processo natural de fusão nuclear, 6×10^{11} Kg de H₂ são convertidos em He, havendo uma perda de 4×10^3 Kg, que convertidos em energia, de acordo com a relação de Einstein ($E = mc^2$), equivale a 4×10^{20} J. Essa fonte de conversão massa-energia pode ser estável pelos próximos 10 bilhões de anos, considerando a massa do sol como sendo 2×10^{20} Kg [3].

A radiação que atinge a Terra é composta de luz visível e de radiações ultravioleta (UV) e infravermelha (IV), entre outras que não são visíveis ao olho humano. A camada de ozônio na atmosfera absorve a maior parte da radiação UV. O vapor de água juntamente com o dióxido de carbono absorve parte da radiação IV.

A radiação solar, antes de atingir a atmosfera da Terra, é denominada de massa de ar 0 (AM 0) e a que atinge a superfície da Terra perpendicularmente no nível do mar é denominada massa de ar 1 (AM 1), cujas intensidades são de aproximadamente 1353 e 925 W/m² respectivamente. Essa diferença nas intensidades dos

espectros é causada pela absorção atmosférica. Quando a luz do sol está a 45° com a horizontal, a irradiação sobre a superfície é cerca de 844 W/m^2 , sendo classificada como massa de ar 1,5 (AM 1,5) e para um ângulo de incidência de 60° (AM 2), a potência cai para 691 W/m^2 . Em projetos de satélites adota-se radiação AM 0, enquanto que para projetos de coleta de energia solar na superfície terrestre, é usado AM 1,5 [4].

A quantidade de energia solar que chega a Terra é cerca de $3 \times 10^{24} \text{ J}$ por ano, que é cerca de 10^4 vezes mais do que consome atualmente a população mundial. Em outras palavras, utilizando 0,1% da superfície do nosso planeta (oceanos e continentes) com células solares de 10% de eficiência, poderia satisfazer atualmente, a necessidade mundial de energia [5]. O aproveitamento desse potencial energético é um grande desafio para a humanidade.

No aproveitamento da energia solar são utilizados diferentes sistemas de coleta. Os mais importantes são os painéis fotovoltaicos e coletores de calor pela incidência direta que são usados no aquecimento de água. Existem também turbinas que usam gases que evaporam na temperatura ambiente, como o metano [2]. Nesses sistemas, a eficiência costuma ser baixa, em torno de 3 %. Para os sistemas que adotam células fotovoltaicas de alto custo e alta eficiência estão sendo estudados os concentradores de luz solar que utilizam vidros especiais dopados com impurezas que refletem internamente a luz e transferem a energia para uma pequena área lateral, onde se localizam as células solares [6]. Existem também, os concentradores de energia solar que utilizam lentes ou espelhos e são classificados como concentradores do tipo calha, tipo prato e tipo torre [2]. O uso de concentradores é feito principalmente nos Estados Unidos, em usinas termo-solares, que podem se tornar

competitivas com as centrais térmicas a combustível fóssil, com a implantação de usinas que produzam acima de 100 MW.

Aumentar a eficiência em sistemas fotovoltaicos é o principal objetivo em se usar concentradores. Foi comprovado que em sistemas com células solares de Si, com alta incidência de luz solar, a eficiência no aproveitamento de energia aumenta lentamente com o aumento da potência incidente na célula. Para uma incidência de luz à concentração 1000 vezes maior que a radiação natural AM 1,5, conseguiu-se aumentar a eficiência de uma célula equivalente à radiação de 1300 vezes. Nesses sistemas, as células de silício podem atingir uma eficiência de 22 % e são protegidas e refrigeradas com água [2, 3, 7].

Entre as vantagens do uso de concentradores, podemos citar a aplicação às turbinas termo-solares as quais, não funcionariam na temperatura ambiente. Em sistemas de altas temperaturas são utilizados metais líquidos, como o sódio em ciclo fechado, onde a temperatura pode alcançar 850°C e a eficiência pode alcançar 30 %. Nessas turbinas, pode-se adotar sistemas mistos de energia solar, juntamente com outras fontes, como o gás natural ou biomassa [2].

Capítulo 2

Semicondutores e Células

Fotovoltaicas

2.1 Introdução

A história dos semicondutores teve início ainda no século XIX com as descobertas feitas por Faraday e Becquerel. Em 1833 Faraday descobriu que o sulfeto de prata tinha coeficiente negativo de resistência com a temperatura. Hoje, sabemos que esse efeito pode ocorrer em materiais semicondutores. Em 1939 Becquerel estudou as propriedades fotoelétricas de certos eletrólitos. Por volta de 1915 a pedra de galena (PbS) começou a ser usada como detector. Já em 1920 iniciou-se o emprego de retificadores de selênio e de dióxido de cobre e em 1933 Schottky publicou uma teoria sobre retificadores sólidos. Assim teve início o estudo teórico dos semicondutores, sendo imprescindível o uso da Mecânica Quântica na explicação de seus efeitos [8].

Em 1948, nos Laboratórios Bell nos Estados Unidos, o transistor de contato foi descoberto por Brattain e Bardeen. Poucos meses depois Shockley desenvolveu o transistor de junção que é usado atualmente em circuitos eletrônicos. Os semicondutores se tornaram cada vez mais importantes na tecnologia moderna. Nessa dissertação dou atenção especial ao uso de semicondutores formados de filmes de nanopartículas cristalinas de TiO_2 sensibilizado por corante.

2.2 Efeito Fotovoltaico em Junções pn

De forma geral os semicondutores podem ser considerados como substância que se situam entre os metais e os isolantes, ou seja, não são bons e nem maus condutores. A condutividade elétrica dos semicondutores pode ser explicada por meio das bandas de energia que são uma extensão do conceito de níveis de energias. Dentro de um átomo os elétrons possuem orbitais bem definidos e localizados já que a energia é bem determinada, uma vez que eles só podem ter valores discretos de energia. Para se estudar átomos com vários elétrons, a Mecânica Quântica fornece a noção de estado quântico. Para um determinado nível de energia o número de ocupação dos elétrons não pode ser superior ao número de estados quânticos. O princípio de exclusão de Pauli afirma que apenas um único elétron pode ocupar um dado estado quântico. Considerando agora um sólido formado por N átomos de um elemento em rede cristalina, os níveis de energia dos átomos sofrerão influência pela proximidade dos níveis de todos os átomos vizinhos. O resultado é que cada nível passa ter N níveis de energia em suas proximidades. Ocorre assim, o surgimento de

bandas de energia.

Nos semicondutores as bandas de energia de maior interesse são a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC), que são originadas respectivamente, pelas camadas de valência e pela camada superior a ela. Entre essas duas bandas existe a banda proibida de energia (BP), na qual, não existe nenhum estado quântico, cuja largura da banda proibida se chama *band gap* (BG). Em condições ambientais de temperatura e pressão, os valores dos BG de alguns semicondutores são: 0,66 eV para o Ge, 1,2 eV para o silício, 1,42 eV para o GaAs, 3,0 eV para o TiO₂ (rutilo) e 3,2 eV para o TiO₂ (anátase) [3, 9, 10]

Uma forma de classificar os materiais é através de suas condutividades. Materiais condutores possuem condutividade entre 10^6 e $10^4 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, semicondutores entre 10^3 e $10^{-9} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ e isolantes entre 10^{-10} e $10^{-22} \Omega \text{ cm}^{-1}$. O modelo de bandas descreve o comportamento destes três tipos de materiais através do preenchimento relativo dos estados de energia relacionados à estrutura eletrônica do material e a diferença de energia entre estados ocupados e livres. Nos isolantes a BG possui magnitude maior do que um semicondutor, já um material classificado como condutor não apresenta BG no diagrama de energia. A figura 2.1 mostra os diagramas de bandas para os três casos [11].

Figura 2.1: Diagrama de bandas de energia representando um material isolante, um semicondutor e um condutor. Os isolantes possuem BG maior do que os semicondutores, enquanto que os condutores não apresentam BG.

Os semicondutores se classificam em dois grupos: Os intrínsecos e os extrínsecos. Os intrínsecos são caracterizados por apresentar o nível de energia de Fermi no meio da BG e são semicondutores com formação cristalina natural, teoricamente sem imperfeições. Já os extrínsecos são os que são dopados por impurezas que são adicionadas em sua rede cristalina e podem ser do tipo p e do tipo n . O funcionamento de uma célula solar baseia-se no efeito fotovoltaico que ocorre principalmente em semicondutores dopados.

A distribuição eletrônica é descrita pela estatística de Fermi-Dirac que é representada por [11]

$$P_n(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_n - \mu}{K_B T}\right)} \quad (2.1)$$

onde P_n é a probabilidade que um elétron tem de ocupar um nível com energia E_n , K_B é a constante de Boltzmann, μ o potencial químico do elétron e T a temperatura absoluta. Para $T = 0$, P_n vale 1 se $E_n < \mu$ e vale 0 se $E_n > \mu$. Isto é justamente a definição da energia de Fermi (E_F), ou seja $E_F = \mu(T = 0)$. Para $T \neq 0$ a probabilidade do nível com $E_n = \mu$ estar sendo ocupado por um elétron é $P_n = 1/2$. O nível de Fermi do semicondutor depende da concentração dos portadores de carga no material, ou seja, do seu grau de dopagem.

Na temperatura de zero Kelvin, a BV de um semicondutor fica preenchida completamente por elétrons e a BC fica vazia. Entre essas duas bandas está a BP que os elétrons não podem ocupar. Portanto, não há portadores de carga e o material é isolante para $T=0$ K. Uma quantidade mínima de energia é necessária para que um elétron passe da BV para a BC, que tem valor constante e característico para cada semicondutor. Nesse deslocamento, dois tipos de portadores de carga são formados: O elétron, agora localizado na BC e um buraco, aonde o elétron se localizava na BV.

A propriedade crucial para as células fotovoltaicas é a possibilidade de fótons com energia maior do que a energia da BG excitarem elétrons para a BC. Esse efeito pode ser observado em semicondutores intrínsecos, mas não garante por si só o funcionamento de células solares. Para obtê-las de forma eficiente, é necessário o uso de semicondutores dopados, para que os elétrons excitados possam ser coletados, gerando uma corrente útil. Os elementos químicos pertencentes ao grupo IV–A da tabela periódica, como o silício e o germânio, possuem como principal característica a presença de quatro elétrons de valência que se acoplam aos vizinhos em ligações covalentes, formando uma rede cristalina. Adicionando-se átomos pertencentes ao grupo V–A ou pentavalentes, como o fósforo e o arsênio, haverá um elétron em excesso nas ligações covalentes, ficando fracamente ligado a seu átomo de origem. Nesse caso, uma pequena quantidade de energia pode liberar este elétron para a BC, algo em torno de 0,02 eV [12]. O fósforo é um dopante doador de elétrons. Esses semicondutores dopados chamam-se tipo n . Se, por outro lado, forem introduzidos elementos do grupo III–A da tabela periódica, como índio e o boro, haverá falta de um elétron nas ligações covalentes com os átomos da rede. Essa falta de elétron é denominada buraco. Semicondutores dopados, desta forma, são chamados tipo p . O boro é considerado um aceitador de elétrons ou um dopante p .

Nas células solares convencionais o semicondutor mais usado é o silício, um elemento tetravalente em rede cristalina. Ao se adicionar átomos dopantes com três elétrons de valência, aparecem buracos (níveis vazios na BV) para equilibrar os átomos da rede. A presença de buracos caracteriza o silício semicondutor tipo p , onde a BV não é completamente preenchida. Se por outro lado se adicionar átomos dopantes com cinco elétrons de valência, haverá elétrons em excesso que vão para a

BC. A presença de elétron na BC caracteriza o silício semiconductor tipo n .

A energia de Fermi do semiconductor tipo n é maior do que a do semiconductor tipo p . Na construção de uma célula solar de silício, ambos os tipos de semicondutores são empregados, formando uma junção pn . Nessa junção, os elétrons livres do lado n passam para o lado p , onde encontram os buracos. Os dois se aniquilam ocorrendo assim, um acúmulo de elétrons no lado p , que passa a ficar negativamente carregado. O processo inverso ocorre no lado n , que se torna positivo. Este acúmulo de cargas aprisionadas na interface de contato cria um campo elétrico que eventualmente leva a um equilíbrio da passagem de cargas de um lado para o outro. Assim, uma dupla camada de cargas (chamada de zona de depleção ou região de carga espacial (RCE) de largura w) é formada na interface. O comportamento aproximado do campo elétrico próximo à junção, está sendo mostrado na Fig. 2.2. A transferência de elétrons do lado n para o lado p da junção causa o nivelamento das energias de Fermi nessa região, como mostra a Fig. 2.3. O campo elétrico é representado pelo entortamento das bandas e pela diferença de potencial (V_{RCE}).

Figura 2.2: Comportamento aproximado do campo elétrico da junção pn . O acúmulo de cargas aprisionadas na interface de contato cria um campo elétrico que eventualmente leva a um equilíbrio da passagem de cargas de um lado para o outro.

Figura 2.3: Formação de pares elétrons-buracos. A incidência de luz com energia maior que a BG , provoca aceleração e separação de cargas onde o campo é diferente de zero, produzindo uma corrente através da junção. Surge então uma diferença de potencial, que é o efeito fotovoltaico.

A intensidade do campo na zona de depleção depende do nível de dopagem e de outras características energéticas do sistema. Em uma junção pn de silício cristalino, a intensidade do campo é $\frac{V_B}{w} \sim 2 \times 10^6$ eV/m. Se a junção for exposta à luz, com energia maior que a BG, ocorrerá formação de pares elétrons-buracos, havendo aceleração e separação de cargas, onde o campo é diferente de zero, produzindo uma corrente através da junção. Surge então uma diferença de potencial, que é o efeito fotovoltaico. Fechando-se o circuito com uma carga externa, para disponibilizar energia elétrica, obtém-se uma célula solar de silício em operação. Cada elétron que deixa a célula dá lugar a outro que retorna da carga, substituindo-o. A eficiência das células de silício que são vendidas comercialmente, atualmente está em torno de 15%.

2.3 Limite de Eficiência na Conversão de Energia

A eficiência em células fotovoltaicas obedece aos princípios da Termodinâmica. Em geral, as perdas na transformação de energia de radiação por efeito fotovoltaico devem-se a diversos fatores, entre eles, os principais são enumerados a seguir [1, 3, 7].

- (i) O espalhamento da radiação ao se difundir no semicondutor diminui a eficiência;
- (ii) A radiação policromática recebida pelo semicondutor produz baixa eficiência de conversão, comparada com o modelo monocromático;
- (iii) Os fótons que contribuem para o processo de conversão, são aqueles cujos comprimentos de onda, λ , são menores ou iguais ao valor limite $\lambda_l = \frac{hc}{E_g} = \frac{1,24}{E_g} \mu\text{m}$, onde h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz e E_g é o BG;

- (iv) Todos os fótons absorvidos contribuem com a mesma quantidade de energia $\frac{hc}{\lambda_i}$;
- (v) O excesso de energia $\frac{hc}{\lambda} - \frac{hc}{\lambda_i}$ é transferido ao meio na forma de calor;
- (vi) Na coleta da energia convertida o aparato pode apresentar carga externa que não otimiza a extração com eficiência máxima;
- (vii) Os elétrons que estão na banda de condução (BC) podem se recombinar com as impurezas oxidadas do semicondutor e voltar a BV;
- (viii) A recombinação de elétrons com buracos também está relacionada com as configurações das resistências internas da célula.

Os dois últimos itens podem ser explicados de formas diferentes para célula de Si ou de TiO_2 .

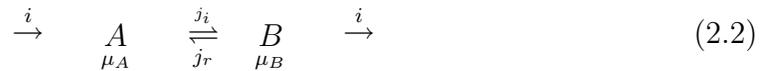
Existem dois métodos eficazes para se calcular a eficiência máxima de uma célula solar. Um analisa o potencial químico e a energia livre da reação fotoquímica, o outro leva em conta a largura do BG do semicondutor utilizado. O segundo método tem a vantagem de analisar também a eficiência da célula solar com mais de um BG em série. Estes métodos são mostrados nas duas seções a seguir.

2.4 Processos Fotoquímicos

A eficiência máxima de qualquer máquina térmica não pode ultrapassar a eficiência de uma máquina de Carnot. A energia recebida por células solares se processa na forma de radiação incidente e a eficiência de conversão é limitada pela Segunda Lei da Termodinâmica.

Para qualquer reação (seja fotoquímica ou não), a perda de energia livre na

condição de desequilíbrio acarreta uma limitada potência de liberação de energia. Consideremos um reagente A e produto B. Uma reação química ocorre quando determinada quantidade de reagente A com potencial químico μ_A , se transforma em certa quantidade de produto B no potencial químico μ_B .



onde j_i e j_r são os fluxos da reação indo de $A \rightarrow B$ e retornando de $B \rightarrow A$. A taxa de armazenamento do produto B (por unidade de volume) no potencial químico μ_B é $J \cdot \mu_B$, onde $J = d[B]/dt = -d[A]/dt$ é o fluxo resultante. Se A e B estão em equilíbrio, a reação produz um fluxo resultante nulo, ou seja: $J = j_i - j_r = 0$. Na condição de desequilíbrio à temperatura constante e $J > 0$, a entropia do sistema aumenta, ou seja:

$$\Delta\mu = \mu_B - \mu_A < 0 \quad (2.3)$$

$$\Delta S = - \frac{\Delta\mu}{T} \quad (2.4)$$

$$\Delta S > 0 \quad (2.5)$$

A variação do potencial químico é governada pela isotérmica de van 't Hoff [1].

$$\Delta\mu = \mu_B - \mu_A = -RT \ln K + RT \ln([B]/[A]), \quad (2.6)$$

onde K é a constante de equilíbrio da reação e R é a constante universal dos gases. Definindo $K = k_i/k_r$, onde k_i e k_r são respectivamente as constantes das taxas de reação de $A \rightarrow B$ e de $B \rightarrow A$. Substituindo os fluxos $j_i = k_i[A]$ e $j_r = k_r[B]$, a perda de energia livre em uma reação espontânea é dada por:

$$\Delta\mu = RT \ln(1 - \phi), \quad (2.7)$$

onde $\phi = J/j_i$. A potência da conversão da reação é uma medida da velocidade de formação de produto B no respectivo potencial químico, ou seja, $P = J \cdot \mu_B = J \cdot (\mu_A + \Delta\mu)$. Derivando essa última expressão, encontra-se uma relação entre a potência máxima e o fluxo de reação J .

$$\frac{\mu_A}{RT} = \frac{\phi}{1 - \phi} - \ln(1 - \phi) . \quad (2.8)$$

A eficiência na transferência de energia livre é dada por:

$$\eta = \frac{\mu_A + \Delta\mu}{\mu_A} . \quad (2.9)$$

A equação (2.3) assegura que esse valor é sempre menor que a unidade. Em reações fotoquímicas, o potencial químico das reações envolvidas é da ordem de 1 a 2 eV. Por exemplo, se μ_A for de 1 eV, o valor de ϕ na potência máxima é de 0,972, e se $\Delta\mu = -0,093$ eV, então neste caso, a eficiência da reação é $\eta = 0,91$.

Em células solares convencionais o material semicondutor é excitado ao receber luz. Considere uma reação em uma célula solar onde não ocorre reação química formando produtos, mas apenas levando moléculas A, para estados excitados A*, representados no esquema abaixo.



onde μ_R é o potencial químico da radiação e h é a constante de Planck. A variação do potencial no processo de absorção da luz é dada por

$$\Delta\mu = \mu_{A^*} - \mu_A - \mu_R = RT \ln(1 - \phi) . \quad (2.11)$$

Considerando a radiação monocromática com comprimento de onda λ , a energia recebida por mol Q_R , é dada por $N_A \cdot hc/\lambda$, onde N_A é o número de Avogadro

e c a velocidade da luz no vácuo. A entropia é dada por $\Delta S_R = \frac{\Delta Q_R}{T_R}$. Próximo do equilíbrio a temperatura T_R de qualquer comprimento de onda pode ser calculada pela temperatura de radiação do corpo negro, que é descrita pela equação (2.12). Conhecendo-se a irradiância espectral, $I(\lambda)$, cujas dimensões de medidas são dadas por $Wm^{-2}nm^{-1}$, é possível calcular a temperatura.

$$T_R = \frac{hc}{K_B \lambda} \cdot \frac{1}{\ln \left(1 + \frac{2\Omega hc^2}{\lambda^5 I} \right)} , \quad (2.12)$$

onde K_B é a constante de Boltzmann. Considerando a temperatura ambiente, $T_A = 300K$ (na superfície sob AM 1,5), o ângulo sólido através do qual o sol é visto na abóbada celeste, $\Omega = 6.8 \times 10^{-5}$, irradiância espectral $I = 1,16 Wm^{-2}nm^{-1}$ e $\lambda = 700 nm$, chega-se a $T_R \simeq 5.500 K$ [1]. A quantidade máxima de energia solar por mol que pode ser utilizada na produção de trabalho na temperatura ambiente, obedece à eficiência de Carnot, ou seja:

$$\mu_{Rm} = Q_R \frac{(T_R - T_A)}{T_R} \quad (2.13)$$

$$\eta_{Rm} = \frac{\mu_R}{Q_{Rm}} = \frac{T_R - T_A}{T_R} , \quad (2.14)$$

onde μ_{Rm} é o potencial químico máximo da radiação e η_{Rm} é a eficiência máxima que pode ser obtida da radiação. Com os valores já mencionados para comprimento de onda e irradiância espectral, chega-se à eficiência máxima: $\eta_{Rm} = 0,95$.

A luz ao incidir no material, sofre efeitos de difração e espalhamento em todas as direções, que dependem da quantidade de impurezas do semiconductor. Considerando dimensões moleculares, a incidência pode se tornar isotrópica e o ângulo sólido passa a ser 4π estereoradianos, desta forma a equação (2.12) pode ser reescrita na seguinte forma para temperatura com espalhamento máximo, T_{Rem} .

$$T_{Rem} = \frac{hc}{K_B \lambda} \cdot \frac{1}{\ln \left(1 + \frac{8\pi hc^2}{\lambda^5 I} \right)} . \quad (2.15)$$

Obtém-se assim um valor menor para a temperatura de radiação com espalhamento $T_{Rme} = 1297$ K e a eficiência máxima com espalhamento isotrópico $\eta_{Rme} = 0,77$, é menor do que sem o espalhamento η_{Rm} . É importante notar que se é utilizado um concentrador de luz nesse processo, pode-se assim, diminuir o ângulo sólido de incidência e aumentar a irradiância espectral na mesma proporção da concentração. Dessa forma, obtém-se um aumento da temperatura, do potencial químico e conseqüentemente da eficiência. Se no exemplo acima a irradiância aumentar por um fator de 10 no mesmo ângulo sólido, a temperatura passa a ser 1518 K, e a eficiência ganha um pequeno aumento passando a ser $\eta_{Rme} = 0,80$.

Em reações fotoquímicas a eficiência de conversão global η_g deve levar em conta todas as perdas do processo, como perdas causadas pela entropia de radiação, perdas pelo espalhamento na absorção e também as perdas do desequilíbrio na potência de extração. A eficiência global da reação fotoquímica é dada por [1]

$$\eta_g = 1 - \frac{T_A}{T_R} + \frac{RT_A}{N_A} \frac{\lambda}{hc} \ln(1 - \phi) - \frac{RT_A}{N_A} \frac{\lambda}{hc} \ln(4\pi/\Omega) . \quad (2.16)$$

O último termo representa as perdas por espalhamento da radiação. Usando os mesmos valores para λ e radiação espectral, atribuindo o valor de $\mu_{Rme} = 1.36$ eV e $\mu/RT = 52.9$ na equação (2.8), obtém-se $\phi = 0,98$ e $\eta_g = 0.71$.

Até aqui na análise da eficiência máxima de uma célula solar, admitiu-se incidência de luz monocromática e temperatura de radiação do corpo negro. Vale salientar que o espectro solar possui uma distribuição contínua de energia em diferentes comprimentos de onda. Antes de chegar na superfície, essa radiação passa pela atmosfera que filtra várias frequências mudando o seu perfil. A Fig. 2.4 mostra detalhes do espectro solar, comparando-o com a radiação do corpo negro.

Figura 2.4: Espectro solar comparado com a radiação do corpo negro. As falhas observadas ao nível do mar devem-se a absorção pelos componentes da atmosfera.

No processo de conversão da energia solar em energia elétrica pode-se considerar os seguintes casos: (i) a fonte é policromática e o conversor só absorve energia até um determinado comprimento de onda máximo λ_m , que depende do BG do semicondutor; (ii) toda quantidade de energia absorvida produz o mesmo estado excitado, com energia de excitação hc/λ ; (iii) o excesso de energia $hc/\lambda - hc/\lambda_m$ é transferido ao meio na forma de calor [1].

A fração da energia absorvida da radiação policromática em um processo fotoquímico é dada por:

$$\Theta = \frac{\int_0^{\lambda_m} F(\lambda) \frac{\lambda}{\lambda_m} d\lambda}{\int_0^{\infty} F(\lambda) d\lambda} , \quad (2.17)$$

onde $F(\lambda)$ é o fluxo da radiação espectral solar mostrado na Fig. 2.4. Para λ_m de 700 nm e radiação solar AM 1,0 o resultado da razão é $\Theta = 0,38$ [13]. O valor de Θ depende do comprimento máximo de onda λ_m . Existe um determinado comprimento de onda máximo que otimiza o valor de Θ . Para λ_m muito baixo, o espectro disponível é pouco. Por outro lado, para λ_m muito alto, aproveitaremos muito pouco a energia de cada fóton absorvido. Surge assim, um meio termo ótimo. Usando fluxo da radiação espectral do corpo negro com temperatura $T_R = 5200$ K (radiação solar AM 1,5), obtém-se um valor otimizado de $\lambda_m = 1273$ nm e $\Theta^m = 0,44$ [1]. O valor de λ_m está próximo do comprimento de onda máximo absorvido pelas células solares convencionais de Si. A eficiência máxima em processos fotoquímicos, considerando fonte de luz policromática, η_{Θ} é dada por:

$$\eta_{\Theta} = \eta_g \times \Theta . \quad (2.18)$$

Para $\lambda = 700$ nm, $T_A = 300$ K e AM 1,5 obtém-se $\eta_{\Theta} = 0,71 \times 0,44 = 0,31$.

Para plantas o comprimento de onda é determinado pelas propriedades ópticas da clorofila: $\lambda_m = 700$ nm sob AM 1,5, as plantas têm $\Theta = 0,34$. Nesse caso, a eficiência máxima é de 0,24. Nessa dissertação é dada maior relevância para células solares de TiO_2 sensibilizado por corante. O comprimento de onda máximo que apresenta bom desempenho nesse tipo de célula, está entre 800 e 900 nm. Dessa forma, a sua eficiência máxima não excede 0,27 [1].

2.5 A Escolha do Semicondutor Utilizado

Células solares convencionais são formadas de uma junção pn , que possui apenas um único BG. Quando a luz incide nessas células, os fótons com energia maior que o BG contribuem para a geração de fotocorrente. Os fótons com energia menor não podem contribuir nesse processo, já que eles podem ser refletidos ou absorvidos pela célula.

Considere o circuito de uma junção pn ideal, mostrado na Fig. 2.5 , representando uma célula solar sob iluminação. Vamos definir I_L como a corrente gerada pela junção sob iluminação, I_f a fotocorrente no circuito externo, I_e a corrente escura e I_s a corrente de saturação da junção.

Figura 2.5: Circuito de uma célula solar ou junção pn sob iluminação. Uma célula solar ideal não apresenta resistência interna [3].

A curva característica é dada pelas seguintes equações:

$$I_f = I_e - I_L \quad (2.19)$$

$$I_e = I_s(e^{qV/KT} - 1) \quad (2.20)$$

$$I_s = qAN_CN_V \left(\frac{1}{N_A} \sqrt{\frac{D_n}{\tau_n}} + \frac{1}{N_D} \sqrt{\frac{D_p}{\tau_p}} \right) e^{-E_g/KT} , \quad (2.21)$$

onde q é a carga elementar, A é a área da célula, N_C a densidade efetiva de estados na BC, N_V a densidade efetiva de estados na BV, N_A é a densidade de impurezas aceitadoras, N_D a densidade de impurezas doadoras, E_g é a largura da BG, D_n e D_p são os coeficientes de difusão dos portadores do tipo n e p , respectivamente e os seus tempos de vida ou de decaimento são τ_n e τ_p [3, 14]. Um comentário importante sobre a equação (2.21), é que seus valores são calculados através da Mecânica Quântica e está sendo usada para medir um valor clássico como a fotocorrente de uma célula solar.

A equação (2.19) também é chamada de equação do diodo e foi deduzida pela primeira vez por W. Shockley, um dos três físicos que ganharam o prêmio Nobel em 1954, pela descoberta do transistor [14]. Fazendo o gráfico da equação (2.19) e atribuindo os valores de $I_L = 100\text{mA}$, $I_s = 1\text{nA}$, $A = 4\text{ cm}^2$ e $T = 300\text{K}$ [15], a curva $I \times V$ passa pelo quarto quadrante, e o produto IV é menor que zero (Fig. 2.6). Isso demonstra que a célula tem potência negativa, ou seja, libera energia quando está em operação. Com a escolha apropriada de uma carga externa, R_L , pode-se obter a potência máxima da célula solar, que poderá atingir 80% do produto $I_{cc}V_{ca}$ mostrado na Fig. 2.7, onde o eixo da corrente está invertido. A potência máxima da célula é $P_m = I_mV_m$. Os parâmetros corrente de curto circuito, I_{cc} e voltagem de circuito aberto, V_{ca} , podem ser derivados da equação (2.19) como mostraremos a

seguir. Para operação em curto circuito, $V=0$. A I_{cc} é dada por:

$$I_f = -I_L \quad . \quad (2.22)$$

Em operação com circuito aberto $I_f=0$,

$$I_L = I_s(e^{qV/KT} - 1) \quad (2.23)$$

$$V_{ca} = \frac{KT}{q} \ln \left(\frac{I_L}{I_s} + 1 \right) \simeq \frac{KT}{q} \ln \left(\frac{I_L}{I_s} \right) \quad . \quad (2.24)$$

Para um dado valor de I_L , a V_{ca} aumenta logaritmicamente com a diminuição da corrente de saturação I_s . A potência máxima pode ser obtida da relação $\frac{dP}{dV} = 0$.

$$P_m = I_m V_m = I_s V_m (e^{qV_m/KT} - 1) - I_L V_m \quad (2.25)$$

$$I_s V (e^{qV_m/KT} - 1) - I_L + \frac{qV_m}{KT} I_s V e^{qV_m/KT} = 0 \quad . \quad (2.26)$$

Os dois primeiros termos da equação (2.26) representam a fotocorrente da célula, ficando com valor positivo na representação da Fig. 2.7. O valor na potência máxima é:

$$I_m = \frac{qV_m}{KT} I_s e^{qV_m/KT} \quad . \quad (2.27)$$

Substituindo a equação (2.27) na equação (2.19), chega-se a:

$$I_L \simeq I_s e^{qV_m/KT} \left(1 + \frac{qV_m}{KT} \right) \quad (2.28)$$

$$I_m \simeq I_L \left(1 - \frac{KT}{qV_m} \right) \quad . \quad (2.29)$$

Substituindo o valor da corrente na potência máxima na equação (2.19), obtém-se:

$$-\frac{qV_m}{KT} I_s e^{qV_m/KT} = I_s (e^{qV/KT} - 1) - I_L \quad (2.30)$$

$$e^{qV_m/KT} \left(\frac{qV_m}{KT} + 1 \right) = \frac{I_L}{I_s} + 1 \quad (2.31)$$

$$V_m = V_{ca} - \frac{KT}{q} \ln \left(\frac{qV_m}{KT} + 1 \right) . \quad (2.32)$$

A potência máxima é dada pelo produto da voltagem máxima pela corrente máxima.

$$P_m = I_m V_m \simeq I_L \left(1 - \frac{KT}{qV_m} \right) \left[V_{ca} - \frac{KT}{q} \ln \left(\frac{qV_m}{KT} + 1 \right) \right] \quad (2.33)$$

$$\simeq I_L \left[V_{ca} - \frac{KT}{q} \ln \left(\frac{qV_m}{KT} + 1 \right) - \frac{KT}{q} \right] . \quad (2.34)$$

Um resultado buscando o entendimento do semicondutor utilizado, pode ser obtido da seguinte relação:

$$P_m = I_L \left(\frac{E_m}{q} \right) \quad (2.35)$$

$$E_m \equiv q \left[V_{ca} - \frac{KT}{q} \ln \left(\frac{qV_m}{KT} + 1 \right) - \frac{KT}{q} \right] . \quad (2.36)$$

O valor de E_m corresponde à energia liberada por fóton para uma carga externa R , que na potência máxima é dada por:

$$R = \frac{V_m}{I_m} . \quad (2.37)$$

Outros parâmetros importantes em células solares são a densidade de corrente de saturação J_s e a densidade de corrente gerada J_L , que são definidas por:

$$J_s = \frac{I_s}{A} \quad (2.38)$$

$$J_L(E_g) = \int_{h\nu=E_g}^{\infty} \left(\frac{dn_{ph}}{dh\nu} \right) d(h\nu) . \quad (2.39)$$

A razão entre a potência máxima, P_m , e a potência da luz incidente sobre a célula, P_{in} , fornece a eficiência máxima, η_m , ou seja:

$$\eta_m = \frac{P_m}{P_{in}} . \quad (2.40)$$

Para um dado semicondutor a densidade de corrente de saturação pode ser obtida a partir das equações (2.21) e (2.38). O menor valor de J_s para o Si na temperatura de 300 K é cerca de 10^{-15} A/cm^2 . Na condição de curto circuito, J_{cc} é igual à densidade de corrente gerada J_L . As equações (2.27), (2.32) e (2.36), são transcendentais e não podem ser resolvidas analiticamente. Sabendo-se o valor de J_s e J_L , E_m pode ser obtido numericamente.

Uma solução gráfica para se analisar a potência máxima, como uma função que depende do BG do semicondutor, foi sugerida por C. H. Henry [7] e está sendo mostrada na Fig. 2.8. Para o Si de $BG = 1,35 \text{ eV}$, sob radiação AM 1,5, sem fazer o uso de concentrador solar, a potência máxima é de 31%.

Uma breve discussão pode ser feita através da Fig. 2.8, no sentido de esclarecer a limitada eficiência de qualquer tipo de célula solar. Os fótons com energia $h\nu$, menor que a energia da BG, E_g , não contribuem na geração de pares elétrons-buracos e estão representados pela região sombreada na parte superior dessa figura. Os fótons com $h\nu > E_g$ perdem imediatamente quase toda energia que excede o valor de E_g , na forma de radiação ou calor, e estão na região direita e inferior da Fig. 2.8. As perdas por recombinação dos portadores de carga estão representadas pela região sombreada do retângulo para fótons com energia tal que: $E_m < h\nu < E_g$. A região $W < E_m$ representa a potência útil ou a eficiência da célula. Nota-se que nem todo material semicondutor irá produzir boa eficiência de conversão de ener-

gia solar. Células solares comuns têm apenas um BG no semicondutor e para um desempenho razoável a largura deve apresentar entre 1 e 2 eV.

A associação de semicondutores em série com diferentes BG vem sendo proposta na construção de células solares eficientes. A Fig. 2.9 mostra a eficiência de células com BG associados em série. Células que recebem maior concentração de luz solar C , têm um acréscimo adicional na energia de $KT \ln(C)$ [7]. Para concentração $C=1000 \times \text{AM } 1,5$, o limite teórico de uma célula de Si vai de 31 para 37 %. As eficiências para células com 1 (BG = 1,35 eV), 2 (BG₁ = 1,56 eV e BG₂ = 0,94 eV), 3 (BG₁ = 1,75 eV, BG₂ = 1,18 eV e BG₃ = 0,75 eV) e 36 BG de energia apresentam eficiências de 37, 50, 56 e 72%, respectivamente.

Figura 2.6: Potência de uma célula solar sob iluminação [15]. Na região em que produto $I \times V$ é negativo significa que a célula libera energia

Figura 2.7: A área do retângulo representa a potência máxima de uma célula solar sob iluminação, deixando a fotocorrente I positiva. O fator de preenchimento da célula *fill factor* (FF) é a razão $(I_m \times V_m)/(I_{cc} \times V_{ca})$. Em células fotovoltaicas de Si, o FF pode atingir 0,8 [15].

Figura 2.8: Análise gráfica da eficiência de uma célula solar. Sugestão feita por C. H. Henry [7]. O eixo vertical representa o número médio de fótons da radiação AM 1,5 em função da energia em eV. O gráfico representa a eficiência máxima para uma célula fotovoltaica de Si com $E_g = 1,35$ eV. A eficiência máxima, neste caso, é de 31%.

Figura 2.9: Análise gráfica da eficiência da célula solar com semicondutores associando 1, 2, 3 e 36 BG, sob radiação AM 1,5 concentrada em 1000 vezes. Sugestão feita por C. H. Henry [7].

Capítulo 3

Tipos de Células Solares

3.1 Introdução

As inovações tecnológicas têm diversificado os tipos de células solares. Podemos classificar as células fotovoltaicas em dois grupos: As células com apenas um bandgap no semicondutor e as células constituídas de junções em série de semicondutores acoplando múltiplos *band gaps*. O primeiro grupo representa as células que estão em maior uso atualmente e pode ser classificado em quatro tipos de células.

3.2 Células Solares de Silício Cristalino

As células de silício foram as primeiras que atingiram o mercado e podem ser de silício monocristalino ou silício policristalino. As células de silício monocristalino são formadas por uma junção pn na forma circular e são bastante usadas atualmente.

A eficiência média pode chegar a 15% e tem durabilidade de 20 anos. Já as de silício policristalino apresentam menor eficiência por serem formadas por cristais em grãos, dificultando o transporte de carga e causando maior recombinação entre pares elétrons-buracos fotogerados. No entanto, as células de silício policristalino, por serem de menor custo de produção, poderão substituir as do tipo monocristalino no futuro. Outra vantagem do uso do silício policristalino é a otimização da área do módulo fotovoltaico com a utilização de células quadradas.

3.3 Células Solares Orgânicas

As células solares orgânicas surgem com a promessa de baratear os módulos fotovoltaicos no futuro, com o uso de polímeros orgânicos semicondutores. A largura do BG dos polímeros utilizados nessas células pode variar de 1,4 a 3 eV. Isto ocorre devido a delocalização do sistema de elétrons- π [4]. Com o emprego de heterojunções em multicamadas, obteve-se células orgânicas com eficiência de 3% [16]. Uma célula orgânica de eficiência de 5% foi desenvolvida pela Siemens e apresentada em 2004 à comunidade científica [6].

3.4 Células Solares de Filmes Finos

As células de filmes finos utilizam uma fina camada de semicondutor de custo elevado e em alguns casos, também de alta toxicidade. Um bom exemplo é o arseneto de gálio (GaAs) que é usado na construção de um tipo de célula solar bastante

eficiente (30%). No entanto, seu uso tem se justificado apenas no desenvolvimento de pesquisa espacial, pois o Ga é mais raro que o ouro e o As é altamente tóxico. Outros semicondutores que também estão sendo testados são o telureto de cádmio (CdTe) e o diseleneto de cobre-índio-gálio (CuInGaSe₂), cujas eficiências são 16 e 18%, respectivamente [4]. Vale salientar que o principal objetivo do uso de filmes finos é a redução da quantidade de material utilizado. O silício amorfo também está sendo utilizado na produção desse tipo de célula solar. Com isso, obtém-se menor eficiência, mas chega-se a justificar a redução de preço.

3.5 Células Solares Fotoeletroquímicas

As Células Fotoeletroquímicas constituem o tipo de célula solar de maior interesse nesse trabalho. As Células de Grätzel representam esse tipo de célula. Trata-se de sistemas heterogêneos que exploram o efeito fotovoltaico da junção semicondutor/eletrólito. Esse efeito se processa de forma diferente do efeito fotovoltaico da junção *pn* de silício em estado sólido. Essas células utilizam energia solar como força eletromotriz para promover reações eletroquímicas e se assemelham bastante a uma bateria comum em operação, ao receber energia das descargas elétricas dos reagentes químicos. O fato de poder ser usada na produção de combustível (como o hidrogênio) através de energia solar, desperta interesse em diferentes grupos de pesquisa.

Os principais semicondutores utilizados nessas pesquisas são bastante resistentes a corrosão e devem possuir largura BG entre 1 e 2 eV para absorver melhor a

maior faixa possível do espectro solar. O TiO_2 sensibilizado, tem sido o mais utilizado até o momento. A absorção de luz promove a criação de pares elétrons-buracos no semicondutor que acabam produzindo reações fotoeletroquímica na superfície com o eletrólito e assim, produzindo substâncias combustíveis ou corrente elétrica que irá produzir um trabalho útil.

O sistema passa a armazenar energia quando a energia solar ativa o processo de oxiredução, produzindo substâncias na interface semicondutor/eletrólito. Quando as substâncias produzidas na reação do ânodo é cíclica com as da reação do cátodo, a composição química do eletrólito é conservada. Este efeito regenera as transformações químicas do sistema e tranforma energia solar em eletricidade, assemelhando-se ao processo fotovoltaico e a célula é definida como fotoeletroquímica regenerativa. Se as substâncias produzidas no cátodo e no ânodo são diferentes, a fotocorrente passa a produzir combustíveis e o sistema é definido como célula fotoeletrolítica. A produção de hidrogênio e oxigênio gasosos através desse processo, foi descoberta por Fujishima e Honda [4, 17].

Atualmente, as Células fotoeletroquímicas estão começando a serem usadas comercialmente para converter energia solar em energia elétrica. O TiO_2 nanocristalino dopado com corante, tem sido usado como semicondutor. Nos próximos capítulos, estamos discutindo esse tipo de célula solar.

Capítulo 4

Célula Solar de TiO_2

Nanocristalino Sensibilizado Por

Corante

4.1 Efeito Fotoeletroquímico

Em células fotovoltaicas de junção pn , os portadores de cargas são coletados através de contatos metálicos. Nas células fotoeletroquímicas, pelo menos um tipo de portador de carga é coletado por espécies redox (Ox/Red) do eletrólito. Um modelo físico para interpretar esse efeito foi desenvolvido por Gerischer [18, 19]. Esse modelo é baseado no conceito de níveis de energias flutuantes do eletrólito e a transferência de elétrons se dá por tunelamento entre os níveis ocupados de uma fase para os níveis isoenergéticos da outra. A Fig. 4.1 representa distribuição de cargas na interface do semicondutor (SC) tipo n com o par redox do eletrólito. Em

um SC tipo p a representação é semelhante, lembrando que o nível de Fermi desse SC está um pouco acima da BV e o contato com o eletrólito provoca polarizações contrárias às respectivas inversões nos entortamento das bandas.

Termodinamicamente, o nível de energia de Fermi é o potencial eletroquímico dos elétrons no sólido. A aplicação desse conceito é importante para se estudar a condição de equilíbrio na interface semicondutor / eletrólito. Dessa forma, o nível de Fermi (E_F) de um eletrólito contendo um par redox é associado ao potencial químico do par (E^0) em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (*normal hydrogen electrode*, NHE), e é dado pela expressão [20, 21]:

$$E_F = -qE^0 - 4,5eV, \quad (4.1)$$

onde E_F é o nível de Fermi correspondente à energia (em eV), q é a carga do elétron e E^0 é o potencial eletroquímico do eletrólito.

Figura 4.1: Representação da formação da região de carga espacial (RCE) em uma interface semicondutor n / eletrólito (a); Variação do potencial φ (b) e entortamento das bandas (c) [11, 19]. No caso das células de TiO_2 sensibilizado por corante, na superfície do semicondutor em contato com o par redox I/I_3^- , surge uma região de depleção.

Quando o SC é posto em contato com o eletrólito, uma situação de equilíbrio eletrostático é estabelecida no sistema. Ocorre o nivelamento dos níveis de Fermi do SC com o par redox e dessa forma, também é estabelecido um equilíbrio no potencial químico, ou seja, o resultado final para o nível de Fermi do SC é tal que $E_F = E^0$. O sentido do fluxo de cargas depende do tipo de semicondutor utilizado, ou seja, depende da posição relativa de E_F em relação a E^0 . No caso do semicondutor tipo n em contato com uma solução com $E_F > E^0$, elétrons passarão do SC para o eletrólito (este, torna-se negativamente carregado) a fim de atingir o equilíbrio termodinâmico. Ocorre a formação de uma camada de depleção no SC próximo a superfície, ou seja, forma-se uma região de fronteira na qual existe uma carência de portadores majoritários. A região em que ocorre a falta ou excesso de portadores majoritários é denominada de região de carga espacial (RCE). O campo elétrico nessa região produz uma variação na energia das bandas, que pode ser representada pelo seu entortamento.

As condições de equilíbrio para a RCE podem ser de três formas possíveis [18, 19]. (Vide Fig. 4.1).

(i) Se $E_F = E^0$, não há transferência de carga, nem gradiente de potencial no material e as bandas não se entortam;

(ii) Se $E_F > E^0$, os elétrons passam do SC para o eletrólito. Ocorrerá um acúmulo dos portadores majoritários para um SC p , formando uma camada de acumulação e, para um SC n se formará uma camada de depleção;

(iii) A outra condição de equilíbrio é para o caso em que $E_F < E^0$. Os elétrons passam do eletrólito para o SC até alcançar o equilíbrio. Para o SC p , forma-se então uma camada de depleção na RCE, onde há falta dos portadores majoritários que

se acumulam na superfície, formando uma camada de espessura muito menor que a camada de depleção. Neste caso, o SC comporta-se como um eletrodo metálico.

Quando um fóton com energia maior ou igual que o valor da BG, (E_g), é absorvido pelo SC, este promove a injeção de um elétron da BV para a BC do SC. Surge assim, um buraco deixado pelo elétron na BV. A força que causa a separação de portadores de cargas minoritários (buracos no SC n e elétrons no SC p) é provocada pelo campo elétrico na RCE, em condição de depleção. A corrente elétrica, denominada de fotocorrente, é produzida quando os portadores de cargas são separados pelo campo elétrico na RCE, em condição de depleção. Em condição de acumulação, prevalece a recombinação de cargas, e o SC se assemelha a um eletrodo metálico e não ocorre a separação do par elétron-buraco. Os portadores de carga minoritários fluem em direção à interface, enquanto que os portadores de carga majoritários (buracos no SC p e elétrons no SC n) migram para o interior do SC. Posteriormente, esses portadores podem passar para o eletrólito, causando oxidação ou redução das espécies presentes no eletrólito [4, 22] quando a luz atinge um SC n , os buracos migram para a interface e causam uma reação de oxidação, provocando uma fotocorrente anódica. Os eletros por sua vez, migram para o interior do SC n e podem ser coletados pelo circuito externo, ao chegarem no contra-eletrodo reduzem as espécies que foram oxidadas pelos buracos. Um fenômeno semelhante, mas inverso, ocorre quando um SC p recebe iluminação, ou seja, ocorre a produção de uma corrente catódica. Vale ressaltar que a fotocorrente de modo geral depende da velocidade dos processos de recombinação superficial (k_R) e da velocidade de transferência de cargas (k_t) [4, 11].

Os primeiros semicondutores empregados na construção de células foltoele-

troquímicas foram os óxidos policristalinos macroscópicos, também chamados de *flat semiconductors* (ZnO, WO₃, TiO₂ e SnO₂). A recombinação dos pares foto gerados constitui o principal mecanismo de perda. Por outro lado, o BG desses semicondutores é relativamente largo, cerca de 3,2 a 3,8 eV e por está na região ultravioleta dispõe de apenas 5% da energia solar disponível no espectro solar. Estes fatores implicam em limitações ao uso desses dispositivos em conversão de energia solar [23]. Materiais com menor BG são mais reativos e acabam provocando a fotocorrosão nos eletrodos [4]. O uso de semicondutores nanoporoso de área elevada, submetido a um processo de sensibilização através de um dopante, tem se mostrado resistente em ambientes de temperaturas acima de 50⁰ e de baixo custo, o que poderá causar um grande avanço, pois pode-se utilizar corantes que absorvem luz na região do infravermelho do espectro solar.

Figura 4.2: Esquema de uma célula solar fotoeletroquímica com um SC tipo n em contato com um par redox. Sob iluminação há fotocorrente no circuito externo que é controlada pela velocidade dos processos de recombinação (K_R) e transferência de cargas (K_t) [4, 11].

4.2 Células de TiO_2 ou Células de Grätzel

Em 1991 uma equipe liderada pelo Professor Michael Grätzel, no Instituto Federal de Tecnologia da Universidade de Lousanne na Suíça, desenvolveu a célula solar de TiO_2 sensibilizado por corante [24]. Esse novo dispositivo de conversão de energia solar em energia elétrica vem despertando crescente interesse em vários grupos de pesquisa nas áreas da Física, Química e tecnologias. Dentro desse contexto surge essa dissertação de mestrado, na qual, o estudo das células solares de Grätzel é feito de forma teórica com corroboração de trabalhos experimentais, no que diz respeito aos elementos internos dessa célula. Porém, o estudo da otimização e distribuição dessas células em painéis solares, bem como as técnicas de armazenamento de energia elétrica através de acumuladores, estão além dos objetivos dessa dissertação.

O TiO_2 usado na fabricação dessas células apresenta a forma de nanopartículas de cristais. Na literatura esse tipo de célula é conhecido como célula solar de Grätzel, célula solar fotoquímica, ou ainda, célula solar nanocristalina sensibilizada por corante (CSNS) [24]. Esse novo dispositivo de conversão de energia, utiliza em sua fabricação o dióxido de titânio (TiO_2), de baixo custo em comparação com o silício que é usado em células solares convencionais, além de ser encontrado em reservas minerais em território brasileiro [25].

Uma CSNS é composta de duas pequenas placas de vidro, recobertas por um substrato condutor transparente de óxido de estanho (SnO_2) ou material similar. Sobre o lado condutor de um desses vidros, é depositada uma fina camada com 10–40 μm de espessura, de nanopartículas de TiO_2 de 5–30 nm de diâmetro. Esse vidro

é então sinterizado a uma temperatura de 400°C, adquirindo características de um semicondutor nanoporoso de elevada área de superfície. Essa superfície é dopada com um corante sensibilizador, cujos detalhes são mostrados mais adiante. Na outra placa de vidro é depositada sobre a face condutora, uma fina camada catalisadora de platina ou grafite que será o eletrodo positivo da célula. As faces condutoras e semicondutoras são colocadas em contato através de um eletrólito líquido não-aquoso de acetonitrila, onde existem íons de iodo em solução (CH₃CN/3-metil-2-oxazolidinona(NMO)(peso% 50:50), contendo 0,3 M LiI e 30 mM I₂) [26]. No final da fabricação, a célula é selada para evitar vazamento do eletrólito, mas já existe CSNS com eletrólito em gel semi-sólido [4]. Quando a CSNS está em operação, há conversão de iodeto I⁻, em triiodeto I₃⁻, dentro do eletrólito de forma regenerativa. A estabilidade de regeneração pode alcançar 5 milhões de ciclos sem decomposição da célula.

O TiO₂ é uma substância não-tóxica que é usada, principalmente, como pigmento branco para dar opacidade a tintas, cosméticos, plásticos e papéis. Existem três formas cristalinas na natureza do dióxido de titânio: rutilo tetragonal, anátase e bruquita ortorrômbica, sendo que apenas as duas primeiras são comercialmente produzidas e encontradas no Brasil [25]. Por ser transparente à luz visível e possuir uma banda proibida de energia (BG) de 3 eV, o TiO₂, necessita de luz ultravioleta para gerar pares de buracos e elétrons [9]. Para facilitar esse processo, um filme de corante que absorve a luz na sua cor específica (podendo variar da forma incolor até a preta) é depositado sobre a superfície nanoporosa. Assim, o TiO₂ e o corante possuem mesmo nível de energia de Fermi. Os elétrons que estão no nível de valência do corante ou pigmento orgânico (PO) podem ser excitados e injetados na BC do

TiO₂. Neste processo ocorre o surgimento de buracos nas moléculas de PO, que são preenchidas muito rapidamente, na escala de femtosegundos, por íons de iodo que estão no eletrólito [4]. Os íons de iodo I⁻, se juntam ao cederem elétrons aos pigmentos e são convertidos em I₃⁻ na superfície nanoporosa. O processo inverso ocorre no eletrodo positivo, quando recebe elétrons que completam o ciclo através do circuito externo. A eficiência desta célula tem atingido aproximadamente 11%, com o uso de corante preto (4,9,14-tricarboxila 2, 2'-6,6'-terpiridil Ru(II) tritiocianato) e eletrólito na forma líquida, apresentando longo tempo de vida útil e mostrando bom desempenho em locais de temperatura ambiente em torno de 40°C [26, 27, 28]. Essas células de TiO₂, além de converter energia solar em energia elétrica, são usadas também em pesquisas que as utilizam como sinalizadores electrocrômicos, onde são exploradas as propriedades que as mesmas possuem de variar a cor do corante, quando passam do estado oxidado para o reduzido, por variação do potencial dos eletrodos. Neste caso, nanopartículas de óxido de zinco (ZnO₂) também foram empregadas com sucesso [27]. A Fig. 4.3 mostra um esboço de uma CSNS dando ênfase aos elementos constituintes e ao ciclo do iodo no eletrólito.

O desempenho das CSNS está relacionado também com a razão de concentração LiI/I₂ do eletrólito. Para uma dada razão, obtém-se um valor específico na concentração de I₃⁻. Células com concentração de 2 mM de I₃⁻ apresentaram maior voltagem de circuito aberto (V_{ca}) do que células com 46 mM, e conseqüentemente maior desempenho. A corrente de curto circuito (I_{cc}) mostrou dependência linear com o aumento da luminosidade em eletrólito com alta concentração de I₃⁻ (>10 nM). No entanto, para concentrações menores foi observado linearidade em baixa potência de radiação (<10 mW/cm²), e contínua diminuição da inclinação para ra-

dições maiores, com tendência de saturação. Outra descoberta importante é que a recombinação de cargas ocorre em segunda ordem com a concentração de I₃⁻. Esse processo é atribuído à reação de separação de $2I_2^- \rightarrow I_3^- + I^-$ que ocorre na superfície do TiO₂, devido ao fato de o I₂ atuar como aceitador de elétrons [29].

O movimento de cargas em CSNS pode ser estudado de forma teórica. O modelo da caminhada aleatória em tempo contínuo (CATC), que descreve o comportamento eletrônico no TiO₂, foi sugerido por J. Nelson [30]. Nesse modelo, os elétrons desempenham movimento browniano em uma rede de estados aprisionados e cada nanocristal de TiO₂ pode conter centenas de armadilhas. Cada elétron se move depois de esperar um certo tempo aleatório, que é determinado pela energia de ativação da armadilha ocupada. Os estados aprisionados estão sob uma distribuição com densidade exponencial, enquanto que o tempo de espera e a fotocorrente gerada obedecem à leis de potência. O tempo de espera representa também a desordem energética, cujas configurações se tornam importantes quando os movimentos dos elétrons são causados por excitações térmicas, causando tunelamento ou salto entre estados localizados. Esse efeito também é conhecido como transição de Anderson, e por ocorrer principalmente na superfície do TiO₂, tem elevada importância para um melhor entendimento no processo de recombinação de cargas em CSNS [31, 32].

A eficiência em CSNS tem uma característica bastante interessante, pois sob simulação de luz difusa costuma ser maior ($\simeq 12\%$) do que sob luz direta (7,9%). Isso ocorre devido a superfície do semiconductor ser nanoporosa com imperfeições e grande área de absorção, espalhando toda luz de incidência direta [24].

4.3 Separação de Cargas

Quando a luz solar atinge a superfície nanoporosa de uma CSNS, ela encontra uma grande área de absorção. A área das nanopartículas de TiO_2 é cerca de $68 \text{ m}^2/\text{cm}^3$, o que faz com que se obtenha uma alta eficiência na injeção de elétrons dos pigmentos, que estão na superfície, para a BC do TiO_2 [26, 33]. Uma fotografia desse tipo de nanopartícula é mostrada através da Fig. 4.4. A carga negativa (o elétron) é então separada da carga positiva no pigmento orgânico.

A quantidade de energia necessária para injetar um elétron diretamente da BV do TiO_2 para a sua BC é de 3 eV, que é o limite que diferencia um semiconductor de um isolante [9]. A energia em função do comprimento de onda é calculada por:

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} \quad (4.2)$$

onde h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz e λ o comprimento de onda utilizado. Portanto, para que o elétron ultrapasse os 3 eV da banda proibida, é necessário um comprimento de onda máximo λ_m , tal que $\lambda_m = 415 \text{ nm}$. No espectro eletromagnético, essa quantidade de energia está muito próxima da região de luz ultravioleta, o que significa que se torna difícil fazer com que um elétron seja ejetado e ultrapasse uma BG tão extensa. Para amenizar este problema, um PO é introduzido no semiconductor. O PO absorve fótons visíveis, pois o mesmo contém níveis de energia na banda proibida, entre a BC e a BV do TiO_2 . Assim, um elétron do PO pode ser injetado na BC com uma quantidade de energia menor que a largura do BG do TiO_2 . A injeção ocorre em escalas de tempo de picosegundos. O processo pelo qual uma impureza é introduzida em uma rede cristalina com a

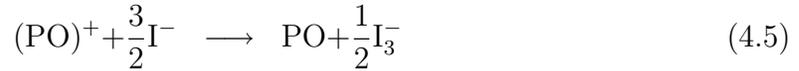
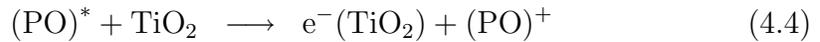
Figura 4.3: Esta figura mostra os componentes de uma CSNS. A célula é composta de duas placas de vidro recoberto por um substrato condutor transparente de SnO_2 . Sobre lado condutor de uma dessas placas é depositado um filme de $10\text{--}40\mu\text{m}$ de largura com TiO_2 que é sensibilizado com PO, formando assim, o eletrodo negativo. Na outra placa é depositada uma fina camada de platina ou grafite que será o eletrodo positivo. A célula é preenchida com um eletrólito contendo íons de iodo e triiodeto. Também é mostrado de forma ilustrativa o ciclo de oxi-redução dos íons de iodo, 3I^- em I_3^- [39].

Figura 4.4: Amostra de TiO_2 em escala nanométrica [33]. A área média específica dessas partículas pode chegar a $68\text{m}^2/\text{cm}^3$.

finalidade de melhorar as propriedades fotovoltaicas do semicondutor é chamado de sensibilização. A Fig. 4.5 mostra o diagrama de energia de uma CSNS. São muito utilizados como sensibilizadores os corantes orgânicos contendo rutênio. Um deles citado nas refs. [26, 4] é o $\text{Ru(II)(4,4'-dicarboxila-2,2'-bipiridina)}_2(\text{NCS})_2$. Com este corante agregado à superfície, obteve-se um máximo de absorção de energia em um comprimento de onda de aproximadamente 550 nm (luz de cor verde), facilitando assim, a injeção de elétrons na banda de condução do TiO_2 . Ao saltar para a BC, cada elétron deixa um buraco no pigmento, que é preenchido muito rapidamente pelos elétrons que estão no eletrólito. Com isso, os íons de iodo I^- doam elétrons para o PO, se oxidando para I_3^- . Por outro lado, no contra eletrodo, os elétrons depois de percorrerem um circuito externo onde liberam energia, provocam a redução em sentido inverso I_3^- é convertido em 3I^- , completando assim, o ciclo de oxi-redução do eletrólito como também o ciclo do elétron na CSNS.

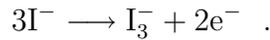
Figura 4.5: Diagrama de energia de uma CSNS. O eletrodo negativo com TiO_2 é sensibilizado com um PO que ao receber luz, excita seus elétrons, $(\text{PO})^*$, e passa a injetá-los na BC do TiO_2 , deixando com isso, buracos em suas moléculas $(\text{PO})^+$. Os elétrons que vão para a BC do TiO_2 podem percorrer um caminho dentro desse semicondutor e chegar ao substrato, saindo então da CSNS. Percorrendo um circuito externo os elétrons chegam ao eletrodo positivo com menor energia, onde completam o ciclo. Adaptado da figura 1 da Ref. [26].

Dentro do eletrólito o processo de oxi-redução pode ser representado pelas seguintes equações [34]:

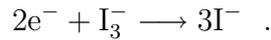


A equação de oxi-redução pode ser representada de forma mais simplificada.

No eletrodo negativo ou semicondutor, temos:



Para o eletrodo positivo ou catalítico, o que temos é a reação inversa, ou seja:



Com o objetivo de melhorar o desempenho das CSNS, vários estudos estão sendo executados em diversos laboratórios. Do ponto de vista experimental, pode-se utilizar outro tipo de pigmento ou corante utilizado na CSNS e comparar os resultados das eficiências. Estudos teóricos, por outro lado, procuram desenvolver modelos que descrevem o processo de recombinação cinética dos portadores de carga em uma CSNS. Estudos foram feitos usando a teoria de transporte de massa em partículas com caminhadas aleatórias, usando para isso a equação de difusão [30]. O entendimento físico do que ocorre no interior de uma CSNS é fundamental para a construção destas células com melhor desempenho.

A injeção de elétrons na BC do semiconductor também está relacionada com a corrente de curto circuito (I_{cc}), que caracteriza uma CSNS. Assim, sob uma taxa de iluminação constante, duas CSNS feitas do mesmo material, deve apresentar maior I_{cc} aquela que possuir maior área superficial. Outro fator limitante na taxa de injeção de elétrons pode ser intrínseco do semiconductor, ou seja, cada tipo de semiconductor possui propriedades físicas diferentes como, por exemplo, a sua BC só consegue absorver energia em determinada banda do espectro da luz solar. No caso do TiO_2 sensibilizado com PO, a banda de absorção está relacionada com a diferença de energia de acoplamento, entre o nível de valência do PO e a BC do nanocristal. Pesquisas recentes têm procurado desenvolver células solares com mais de um tipo de semiconductor, possibilitando absorver energia em diferentes faixas do espectro solar [6, 7, 35].

4.4 Cinética de Recombinação

Um dos fatores limitantes na eficiência em uma CSNS é a recombinação dos portadores de cargas. Este processo ocorre, principalmente, entre os portadores que estão na superfície nanoporosa de TiO_2 e os íons de triiodeto I_3^- , antes mesmo desses portadores deixarem o semiconductor. Podemos também considerar a existência de recombinação de cargas entre os elétrons injetados na BC do TiO_2 com as moléculas de PO oxidadas. No entanto, o tempo que os elétrons de iodo levam para preencher os buracos nas moléculas do PO é muito curto, fazendo com que esse tipo de perda seja desprezível [4, 26]. Em analogia a um processo mecânico, podemos interpretar

a recombinação de cargas em CSNS como o atrito que dissipa a energia gerada.

Um importante fator que merece destaque no processo de recombinação de cargas é a rugosidade da superfície nanoporosa. Quando a luz incide no semicondutor, tem início o processo de injeção de elétrons, o que provoca a separação de cargas. O PO é oxidado e adquire assim, um buraco que é imediatamente preenchido por íons do eletrólito. A seguir, os elétrons entram em difusão entre pequenos cristais de TiO_2 . Por se tratar de partículas muito pequenas, e como a variação do campo elétrico é insignificante dentro do cristal, os elétrons permanecem aprisionados nos cristais por um pequeno intervalo de tempo aleatório, devido a fenômenos de localização da função de onda [6, 30]. O elétron pode gerar corrente e sair por um circuito externo ou pode ser recombinado ou aniquilado na superfície com íons de I_3^- , havendo neste caso, produção de calor.

4.5 Eficiência das CSNS

Para que se tenha uma eficiência ideal em uma CSNS, seria necessário minimizar as perdas por recombinação. Isso poderia ser implementado, por exemplo, através do uso de dispositivos catalíticos que bloqueassem a recombinação dos íons de I_3^- na superfície do semicondutor. Também se poderia acrescentar elementos à superfície nanoporosa de TiO_2 , de tal forma, que a voltagem característica de circuito aberto, (V_{ca}), da CSNS e sua resistência interna pudessem ser controladas.

A Tab. 4.1 foi adaptada do trabalho de S. K. Deb *et al.* e mostra resultados experimentais que relacionam a eficiência de uma CSNS com a fotovoltagem carac-

terística [26]. Os detalhes na elaboração dessa tabela são mostrados por S. Y. Huang *et al.* [29]. O PO de ativação do semiconductor apresentado nesses trabalhos foi cis-ditiocianato-N,N-bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilato)-Ru(II), recoberto com tiocianato de rutênio ($\text{RuL}_2(\text{NCS})_2$), a luz incidente foi de $100\text{mW}/\text{cm}^2$ (AM 1,5) e o eletrólito utilizado foi o $\text{CH}_3\text{CN}/3\text{-metil-2-oxazolidinona(NMO)}$ (peso%50:50) contendo 3M de LiI e 30 mM de I_2 . Para modificar a voltagem característica nas células, foram feitos tratamentos do eletrodo semiconductor, usando diferentes substâncias que são descritas na Tab. 4.1. Um dos resultados importantes obtidos é que a corrente de curto circuito J_{cc} , é pouco afetada pelos diferentes tratamentos químicos da superfície. Isto significa que a taxa de injeção de elétrons deve estar relacionada com o conjunto (PO, TiO_2 e luminosidade) que não foi afetado pelo tratamento. Também foi observado que células com fotovoltagem de circuito aberto (V_{ca}) maior apresentam melhor eficiência.

O fato de uma CSNS usar eletrólito, fez com que alguns pesquisadores buscassem relações entre o índice de pH e outros parâmetros da célula [36]. Surpreendentemente, observou-se pouca ou nenhuma mudança na transferência de elétrons quando houve variação de pH = 2,5 para pH = 8. Isto faz com que o processo de injeção de elétrons e separação de carga destes dispositivos possam ser explicados simplesmente através da teoria de semicondutores.

Tratamento do eletrodo	J_{cc} (mA/cm ²)	V_{ca} (mV)	FF	$\eta(\%)$
Não tratado	14,9	570	0,68	5,8
VP ^a	14,8	640	0,70	6,6
TBP ^b	14,7	710	0,72	7,5
PVP ^c	14,5	730	0,71	7,5
NH ₃ ^d	15	810	0,64	7,8

Tabela 4.1: Os eletrodos foram tratados com as seguintes substâncias: ^a3-vinilpiridina, ^b4-terc-butilpiridina, ^cpoli(2-vinilpiridina) e ^damônia [26]. Nota-se variação na eficiência. As J_{cc} foram pouco afetadas pelo tratamento, ou seja, a injeção de elétrons na BC do TiO₂ não foi afetada significativamente. Os eletrodos tratados com TBP e PVP obtiveram a mesma eficiência de 7,5 %. No entanto, existe uma pequena diferença nos seus respectivos *fill factors* FF.

4.6 Comparação entre Células Solares de Silício e CSNS

As vantagens que se pode ter com o uso das CSNS em relação às de silício, são mostradas a seguir:

- I– Construção de módulos em cores semitransparentes que podem ser usados na construção de janelas ou outra utilidade que capta energia ao mesmo tempo em que melhora a aparência;
- II– Pouco sensível ao ângulo de incidência da radiação solar e boa eficiência sob radiação difusa. (Vide Fig. 4.6);
- III– Possuem amplo espectro de conversão de energia solar devido ao uso de corantes que absorvem na região próxima do infravermelho;
- IV– Podem operar em temperatura de até 70°C . Ao contrário das células de Si cujo desempenho diminui com o aumento da temperatura. (Vide Fig. 4.7);
- V– Em dias ensolarados a temperatura nos painéis pode exceder 50°C , que é ideal para o bom funcionamento das CSNS;
- VI– Utilizam minerais de baixa pureza e baixo custo comparado ao Si semiconductor;
- VII– Utilizam produtos não tóxicos e por isso não causam riscos ambientais na produção em larga escala de painéis solares de TiO_2 ;
- VIII– São semelhantemente estáveis, ou seja, de longa vida, devido ao emprego de substâncias altamente regenerativas no eletrólito.

Figura 4.6: Comparação gráfica entre uma CSNS com uma célula solar de Si para o percentual da potência máxima em função do ângulo de incidência [28].

Figura 4.7: Comparação gráfica entre uma CSNS com uma célula solar de Si para o percentual da potência máxima a 25°C em função da variação da temperatura [28].

Capítulo 5

Resistência Interna em Células Fotovoltaicas

5.1 Introdução

Neste capítulo estão sendo estudadas as resistências internas das células fotovoltaicas de Si e de TiO_2 nanocristalino sensibilizado por corante (CSNS). As células do primeiro tipo já foram exaustivamente pesquisadas e nesse trabalho servem de estudo comparativo [15, 37].

O estudo das resistências internas se faz necessário para um melhor entendimento da cinética de recombinação. Nas células solares de Si, o processo de recombinação dentro do semicondutor ocorre entre os portadores de cargas, ou seja, entre os pares elétrons-buracos. Já nas células de TiO_2 , a recombinação ocorre, principalmente, na superfície do semicondutor com as espécies oxidadas do eletrólito. As perdas por recombinação liberam calor e podem ser representadas por resistências

no circuito interno das células. Apesar da baixa eficiência dos sistemas fotovoltaicos, mesmo assim, esse tipo de conversão de energia solar apresenta outras vantagens, como a transição tecnológica para a produção de hidrogênio, através da energia solar, e o desenvolvimento de células mais eficientes que usam conjuntos de múltiplos *bandgaps* no semicondutor [5, 6, 7, 38]. O conhecimento e a manipulação da resistência interna nessas células podem ajudar a otimizar suas eficiências.

5.2 Resistência Interna em Células Solares de Si

Os semicondutores usados em células solares são dopados e são do tipo *p* se usarem impurezas de elementos trivalentes (doadoras), ou do tipo *n* se as impurezas são elementos pentavalentes (aceitadoras). As células de silício usam ambos os tipos de semicondutores, formando uma junção *pn*. Já as CSNS possuem apenas um semicondutor tipo *n*, o TiO₂ dopado com corante orgânico, (CO), que mantém contato com um eletrólito oxirredutor, onde há íons de I em suspensão. Os processos de recombinação e o circuito interno em célula de Si já foram bem estudados e podem ser resumidos através da Fig. 5.1. A curva característica *I* – *V* é regida por:

$$\ln \left[\frac{I + I_L}{I_s} - \frac{V - IR_{se}}{I_s R_r} + 1 \right] = \frac{q}{kT} (V - IR_{se}), \quad (5.1)$$

onde *I_L* é a corrente de injeção na BC do Si, *I_s* é a corrente de saturação reversa, *R_{se}* e *R_r* são as resistências internas em série e em paralelo respectivamente, *k* é a constante de Boltzmann, *T* a temperatura absoluta, *q* é a carga elementar, *V* e *I* são respectivamente fotovoltagem e fotocorrente geradas [15]. Esses dois últimos são os parâmetros externos à célula em operação.

A corrente de escuro I_e da célula depende das características do silício semicondutor e é definida por:

$$I_e = I_s(e^{qV/KT} - 1) \quad (5.2)$$

$$I_s = qAN_C N_V \left(\frac{1}{N_A} \sqrt{\frac{D_n}{\tau_n}} + \frac{1}{N_D} \sqrt{\frac{D_p}{\tau_p}} \right) e^{-E_g/KT}, \quad (5.3)$$

onde A é a área da célula, N_C a densidade efetiva de estados na BC, N_V a densidade efetiva de estados na BV, N_A é a densidade de impurezas aceitadoras, N_D a densidade de impurezas doadoras, E_g é a largura da BG, D_n e D_p são os coeficientes de difusão dos portadores do tipo n e p respectivamente e os seus tempos de vida ou de decaimento são τ_n e τ_p [3, 14].

Figura 5.1: Diagrama do circuito interno de uma célula de Si. Os parâmetros internos são: Corrente de injeção (I_L), corrente de saturação (I_s) e corrente de recombinação (I_r), resistência em série (r_{se}) e em paralelo (r_r) (shunt) [3].

5.3 Resistência Interna em CSNS

As CSNS têm sido estudadas de diferentes formas. As descobertas empíricas são importantes na formulação de modelos que podem descrever satisfatoriamente o comportamento dos portadores de cargas no interior da célula.

O desempenho das células de Grätzel está relacionado com a razão de concentração LiI/I_2 do eletrólito. Para uma dada razão obtém-se um valor específico na concentração de I_3^- . Células com concentração de 2 mM de I_3^- apresentaram maior voltagem de circuito aberto (V_{ca}) do que células com 46 mM, e conseqüentemente maior desempenho. A corrente de curto circuito (J_{cc}) mostrou dependência linear com o aumento da luminosidade, em eletrólito com alta concentração de I_3^- (>10 mM). No entanto, para concentrações menores foi observado linearidade em baixa potência de radiação (<10 mW/cm²), e contínua diminuição da inclinação para radiações maiores, com tendência de saturação. Outra descoberta importante é que a recombinação de cargas ocorre em segunda ordem com a concentração de I_3^- [29]. Esse processo é atribuído à reação de separação de $2\text{I}_2^- \rightarrow \text{I}_3^- + \text{I}^-$ que ocorre na superfície do TiO_2 , devido ao fato de que o I_2 atua como aceitador de elétrons.

Um dos fatores limitantes na eficiência em uma CSNS é a recombinação dos portadores de cargas. Esse processo ocorre principalmente entre os portadores que estão na superfície nanoporosa de TiO_2 e os íons de triiodeto I_3^- , antes mesmo de esses portadores deixarem o semiconductor. O outro local onde também há recombinação é na superfície do substrato (SnO_2) que por ter área muito menor que a superfície nanoporosa do semiconductor, pode-se desprezar esse canal de perda. Pode-se também, considerar a existência de recombinação de cargas entre os

elétrons injetados na BC do TiO_2 com as moléculas de PO oxidadas. No entanto, o tempo que os elétrons de iodo levam para preencher os buracos nas moléculas do PO é muito curto, fazendo com que esse tipo de perda seja desprezível [4, 26]. Dessa forma, as perdas que ocorrem por recombinação entre os elétrons que estão em difusão entre pequenos cristais de TiO_2 se dão principalmente na superfície do semicondutor. Por se tratar de partículas muito pequenas, e como a variação do campo elétrico é insignificante dentro do cristal, os elétrons permanecem aprisionados nos cristais por um pequeno intervalo de tempo aleatório, devido a fenômenos de localização da função de onda [30, 32]. O elétron pode gerar corrente e sair por um circuito externo, ou pode ser recombinado ou aniquilado na superfície com íons de I_3^- , havendo neste caso, produção de calor. Esse fenômeno pode ser justificado introduzindo resistência elétrica no sistema.

O fato que CSNS com baixa concentração dificulta a recombinação com as espécies oxidadas do eletrólito, I_3^- , e que perdas por recombinação também ocorrem na superfície do substrato SnO_2 , sugere um embasamento para um modelo de circuito interno em CSNS com processos de segunda ordem, diferente do modelo utilizado em células de Si. Nesse modelo a recombinação causada por perdas ôhmicas é dificultada quando o eletrólito está com baixa concentração de I_3^- . Em curto circuito a corrente de recombinação é anulada como mostra a Fig. 5.2. Uma outra justificativa é que na prática para se calcular o valor da corrente de recombinação dentro da célula, basta subtrair o valor da corrente de curto circuito do valor da fotocorrente que está sendo gerada [29].

Figura 5.2: Os processos de recombinação de segunda ordem em CSNS de baixa concentração de espécies oxidadas no eletrólito, dificultam as perdas, causando um bom desempenho. Nesse circuito não existe a resistência interna em paralelo (shunt), da mesma forma que na célula de Si [39]. Pode-se notar que em curto circuito as perdas por recombinação são anuladas.

Todos os parâmetros internos podem ter solução analítica. A equação de geração de fotocorrente é governada pela conservação da carga [29]:

$$J_f = J_{in} - J_r , \quad (5.4)$$

onde J_f é a fotocorrente gerada, J_{in} e J_r são respectivamente a corrente de injeção na BC e a corrente de recombinação entre as espécies oxidadas (adotando-se uma célula unitária).

A corrente de injeção é proporcional à potência de radiação:

$$J_{inj} = qAI_0 , \quad (5.5)$$

onde q é a carga elementar, A é uma constante de proporcionalidade entre a energia recebida I_0 e a energia que é aproveitada para injetar elétrons na BC. O valor de I_0 pode ser obtido através do cálculo da potência recebida P_0 , onde $P_0 = \frac{1}{kT} \int_0^{\infty} EI_E dE$, sendo que I_E é o fluxo de fótons na respectiva energia quântica.

A corrente de recombinação da célula é dada por:

$$J_r = qk_{et}c_{ox}^m(n^{u\alpha} - n_0^{u\alpha}) , \quad (5.6)$$

onde k_{et} é a razão entre os elétrons que são transferidos e os que retornam sem sair da célula, c_{ox} é a concentração das espécies oxidadas, $n - n_0$ é a diferença entre a população de elétrons no semicondutor no claro e no escuro respectivamente, m e u são respectivamente os expoentes da ordem de concentração para as espécies oxidadas e elétrons, α é o coeficiente de transferência de elétrons. O valor de n é calculado por:

$$n = n_0 \exp\left(\frac{qV_L}{kT}\right) , \quad (5.7)$$

onde V_L é a diferença de potencial causada pela variação do nível de Fermi no TiO_2 sensibilizado, do escuro E_{fo} , para o claro E_f e é definida como:

$$qV_L = E_f - E_{fo} \quad . \quad (5.8)$$

O valor de n_0 para células de Grätzel não é obtido da mesma forma que para uma célula de Si, pois não se tem uma junção, mas uma interface $\text{TiO}_2/\text{PO}/\text{eletrólito}$, ou seja:

$$n_0 = N_c \exp [(E_c - E_{redox})/kT] \quad , \quad (5.9)$$

onde N_c é a densidade efetiva de estados na BC, e $E_c - E_{oxirred}$ é a diferença entre as energias potenciais da BC e da substância oxirredutora.

Um parâmetro importante em célula solar é a voltagem de circuito aberto, V_{ca} e neste caso, não há fotocorrente J_f , no circuito. Fazendo o uso das equações (5.5), (5.6) e (5.7), chega-se facilmente a V_L , ou seja:

$$V_L = \frac{kT}{u\alpha q} \ln \left(\frac{AI_0}{k_{et} n_{ox}^{u\alpha} c_{ox}^m} \right) \quad . \quad (5.10)$$

A resistência interna total da célula pode ser definida por [39]:

$$r_t = r_{se} + r_r \quad , \quad (5.11)$$

onde r_{se} é a resistência em série com V_L e r_r está em paralelo com o circuito externo, como mostra a Fig. 5.2.

Pela segunda lei de Kirchoff a o valor de V_L também está relacionado com a fotovoltagem, assim:

$$V_L = V + r_{se} J_{inj} \quad . \quad (5.12)$$

Como resultado a V_{ca} , é dada por:

$$V_{ca} = \frac{kT}{u\alpha q} \ln \left(\frac{AI_0}{k_{et}n_{ox}^{u\alpha}c_{ox}^m} \right) - r_{se}J_r^{ca} . \quad (5.13)$$

Na derivação da equação (5.13) é importante discutir alguns aspectos que não foram considerados. A V_{ca} é um parâmetro importante, pois pode ser usado no cálculo da eficiência máxima da célula solar. A concentração menor de espécies oxidadas implica em maior V_{ca} juntamente com maior eficiência. As correções por perdas ôhmicas estão sendo consideradas. No entanto outras considerações relevantes não são analisadas, como por exemplo, Os estados que contribuem com as perdas e difusão podem ser classificados em dois grupos: Os estendidos e os localizados. Mas partindo da equação (5.6), não houve nenhuma distinção preliminar.

O valor da fotocorrente J_f , pode ser calculado pelo gradiente de concentração das espécies oxidadas, através da equação de difusão, ou seja:

$$J_f = -zFD \frac{dc_{ox}(x)}{dx} , \quad (5.14)$$

onde z é o número de elétrons, F é a constante de Faraday, D é o coeficiente de difusão e c_{ox} é a concentração das espécies oxidadas, variando de $x = 0$ (SnO_2), até $x = d$ (contra eletrodo de Pt). Assumindo que a concentração das espécies oxidadas não varia significativamente dentro da célula, ou seja:

$$\frac{1}{d} \int_0^d c_{ox}(x) dx = c_{ox}^0 , \quad (5.15)$$

onde c_{ox}^0 é a média da concentração inicial das espécies oxidadas. Dessa forma a equação (5.14) pode ser resolvida, ou seja:

$$c_{ox} = B - \frac{J_f}{zFD} x , \quad (5.16)$$

onde o valor da constante B é encontrado usando a equação (5.15).

$$B = c_{ox}^0 + \frac{J_f}{2zFD}x . \quad (5.17)$$

A expressão para concentração das espécies oxidadas em função da fotocorrente e da distância x entre o semiconductor e o contra eletrodo é dada por:

$$c_{ox}(x) = c_{ox}^0 + \frac{J_f}{2zFD}d - \frac{J_f}{zFD}x . \quad (5.18)$$

O valor da concentração no eletrodo positivo ($x = d$) de uma CSNS em operação depende também da fotocorrente ou seja:

$$c_{ox}(d) = c_{ox}^0 - \frac{J_f}{2zFD}d . \quad (5.19)$$

Essa última equação é importante para se calcular a fotovoltagem através da equação de Nernst, ou seja:

$$\Delta V = -\frac{kT}{q} \ln \left(\frac{c_{ox}^0}{c_{ox}(d)} \right) . \quad (5.20)$$

Considerando uma célula com perdas ôhmicas significativas, o número real de elétrons presente no semiconductor ao receber luz, é encontrado fazendo-se uso das equações (5.7), (5.10), (5.12) e (5.20). O valor de n depende da intensidade da fotocorrente em curto circuito e da variação na concentração das espécies oxidadas ao receber luz, ou seja:

$$n = n_0 \left(\frac{c_{ox}^0}{c_{ox}^0 - \frac{J_{cc}d}{2zFD}} \right) \exp \left(\frac{q}{kT} r_{se} J_r^{ca} \right) . \quad (5.21)$$

A corrente de recombinação J_r é afetada pela resistência interna. Na condição de curto circuito, um resultado que também depende da variação da concentração das espécies oxidadas é obtido com as equações (5.6) e (5.21), ou seja:

$$J_r = qk_{et}c_{ox}(x)^m n_0^{u\alpha} \times \left[\left(\frac{c_{ox}^0}{c_{ox}^0 - \frac{J_{cc}d}{2zFD}} \right)^{u\alpha} \exp\left(u\alpha \frac{q}{kT} r_{se} J_r^{ca}\right) - 1 \right] . \quad (5.22)$$

As recombinações de segunda ordem, $m = 2$, foram comprovadas experimentalmente como predominantes em CSNS com baixa concentração de I_3^- [26, 29]. Calculando-se esse valor como a diferença do quadrado da média pela média do quadrado de $c_{ox}(x)$, obtém-se:

$$J_r = qk_{et}n_0^{u\alpha} \left[(c_{ox}^0)^2 + \frac{1}{3} \left(\frac{J_{cc}d}{2zFD} \right)^2 \right] \times \left[\left(\frac{c_{ox}^0}{c_{ox}^0 - \frac{J_{cc}d}{2zFD}} \right)^{u\alpha} \exp\left(u\alpha \frac{q}{kT} r_{se} J_r^{ca}\right) - 1 \right] . \quad (5.23)$$

Em curto circuito o resultado obtido com conservação da carga é

$$qAI_0 = J_{cc} + qk_{et}n_0^{u\alpha} \left[(c_{ox}^0)^2 + \frac{1}{3} \left(\frac{J_{cc}d}{2zFD} \right)^2 \right] \times \left[\left(\frac{c_{ox}^0}{c_{ox}^0 - \frac{J_{cc}d}{2zFD}} \right)^{u\alpha} \exp\left(u\alpha \frac{q}{kT} r_{se} J_r^{ca}\right) - 1 \right] . \quad (5.24)$$

O valor de J_r para concentrações baixas (0,2 mM) pode ser desconsiderado por ser desprezível, já que o termo de segunda ordem, o primeiro parêntese da equação (5.24), não ultrapassa o valor limite de $\frac{4}{3}(c_{ox}^0)^2$. Isto justifica o modelo de circuito interno de CSNS que é proposto neste trabalho.

A r_t do circuito é dada pela equação (5.11) [39]. Fazendo o uso da lei de Ohm pode-se obter o valor de r_{se} em curto circuito já que a corrente de recombinação é anulada, ou seja:

$$r_{se}^{cc} = \frac{V_L}{J_{cc}^f} . \quad (5.25)$$

A corrente de curto circuito J_{cc} equivale nesta equação a J_f^{cc} , para a fotocorrente máxima (veja equação (5.4)).

Para circuito aberto, a segunda lei de Kirchoff fornece as seguintes fórmulas [39]:

$$V_{ca} = V_L - r_{se}^{ca} J_{inj}^{ca} \quad (5.26)$$

$$V_{ca} = r_r^{ca} J_r^{ca} \quad . \quad (5.27)$$

Para circuito aberto não há produção de fotocorrente, de forma que:

$$J_{inj}^{ca} = J_r^{ca} \quad (5.28)$$

e

$$J_r^{ca} = \frac{V_L - V_{ca}}{r_{se}^{ca}} \quad . \quad (5.29)$$

Substituindo o valor de r_{se}^{cc} da equação (5.25) e admitindo que não é alterado pela variação da fotovoltagem, ou seja, tem o mesmo valor de r_{se}^{ca} da equação (5.29), obtém-se:

$$J_r^{ca} = \frac{V_L - V_{ca}}{V_L} J_f^{cc} \quad . \quad (5.30)$$

Para estimar um valor para a resistência de recombinação, r_r , fazemos, mais uma vez, uso da lei de Ohm, para o circuito aberto, ou seja:

$$r_r^{ca} = \frac{V_{ca}}{J_r^{ca}} \quad . \quad (5.31)$$

Substituindo o valor da corrente de recombinação da equação (5.30), chega-se a:

$$r_r = \frac{V_L V_{ca}}{(V_L - V_{ca}) J_f^{cc}} \quad . \quad (5.32)$$

5.4 Dependência da Eficiência na Resistência Interna

Para que se tenha uma eficiência ideal em uma CSNS seria necessário minimizar as perdas por recombinação. Isso poderia ser implementado, por exemplo, através do uso de dispositivos catalíticos que bloqueassem a recombinação dos íons de I_3^- na superfície do semicondutor. Também poderia se acrescentar elementos à superfície nanoporosa de TiO_2 , de tal forma que a voltagem característica de circuito aberto (V_{ca}) da CSNS e sua resistência interna, pudessem ser controladas.

A Tab. 4.1 foi adaptada do trabalho de S. K. Deb *et al.* e mostra resultados experimentais que relacionam a eficiência de uma CSNS com a fotovoltagem característica [26]. Os detalhes na elaboração dessa tabela são mostrados por S. Y. Huang *et al.* [29]. O PO de ativação do semicondutor apresentado nesses trabalhos foi cis-ditiocianato-N,N-bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilato)-Ru(II), recoberto com tiocianato de rutênio ($RuL_2(NCS)_2$), a luz incidente foi de 100mW/cm^2 (AM 1,5) e o eletrólito utilizado foi o $CH_3CN/3\text{-metil-2-oxazolidinona(NMO)}$ (peso%50:50) contendo 0,3 M de LiI e 30 mM de I_2 . Para modificar a voltagem característica nas células, foram feitos tratamentos do eletrodo semicondutor usando diferentes substâncias que são descritas na Tab. 4.1. Um dos resultados importantes obtidos é que a corrente de curto circuito J_{cc} é pouco afetada pelos diferentes tratamentos químico da superfície. Isso significa que a taxa de injeção de elétrons deve estar relacionada com o conjunto (PO, TiO_2 e luminosidade) que não foi afetado pelo tratamento. Também foi observado que células com V_{ca} maior, apresentam melhor

eficiência.

Quando a CSNS se encontra no escuro não existe fotocorrente, porém passa a existir um sentido preferencial da corrente de forma inversa, quando lhe é aplicada uma diferença de potencial. Dessa forma, uma CSNS na ausência de luz funciona como um diodo com polarização invertida, ou seja, a corrente imposta no escuro entra no eletrodo nanoporoso e sai do eletrodo catalítico (o contra eletrodo). Para um mesmo valor de fotovoltagem gerada no claro e potencial invertido, aplicado no escuro, a fotocorrente é maior do que a corrente escura [29]. Isto pode ser explicado pela variação na concentração das espécies oxidadas em contato com o filme semiconductor, e com isso, há um aumento na resistência interna da célula.

O tratamento químico da superfície nanoporosa afeta o valor da fotovoltagem, mas teoricamente, sabemos que V_L em uma CSNS sob taxa de iluminação constante deve depender apenas do PO, do TiO_2 e do eletrólito. Atribuindo o valor de 1 V à V_L para os dados da Tab. 4.1, e representando o circuito interno de uma CSNS pela Fig. 5.2, que é um modelo simplificado, de forma que em curto circuito a corrente de recombinação por perdas ôhmicas é anulada e a voltagem de circuito aberto V_{ca} pode variar, justificando dados experimentais [29]. Pode-se assim estimar o valor da resistência interna de cada célula, já que os valores da corrente de curto circuito J_{cc} , e da V_{ca} são obtidos por medidas diretamente na célula em operação [26, 29].

5.5 Estimativas Numéricas da Resistência Interna

Nesta seção estão sendo analisados numericamente os parâmetros físicos in-

ternos em uma CSNS, utilizando para isso os dados das Tab. 4.1, juntamente com as equações (5.25), (5.30) e (5.32), para poder obter alguma relação entre o aumento da eficiência e a variação dos valores das suas resistências internas. A Tab. 5.1 mostra a variação das resistências internas r_t , r_{se} e r_r , calculadas a partir das equações (5.11), (5.25) e (5.32) [39]. O valor atribuído para a V_L com a finalidade de se fazer uma estimativa numérica, foi de 1 V. O resultado observado, de início é o mesmo que ocorre em células solares de Si, ou seja, a diminuição do valor da resistência interna r_{se} causa um aumento na eficiência, mas isso só ocorreu com tratamento com amônia. Nos três primeiros casos, obtém-se um aumento da eficiência, apesar do aumento do valor de r_{se} . Procura-se outras explicações que relacionem o aumento da eficiência com o tipo de tratamento químico usado na CSNS. A dependência do valor da r_r e de sua respectiva corrente elétrica (J_r), pode ser estudada de forma a justificar esse comportamento da eficiência. A Fig. 5.3 mostra a curva de J_r^{ca} versus a eficiência, utilizando os valores da Tab. 4.1 aplicados na equação (5.30). É fácil ver que existe uma dependência da eficiência, ou rendimento da CSNS, em função da corrente de recombinação J_r^{ca} . Para J_r^{ca} maior obtém-se um menor rendimento na célula solar. Uma outra estimativa gráfica foi feita para o rendimento em função da resistência interna de recombinação r_r . Como se observa na Fig. 5.4, células com r_r maior, apresentam maior rendimento [39]. Por fim, foi traçado um gráfico comparativo na tentativa de se obter alguma semelhança entre as curvas do rendimento e a curva da fotovoltagem de circuito aberto V_{ca} , cujo resultado é mostrado através da Fig. 5.5. Pode-se notar uma certa semelhança entre as duas curvas, ou seja, CSNS com maior r_r , apresenta maior fotovoltagem de circuito aberto V_{ca} e também maior eficiência [39]. Um outro gráfico poderia ser mostrado na tentativa de se obter

Tratamento do eletrodo	J_f^{cc} (mA/cm ²)	r_{se} ($\times 10\Omega$)	r_r ($\times 10\Omega$)	r_t ($\times 10\Omega$)	η (%)
Não tratado	14,9	6,7	8,9	15,6	5,8
VP	14,8	6,8	12,0	18,8	6,6
TBP	14,7	6,8	16,7	23,5	7,5
PVP	14,5	6,9	18,7	25,6	7,5
NH ₃	15	6,7	28,4	35,1	7,8

Tabela 5.1: Os valores estimados da resistências internas r_t , r_{se} , e r_r foram obtidos com o uso das equações (5.11), (5.25) e (5.32), atribuindo-se para a V_L um valor fixo de 1 V [39]. Os eletrodos tratados pelas três primeiras substâncias apresentaram aumento do valor da resistência interna r_{se} . Para a amônia ocorreu o contrário, facilitando assim o desempenho da célula [26].

alguma relação importante entre a resistência interna total de recombinação r_t e a eficiência. Porém as curvas características se assemelham bastante com a Fig. 5.5.

Figura 5.3: Aumento na eficiência de uma CSNS, quando a corrente de recombinação interna J_r^{ca} diminui. Os valores foram obtidos usando a equação (5.30), com os dados da Tab. 4.1 e atribuindo-se a V_L o valor de 1 V [39].

Figura 5.4: Aumento na eficiência de uma CSNS quando a resistência de recombinação interna r_r aumenta. Os valores foram obtidos a partir da equação (5.32), da Tab. 4.1 e atribuindo-se o valor de 1 V para V_L [39].

Figura 5.5: Comparação entre a curva da fotovoltagem V_{ca} com a curva de eficiência em função da resistência interna de recombinação r_r em uma CSNS. Os valores foram obtidos fazendo uso da Tab. 4.1 e da equação (5.32), atribuindo-se o valor de 1 V para V_L . O valor da eficiência é dado em termos percentuais. Observa-se um aumento na eficiência juntamente com a V_{ca} , quando ocorre também um aumento na resistência interna de recombinação [39].

Capítulo 6

Conclusão

6.1 Conclusões e Comentários

Nesta dissertação estudamos os processos de conversão de energia solar. As células solares de TiO_2 nanocristalino sensibilizado por corante (CSNS) foram objeto de estudo em particular, onde se procurou entender os mecanismos de perdas que acarretam baixas eficiências dos sistemas fotovoltaicos. As leis da termodinâmica impõem limites teóricos nas eficiências que podem ser calculadas por métodos diferentes, dependendo se o sistema utiliza semicondutores sólidos ou se utiliza uma junção heterogênea formada por semicondutor / eletrólito. Atualmente os limites teóricos das eficiências de conversão de energia solar estão longe de serem alcançados.

Os principais efeitos que ocorrem quando uma CSNS recebe luz são: A injeção de elétrons, a difusão eletrônica no TiO_2 nanocristalino, a recombinação de cargas causando perdas ôhmicas e a geração de fotocorrente. Os processos de recombinação nessas células ocorrem de forma distinta das células de Si. As perdas por recom-

binação em CSNS ocorrem em segunda ordem com a concentração das espécies oxidadas. Assim as células com menor corrente de recombinação são aquelas que apresentam menor concentração de I_3^- no eletrólito. Quando a célula opera em curto circuito, a corrente de recombinação assume valor desprezível, comparado ao valor da fotocorrente. Baseado nesse fato, propomos um modelo de circuito interno para CSNS, distinto do modelo convencional adotado para células de Si. Neste modelo as perdas ôhmicas desaparecem quando a célula opera em curto circuito. Vale ressaltar que o circuito interno apropriado para as CSNS é importante para descrição correta dos parâmetros internos, como os valores das resistências ôhmicas.

A principal diferença entre o circuito interno de uma célula solar de Si e uma CSNS é que, nas células solares de Si, a recombinação entre os pares elétrons-buracos ocorre dentro do cristal, até mesmo quando a célula opera em curto circuito, sendo classificada como uma reação de recombinação de primeira ordem. Já nas células de TiO_2 , a recombinação entre os portadores de carga (elétrons em difusão no TiO_2 e espécies oxidadas I_3^-) ocorre na superfície do semiconductor. Nessas células o fotopotencial é anulado na superfície quando a célula opera em curto circuito. Isso impossibilita a recombinação com as espécies oxidadas em baixa concentração no eletrólito. Esse fato consolida o nosso modelo, justificando que as configurações das resistências internas de células solares de TiO_2 nanoporoso são distintas das configurações das células solares de Si.

Baseado em valores típicos das correntes de curto circuito J_{cc} e da voltagem de circuito aberto V_{ca} de CSNS encontrados na literatura, calculamos os valores das suas resistências internas aplicando a segunda lei de Kirchoff ao modelo defendido nesta dissertação. O tratamento químico da superfície nanoporosa de TiO_2 pode

alterar o valor da V_{ca} . Mostramos que isto pode ser consequência da variação do valor da resistência interna da célula.

Foi possível fazer uma estimativa das curvas que relacionam a eficiência de uma CSNS com suas resistências internas, que são: Resistência interna convencional r_{se} e resistência interna de recombinação de cargas r_r . A eficiência de uma CSNS cresce com o aumento no valor da resistência de interna de recombinação que é um agente físico controlador das perdas ôhmicas. Esse foi o nosso principal resultado. Estes conhecimentos são importantes na construção de CSNS para poder otimizar a eficiência.

6.2 Perspectivas para o Futuro

Os conhecimentos e inovações apresentados nesta dissertação de mestrado serão utilizados para fabricar e caracterizar CSNS no Laboratório de Energia Solar no Departamento de Física da Universidade Federal de Alagoas. A sensibilização do TiO_2 com corantes orgânicos naturais, a espectroscopia de absorção transiente, e os estados de superfícies são temas que podem ser estudados no futuro em um curso de doutorado.

O desenvolvimento de técnicas de produção de CSNS em série, tem o apoio de agências de fomento à pesquisa como O Banco do Nordeste do Brasil (BNB). Neste caso, a instalação de uma empresa incubadora ou parcerias com indústrias tem despertado bastante interesse. O requerimento de patentes de uma célula de TiO_2 de baixo custo e de um sensor óptico capaz de operar em ambientes de altas temperaturas (próximas de 70°C) é factível e faz parte dos principais objetivos a serem alcançados nos próximos trabalhos no Laboratório de Energia Solar do Departamento de Física da Universidade Federal de Alagoas.

Referências Bibliográficas

- [1] M. Grätzel, Jacques–E. Moser, *Solar Energy Conversion* **5**, Lausanne, Suíça (2005), <http://photochemistry.epfl.ch/reprints/Wiley1.pdf> .
- [2] R. Aldabó, *Energia Solar*, Artiliber Editora, São Paulo (2002).
- [3] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2^a edição, J. Wiley & Sons, Nova York (1981).
- [4] A. F. Nogueira, Tese de Doutorado, *Células Solares de Grätzel com Eletrólito Polimérico*, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas – SP, **B**, 132 (2001).
- [5] M. Grätzel, *Nature*, **414**, 338 (2001).
- [6] J. Nelson, *Third Generation Solar Cells*, Workshop Energy Conversion and Storage, IIFMC, Brasília, (22–26/11/2004).
[http://iccmp.unb.br/arq/ecs112004/Nelson-Brasilia-3GPV.ppt.\(06/2005\)](http://iccmp.unb.br/arq/ecs112004/Nelson-Brasilia-3GPV.ppt.(06/2005)).
- [7] C. H. Henhy, *J. Appl. Phys.*, **51**, 4494 (1980).
- [8] E. J. Cassagnol, *Semicondutores Física e Eletrônica*, B. T. IBRAPE, São Paulo (1972).

- [9] S. Munnix and M. Schemmits, Phys. Rev. B, **31**, 3369 (1985).
- [10] A. F. Nogueira, Dissertação de Mestrado, *Conversão de Energia Luminosa em Eletricidade Utilizando TiO_2 /corante/Eletrólito Sólido Polimérico*, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas – SP, 30 (1998).
- [11] M. Martini, Tese de Doutorado, *Propriedades fotoeletroquímicas do Polipirrol-Dodecilsulfato*, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas – SP (1998).
- [12] D. B. Riffel, Dissertação de Mestrado, *Unidade de Osmose Reversa Acionada por Energia Solar Fotovoltaica sem Baterias: Simulação, Projeto e Validação Experimental*, Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Elétrica, Fortaleza – CE, (2005).
- [13] J. R. Bolton, A. F. Haught, R. T. Ross, *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*, Academic Press, New York, 297 (1981).
- [14] S. M. Rezende, *Materiais e Dispositivos Eletrônicos*, 2ª Edição, ELF, São Paulo, 330(2004).
- [15] M. B. Prince, J. Appl. Phys. **26**, 534 (1955).
- [16] C. J. Brabec, N. S. Sariciftcin e J. C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.* **11** 14 (2001).
- [17] A. Fujishima e K. Honda, Nature, **238**, 37 (1972).
- [18] H. Gerischer, Z. Phys. Chem., **26**, 223 (1960) (Munich). H. Gerischer, Z. Phys. Chem., **27**, 48 (1960).

- [19] H. Gerischer, *Eletochim, Acta* **35** (1990).
- [20] A. J. Nozik, e R. Memming, *J. Phys. Chem.*, **100** 13061 (1996).
- [21] H. O. Finklea *Semiconductor electrodes*, Elsevier, Nova Iorque (EUA) (1988).
- [22] A. J. Bard e L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Nova Iorque (EUA) (1980).
- [23] A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Chem. Rev.*, **95** 49 (1995).
- [24] B. O' Regan, M. Grätzel, *Nature* **53**, 737 (1991).
- [25] A. Maia, *Balanço Mineral Brasileiro*,
http://www.dnpm.gov.br/dnpm_legis/Balan%2001/pdf/titanio.pdf, (03/2005).
- [26] S.K. Deb, S. Ferrere, A. J. Frank, B. A. Geegg, S. Y. Huang, A. J. Nozik, Z. Schlichthörl, and A. Zaban, Apresentado na *26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Anaheim, Califórnia (29/09 a 03/10/1997).
- [27] Laboratory for Photonic and Interfaces (LPI),
<http://lpi.epfl.ch/>, (03/2005).
- [28] Sustainable Technologies International (STI),
<http://www.sta.com.au/webcontent4.htm>, (03/2005).
- [29] S. Y. Huang, G. Schlichthörl, A. J. Nozik, M. Grätzel and A. J. Frank, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 2576 (1997).
- [30] J. Nelson, *Phys. Rev. B*, **59**, 15374 (1999).

- [31] P. W. Anderson, Phys. Rev, **109**, 1492 (1958).
- [32] F. A. B. F. Moura, Tese de Doutorado, *Transição de Anderson em Sistemas de Baixa Dimensionalidade com Desordem Correlacionada*, Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Física, Recife – PE, 5(2003).
- [33] Augustin McEvoy, http://photochemistry.epfl.ch/EDEY/AJMcE_3.pdf (11/2005).
- [34] M. Azevedo e A. Cunha, <http://www.cienciaviva.pt/docs/celulafotovoltaica.pdf>, (03/2005).
- [35] A. Luque and A. Marti, Phys. Rev. Lett. **78**, 5014 (1997).
- [36] Susan G. Yan and Joseph T. Hupp, J. Phys. Chem., **100**, 6867 (1996).
- [37] W. Shockley, H. J. Queisser, J. Appl. Phys. **32**, 510 (1961).
- [38] A. Luque and A. Marti, Phys. Rev. Lett. **78**, 5014 (1997).
- [39] J. S. Agnaldo, J. B. V. Bastos, J. C. Cressoni, e G. M. Viswanathan, *Células Solares de TiO₂ Sensibilizado Por Corante* (2006).

Curriculum Vitae

Nome: Agnaldo José dos Santos

Nome nas citações: J. S. Agnaldo

Nascimento: 20/07/1966, Maceió-AL.

Graduação: Bacharelado em Física pela Universidade Federal de Alagoas.

Início: 02/2000.

Término: 03/2004.

Bolsa: Fundação de Ampara à Pesquisa de Alagoas / Conselho Nacional de Pesquisa, CNPq/FAPEAL (2002/2004).

Pesquisa: Propagação de pulsos e feixes luminosos em meios não lineares.

Orientadora: Solange Bessa Cavalcante.

Pós-Graduação: Mestrado Stricto Sensu em Física da Matéria Condensada.

Início: 03/2004.

Término:12/2005.

Bolsa: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES.

Orientador: Gandhi M. Viswanathan.

Trabalhos Publicados:

J. S. Agnaldo, J. B. V. Bastos, J. C. Cressoni, e G. M. Viswanathan, *Células Solares de TiO₂ Sensibilizado Por Corante*, Revista Brasileira de Ensino de Física, (aceito, 2005).

Participação em Congressos e Conferências:

1 – J. S. Agnaldo, J. B. Bastos, J. C. Cressoni e G. M. Viswanathan, *Research and Development of TiO₂ Dye Sensitized Solar Cells: A Project Financed by the Banco do Nordeste do Brasil*, Workshop Conversion and Energy Storage, Brasília – DF (2004).

2 – J. S. Agnaldo, J. B. Bastos, J. C. Cressonie e G. M. Viswanathan, *Pesquisa e Desenvolvimento de Células Solares de TiO₂ Sensibilizado por Corante: Um Projeto Financiado pelo Banco do Nordeste do Brasil*, Congresso Acadêmico 2004, Univer-

sidade Federal de Alagoas, Maceió – AL (2004).

3 – J. S. Agnaldo, J. B. Bastos, J. C. Cressoni e G. M. Viswanathan, *Recombination Kinetics in TiO₂ Dye Solar Cells*, XXVIII – Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Santos – SP, (2005).

4 – J. S. Agnaldo, J. B. Bastos, J. C. Cressoni e G. M. Viswanathan, *Recombinação Cinética em Célula Solar de TiO₂*, XXII Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, Maceió – AL (2005).

5 – J. S. Agnaldo, J. B. Bastos, J. C. Cressoni e G. M. Viswanathan, *Simulação Computacional de uma Célula de TiO₂ Sensibilizado por Corante*, X Congresso Regional de Engenharia Química do Norte e Nordeste, Universidade Federal da Bahia, Salvador – BA (2005).

6 – J. S. Agnaldo, A. S. Morais, J. B. Bastos, J. C. Cressoni, e G. M. Viswanathan, *Células Solares de TiO₂ Sensibilizado por Corante*, Congresso Acadêmico 2005, Universidade Federal de Alagoas, Maceió – AL (2005).

Apêndice

Preprint

J. S. Agnaldo, J. B. V. Bastos, J. C. Cressoni, e G. M. Viswanathan, *Células Solares de TiO_2 Sensibilizado Por Corante*, Revista Brasileira de Ensino de Física, (2006).