

UNESP – UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE ARARAQUARA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ANÁLISE DE NANOESTRUTURAS POR ESPECTROSCOPIA DE
IMPEDÂNCIA PARA CÉLULAS FOTOELETROQUÍMICAS

MÁRCIO DE SOUSA GÓES

Tese de Doutorado
2010

MÁRCIO DE SOUSA GÓES

**ANÁLISE DE NANOESTRUTURAS POR ESPECTROSCOPIA DE
IMPEDÂNCIA PARA CÉLULAS FOTOELETROQUÍMICAS**

Tese apresentada ao Instituto de
Química, Universidade Estadual
Paulista, como parte dos requisitos
para obtenção do título de Doutor em
Química.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Roberto Bueno

ARARAQUARA
2010

MARCIO DE SOUSA GÓES

Tese apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.

Araraquara, 26 de fevereiro de 2010.

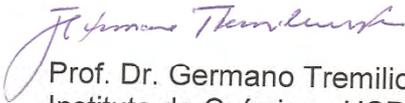
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Paulo Roberto Bueno (Orientador)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof. Dr. Assis Vicente Benedetti
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof. Dr. Germano Tremiliosi Filho
Instituto de Química - USP, São Carlos



Prof^a Dr^a Neyde Yukie Murakami Iha
Instituto de Química - USP, São Paulo



Prof. Dr. Sixto Giménez Juliá
Universidade Jaume I, Espanha

Aos meus pais, Mauro e Maria do Céu, pelo apoio constante. Por mostrar que o esforço vale a pena.

Aos meus irmãos, Marcelo e Marcos Lúcio. Ao Marcelo meu outro eu... metade de mim que me completa. Ao Marcos pelo incentivo e apoio.

À Suheide meu amor, pela compreensão e paciência. E por fazer minha vida muito melhor. E ao nosso primeiro bebê que nos trará muitas alegrias.

Amo Vocês.

AGRADECIMENTOS

Ao orientador, Prof. Dr. Paulo Roberto Bueno, que com paciência, exigência e dedicação guiou-me durante essa etapa de minha vida.

Ao Catedrático Juan Bisquert por ter me dado a oportunidade de trabalhar no seu Grupo (Dispositivos Fotovoltaicos e Ópticoeletrônicos) no Depto. de Física, Universidade Jaume I, Castellón de la Plana – Espanha durante 2008/2009. Grupo que me acolheu como parte da equipe. Os meus mais sinceros agradecimentos.

Nesse sentido agradeço, em especial, aos meus mentores diretos durante minha vivência na Espanha Prof. Dr. Francisco Fabregat-Santiago e Dr. Thomas Moehl. Com muita paciência e atenção ensinaram-me muito no campo das células solares e espectroscopia de impedância que é possível sim trabalhar/pesquisar com diversão.

Aos amigos Sixto Giménez, Lourdes Márquez García (¡qué decir será siempre “La peor”!) e Jorge Cañadas. Os agradeço pelos grandes momentos de alegria e diversão em nossas viagens, jantares e conversas. Enfim, por sua bondade e amizade imensuráveis... Agradecimento que estendo aos amigos e companheiros de trabalho Eva Barea, Iván Mora Sero, Loles Merchán (¡después de ti era yo!), José Maria (Chema), Gèrman Belmonte, Pablo e Fabíola pela partilha e vivência prazerosa no dia-a-dia. Foram pessoas que fizeram a vivência na Espanha prazerosa, divertida e inesquecível... também aos visitantes no grupo que rápido passaram (Luis Otero, Marisa, Xu Xueqing, Pablo Docampo, Jordi, Lledó, Lorena). ¡Muchas Gracias!

Agradeço a Alex A. B. Martinson e Tina Li ambos do Grupo do Prof. Dr. Joseph Hupp (Department of Chemistry, Northwestern University, Evanston, Illinois, USA.) e também a Pablo Docampo do Grupo do Prof. Dr. Henry J. Snaith (Department of Physics, University of Oxford, England) pela cooperação e discussão dos trabalhos.

A Raluca, Ednan e Rodrigo Parra... O que dizer? Serei eternamente grato por sua amizade, apoio e partilha. Seguramente, esse trabalho esta melhor graças a vocês.

A Grazielle, Ailton e Mariele por dividir os obstáculos do doutorado e também por compartilhar as alegrias nesses anos.

Aos amigos e colegas do laboratório Gisele Gasparotto, Sayonara, Selminha, Daniela Leite, Naira, Ederson, Manuel, Graça, Thiago, Camila, Márcio Santos e Carla. A Elaine Muniz e Josiel (mesmo que breve) a oportunidade de aprendermos juntos. A Agnaldo Gonçalves pelas primeiras dicas sobre células solares. A Rose Portasio por seu apoio.

Ao Prof. Dr. Carlos de O. Paiva Santos por seu apoio, incentivo e amizade... Seus ensinamentos trago sempre comigo.

Aos amigos e colegas que fazem sempre a vida ser alegre e menos séria: Samanta Ravazzi, Andreza Mapelli, Edno, Bianca de Campos, Márcia Elis, Carla Segatelli, Romualdo, Aislan Macieira, Fernando Brandão e a Família Bosco (Sr. Bosco, Cristiano e Maria). Também a Fernando Cabeça, João Silvério, Armando Gameiro, Giovanna Gianotto, Josiane Souza e Ricardo Godoy pela vivência sempre prazerosa nesses anos.

Ao amigo-irmão Ademir F. dos Santos pela fidelidade e incentivo sempre.

A minha família Suheide, Marcelo, Vanessa, Mauro, Maria do Céu, Marcos e Kênia pelo apoio e incentivo sempre e sempre.

A minha outra família que mesmo distante estão sempre presentes Sr. Sebastião Oliveira, Sra. Hailta, Suslaine, Juliano, Sildênia, José Borges, Pedro Henrique e Isabella (que acabou de chegar).

Deixo aqui registrado o meu agradecimento ao CNPq pela oportunidade de realizar, mediante a concessão da bolsa de estudo, o Doutorado Sanduíche no Exterior (SWE) (Processo: 201516/2007-1). Oportunidade que seguramente me proporcionou enriquecimento profissional e pessoal. Além da bolsa institucional (Processo: 141215/2006-2).

Por último, mas não menos importante: Agradeço as pessoas que não foram citadas, mas que durante essa trajetória foram importantes. A essas pessoas minhas mais sinceras desculpas. Às vezes e muitas vezes, a memória nos abandona...

"Sem lazer e quietude não existe trabalho criativo, nem cultura, nem civilização".

Roy Lewis

“O degrau de uma escada não serve simplesmente para que alguém permaneça em cima dela, destina-se a sustentar o pé de um homem pelo tempo suficiente para que ele coloque o outro em um ponto mais alto”.

Thomas Hunley

RESUMO

Diferentes morfologias nanoestruturadas foram estudadas por Espectroscopia de Impedância visando ampliar as suas funcionalidades em células solares. As análises realizadas em células solares sensibilizadas por corante à base de nanotubos de ZnO são reportadas. Essas células exibiram uma alta eficiência para coleta dos elétrons ao longo dos nanotubos de ~64 μm de comprimento. A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, a análise de potencial de circuito aberto e de conversão dos fótons incidentes em corrente elétrica foram usados para estudar o transporte e o tempo de vida das cargas elétricas durante o processo de conversão de energia. Apesar de o fotoanodo ser relativamente extenso, o tempo de extração da carga foi muito mais rápido do que o observado para nanopartículas de TiO_2 tradicionais aplicados a esse tipo de célula. A coleta rápida dos elétrons é de importância prática porque permite uma alternativa ao uso do par redox convencional (I^-/I_3^-), uma vez que a dinâmica na intercepção do elétron é mais rápida ocasionando uma significativa redução de perda na fotocorrente. Em outra frente são relatadas as análises efetuadas em células à base de TiO_2 recobertas com ZrO_2 e que empregam Spiro-OMeTAD como molécula condutora de buracos. Filmes mesoporosos de TiO_2 recobertos com ZrO_2 foram utilizados como elétrodos ativos para aplicação em células solares do estado sólido, sendo que os dispositivos foram caracterizados por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. A técnica de deposição de camadas atômicas de ZrO_2 foi usada com o intuito de passivar os estados de aprisionamento superficiais durante o funcionamento do dispositivo. Isso foi realizado mediante o recobrimento (precisão em Angström) dos filmes mesoporosos de TiO_2 com óxido de zircônio. Foi possível verificar que o recobrimento produz um aumento no desempenho geral da célula fotoeletroquímica para dois ciclos de deposição do ZrO_2 . A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica mostrou que o recobrimento de ZrO_2 reduz o efeito indutivo a baixas frequências, sendo essa redução atribuída a um efeito de passivação dos centros de recombinação presentes na superfície do TiO_2 . Por fim, mostraremos os resultados do estudo do efeito da variação de Spiro-OMeTAD (5 a 25 %) no desempenho de células solares do estado sólido. As variações na recombinação e capacitância correlacionam com a melhoria no desempenho geral da célula. Esse efeito se deve a redução na resistência de transporte de portadores relacionados aos buracos, aumento da separação de cargas na molécula de corante e, sobretudo, o aumento do fator de transferência na resistência de recombinação, gerando uma redução no fator idealidade do diodo.

Palavras-Chave: células solares sensibilizadas, espectroscopia de impedância, nanoestruturas, TiO_2 , ZnO.

ABSTRACT

Different nanostructured anode morphologies - aiming at extending the functionality in solar cells - had been studied by Electrochemical Impedance Spectroscopy. The analyses were carried out in dye-sensitized solar cells based on ordered arrays of polycrystalline ZnO nanotubes. These cells exhibit efficient electron collection over the entire photoanode of $\sim 64 \mu\text{m}$ length. Electrochemical Impedance Spectroscopy, open circuit photovoltage decay and incident-photon-to-current efficiency spectra are used to quantify conductivity and lifetime. Although the photoanode used is relatively long, the extraction time was faster than in traditional photoanodes based on TiO_2 nanoparticles. The fast collection of electrons is of practical importance; it allows an alternative to the use of the conventional redox electrolyte (I^-/I_3^-), because electron-interception dynamics is faster, which reduces significantly the photocurrent loss. On the other hand, solid-state dye-sensitized solar cells based on $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ core/shell nanoparticles, using a hole transport molecule named Spiro-OMeTAD, were also characterized. The atomic layer deposition technique was used with the intention of passivating the TiO_2 surface with ZrO_2 . It was observed that the coating enhances the general performance of the photoelectrochemical cell after two ZrO_2 deposition cycles. The Electrochemical Impedance Spectroscopy measurements provided evidence that the ZrO_2 coating reduces recombination losses at the TiO_2 /Spiro-OMeTAD interface. Besides, the technique showed that the ZrO_2 coating reduces the inductive effect at low frequency, this reduction being attributed to the passivation of localized surface states. Finally, results on the study of the effect of the Spiro-OMeTAD concentration (5 to 25 %) in the fabrication of solar cells, are discussed. Variations in recombination and capacitance correlate well with the improvement in the cell performance, which is explained by the reduction in the transport resistance for hole transport, the increase of charge separation in the dye molecule and also by the increase of the transference factor of recombination resistance, that provides a reduction of the diode ideality factor.

Keywords: dye-sensitized solar cell, electrochemical impedance spectroscopy, nanostructures, TiO_2 , ZnO.

LISTA DE FIGURAS

<p>Figura 2.1. Arquitetura das CSSCs. O óxido inorgânico (semicondutor) e o eletrólito (par redox) são localizados entre dois substratos condutores. OCT = Óxido Condutor Transparente e Pt = Platina.....</p>	29
<p>Figura 2.2. Esquema de funcionamento da CSSCs. C, C⁺ e C* são, respectivamente, o corante no estado fundamental, oxidado e excitado. E_{BC} e E_{BV} são as energias da banda de condução e valência do semicondutor, respectivamente. E_{Fn} é o nível de Fermi da banda de condução do semicondutor. E_{redox} é a energia redox do eletrólito.</p>	31
<p>Figura 2.3. Dinâmica de transferência de elétrons nas CSSCs.....</p>	33
<p>Figura 2.4. Circuito equivalente (a) e característica da curva i-V (b) de uma célula solar comparada com um diodo. [Adaptado de (MARKVART, 2006)].....</p>	40
<p>Figura 2.5. Parâmetros da curva j-V.....</p>	42
<p>Figura 3.1. (a) circuito equivalente de Randles e (b) subdivisão de Z_f em R_s e C_s ou R_{tc} e Z_w.....</p>	49
<p>Figura 3.2. Plano da impedância a baixas frequências.....</p>	53
<p>Figura 3.3. Circuito equivalente para o sistema no qual a impedância de Warburg tem menor importância.....</p>	54
<p>Figura 3.4. Gráfico de Espectroscopia de Impedância no plano complexo para o circuito equivalente da Figura 3.3.....</p>	55
<p>Figura 3.5. Representação esquemática do gráfico de Nyquist para sistema eletroquímico. As regiões de controle de transferência de massa e cinético são encontradas em baixas e altas frequências, respectivamente. [Adaptado de (BARD; FAULKNER, 2001)].</p>	55
<p>Figura 3.6. Espectro da EIE para diferentes elementos e circuitos equivalentes (em série e/ou paralelo).....</p>	57
<p>Figura 3.7. Esquema de eletrodo compacto plano (a) e poroso (b). Sendo R_s a resistência em série, Z_{int} impedância interfacial, Z_{bulk} impedância do bulk, CE contraeletrodo, ET eletrodo de trabalho, χ_1 e χ_2 são as impedâncias generalizadas para a fase 1 (sólido) e 2 (líquido) e ζ elemento de polarização/transferência de carga na interface sólido/líquido [Adaptado de (BISQUERT et al., 2000)]</p>	59
<p>Figura 3.8. Circuito equivalente para uma CSSC completa (no escuro). $C_\mu = f(c_\mu L)$ é a capacitância química que está relacionada à mudança da densidade eletrônica em função do nível de Fermi; $R_{tr} = f(r_t L)$ é a resistência de transporte do elétron; $R_{tc} = f(r_{tc}/L)$ é a resistência de transferência de carga. R_{ct} é à recombinação na interface semicondutor/eletrólito; R_s é a resistência em série relacionada a resistência de transporte no óxido transparente condutor; R_{FTO} é a resistência à transferência de carga para os elétrons que se recombinam na camada descoberta de FTO em</p>	

contato com o eletrólito; C_{FTO} é a capacitância do triplo contato FTO/semicondutor/eletrólito; Z_d é a impedância de difusão das espécies redox no eletrólito; R_{Pt} é a resistência à transferência de carga na interface contraelétrodo/eletrólito; C_{Pt} é a capacitância interfacial na interface contraelétrodo/eletrólito; L é a espessura do filme semicondutor. [Adaptado de (FABREGAT-SANTIAGO *et al.*, 2005)]62

Figura 3.9. Representação alguns dos parâmetros da linha de transmissão (elemento definidos na Figura 3.8) que representa fisicamente os dados experimentais e o Gráfico de Nyquist para CSSC. O espectro de impedância foi obtido da medida, no escuro, em -0.7V para CSSC de nanotubos de ZnO.63

Figura 5.1. Simulador solar usado nessas medidas.....73

Figura 5.2. Suporte para medidas em configuração com 3 elétrodos.74

Figura 5.3. MEV dos filmes de nanotubos de ZnO. (a) seção transversal da membrana. (b) contato entre os nanotubos e AOA e (c) topo da membrana.75

Figura 5.4. Circuito equivalente para as CSSC com nanotubos de ZnO.....76

Figura 5.5. (a) Espectro de impedância no potencial de -0,3 V sob ausência de luz. (b) Ampliação do mesmo espectro para mostrar a resposta a alta frequência. Nota: Outro Espectro de impedância no potencial a -0,7 V esta representada na Figura 3.9.77

Figura 5.6. Variação da condutividade eletrônica com a variação do potencial de nanotubos de ZnO não sensibilizados (configuração com 3 elétrodos) (■) e como CSSCs de nanotubos de ZnO (○) e de filmes de TiO₂ (▼). A escala do potencial para as medidas com 3 elétrodos (■) em eletrolito inerte foram corrigidos de acordo com o potencial do par redox (I₃⁻/I⁻).78

Figura 5.7. Capacitância química de ZnO em CSSC e em configuração de 3-elétrodos comparada com a CSSC de np-TiO₂. A curva (—●—) representa o deslocamento no eixo horizontal para corrigir o deslocamento da banda de condução como discutido na medida de condutividade.....80

Figura 5.8. Comparação da resistência de transferência de carga de nt-ZnO e np-TiO₂ em CSSC.82

Figura 5.9. Comparação entre o tempo de vida da carga (símbolos quadrados) e o tempo de coleta de carga (símbolos em círculos) de nt-ZnO (vermelho, símbolos abertos) e np-TiO₂ (amarelo - símbolos fechados) em CSSCs.83

Figura 5.10. Comprimento de difusão efetiva de nt-ZnO e np-TiO₂ em CSSCs. O comprimento de difusão das CSSCs de nt-ZnO excede o comprimento do tubos por mais de 1 ordem de magnitude.85

Figura 5.11. Tempo de vida do elétron em CSSCs com o aumento do [I₃⁻].87

Figura 5.12. IPCE para CSSCs de nt-ZnO com aumento da concentração de I_3^- . Como referência, a linha pontilhada mostra o η_{LH} do corante em nanotubos de ZnO.	88
Figura 6.1. Molécula de Spiro-OMeTAD.	92
Figura 6.2. Configuração geral da CSSCES com Spiro-OMeTAD (a) e princípio de operação sob iluminação (b). O dispositivo consiste do FTO, sendo que sobre ele há um filme compacto de TiO_2 com espessura de ~ 100 nm diretamente em contato com o FTO e o condutor de buracos. Geralmente, o filme ativo (sensibilizado) possui espessura de $2 \mu m$. O contraelétrodo é composto por uma camada de ouro de 30 nm depositado por evaporação.	93
Figura 6.3. Nanoestrutura do tipo núcleo-camada.	94
Figura 6.4. Característica da curva j - V das células solares sensibilizadas em estado sólido de 0 a 3 ciclos de ZrO_2 . (a) sob iluminação (100 mW/cm^2) e (b) no escuro..	100
Figura 6.5. Espectro de Impedância das CSSCES com diferentes ciclos de deposição de ZrO_2 medidos, sob iluminação (100 mW/cm^2), no potencial de $-0,75V$	102
Figura 6.6. Diagramas de Bode das CSSCES com diferentes ciclos de deposição de ZrO_2 medidos, sob iluminação (100 mW/cm^2), no potencial de $-0,75V$	102
Figura 6.7. Resistência de transferência de carga das CSSCES com diferentes ciclos de deposição de ZrO_2	103
Figura 6.8. Capacitância das CSSCES com diferentes ciclos de deposição de ZrO_2	104
Figura 6.9. Curva j - V sob iluminação (100 W/cm^2) (linhas) e curva gerada por EIE (símbolos) das CSSCES com diferentes ciclos de deposição de ZrO_2	108
Figura 7.1. Representação geral de uma CSSCES.	111
Figura 7.2. CSSCES com Spiro-OMeTAD.	114
Figura 7.3. Característica da curva j - V das células solares sensibilizadas com concentração de 5 a 25 % de Spiro-OMeTAD. (a) sob iluminação (100 mW/cm^2) e (b) no escuro.	115
Figura 7.4. Espectro de Impedância das CSSCES com concentração de 5 a 25 % de Spiro-OMeTAD para potencial de $-0,4 V$, sob iluminação (100 mW/cm^2). (a) Gráfico de Nyquist e (b) Gráfico de Bode.	116
Figura 7.5. Espectro de Impedância das CSSCES com concentração de 5 a 25 % de Spiro-OMeTAD para potencial de $0,75 V$, sob iluminação (100 mW/cm^2). (a) Gráfico de Nyquist e (b) Gráfico de Bode.	117
Figura 7.6. Gráfico da Capacitância Química das CSSCES com concentração de 5 a 25 % de Spiro-OMeTAD, sob iluminação (100 mW/cm^2).	118

Figura 7.7. Gráfico da resistência de transferência de carga das CSSCES com concentração de 5 a 25 % de Spiro-OMeTAD, sob iluminação (100 mW/cm^2). (a) R_{tc} e (b) β 119

LISTA DE TABELAS

Tabela 6.1. Parâmetros do desempenho das CSSCES com diferentes ciclos de deposição de ZrO_2	99
Tabela 7.1. Parâmetros gerais das CSSCES com diferentes concentrações de Spiro-OMeTAD.	115

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Símbolos

L	Espessura e/ou comprimento do filme semiconductor
b	Mobilidade das espécies
B	Área dos filmes
c	Concentração
C_{ad}	Capacitância das espécies iônicas adsorvidas na superfície do semiconductor
C_{ce}	Capacitância carga espacial
C_d	Capacitor
C_H	Capacitância da camada de Helmholtz
c_p	Concentração padrão das espécies envolvidas
C_{Pt}	Capacitância interfacial na interface contraelétrodo/eletrólito
C_s	Pseudocapacitância
c^{st}	Concentração redox padrão
C^*	Corante excitado
C^+	Corante oxidado
C_μ	Capacitância “química”
D	Coeficiente de difusão
$d\vec{l}$	Vetor de deslocamento
\vec{E}	Campo elétrico
E_{BC}	Energia da banda de condução do semiconductor
E_{BV}	Energia da banda de valência do semiconductor
E_F	Energia de Fermi
E_{Fn}	Nível de Fermi da banda de condução do semiconductor
E_F^n	<i>quasi-Fermi</i> dos elétrons (na banda de condução do semiconductor)
E_{redox}	Energia do eletrólito redox
E_{Redox}^0	Potencial redox padrão
$g(E)$	Densidade de estados
I	Produção de corrente
i_c	Carregamento da dupla camada
I_{cc}	Corrente de curto circuito
i_f	Processo Faradaico
I_D	Corrente do diodo
I_{inc}	Intensidade da luz incidente
I_l	Geração da corrente pela luz
I_o	Corrente de saturação no escuro
I^-	Íon Iodeto
I_3^-	Íon Triiodeto

$i-V$	Corrente vs potencial
j_{cc}	Densidade de corrente no curto circuito
j_0	Densidade de corrente de troca
$j-V$	Densidade de Corrente vs potencial
N_L	Densidade total de estados localizados
n_s	Número de elétrons no semiconductor
Re	Espécies reduzidas
R_{FTO}	Resistência à transferência de carga para os elétrons que se recombina na camada descoberta do FTO
R_s	Resistência em série
R_t	Resistência de transporte
R_{tc}	Resistência de transferência de carga ou recombinação
R_{Pt}	Transferência de carga na interface contraelétrodo/eletrólito
R_Ω	Representa a resistência não compensada
T	Temperatura
T_0	Parâmetro com unidade em temperatura
V_a	Potencial aplicado
V_{ca}	Potencial de circuito aberto
z	Número de cargas de espécies consideradas
Z	Número de carga
Z_{bulk}	Impedância do <i>bulk</i>
Z_d	Impedância de difusão
Z_f	Processo ou impedância faradaico
Z_{Im} ou Z''	Parte imaginária
Z_{int}	Impedância interfacial
Z_{Re} ou Z'	Parte real
Z_W	Impedância de Warburg
β	Fator de transferência
ζ	Elemento de polarização/transferência de carga na interface sólido/líquido
η	Eficiência
η_{cc}	Coleta de cargas
η_{cs}	Separação de cargas opostas
η_{LH}	Absorção da luz
λ	Comprimento de onda da luz incidente
μ_i	Potencial químico
$\tilde{\mu}_i$	Potencial eletroquímico
μ_0	Potencial químico determinado pela vizinhança (independente da concentração)
ν	Coefficiente estequiométrico
σ	Condutividade das espécies
σ_n	Condutividade eletrônica

σ_t	Constante (em termos de frequência)
τ_d	Constante de tempo para o transporte de elétrons
τ_n	Constante de tempo de vida da carga
ϕ	Potencial elétrico (interno) ou Galvânico
χ	Diferença de potencial superficial
χ_1	Impedância generalizadas para a fase 1 (sólido)
χ_2	Impedância generalizadas para a fase 2 (líquido)
ψ	Potencial elétrico externo
ω	Frequência angular (rad/s)
ω_{rec}	Frequência do processo de transferência de carga

Abreviaturas

Al	Alumínio
ALD	Do inglês <i>Atomic Layer Deposition</i>
AM	Do inglês <i>Air Mass</i>
AOA	Anódica de óxido de alumínio
AZO	Óxido de zinco dopado com alumínio
BMII	Do inglês <i>N-methyl-N-butyl imidazolium iodide</i>
E	Eletrólito
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
FP	Fator de preenchimento
FTO	Do inglês <i>Fluorine-doped tin oxide</i>
CE	Contraelétrodo
CIGS	Do inglês <i>Copper Indium Gallium Diselenide</i>
CSSCs	Células solares sensibilizadas por corantes
CSSCES	Células solares sensibilizadas por corante do estado sólido
ET	Elétrodo de trabalho
HOMO	Do inglês <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
IPCE	Do inglês <i>Incident Photon-to-current Conversion Efficiency</i>
LUMO	Do inglês <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de varredura
np	Nanopartículas
nt	Nanotubos
N719	Do inglês <i>cis-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)-ruthenium(II)bis-tetrabutylammonium</i>
PCE	Do inglês <i>Power Conversion Efficiency</i>
OCT	Óxido condutor transparente
S	Semicondutor
Spiro-OMeTAD	Do inglês 2,2',7,7'-tetrakis(N,N-di-p-methoxyphenylamine)-9,9'-Spirobifluorene
TBAPF ₆	Do inglês <i>tetra-n-butylammonium hexafluorophosphate</i>

Z907

Do inglês (*cis-RuLL'-(SCN)2*, sendo *L = 2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid* e *L' = 4,4'-dinonyl-2,2'-bipyridyl*)

3-MPN

3-metoxi-propionitrila

Unidades e Constantes

c	Velocidade da luz
eV	Elétron-volt
nm	Nanômetros
h	Constante de Planck
k_B	Constante de Boltzmann
kW/m^2	Kilowatts/por metro quadrado
TWh	Terawatts/hora

SUMÁRIO

1	Introdução	21
2	A Física e as Características Gerais das Células Solares Sensibilizadas por Corantes	25
2.1	Células Solares Sensibilizadas por Corantes	26
2.2	Princípio de Operação e Características Físicas das CSSCs.	29
2.2.1	Configuração e modo de operação	29
2.2.2	Potencial eletroquímico	33
2.2.3	Transporte de massa em sistemas eletroquímicos	37
2.2.4	Interface Eléctrodo/Eletrólito	39
2.2.5	Curva Corrente vs Potencial	40
2.2.6	Eficiência de Conversão de Fótons Incidentes em Corrente Elétrica	45
3	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	47
3.1	TEORIA - Aspectos Gerais	48
3.2	Linha de Transmissão	59
4	Objetivos	68
5	Nanotubos de ZnO em CSSCs	69
5.1	Introdução	70
5.2	Parte Experimental	72
5.3	Resultados e discussão	75
5.4	Conclusões	90
6	CSSCs de TiO₂ recobertas com ZrO₂ com Spiro-OMeTAD	91
6.1	Introdução	92
6.2	Parte Experimental	97
6.3	Resultados e Discussões	99
6.4	Conclusões	109
7	Análise da concentração de Spiro-OMeTAD em células solares do estado sólido.	110

7.1	Introdução	111
7.2	Parte Experimental	113
7.3	Resultados e Discussões	115
7.4	Conclusões	122
8	<i>Considerações Finais e Perspectivas</i>	123
	REFERÊNCIAS	125

1 Introdução

Durante milhares de anos a humanidade fez uso exclusivamente de fontes de energia renovável. A madeira era usada para o aquecimento, os animais usados para o transporte, e o vento e a água forneciam a energia mecânica. Entretanto, a Revolução Industrial (mecanização da manufatura), iniciada na metade do século XVIII, trouxe novas máquinas e, conseqüentemente, a necessidade de novas fontes energéticas: naquele momento, o carvão passou a satisfazer à demanda crescente por energia. Já no século XX observa-se a primeira exploração do petróleo, do gás natural e, mais adiante e como solução para dependência daquele combustível fóssil, da energia nuclear como fonte de energética para sustentar e dinamizar - de forma mais consolidada - o crescimento socioeconômico. Por fim, a energia oriunda dos combustíveis fósseis hoje retém 95% (44 % petróleo, 26 % gás natural, 25 % carvão natural) a demanda de energia total no planeta, a qual excede 10^5 TWh (terawatts/hora) por ano. Os demais 5 % estão distribuídos em 2,5 % hidroelétrica, 2,4 % nuclear e apenas 0,1% de fontes renováveis não hídricas (CHOW; KOPP; PORTNEY, 2003; PLASS, 2004; SØRENSEN, 2004). Como conseqüência, devido à queima dos combustíveis fósseis aliada à agricultura extensiva e a outros fatores para geração de energia, uma série de alterações e efeitos nocivos na biosfera têm sido desencadeados. Essas alterações e efeitos são observados nas correntes marinhas, degelo das calotas polares, efeito estufa e perturbações climáticas em todo o planeta. Por outro lado, além do contexto ambiental, deve-se ressaltar a forte dependência da sociedade em relação a essa fonte energética que, por sua vez, não é renovável.

Em virtude disso, há a necessidade de buscar e aperfeiçoar formas de energia alternativa e renovável as quais poderão suprir a demanda global de energia e que, ao mesmo tempo, possam amenizar o impacto ambiental. Neste sentido, desde a descoberta do efeito fotoelétrico, em 1839, pelo francês Alexandre Edmond Becquerel (BECQUEREL, 1839), pesquisadores ao redor do globo têm se dedicado, ao longo dos anos, ao desenvolvimento e aperfeiçoamento de dispositivos capazes

de converter a luz solar em energia elétrica e/ou química (gás H₂) de forma cada vez mais eficaz e prática. Isso porque o planeta recebe do sol um fluxo quase constante de radiação, que com céu limpo e ar seco atinge aproximadamente 1kW/m². Todavia, segundo Leite (LEITE, 2005) para produzir o equivalente a um barril de petróleo com um painel de células solar de 1 m², nós precisaríamos de mais de 13 anos. Além disso, um poço médio de petróleo produz por dia, aproximadamente, cerca de 50 mil barris e ocupa cerca de 100 m². Ou seja, por m² o que é extraído de energia como petróleo em um dia corresponde a sete mil anos de energia solar. Por outro lado, a quantidade de energia fornecida pelo Sol para a Terra é de aproximadamente 3 x 10²⁴ Joules/ano, ou seja, 10.000 vezes mais do que o consumido pela humanidade atualmente. Assim, converter 0,1 % da área do planeta em células solares com uma eficiência de 10 % seria o suficiente para satisfazer as atuais necessidades da humanidade (GRÄTZEL, 2001; SØRENSEN, 2004).

Basicamente, há três métodos pelos quais a luz solar pode ser convertida em energia por meio do efeito fotovoltaico. O primeiro é o processo realizado pelas plantas. Este é conhecido como fotossíntese, sendo, portanto, o método natural de conversão e é responsável pelo combustível químico que sustenta a vida no planeta. O processo básico da fotossíntese envolve a conversão de dióxido de carbono (CO₂), e água em compostos orgânicos e oxigênio gasoso (O₂). Durante a fotossíntese, a radiação fornecida pela luz solar incidente é em parte armazenada na forma de combustível químico, o qual é utilizado pela planta para o seu metabolismo. Um aspecto interessante é que somente de 3-5% do total da energia incidente é armazenada como energia nas plantas, mesmo assim tal eficiência é suficiente para sustentar a vida no Planeta (TAN *et al.*, 1994).

Já o segundo método são as chamadas células fotovoltaicas - dispositivos de estado sólido - que convertem luz solar (fóton) em eletricidade (elétrons). Esses dispositivos têm funcionado como fonte alternativa de geração de energia, para diversas aplicações e em qualquer localização na Terra e no Espaço, sendo que a maior parte desses sistemas fotovoltaicos (aproximadamente 99%) tem sido dominada pelas junções do tipo *p-n* feitos de silício (cristalino ou amorfo). Esse domínio deve-se, basicamente, a sua abundância (é o segundo elemento mais abundante da crosta da Terra) e alto desempenho. Além, da experiência da indústria

especializada no processo de fabricação e montagem desse tipo de dispositivo. Fundamentalmente, essas células solares convencionais são dispositivos de cargas minoritárias, isto é, sua eficiência é determinada pela habilidade das cargas minoritárias fotogeradas – elétrons no material do tipo p – escapar de um lado do dispositivo antes de recombinarem com as cargas majoritárias. Assim, propriedades tais como o tempo de vida e o comprimento de difusão dessas cargas minoritárias são essenciais para determinar o mecanismo de funcionamento do dispositivo. Nessas células, a interface embora seja uma característica importante no dispositivo, o crucial para o alto desempenho do dispositivo durante o processo de transporte, separação e recombinação das cargas fotogeradas ocorrem todas no *bulk* do material. Desta forma, as propriedades do *bulk* no semicondutor, tais como cristalinidade e pureza química controlam a eficiência dessas células solares fotovoltaicas (GREGG, 2003). Por essa razão, pesquisas têm sido realizadas objetivando substituir o silício, pois para a sua produção há necessidade de grandes quantidades de energia para a purificação do óxido (requer 99,9999 % de pureza). Além disso, uma grande parte de matéria-prima é desperdiçada durante o processo. Outro ponto é que o desempenho de pilhas à base de silício se degrada com o aumento da temperatura, o que requer um sistema refrigerado durante a operação. Esses fatores, entre outros, elevam o custo da produção desse tipo de dispositivo solar. Outros semicondutores, tais como CuInSe_2 , CuGaSe_2 , CuInS_2 e, mais recentemente, pela tecnologia CIGS (sigla em inglês, *Copper Indium Gallium Diselenide*) têm sido empregados com a finalidade de substituir o silício nas células fotovoltaicas. Mesmo assim, tais dispositivos requerem uma quantidade de energia considerável para a sua produção fazendo com que muitos esforços sejam realizados em pesquisas para geração de novas técnicas de fabricação e montagem desse tipo de célula solar (NUSBAUMER, 2004; PLASS, 2004). Basicamente, o grande desafio para a indústria e o principal entrave para a difusão dos sistemas fotovoltaicos em larga escala em todo o planeta é o custo de produção.

Ao contrário do sistema convencional (à base de silício, por exemplo), na qual o semicondutor assume ambas as tarefas de absorver a luz e transportar a carga, as duas funções são separadas nas chamadas células solares sensibilizadas por corantes (CSSCs) (classe de células fotovoltaicas, conhecidas como células fotoeletroquímicas). Esse tipo de célula está na categoria do terceiro método de

conversão de luz solar. A maioria das CSSCs consiste basicamente de dois elétrodos. Um é o semicondutor (elétrodo de trabalho) sensibilizado por um corante que está adsorvido em sua superfície e, o segundo, metálico (contraelétrodo). Ambos são imersos em um eletrólito e expostos a luz solar. Essas células são conhecidas como células solares cinéticas, pois nenhum campo elétrico está presente para ocasionar a separação de cargas, mas sim diferentes constantes de velocidades para extração dos elétrons (difusão) e recombinação. Nos últimos 19 anos - desde a célula desenvolvida por Grätzel *et al.* (O'REGAN; GRÄTZEL, 1991) - há uma consciência crescente das vantagens dessa “nova” arquitetura e, também, da possibilidade de fabricação de uma nova classe de dispositivo fotoeletrônicos (fotoeletroquímicos). Isso porque eles oferecem a perspectiva de fabricação a custo mais baixo devido a não haver a necessidade de processos a altas temperaturas e vácuo. Isso resulta numa economia de energia considerável na sua produção (O'REGAN; GRÄTZEL, 1991; NAZEERUDDIN *et al.*, 1993; GRÄTZEL, 2005). Contudo, essas células são fotoativas somente se estiverem na região ultravioleta do espectro eletromagnético que, por sua vez, limita a eficiência de conversão entre 6-11 % dependendo do tamanho do módulo.

2 A Física e as Características Gerais das Células Solares Sensibilizadas por Corantes

Nessa seção serão abordados os aspectos gerais do funcionamento das células solares sensibilizadas por corantes e suas características físicas. Aspectos que são importantes para o entendimento desse tipo de dispositivo com diferentes óxidos, morfologias e arquiteturas.

Na primeira parte será feito um esboço geral do desenvolvimento histórico e a evolução das células solares sensibilizadas por corantes. Em seguida, serão discutidos os aspectos do mecanismo de funcionamento e dos conceitos físico-químicos que envolvem esse tipo de dispositivo.

2.1 Células Solares Sensibilizadas por Corantes¹

O advento de moléculas corantes usadas como absorvedores de luz (fótons) e/ou agentes transmissores para conversão de energia desperta curiosidade e interesse na evolução natural (processo de fotossíntese e mecanismo fotossensível). O seu desenvolvimento/aplicação se deu, principalmente, pela influência direta da implantação e evolução da fotografia ao longo dos anos.

Em 1710, Diesbach produziu o primeiro corante sintético, conhecido como *Azul da Prússia*, um hexacianoferrato, que pode ser reversível em sua coloração, desde o azul intenso ao transparente. Em 1837, um pouco mais de um século, Daguerre fez a primeira imagem fotográfica. Em 1839, Fox Talbot deu continuidade com o processo com a síntese de haletos de prata. Contudo, o domínio na formulação das emulsões para fotografia só se tornou uma ciência com as análises teóricas do processo por Gurney e Mott em 1938 (GURNEY; MOTT, 1938). Depois disso houve progresso nas emulsões sensibilizantes para fotografia, mas a sensibilidade era ruim na região do espectro do verde até o vermelho. Hoje isso pode ser explicado pela natureza semicondutora dos cristais dos haletos de prata usados na fotografia, cuja *band gap* está na faixa de 2,7 a 3,2 eV. Dessa forma, a fotoresposta era negligenciada para comprimentos de ondas maiores do que 460 nm. Isto foi observado, por exemplo, mudando a gelatina usada como suporte para os grãos de haletos de prata. Assim, se modificou significativamente a sensibilidade da película. Já no século XX, descobriu-se que um composto organosulfuroso presente na pele dos bezerros era responsável pela sensibilidade. Hoje tal efeito é conhecido devido à indução dos sulfetos de prata nanoestruturados em cada grão do haleto de prata. Isto pode ser considerado como o primeiro semicondutor sensibilizado com heterojunção. A fotografia e a fotoeletroquímica convergiram de forma interessante, uma vez que ambas dependem da separação de cargas provocadas pela fotoindução na interface sólido-líquido.

Como visto anteriormente, os haletos de prata têm um *bandgap* na ordem de 2,7 a 3,2 eV, e são, conseqüentemente, insensíveis a uma faixa grande do espectro

¹ Esta seção foi fundamentada tendo como base os trabalhos de: H. Tribustsh, Coord. Chem. Rev., v. 248, p. 1511-1530, 2004; R. Plass, *Nanoparticle sensitisation of solid-state Nanocrystalline solar cell*, Tese de doutorado, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne, 2004, p. 138.

visível. Em 1873, Hermann Wilhelm Vogel descobriu que contaminando emulsões de fotografia de haletos de prata com um corante verde tornava o filme muito mais sensível a luz vermelha (WEST, 1974; MCCORMICK-MUSEUM, 2009). Assim, com haletos de prata sensibilizados com corantes encontrou-se uma fotoresposta significativa na região do vermelho e também do infravermelho. Logo depois, Moser (MOSER, 1887) e Rigollot (RIGOLLOT, 1893) foram os pioneiros a sensibilizar, em anos diferentes, um fotoelétrodo usando uma idéia similar. Todavia, somente em 1964, na Conferência Internacional de Sensibilização de Sólidos, reconheceram-se os efeitos do corante em células fotoeletroquímicas, e que ele poderia ser adsorvido em uma monocamada em pacotes fechados nos elétrodos semicondutores a fim de maximizar o seu desempenho, ou seja, sua eficiência.

Em 1972, a história da CSSC deu-se de forma efetiva com a sensibilização de elétrodos óxidos de zinco com clorofila e seus derivados. Pela primeira vez fótons foram convertidos em corrente elétrica pela injeção de cargas pelo corante na banda de condução do semicondutor (TRIBUTSCH, 1972). Durante os anos subsequentes, com diversos trabalhos realizados, muitos corantes e semicondutores foram testados. Em 1976, Tsubomura *et al.* mostraram uma eficiência de conversão de aproximadamente de 1,5% para o óxido de zinco (TSUBOMURA *et al.*, 1976) e, em 1980, o mesmo grupo estudando óxido de zinco mostrou já uma eficiência de 2,5% (MATSUMURA *et al.*, 1980). Depois de diversas pesquisas e desenvolvimento em semicondutores com dimensões nanométricas e corantes orgânicos (a base de Rutênio, principalmente) culminou que Grätzel *et al.*, em 1991, aumentaram a eficiência deste tipo de dispositivo de 2,5 para 7,1% (O'REGAN; GRÄTZEL, 1991). Diante disso, as CSSCs passaram a ser mais interessantes para sua efetiva implementação e aplicação comercial.

O elevado desempenho nas CSSCs está diretamente relacionado com a absorção de luz pela monocamada do corante em uma faixa maior do espectro eletromagnético. Além disso, a integração entre o semicondutor poroso, de estrutura nanocristalina e alta rugosidade superficial, proporcionou um aumento considerável da adsorção do corante sensibilizador na superfície do óxido (TRIBUTSCH, 2004). Assim, quando a luz penetra ao longo do filme semicondutor fotossensibilizado, ela cruza centenas de monocamadas do corante adsorvido. Essa estrutura permite o

espalhamento da radiação e mais injeção de elétrons no semicondutor. O resultado final é uma maior absorção de luz e maior eficiência de conversão em eletricidade. Então, a combinação do TiO_2 nanoestrutura e de corantes à base de rutênio, em meio não aquoso, determinou o salto 2,5 para 7,1% de eficiência das CSSCs. Atualmente, o mecanismo de funcionamento das CSSCs é bem compreendido e já possui eficiência, em laboratório, de 11,1% (CHIBA *et al.*, 2006). Sendo que há um desafio para o desenvolvimento - integrados a métodos de caracterização efetivos para o entendimento de funcionamento e mecanismo - de novas arquiteturas para melhorar sua eficiência global (eficiência comparável as células a base de silício amorfo) (GREEN *et al.*, 2006). Outros aspectos limitantes das CSSCs podem ser sumarizados pela baixa estabilidade da corrente a longo prazo e a diminuição da eficiência com o aumento do tamanho das células para esse tipo de dispositivo.

2.2 Princípio de Operação e Características Físicas das CSSCs.

2.2.1 Configuração e modo de operação

Basicamente, as CSSCs são formadas por óxidos semicondutores que possuem um corante (sensibilizador) sobre sua superfície e um contraelétrodo, e entre eles está o eletrólito (par redox, normalmente I^-/I_3^-) (Figura 2.1). Em linhas gerais, as placas de vidro, representadas na Figura 2.1, são conhecidas como Óxido Condutor Transparente (OCT), pois sobre elas há filmes de óxidos condutores depositados. Esses óxidos são, normalmente, óxido de estanho dopado com Flúor ($\text{SnO}_2:\text{F}$, o qual chamaremos de *FTO – Fluorine-doped tin oxide*). Para preparação do contraelétrodo é depositado em geral, via decomposição térmica de H_2PtCl_6 , sobre o FTO uma camada de platina (Pt), com finalidade de catalisar a reação do par redox do eletrólito. Em contra partida no outro substrato (elétrodo de trabalho) o óxido semicondutor com tamanho de partículas na ordem de 5-20 nm e, em geral, com espessura de 10 μm é depositado sobre o FTO. Sendo que na superfície do semicondutor é adsorvida uma monocamada de corante. Entre os dois substratos um eletrólito líquido (contendo o par redox) é acrescentado. O eletrólito, em geral, pode penetrar ao longo do semicondutor nanoporoso.

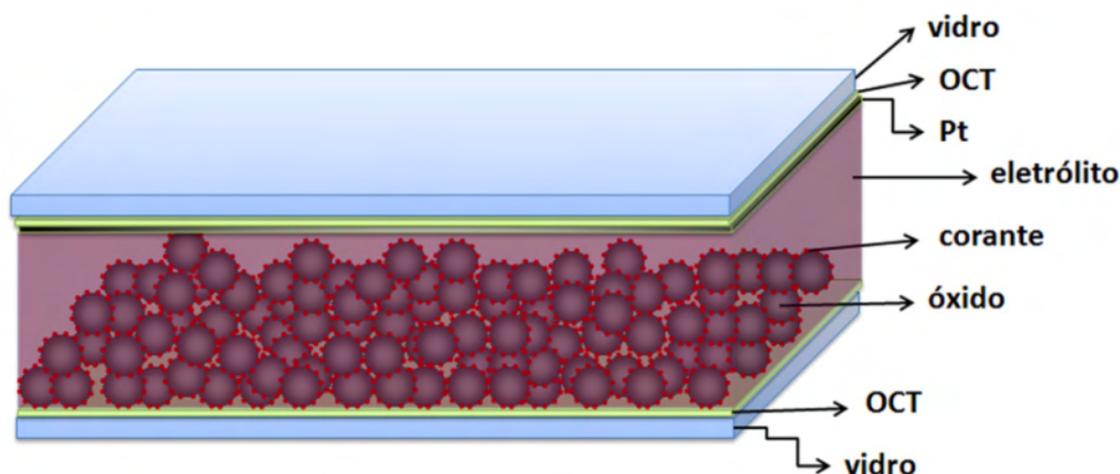


Figura 2.1. Arquitetura das CSSCs. O óxido inorgânico (semicondutor) e o eletrólito (par redox) são localizados entre dois substratos condutores. OCT = Óxido Condutor Transparente e Pt = Platina.

As CSSC são governadas por uma classe especial de cargas majoritárias, na qual os elétrons são encontrados exclusivamente em uma fase e os buracos em outra. Basicamente, o mecanismo cinético geral das CSSCs montadas (Figura 2.1) ocorre da seguinte maneira: a absorção de luz é feita pelo corante (C) adsorvido na superfície do semiconductor. Em seguida, o elétron do corante é excitado do orbital molecular preenchido de mais alta energia (HOMO; sigla em inglês, para *highest occupied molecular orbital*) para orbital molecular vazio de mais baixa energia (LUMO; sigla em inglês, para *lowest unoccupied molecular orbital*). Após ter sido excitado por um fóton de luz, o corante (C*) está apto a transferir um elétron para a banda de condução do semiconductor. O transporte de cargas ocorre para banda de condução do semiconductor por pura difusão de elétrons para o eletrodo de OCT. Ao chegar ao OCT, os elétrons são conduzidos para o contraeletrodo via circuito externo. Ao mesmo tempo, o eletrólito (E) aceita os elétrons provenientes do contraeletrodo, no qual está catalisado pela platina presente. Desta forma, os sítios para receber elétrons no eletrólito (I_3^-) recombina com elétrons, provenientes do contraeletrodo, formando cargas negativas ($I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^-$). Em seguida, a carga negativa (I^-) é transportada, por difusão, de volta e reduz a molécula do corante oxidado (C*) ($2C^+ + 3I^- \rightarrow I_3^- + 2C$), fechando o circuito (Figura 2.2) (MARKVART, 2006). Se o processo de conversão nas CSSCs fosse perfeito, chegar-se-ia a fotovoltagem teórica máxima (1,8 eV) (BISQUERT *et al.*, 2004b) e, assim, a eficiência máxima desse tipo de dispositivo poderia ser alcançada.

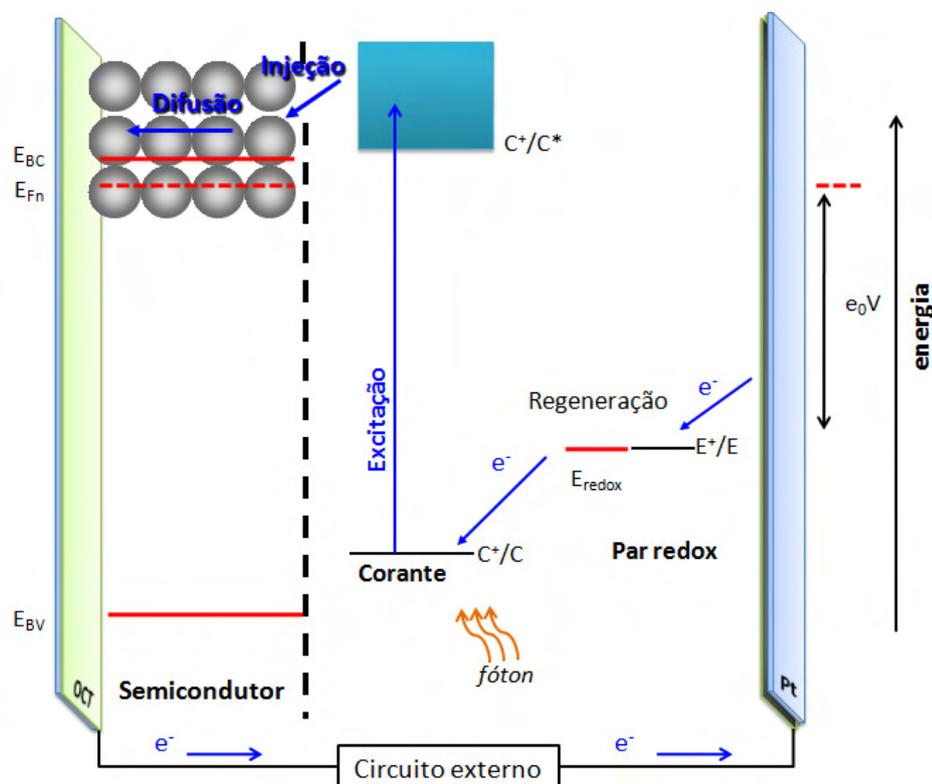
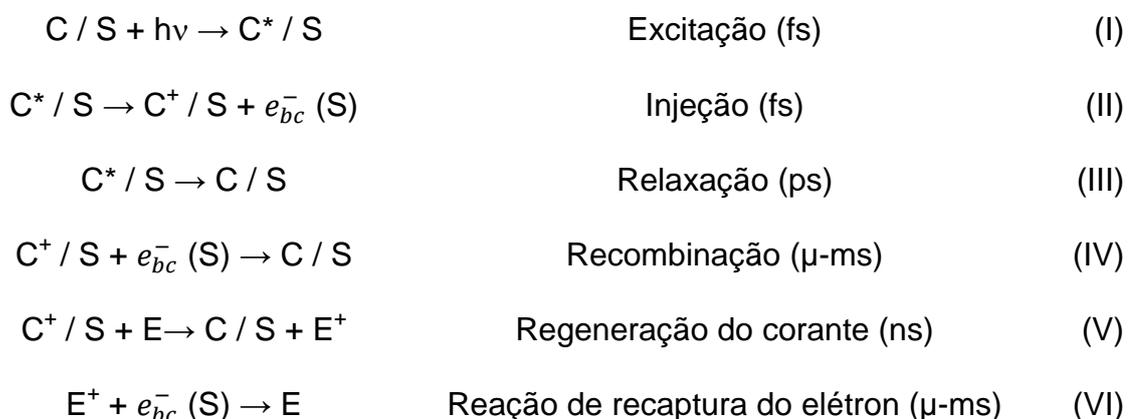


Figura 2.2. Esquema de funcionamento da CSSCs. C, C⁺ e C* são, respectivamente, o corante no estado fundamental, oxidado e excitado. E_{BC} e E_{BV} são as energias da banda de condução e valência do semicondutor, respectivamente. E_{Fn} é o nível de Fermi da banda de condução do semicondutor. E_{redox} é a energia redox do eletrólito.

O que se deve ter claro é que o processo nas CSSCs baseia-se no princípio de que os processos de absorção de luz e separação de cargas ocorrem de uma maneira diferenciada. A absorção de luz é feita por uma monocamada de um corante (C) adsorvido quimicamente na superfície do material semicondutor (S). Após ter sido excitado (C*) por um fóton de luz, o corante está apto a transferir um elétron para a banda de condução (bc) do semicondutor (S) (Eq. I). Este processo é chamado de injeção (Eq. II). O campo elétrico presente no seio do semicondutor permite a extração do elétron que fica separado do buraco pela interface semicondutor/corante. Cerca de 60% dos elétrons são injetados no estado singleto e os outros 40% no estado tripleto. A correspondente constante de velocidade de injeção é na ordem de femtossegundos (estado singleto) e, aproximadamente, uma ordem de magnitude menor que o estado tripleto (KARTHIKEYAN *et al.*, 2007). Em contra partida, este processo compete com um processo conhecido como relaxação (Eq. III). Por outro lado, há um processo de recombinação que é a transferência do elétron do semicondutor para o corante (Eq. IV). Na presença do par redox presente

no eletrólito (E) há transferência de elétrons ao corante oxidado (C^+). Assim, o C^+ é reduzido no contraelétrodo pelo elétron que sofreu o processo de injeção (Eq. V). O transporte de carga pelo eletrólito nos poros do filme semiconductor para o contraelétrodo e os elétrons injetados no filme nanocristalino devem ser suficientemente rápidos para competir com reação de recaptura (Eq. VI) (NUSBAUMER, 2004).



Durante mecanismo cinético nas CSSCs a mais significativa perda de elétrons no processo de conversão dos fótons em corrente elétrica é a recombinação dos elétrons durante a difusão no S com os buracos no eletrólito (I_3^-) (PETER; WIJAYANTHA, 2000). Normalmente, este é o motivo pelo qual a concentração do triiodeto nas CSSCs é pequena. Por outro lado, essa concentração deve ser alta o suficiente para fornecer padrões de recombinação dos elétrons no contraelétrodo de platina, caso contrário, a corrente máxima será limitada durante a difusão, isto é, limitada pela difusão do triiodeto. A Figura 2.3 ilustra este processo de transferência dos elétrons nas CSSCs.

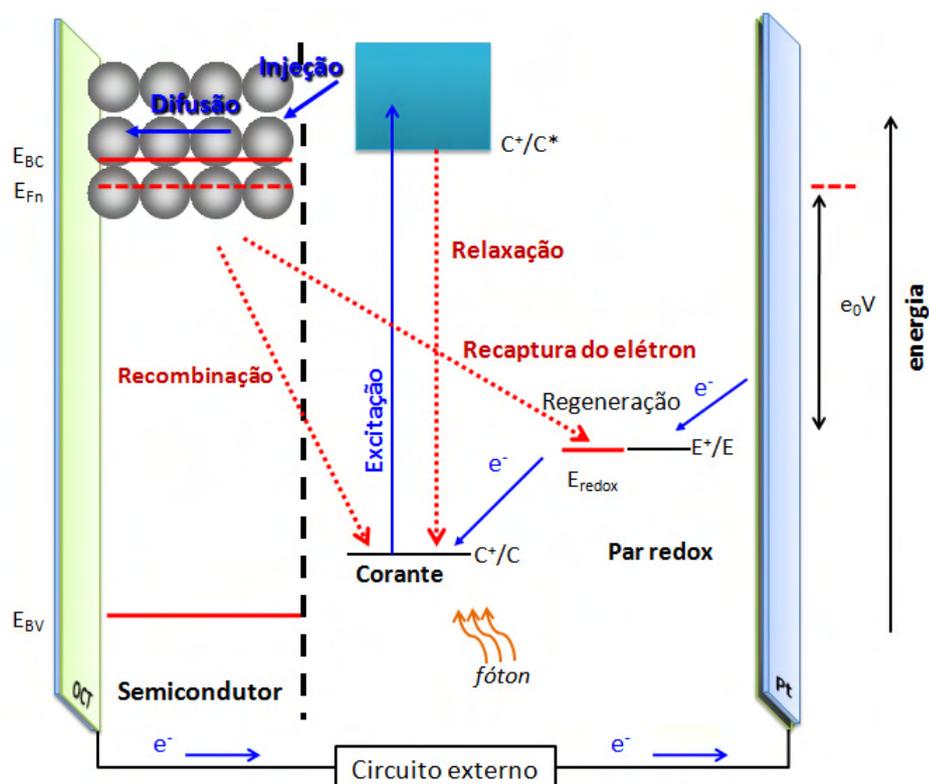


Figura 2.3. Dinâmica de transferência de elétrons nas CSSCs.

Todos os processos envolvendo as cargas elétricas – fotogeração, separação e recombinação – nas CSSCs ocorrem primariamente, ou exclusivamente, nas interfaces pela criação de um par elétron-buraco. Assim, diferentemente das células convencionais do tipo n-p, as propriedades nas interfaces possuem importância primordial, ou seja, a propriedade do *bulk* no semicondutor é menos crítico (GREGG, 2003).

2.2.2 Potencial eletroquímico

Uma propriedade importante nas CSSCs é o potencial eletroquímico. Essa propriedade pode ser considerada como equivalente a diferença entre a energia de Fermi de um metal (ou semicondutor) e a energia redox do eletrólito. Essa visão geral faz-se necessária nas CSSCs, já que o processo de transferência de carga ocorre entre diferentes meios (semicondutor, metal e eletrólito).

Porém, faz-se necessário antes da definição do potencial eletroquímico uma pequena introdução do potencial eletrostático, que é dado por:

$$\phi(x, y, z) = \int_{\infty}^{x,y,z} -\vec{E} d\vec{l} = \Psi + \chi \quad 2.1$$

Esse potencial eletrostático é definido como o trabalho necessário para mover, sem interação de matéria, uma unidade de carga positiva do infinito até um ponto (x, y, z) no interior da fase. Sendo que o \vec{E} e $d\vec{l}$ são, respectivamente, o campo elétrico e o vetor deslocamento, sendo esse último infinitesimal e tangente a trajetória. Já Ψ é o potencial externo, que é definido com potencial eletrostático na parte externa da superfície e χ é a diferença de potencial superficial devido à presença de orientação de dipolos ou pela distribuição heterogênea de cargas na superfície (BARD; FAULKNER, 2001). Vale ressaltar que em todos os pontos no interior da fase condutiva (metal, eletrólito, etc.) o campo elétrico (E) é igual a zero, pois nenhuma carga está em fluxo, ou seja, não há movimento de partículas carregadas. Assim, a diferença de potencial entre dois pontos no interior da fase deve também ser zero. Por último, ϕ é conhecido como potencial elétrico (interno) ou Galvânico e é um dos elementos que define o potencial eletroquímico.

O potencial eletroquímico² ($\tilde{\mu}_i$) é dividido em dois termos. O primeiro vem da contribuição química à tendência de escape. A contribuição química (denominaremos aqui de potencial químico, μ_i) é gerada pelo meio químico, no qual se situa a espécie carregada. Já o segundo termo vem da contribuição elétrica (aqui de potencial elétrico, ϕ), ou seja, dependência da condição elétrica da fase. Logo, o potencial eletroquímico é representado por:

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + zq\phi \quad 2.2$$

² Alguma confusão pode ser ocasionada para as diferentes definições do potencial eletroquímico para as “duas” abordagens padrões: a tradicional (termodinâmica) e a moderna (física). Porém, as duas abordagens levam aos mesmos resultados de maneiras diferentes. De qualquer forma, recomenda-se que se faça uma leitura detalhada do trabalho S. Trasatti em *The Electrode Potential. Comprehensive Treatise of Electrochemistry*. Ed. Brockris, J. O’M; Conway, B. E. e Yeager, E. Plenum Press. New York and London, Vol. 1, 1980.

O q é a carga elementar; e z , o número de cargas de espécies consideradas. Vale a pena ressaltar que o potencial elétrico tem dimensão de potencial. Isso se deve as distribuições macroscópicas das cargas.

O potencial químico das espécies envolvidas no processo é determinado pela concentração c , isto é:

$$\mu_i = \mu_0 + k_B T \ln \frac{c}{c_p} \quad 2.3$$

o μ_0 é determinado pela vizinhança (independente da concentração), k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura e c_p é a concentração padrão das espécies envolvidas. Obviamente, μ_0 é o valor do potencial químico, fazendo a consideração que as espécies presentes estão abaixo da concentração padrão.

O potencial eletroquímico corresponde em termos de energia ao que é requerido para trazer uma partícula da espécie considerada de um lado do sistema de interação para um ponto livre de interação no infinito (nível do vácuo). Esta definição é equivalente à definição da energia de Fermi (E_F) ou a função de trabalho de um metal ou semicondutor. Portanto, o potencial eletroquímico e o nível de Fermi são propriedades equivalentes

$$\tilde{\mu}_i = E_F \quad 2.4$$

No caso das propriedades físicas dos semicondutores a energia de *quasi*-Fermi dos elétrons (E_F^n) na banda de condução do semicondutor é dada por:

$$E_F^n = E_{BC} + k_B T \ln \frac{n}{N_C} \quad 2.5$$

o E_{BC} é a energia do nível da banda de condução, o n é a densidade de elétrons na banda de condução e o N_C é a densidade de estados eletrônicos na banda de

condução. O nível de *quasi-Fermi* ocorre quando uma voltagem externa é aplicada em um eletrodo semiconductor, proporcionando uma diferença de potencial eletroquímico na solução (nível de Fermi para o sistema redox) e no eletrodo (o nível de Fermi no semiconductor). Ou seja, o segundo nível é o relacionado às cargas majoritárias. Assim, pode-se considerar somente esse nível se somente as cargas majoritárias são transferidas através da interface. A diferença no nível de Fermi para ambos os lados da interface é, termodinamicamente, a força conduzida para corresponder a reação. Porém, se nenhuma reação ocorre, as cargas minoritárias estão ainda em equilíbrio com as cargas majoritárias; que é o nível de *quasi-Fermi* de buracos e elétrons restante da expressão ($E_{F,n} = E_{F,p}$) (MILLER; MEMMING, 2003). A situação, porém, é diferente se as cargas minoritárias estão envolvidas. Nessa situação os elétrons e buracos não estão em equilíbrio e, portanto, os níveis de *quasi-Fermi* tornam-se diferentes. Por exemplo, no caso do semiconductor do tipo-n o $E_{F,p}$ pode se localizar acima ou abaixo do $E_{F,n}$, dependendo do processo das cargas minoritárias, isto é, se essas cargas são extraídas ou injetadas dentro do semiconductor.

Outra relação para o nível de Fermi é possível para eletrólito. De acordo com a reação geral do par redox tem-se:



O par redox pode aceitar e doar elétrons. Nesse caso, o *Ox* e o *Re* são as espécies oxidadas e reduzidas, respectivamente. E o *v* é o coeficiente estequiométrico e o *m* é o número de elétrons transferidos.

A energia redox é a energia requerida para remover um elétron do eletrólito com par redox, similarmente a energia de Fermi de um metal. Portanto, a energia redox do eletrólito (E_{redox}) é equivalente ao potencial eletroquímico de um elétron no eletrólito.

$$\tilde{\mu}_i = E_{Redox} \quad 2.7$$

Assim, pela equação de Nernst é possível calcular o potencial redox da concentração das espécies redox:

$$\tilde{\mu}_i = E_{Redox} = E_{Redox}^0 + k_B T \ln \left(\frac{c_{ox}}{c_{re}} \right) \quad 2.8$$

No qual E_{Redox}^0 potencial redox padrão e c_{ox} e c_{re} são a concentração das espécies oxidadas e reduzidas, respectivamente.

2.2.3 Transporte de massa em sistemas eletroquímicos

De um modo geral, necessitamos considerar dois modos de transporte de massa em sistemas eletroquímicos. O primeiro é o *gradiente do potencial eletroquímico* (relacionado ao transporte e a difusão de espécies – gerado pela diferença de concentração de íons e de potencial elétrico) e, o segundo, a *convecção*. Neste último o movimento das espécies se dá por uma força mecânica, ou seja, ocorre devido à movimentação da solução (devido a um agitador magnético e uma barra magnética, por exemplo). Assim, esse processo não é uma forma importante no transporte de massa neste trabalho, desde que a camada do eletrólito nas CSSCs sejam finas (< 50 μm). Nessa espessura, a difusão domina o processo e nenhuma região de convecção é observada na CSSC.

Em um sistema, o qual consiste de muitos subsistemas, é possível impor um potencial eletroquímico constante durante o transporte de massa e carga - característica definida como estado de equilíbrio. Nesta condição, nenhum processo de transporte de massa e carga elétrica que ocorre no sistema em questão. Por outro lado, se o potencial eletroquímico não é igual ao longo de todo o sistema, o transporte de massa pode ocorrer para compensar a diferença de potencial

eletroquímico. A densidade de corrente elétrica (j) é determinada pelo gradiente do potencial eletroquímico (NEWMAN; THOMAS-ALYEA, 2004).

$$\vec{j} = \frac{\sigma}{q} \vec{\nabla} \mu \quad 2.9$$

sendo σ a condutividade das espécies e pode ser determinada por:

$$\sigma = bcq \quad 2.10$$

o b e c são, respectivamente, a mobilidade e concentração das espécies, no qual está incluído o número de cargas (Z), o q é a carga elementar. Em resumo a corrente é determinada pela soma da corrente conduzida por campo (migração) e difusão.

Migração, ou seja, a corrente conduzida por campo, é o movimento das espécies carregadas devido ao gradiente de potencial elétrico; e sua origem é, geralmente, proveniente do transporte de massa e cargas através do eletrólito. A corrente de elétrons por meio do circuito externo muitas vezes pode ser balanceada pela passagem de íons através da solução entre os eletrodos. Entretanto, isto não é, necessariamente, um importante mecanismo de transporte de massa para as espécies do par redox ativo, mesmo que carregadas. As forças importantes para a migração são puramente eletrostáticas; por isso, a carga pode ser transportada por alguma espécie iônica na solução (BARD; FAULKNER, 2001). Como consequência, se há um excesso de eletrólito inerte, isto é, pares redoxes inativos em solução, haverá, nesse balanço de cargas, pouca espécie ativa do par redox a ser transportada por migração. O eletrólito inerte em uma CSSC é o cátion do sal do iodeto, normalmente Li^+ ou íon de imadazol⁺. Estas cargas inertes protegem o interior do eletrólito das forças eletrostáticas pela formação de uma camada nos eletrodos, conhecida como dupla camada de Helmholtz (Seção 2.2.4). Deve-se notar que no eletrólito das CSSC as espécies do par redox reduzidas e oxidadas são

negativamente carregadas. No caso do buraco (I_3^-) a migração trabalharia conseqüentemente, de encontro ao sentido do transporte de massa.

Por outro lado, a difusão é o movimento das espécies sob um gradiente de concentração, e todas as vezes que isso ocorre há uma mudança química na superfície. Em um eletrólito com par redox, especialmente nas CSSCs, a difusão é dominante no que se refere ao transporte de massa.

2.2.4 Interface Eléctrodo/Eletrólito

Se um metal (ou algum corpo sólido) é imerso em um eletrólito, é chamado de eléctrodo. Em geral, o potencial eletroquímico de um metal e um eletrólito não é igual. Em contato, o equilíbrio seria estabelecido por uma troca de espécies. No caso do eletrólito com par redox em contato como eléctrodo de metal nobre, somente ocorre transferência pelos elétrons. Ou seja, nenhum íon do metal, em particular, vai para dentro da solução. Este metal é conhecido como *eléctrodo redox*.

A troca de elétrons conduz a uma diferença de potencial eléctrico entre a interface e o *bulk* do eléctrodo, efeito conhecido como potencial “embutido” (do inglês, *built-in potential*). Desde que as cargas no eletrólito sejam livres para se mover, as cargas opostas se arranjam por si mesmas na interface eléctrodo/eletrólito. Esta camada interna é conhecida como dupla camada compacta, de Helmholtz, ou de Stern (BARD; FAULKNER, 2001).

O potencial eléctrico, em particular, fica sobre a dupla camada de Helmholtz. Assim, no interior do eletrólito nenhum campo eléctrico existe. Em um eletrólito contendo um par redox, o campo eléctrico pode, de forma eficiente, ser selecionado. É importante destacar que em eletrólitos com par redox há espécies carregadas, os quais não participam na reação redox (inativas ou espécie inerte). Essas espécies podem arranjar-se em uma camada de Helmholtz, a fim de modular ou compensar alguma diferença de potencial eléctrico na superfície do semiconductor. No caso das CSSCs, o cátion do iodeto, por exemplo, o Lítio (Li^+), é a espécie inativa. Assim, uma separação de cargas dipolo é formada de um lado e outro da camada de Helmholtz entre esses cátions e as espécies negativas. A queda no potencial eléctrico através

da camada de Helmholtz será amenizada pela separação de cargas e redução da recombinação com os cátions do corante e o par redox. Sob iluminação, esse potencial será diminuído, uma vez que com a injeção de elétrons no semiconductor algumas dessas cargas positivas serão neutralizadas na superfície (ARAKAWA; HARA, 2003).

2.2.5 Curva Corrente vs Potencial

Antes das características de uma curva corrente-potencial (i - V), veremos sucintamente a relação entre as células solares e o diodo³.

A característica da curva i - V de uma célula pode ser obtida por meio de um circuito equivalente do dispositivo (Figura 2.4). A geração da corrente (I_l) pela luz é representada por um gerador de corrente em paralelo com o diodo, o qual representa a junção p - n .

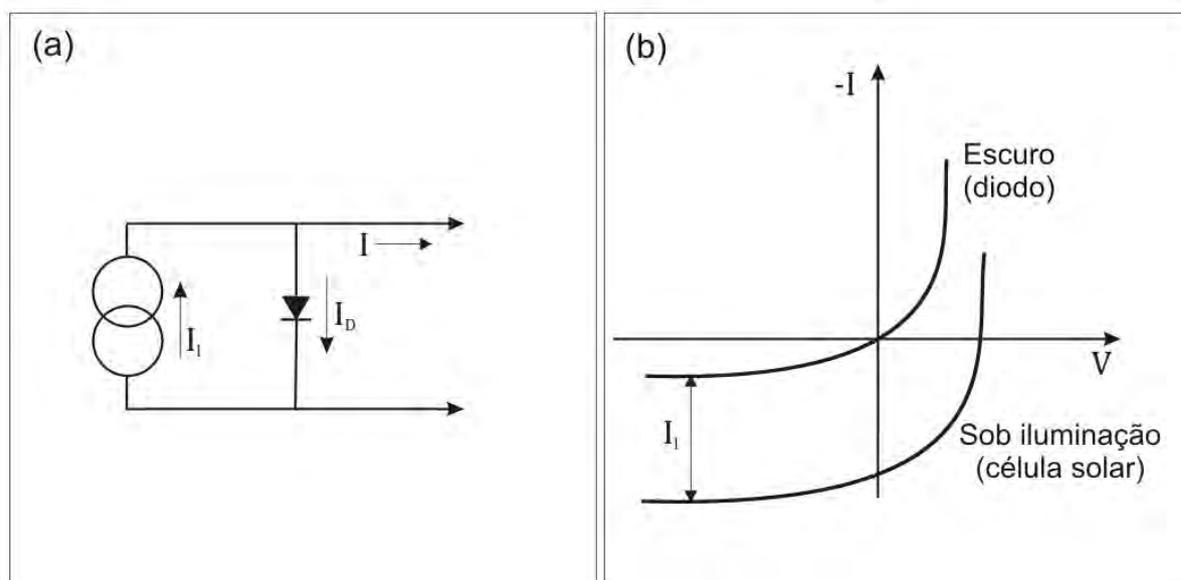


Figura 2.4. Circuito equivalente (a) e característica da curva i - V (b) de uma célula solar comparada com um diodo. [Adaptado de (MARKVART, 2006)]

³ Diodo são dispositivos que permitem a passagem de corrente com facilidade num sentido e oferece uma grande resistência à sua passagem no sentido contrário.

A produção de corrente (I) é igual à diferença entre a corrente gerada pela luz (I_l) e a corrente do diodo (I_D). Ou seja,

$$I = I_l - I_o \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] \quad 2.11$$

Sendo que em termo matemático, a curva i - V de um diodo é dado pela equação de Shockley:

$$I_D = I_o \left[\exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right) - 1 \right] \quad 2.12$$

Na qual, I é a corrente; I_o é a corrente de saturação no escuro; V o potencial; k_B é a constante de Boltzmann; q é a magnitude da carga do elétron; e o T a temperatura absoluta. Observando a Figura 2.4 nota-se que sob potencial de circuito aberto, isto é, quando $I = 0$, toda corrente gerada pela luz passa através do diodo. Por outro lado, em corrente de curto circuito ($V = 0$) toda corrente passa através do circuito externo.

A curva i - V de uma célula solar contém diversos pontos importantes, sendo que quatro parâmetros são possíveis de serem extraídos diretamente (Figura 2.5). São eles:

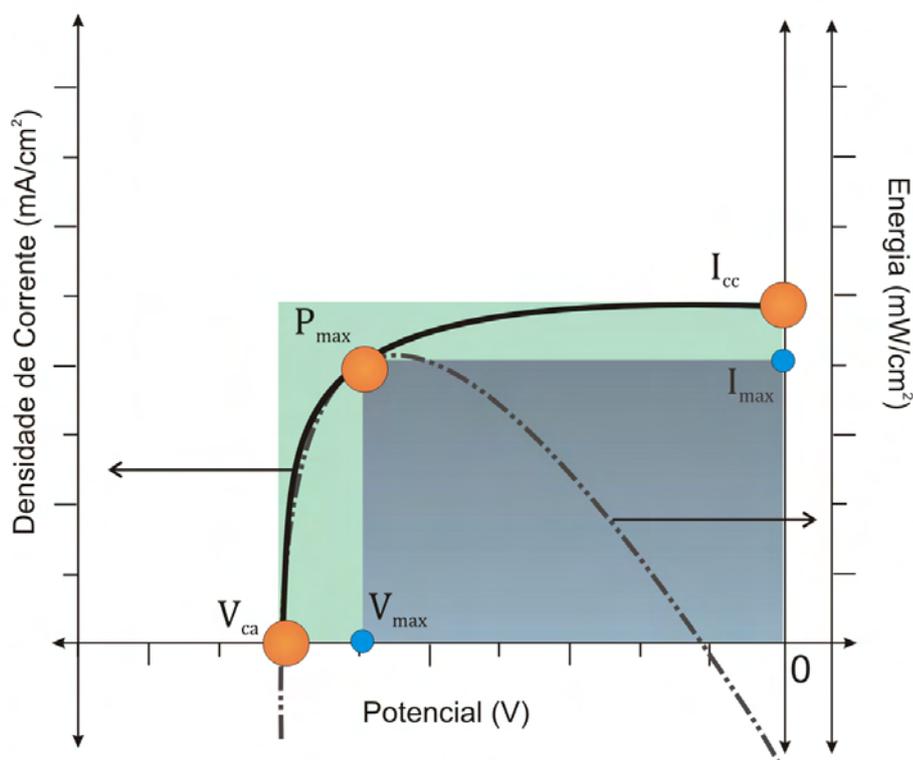


Figura 2.5. Parâmetros da curva j - V .

I_{cc} = corrente de curto circuito. É a corrente da célula quando nenhum potencial é aplicado, isto é, $V = 0$.

A corrente de curto circuito (I_{cc}), medida em condições de luz mono ou policromática é limitada pela resistência interna (R_{int}) de acordo com a lei de Ohm. Pela Eq. 2.12 a corrente em curto circuito é igual a I_o . Normalmente, a I_{cc} é representada na forma de densidade corrente (j_{cc}) que é simplesmente I_{cc}/A , no qual A é a área exposta do eletrodo à luz. A densidade de corrente fornece a medida de eficiência na coleta de cargas foto geradas pela célula fotoeletroquímica.

V_{ca} = potencial de circuito aberto. É o potencial da célula quando a corrente é zero.

O segundo parâmetro, potencial de circuito aberto (V_{ca}), é a diferença de energia entre o nível de Fermi do semiconductor e o potencial do eletrólito, ou seja, o V_{ca} medido experimentalmente é uma característica cinética.

$$V_{ca} = \frac{kT}{q} \ln \frac{I_l}{n_s k_{et} [A]} \quad 2.13$$

o I_l e o n_s são, respectivamente, o fluxo de elétrons e número de elétrons no semicondutor; $[A]$ representa a concentração de receptores de elétrons e o k_{et} é a velocidade de recombinação entre os dois (semicondutor e eletrólito), ou seja, na interface.

O V_{ca} exibe uma dependência logarítmica com a razão do número de elétrons injetados no semicondutor pelo número de elétrons que se recombina com as espécies oxidadas na superfície ou em solução eletrolítica (Eq. 2.13). Isso porque ele aumenta logaritmicamente com a intensidade da luz, uma vez que o I_l é linearmente proporcional ao fluxo de fótons absorvidos. Outro ponto é que o V_{ca} do sistema aumenta (logaritmicamente) com a diminuição do I_o . Quimicamente, tal forma é razoável, pois o I_o representa a tendência do sistema retornar ao equilíbrio no processo de transferência de carga. Por outro lado, o valor mais baixo de I_o implica menor velocidade para que o equilíbrio na interface seja alcançado. Por essa razão é mais possível obter um alto valor de fotovoltagem para um pequeno valor de I_o . Por último, a Eq. 2.13 mostra que um entendimento mecanístico de I_o é crucial para controlar o V_{ca} . Somente por meio das mudanças em I_o pode-se, sistematicamente, controlar quimicamente o V_{ca} em diferentes tipos de junções semicondutor/liquido (TAN *et al.*, 1994).

Medidas de V_{ca} também são úteis para estudar o desempenho de novos corantes, características de novos óxidos semicondutores e propriedades do eletrólito. As curvas de corrente-potencial fornecem uma estimativa de como a célula solar pode se comportar sob a ação de várias demandas de corrente. Um dos métodos para a obtenção destas medidas fundamenta-se na utilização de uma resistência variável colocada em série com o circuito. Para construir a curva i - V , a célula solar é iluminada e a corrente e o potencial são medidos enquanto a resistência é variada na condição de curto circuito ($R = 0$) até a condição de circuito aberto ($R \rightarrow \infty$), no qual não existe fluxo de elétrons.

η = **eficiência**. É a relação entre o potencial máximo ($P_{max} = I_{max} \cdot V_{max}$) da célula solar e a energia da radiação incidente. (Eq. 2.14).

$$\eta = \frac{I_{max} \cdot V_{max}}{I_{inc}} \times 100 \quad 2.14$$

no qual I_{inc} é a intensidade da luz incidente.

Nenhuma energia é produzida por uma célula fotoeletroquímica em circuito aberto ($V = 0$) ou curto circuito ($I = 0$), pois a energia máxima (P_{max}) produzida pelo dispositivo é alcançada em um ponto característico em que o produto i-V é máximo (Figura 2.5). Por conveniência, o P_{max} é tomado como sendo uma quantidade positiva, ainda que o sinal para a fotovoltagem e para fotocorrente sejam dados sem nenhuma convenção. Logo, a eficiência é dada pela relação entre o P_{max} sob condições padrões, dividido pela I_{inc} . Estas são: intensidade da luz incidente 100 mW/cm², espectro padrão de AM 1,5 (AM sigla em inglês para *air mass*) e temperatura de 25°C. O uso dessas condições padrões é importante desde que a eficiência em porcentagem é então numericamente igual à produção de energia da célula em mW/cm².

FP = fator de preenchimento (“Fill Factor”). É a razão entre o potencial máximo ($I_{max} \cdot V_{max}$) e o produto de corrente de curto circuito (I_{cc}) e o potencial de circuito aberto (V_{ca}) (Eq. 2.15).

$$FF = \frac{I_{max} \cdot V_{max}}{I_{cc} \cdot V_{ca}} \quad 2.15$$

O FP quantifica o quanto melhor se comporta uma curva de energia máxima, na forma de um retângulo máximo (definido pela I_{cc} e V_{ca}) para uma interface particular semiconductor/eletrólito líquido. O FP tem um valor típico entre 0,7-0,8 para uma relação i-V descrita para Eq. 2.11. Contudo, perdas de corrente por resistividade ou recombinação diminui esse valor durante a operação do sistema (TAN et al., 1994).

2.2.6 Eficiência de Conversão de Fótons Incidentes em Corrente Elétrica

O desempenho da célula solar também pode ser investigado por meio da eficiência de conversão de fótons incidentes em corrente elétrica, conhecida como IPCE (sigla em inglês, para *Incident Photon-to-current Conversion Efficiency*) versus comprimento de onda, definida pela Eq. 2.16.

$$IPCE = \frac{\text{elétrons coletados}}{\text{fótons incidentes}} = \frac{\text{fotocorrente (A)} \cdot 1/q}{\text{Irradiância (W)} / \text{energia do fóton} (hc/\lambda)} \quad 2.16$$

o h é a constante de Planck, o c é a velocidade da luz, o q é a carga elementar e o λ é o comprimento de onda da luz incidente. As constantes h , c e q podem ser combinadas em um único termo de conversão de energia. O resultado é mostrado na Eq. 2.17.

$$IPCE = \frac{(1240 \text{ eV} \cdot \text{nm}) \cdot \text{densidade de fotocorrente} \left(\frac{\mu\text{A}}{\text{cm}^2} \right)}{\text{Irradiância} \left(\frac{\text{W}}{\text{m}^2} \right) \cdot \text{comprimento de onda (nm)}} \quad 2.17$$

O IPCE monocromático é, em suma, uma função de pelo menos três processos microscópicos distintos (Eq. 2.18):

$$IPCE = \eta_{LH} \cdot \eta_{CS} \cdot \eta_{CC} \quad 2.18$$

η_{LH} = absorção da luz; η_{CS} = separação de cargas opostas e η_{CC} = coleta de cargas.

No IPCE, a unidade de aproximação para o pico de absorbância é mais eficiente nas CSSCs quando quase todos os fótons incidentes, neste comprimento de onda, são recolhidos/absorvidos, na excitação limite da área superficial do

elétrodo ($\eta_{LH} \sim 1$), pelo corante. Além disso, o corante fotoexcitado deve injetar com eficiência todos os elétrons na rede do semiconductor ($\eta_{CS} \sim 1$). Finalmente, pelo menos no curto circuito, os elétrons injetados passam através da rede nanoparticulada para, enfim, serem coletados no eletrodo transparente sem recombinar com o corante oxidado ou serem interceptado pelos equivalentes oxidantes adjacentes (I_3^-) na solução ($\eta_{CC} \sim 1$).

Vale ressaltar que a absorção e reflexão da luz pelo OCT são mais significativas na região do visível do espectro eletromagnético; e pode ser entre 10 a 20% dependendo do comprimento de onda. Isso causa, conseqüentemente, uma redução do número de fótons incidentes que atingem a área ativa da célula solar. Em alguns casos, a irradiância na Eq. 2.17 é medida após colocar um pedaço de vidro condutor entre a fonte de luz e o detector, a curva resultante é chamada PCE (sigla em inglês, para *Power Conversion Efficiency*). Em uma típica medida de IPCE, o dispositivo em estudo é colocado perto da saída de fenda do monocromador. O comprimento de onda é variado por toda a região do visível, sendo a corrente medida com um eletrômetro sensível.

O gráfico IPCE versus comprimento de onda é conhecido como espectro de ação e assemelha-se muito ao espectro de absorção do corante na superfície dos óxidos semicondutores, com uma alta contribuição da excitação direta do semiconductor em região de alta energia. O espectro de ação fornece uma fácil comparação entre os vários corantes utilizados, diferentes preparações dos semicondutores, condições de solvente e doadores de elétrons. A região máxima dessa curva fornece uma estimativa indireta de como os elétrons são efetivamente injetados e transportados através do semiconductor até o contato ôhmico. Sendo essa relação que determina o desempenho da célula em condições de luminosidade.

3 **E**spectroscopia de Impedância Eletroquímica

Nessa etapa uma pequena introdução da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica e o seu uso nas na CSSCs será abordado. Assim, a presente seção elucida, sucintamente, as características gerais e algumas aplicações da técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica no estudo das CSSCs. Tal técnica permite a análise tanto dos aspectos estruturais da interface sólido/eletrólito como dos aspectos cinéticos dos processos eletroquímicos que envolvem o processo de conversão de luz solar em energia elétrica e/ou química.

3.1 TEORIA - Aspectos Gerais

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) é uma técnica de caracterização elétrica. Ela possibilita estudar e analisar o comportamento de um sistema quando um grande número de processos intercorrelacionados ocorre em diferentes velocidades. Diversas áreas, tais como, corrosão (determinação da velocidade de corrosão, investigação da camada passiva, etc.), baterias (seleção de materiais, projeção do eletrodo, etc.), eletrodeposição (pré-tratamento da superfície, mecanismo de deposição, etc.), sínteses eletro-orgânicas (adsorção/desorção, mecanismo de reação, etc.) e semicondutores (efeito fotovoltaico, distribuição de dopantes, etc.), têm utilizado a EIE para o estudo do fenômeno eletroquímico que envolve essas áreas (RAISTRICK, 1986). De um modo geral, a técnica pode ser aplicada em sistemas eletródicos em equilíbrio, onde a perturbação senoidal proporciona uma mudança na concentração de ambos os componentes que compõem o par redox. Em outra aplicação da EIE a perturbação senoidal pode também ser sobreposta a uma corrente contínua, desde que um estado estacionário possa ser alcançado para um dado valor da corrente direta.

Há na literatura dois métodos para o tratamento dos dados experimentais obtidos por EIE: um deles é um tratamento matemático no qual são usadas expressões-padrão de Nernst-Planck e de Poisson, que estabelecem as condições analíticas para as várias características do sistema como, por exemplo, a resistência de transferência de carga e o coeficiente de difusão (BISQUERT *et al.*, 1999; LASIA, 2001). A outra forma é atribuir aos componentes de um circuito elétrico (capacitores, resistores e indutores) aos processos eletroquímicos, construindo assim, um circuito que simule uma resposta de corrente semelhante à produzida pelo sistema eletroquímico em estudo.

Na maioria dos casos, a célula eletroquímica é melhor representada por uma rede complicada de resistências, capacitores e indutores, chamada de circuito equivalente. Aqui, o circuito é chamado de circuito equivalente de Randles (BARD; FAULKNER, 2001) (Figura 3.1), no qual i_f e i_c representam, respectivamente, o processo faradaico e o carregamento da dupla camada. O carregamento da dupla camada é próximo da capacitância pura, desta forma pode ser representada por C_d

(capacitor). O processo faradaico (Z_f) pode se representado somente por uma impedância geral. O R_Ω representa a resistância não compensada, isto é, a resistância existente entre os elétrodos de trabalho e de referência ou por outras fontes de resistências em série.

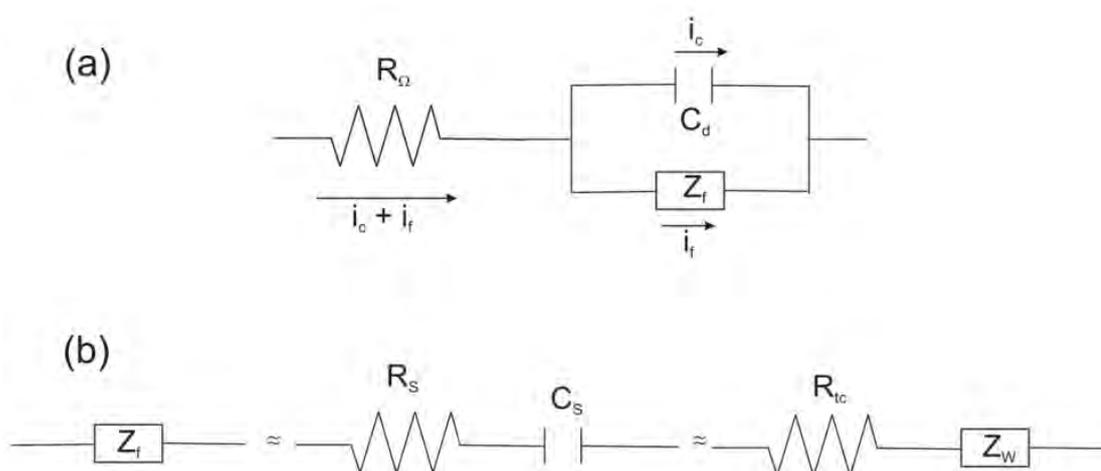


Figura 3.1. (a) circuito equivalente de Randles e (b) subdivisão de Z_f em R_s e C_s ou R_{tc} e Z_W .

A impedância faradaica (Z_f) pode ser subdividida em resistância em série (R_s) e pseudocapacitância (C_s). A divisão pode também ser feita entre a resistância pura, a resistância de transferência de carga (R_{tc}) e impedância geral chamada de impedância de Warburg (Z_W), a qual representa um tipo de impedância que exprime a dificuldade de transferência de massa das espécies eletroativas nas vizinhanças do elétrodo (Figura 3.1b). Os elementos R_Ω e C_d são elementos praticamente ideais para o circuito geral. Já os componentes da impedância faradaica não são ideais, uma vez que variam com a frequência. Assim, o objetivo dos experimentos de EIE é descobrir qual é dependência de R_s e C_s com a frequência. Desta forma, simular a resposta de uma cela eletroquímica, por meio de um dado circuito equivalente, em faixa de frequência.

Vale ressaltar, que ambos os termos resistância e impedância (faradaica) mostram a oposição ao fluxo de elétrons ou corrente. Em circuitos de corrente direta, somente o resistor produz esse efeito. Contudo, em corrente alternada, os outros elementos do circuito (capacitor e indutor) também impedem esse fluxo. Em virtude disso, a impedância Z é uma propriedade complexa e é normalmente representada

por uma parte real (Z_{Re} ou Z') e outra imaginária (Z_{Im} ou Z'') que se referem ao efeito da resistência e da capacitância e indutância, respectivamente.

$$Z(\omega) = Z_{Re} - jZ_{Im} \quad 3.1$$

no qual $j = \sqrt{-1}$ e ω = frequência angular (rad/s).

A parte real da impedância é representada por uma resistência, $Z_{Re} = R_B$, e a parte imaginária por uma reatância capacitiva (oposição de uma capacitância à passagem da corrente elétrica) $Z_{Im} = 1/\omega C_B$. A impedância do circuito equivalente (usando R_s e C_s para Z_f) é representada na Figura 3.1b e pode ser representada por:

$$Z = Z_{R\Omega} + \frac{Z_{Cd} \cdot Z_f}{Z_{Cd} + Z_f} \quad 3.2$$

sendo,

$$Re(Z_{R\Omega}) = R_\Omega \quad Im(Z_{R\Omega}) = 0 \quad 3.3$$

$$Re(Z_{Cd}) = 0 \quad Im(Z_{Cd}) = \frac{1}{i\omega C_d} \quad 3.4$$

$$Re(Z_f) = R_s \quad Im(Z_f) = \frac{1}{i\omega C_s} \quad 3.5$$

A parte real e imaginária de Z pode ser calculada pelas Equações de 3.2-3.4. Assim, a parte real de Z pode ser representada por:

$$Z_{Re} = Z_B = R_{\Omega} + \frac{R_s}{A^2 + B^2} \quad 3.6$$

e a parte imaginária por:

$$Z_{Im} = \frac{1}{\omega C_B} = \frac{B/\omega C_d + A/\omega C_s}{A^2 + B^2} \quad 3.7$$

no qual $A = C_d/C_s + 1$ e $B = \omega R_s C_d$. Sendo R_s e C_d igual a:

$$R_s = R_{tc} + \frac{\sigma_t}{\omega^{1/2}} \quad 3.8$$

$$C_s = \frac{1}{\sigma_t \omega^{1/2}} \quad 3.9$$

sendo σ_t uma constante (em termos de frequência) dependente, por exemplo, da concentração, difusão e temperatura. Substituindo as Eq. 3.8 e 3.9 nas Eq. 3.6 e 3.7 tem-se:

$$Z_{Re} = R_{\Omega} + \frac{R_{tc} + \sigma_t \omega^{-1/2}}{\left(C_d \sigma_t \omega^{1/2} + 1\right)^2 + \omega^2 C_d^2 \left(R_{tc} + \sigma_t \omega^{-1/2}\right)^2} \quad 3.10$$

e a parte imaginária por:

$$Z_{Im} = \frac{\omega C_d (R_{tc} + \sigma_t \omega^{-1/2})^2 + \sigma_t \omega^{-1/2} (C_d \sigma_t \omega^{1/2} + 1)}{(C_d \sigma_t \omega^{-1/2} + 1)^2 + \omega^2 C_d^2 (R_{tc} + \sigma_t \omega^{-1/2})^2} \quad 3.11$$

As informações químicas podem ser extraídas por meio da relação Z_{Im} vs. Z_{Re} em diferentes frequências (ω). Para simplificar a complicada forma das Eq. 3.10 e 3.11 podemos investigar o comportamento limitante a altas e baixas ω .

Assim, a baixas frequências, $\omega \rightarrow 0$, as Eq. 3.10 e 3.11 aproximam-se de suas formas limitantes:

$$Z_{Re} = R_{\Omega} + R_{tc} + \sigma_t \omega^{-1/2} \quad 3.12$$

$$Z_{Im} = \sigma_t \omega^{-1/2} + 2\sigma_t^2 C_d \quad 3.13$$

eliminando ω destas equações tem-se:

$$Z_{Im} = Z_{Re} - R_{\Omega} - R_{tc} + 2\sigma_t^2 C_d \quad 3.14$$

Assim, o gráfico de Z_{Im} vs. Z_{Re} deve ser linear e com inclinação igual a 1 (Figura 3.2). Extrapolando o cruzamento do eixo real tem-se $R_{\Omega} + R_{tc} - 2\sigma_t^2 C_d$.

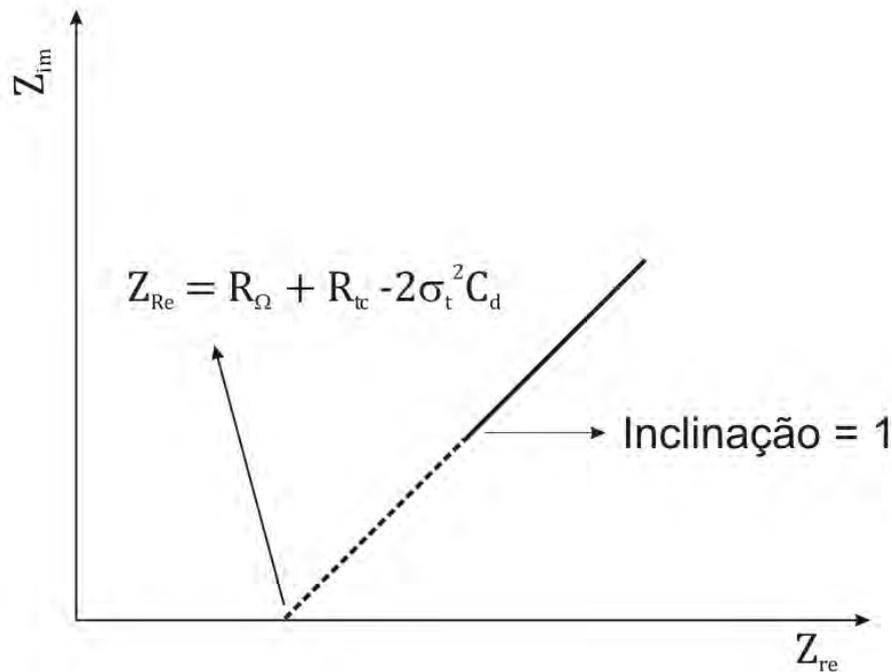


Figura 3.2. Plano da impedância a baixas frequências.

Por meio das Eq. 3.10 e 3.11 pode-se observar que a dependência da frequência nesse caso vem somente dos termos da impedância de Warburg. Logo, a correlação linear de Z_{Im} e Z_{Re} é característica do processo controlado pela difusão no eletrodo.

Com o aumento da frequência, a resistência na transferência de carga (R_{tc}) e da capacitância da dupla camada se torna muito mais acentuadas. Desta forma, em altas frequências, a difusão torna-se demasiada lenta para reagir às mudanças rápidas na célula eletroquímica e a impedância de Warburg torna-se menos importante. O resultado da impedância será:

$$Z = R_{\Omega} - j \left(\frac{R_{tc}}{R_{tc} C_d \omega - j} \right) \quad 3.15$$

As partes reais e imaginárias são:

$$Z_{Re} = R_{\Omega} + \frac{R_{tc}}{1 + \omega C_d^2 R_{tc}^2} \quad 3.16$$

$$Z_{Im} = \frac{\omega C_d R_{tc}^2}{1 + \omega C_d^2 R_{tc}^2} \quad 3.17$$

e eliminando ω e combinando estas equações tem-se:

$$\left(Z_{Re} - R_{\Omega} - \frac{R_{tc}}{2} \right)^2 + Z_{Im}^2 = \left(\frac{R_{tc}}{2} \right)^2 \quad 3.18$$

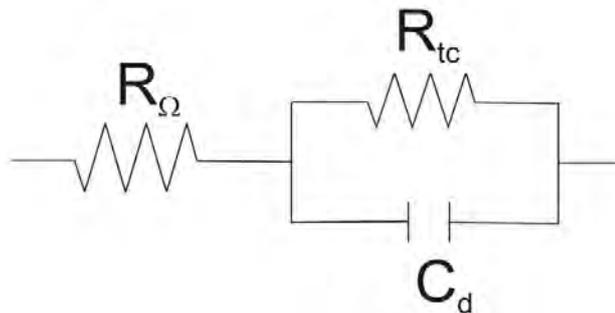


Figura 3.3. Circuito equivalente para o sistema no qual a impedância de Warburg tem menor importância.

Desta forma, o gráfico de Z_{Im} vs. Z_{Re} deve ser um gráfico de círculo centrado em $Z_{Re} = R_{\Omega} - R_{tc}/2$ e $Z_{Im} = 0$ e tendo o raio de $R_{tc}/2$ (Figura 3.4).

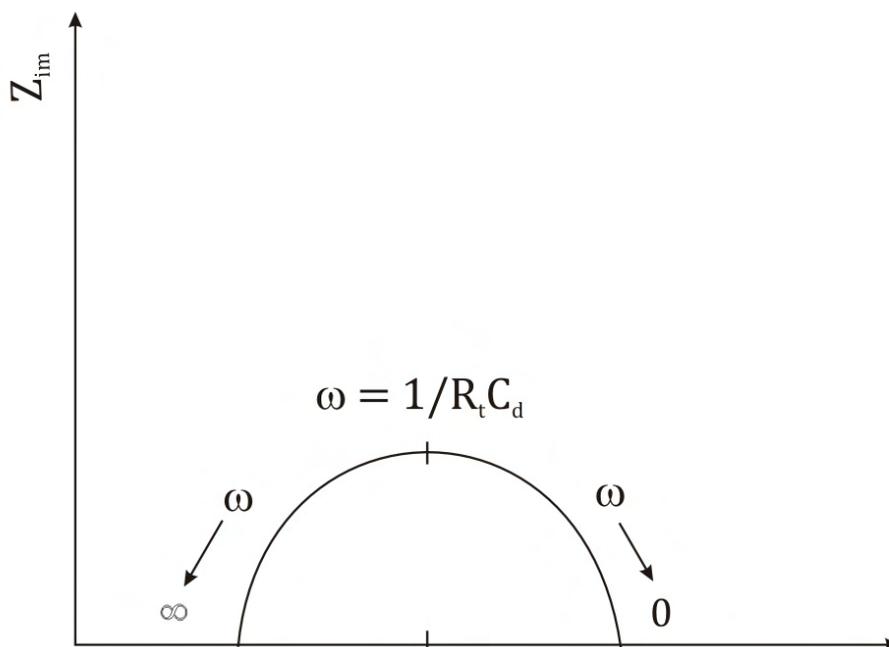


Figura 3.4. Gráfico de Espectroscopia de Impedância no plano complexo para o circuito equivalente da Figura 3.3.

A Figura 3.5 mostra o comportamento na combinação entre a impedância em baixas e altas frequências. A representação é conhecida como o gráfico de Nyquist.

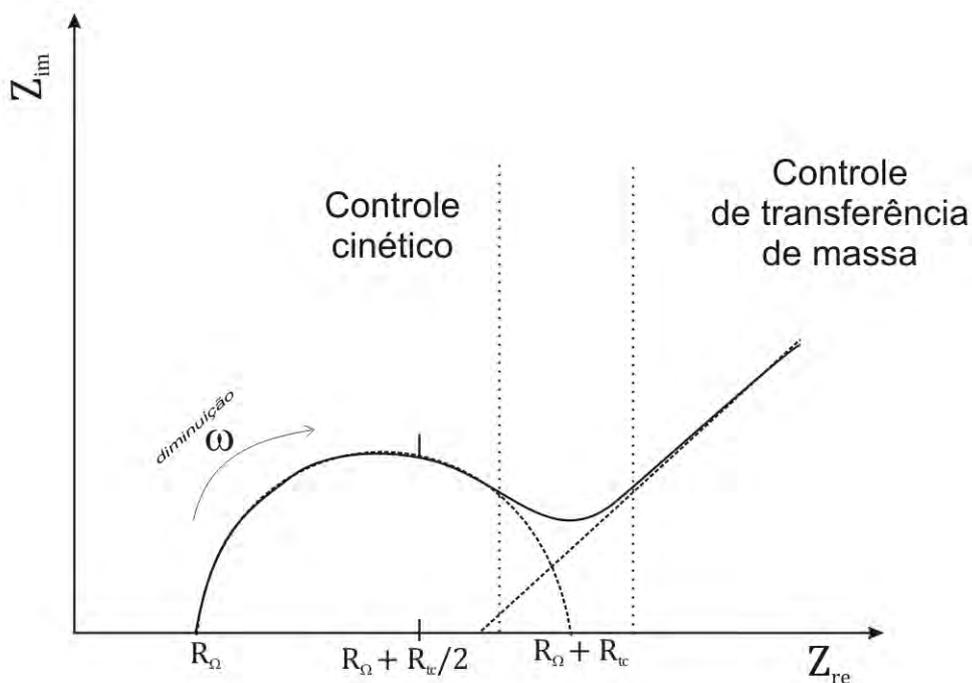


Figura 3.5. Representação esquemática do gráfico de Nyquist para sistema eletroquímico. As regiões de controle de transferência de massa e cinético são encontradas em baixas e altas frequências, respectivamente. [Adaptado de (BARD; FAULKNER, 2001)].

Em um sistema real, contudo, ambas as regiões (Fig. 3.5) podem não ser bem definidas no meio estudado. Em geral, a característica determinada é a resistência no processo de transferência de carga e a sua relação com a impedância de Warburg, a qual é controlada pela difusão. Se o sistema químico é cineticamente lento, isto mostrará um R_{tc} grande, e pode indicar somente uma região de frequência muito limitada, no qual a transferência de massa é um fator significativo no processo. Por outro lado, R_{tc} pode ser muito pequeno em comparação a resistência ôhmica e a impedância de Warburg tendo, portanto, um destaque sob toda a escala disponível da σ . Então o sistema é cineticamente simples, mas a transferência de massa passa a desempenhar um papel importante no sistema e a região semicircular não é bem definida (BARD; FAULKNER, 2001).

Assim, coletando os dados em diferentes pontos, isto é, em distintas faixas de frequência se obtêm um espectro característico para EIE. A interpretação do espectro de impedância é usualmente feita pelo modelo físico – esse modelo é expresso por uma equação matemática e, por sua vez, essa equação é representada por um circuito equivalente. Os valores dos componentes elétricos do circuito são associados com as propriedades físicas e/ou químicas na interface semicondutor/eletrólito. Contudo, a impedância experimental, como já salientado acima, não é um semicírculo bem definido e alguma dispersão em uma determinada faixa de frequência é encontrada. Nesse caso, o chamado elemento de fase constante (CPE, sigla inglês para *constant phase elements*) é utilizado, mas nem sempre é fácil atribuir um significado físico a esse elemento (BARCIA *et al.*, 2002). Dessa forma, dependendo da combinação (em série ou em paralelo) dos elementos (resistores, capacitores, elemento de fase constante, indutores, etc.) do circuito equivalente o espectro de impedância experimental pode ser ajustado (Figura 3.6).

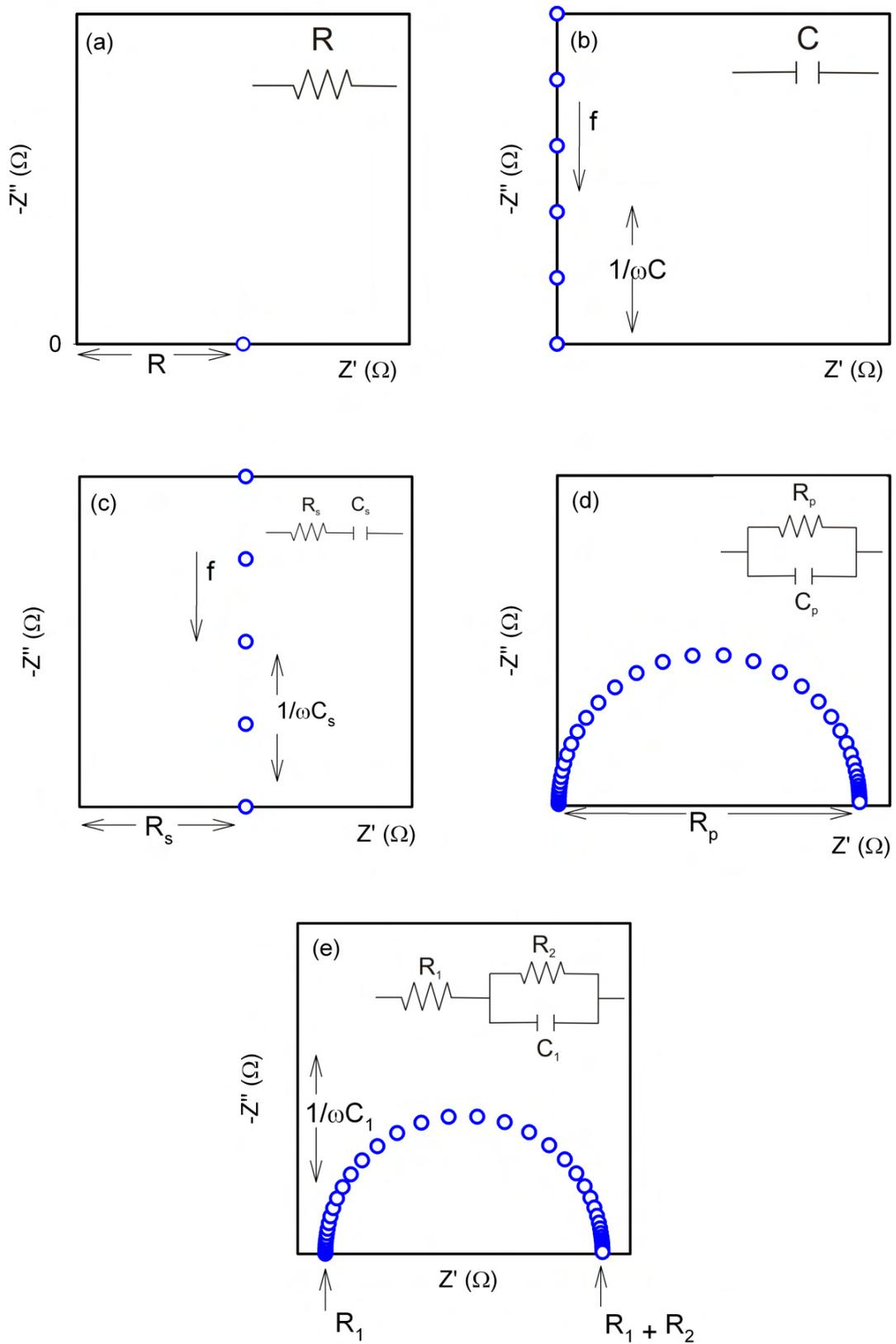


Figura 3.6. Espectro da EIE para diferentes elementos e circuitos equivalentes (em série e/ou paralelo).

Em geral, o estudo de reações que envolvem elétrodos se dá em promover no sistema uma alta ou baixa perturbação. Assim, direcionando o eletrodo a uma condição para longe do equilíbrio pode-se, assim, observar uma resposta, o qual é normalmente um sinal transiente. Outro caminho é perturbar a célula com sinal alternado de pequena magnitude e observar o caminho no qual o sistema segue a perturbação em estado estacionário. A utilização desse tipo de tratamento possui uma série de vantagens, dentre elas estão: (i) capacidade experimental para fazer medidas com alta precisão, uma vez que a resposta pode ser indefinidamente estável, (ii) capacidade de tratar a resposta teoricamente por linearização da corrente-potencial e (iii) medida sobre uma ampla faixa de tempo (ou frequência) (10^4 a 10^{-6} ou 10^{-4} a 10^6 Hz, por exemplo). Estas vantagens conduzem a simplificações importantes no estudo cinético e de difusão em diversos sistemas eletroquímicos. O que possibilita pela técnica EIE obter informações sobre as diferentes constantes de tempo associadas aos processos eletroquímicos (ou fenômenos físicos) que ocorrem no sistema, isto é, nas interfaces do eletrodo.

3.2 Linha de Transmissão

Um exemplo clássico para a dispersão de frequência com um significado físico foi descrito para elétrodos porosos por Levie, em 1967 (LEVIE, 1967). Ele considerou que a impedância de elétrodos porosos poderia ser descrito por um esquema de poros cilíndricos idênticos. Desta forma, a impedância de cada poro foi calculada pela técnica de linha de transmissão, assumindo as seguintes “regras”: (i) a resistividade da solução é independente das coordenadas ao longo dos poros no eixo-x; (ii) a condutividade da fase sólida é infinita (comportamento de eletrodo metálico) e (iii) a impedância local é independente do eixo x. A Figura 3.7 ilustra uma perspectiva geral de elétrodos compactos e porosos com duas fases (líquida e sólida) com os circuitos equivalentes representados.

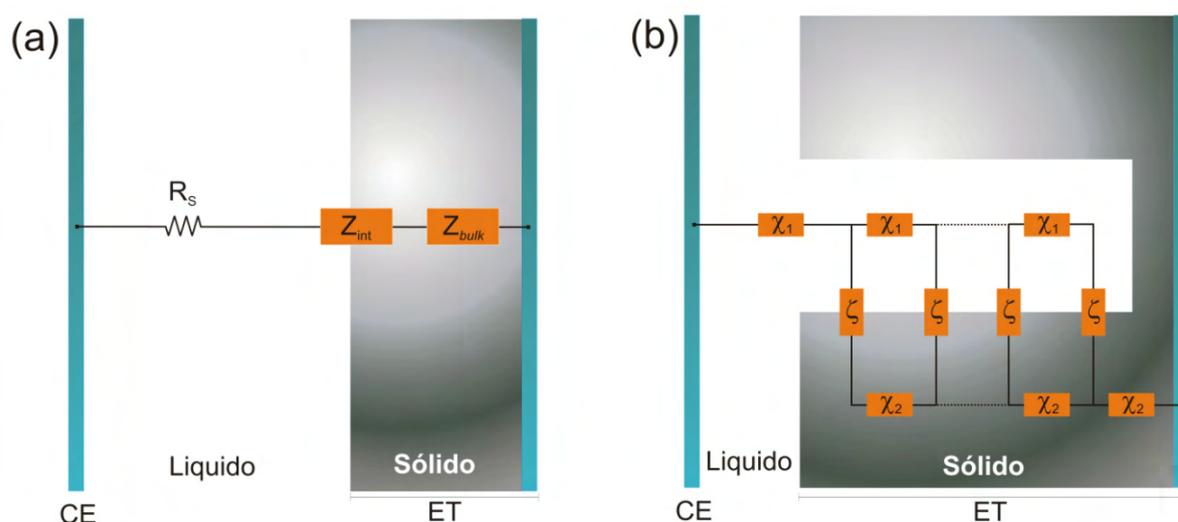


Figura 3.7. Esquema de elétrodo compacto plano (a) e poroso (b). Sendo R_s a resistência em série, Z_{int} impedância interfacial, Z_{bulk} impedância do bulk, CE contraeletrodo, ET elétrodo de trabalho, χ_1 e χ_2 são as impedâncias generalizadas para a fase 1 (sólido) e 2 (líquido) e ζ elemento de polarização/transfêrencia de carga na interface sólido/líquido [Adaptado de (BISQUERT *et al.*, 2000)]

No caso das CSSCs a estrutura é uma complexa rede de óxidos semicondutores – que podem ser partículas, fios, tubos, etc. de dimensões nanométricas – depositados e/ou crescidos em um OCT e permeados com um eletrólito redox e corante. Isso significa que esses elétrodos porosos operam em contato com eletrólitos com transporte de elétrons e espécies iônicas, simultaneamente, em fases sólidas e líquidas, respectivamente. Assim, nas CSSCs

há uma crescente busca na identificação, descrição e no entendimento dos processos físicos – como injeção, transporte, acúmulo e recombinação de cargas – que determinam e limitam o desempenho desse tipo de dispositivo. Desta forma, há um grande desafio no sentido de aperfeiçoar o processo de preparação dos filmes semicondutores com diferentes arquiteturas e morfologias. Além disso, acredita-se também que a rápida propagação dos elétrons na interface semicondutor/corante/eletrólito e a lenta recombinação são igualmente importantes para atingir uma eficiência de conversão mais elevada. Essas são etapas que determinam a flutuação da eficiência para mesmas as CSSCs com diferentes filmes e eletrólitos. Porém, a grande dificuldade em se avaliar os elétrodos, nas CSSCs, reside na separação das diferentes contribuições das etapas dos mecanismos cinéticos que, por sua vez, são compostos por diferentes tempos característicos e contribuem para a corrente elétrica global no processo de absorção da luz. Nesse aspecto a EIE tem sido uma ferramenta importante de caracterização das CSSCs (PETER; WIJAYANTHA, 2000; BISQUERT, 2002; BISQUERT; VIKHRENKO, 2004). O seu uso é “simples”, mas para a interpretação correta dos resultados há necessidade do uso de um modelo apropriado para que se possa obter informações e resultados coerentes.

Em 2000, J. van de Lagemaat *et alii* (VAN DE LAGEMAAT; PARK; FRANK, 2000) analisaram a influência do transporte de carga e da recombinação na eficiência de conversão das CSSCs pela técnica EIE e fotocorrente modulada⁴. As análises de EIE e de outros dados indicaram que o fotopotencial da célula e a diminuição do potencial elétrico na interface do FTO/TiO₂ são causadas pelo acúmulo de fotoinjeção de elétrons no filme de TiO₂. Nakade *et alii*, em 2003, avaliaram a influência do tamanho das nanopartículas de TiO₂ na difusão e recombinação dos elétrons nas CSSCs. Verificaram que o coeficiente de difusão aumentou com o tamanho de partícula entre as amostras preparadas pelos mesmos materiais precursores. O aumento foi relacionado à diminuição da área de superfície da película e à condição de contorno do grão. Os valores obtidos para o tempo de vida do elétron na recombinação diminuíram com aumento o tamanho de partícula, no qual segundo os autores está relacionada à taxa de transporte do elétron nos

⁴ Espectroscopia de Intensidade Fotocorrente Modulada é uma técnica no qual o eletrodo de trabalho é iluminado por uma fonte modulada senoidal.

elétrodos de TiO_2 (NAKADE *et al.*, 2003). Nestes casos apresentados podemos verificar que as análises estão restritas as condições de trabalho ou aplicação somente a partes separadas da célula.

Um dos primeiros trabalhos no qual a célula é analisada completa, por meio *EIE*, foi realizada por Frabregat-Santiago *et al.*, em 2005 (FABREGAT-SANTIAGO *et al.*, 2005). Nesse trabalho, os autores analisaram qual é a influência do eletrólito no transporte e na recombinação de carga, na ausência de luz (escuro) e sob iluminação, nas CSSCs. A interpretação foi realizada com sucesso, por meio de um modelo de impedância fundamentada na linha de transmissão (modelo de poros) (BISQUERT, 2002; HOSHIKAWA; KIKUCHI; EGUCHI, 2006) que descreve o transporte, o acúmulo e a recombinação do elétron na fase semicondutora e interfaces da célula. Já em 2006 Wang *et al.* (WANG *et al.*, 2006) estudaram a característica da alta eficiência das CSSCs via impedância. Concluíram que a eficiência elevada das células estava atribuída ao excelente transporte e à baixa taxa de recombinação dos elétrons no TiO_2 . Mostrou-se que uma alta condutividade na banda de condução que mantém a excelente injeção dos elétrons provenientes do corante é razão para alta eficiência nas CSSCs.

Pode-se verificar que *EIE* permite a análise tanto dos aspectos estruturais da interface sólido/eletrólito como dos aspectos cinéticos dos processos eletroquímicos que envolvem o processo de conversão de luz solar em energia elétrica e/ou química nas CSSCs. Isso significa que é possível avaliar o transporte dos elétrons no filme nanoestruturado, a recombinação do elétron na interface semicondutor/eletrólito e da difusão das espécies redox no eletrólito. Todos estes processos podem ser distinguidos de acordo com a forma do espectro de resposta de impedância em função da frequência e o modelo matemático coerentemente utilizado. Além disso, é possível estudar e analisar o comportamento do sistema quando um número grande de processos inter-correlacionados ocorre em diferentes velocidades (BISQUERT; VIKHRENKO, 2004; FABREGAT-SANTIAGO *et al.*, 2005).

A Figura 3.8 representa o circuito equivalente para uma CSSC completa medida sob ausência de luz.

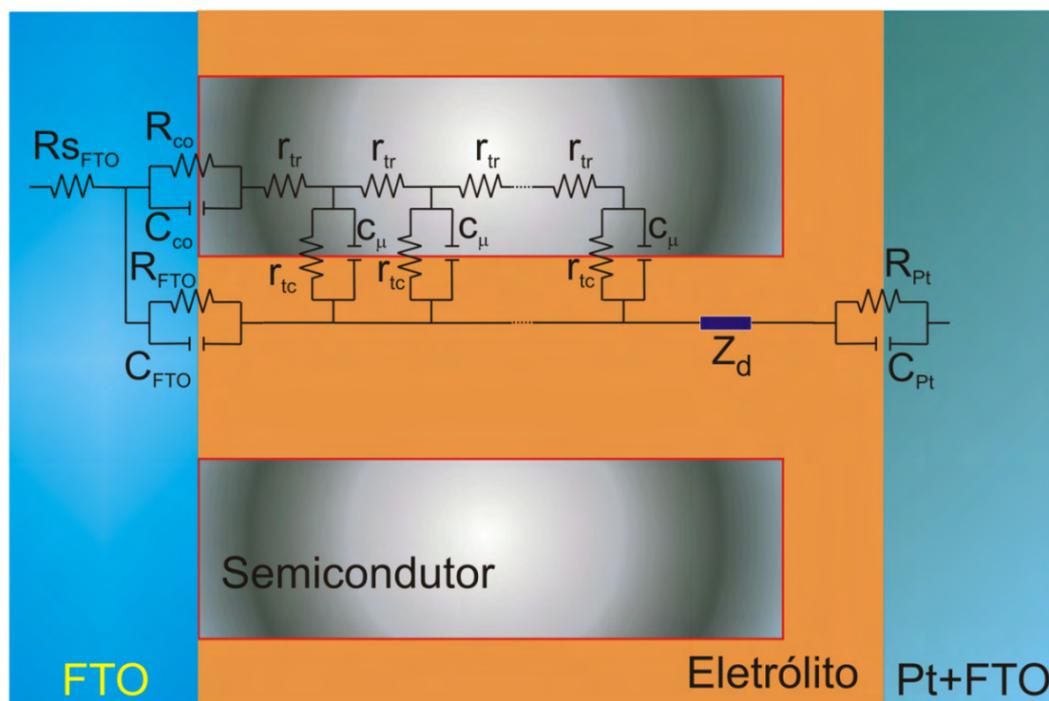


Figura 3.8. Circuito equivalente para uma CSSC completa (no escuro). $C_{\mu} = f(c_{\mu}L)$ é a capacitância química que está relacionada à mudança da densidade eletrônica em função do nível de Fermi; $R_{tr} = f(r_{tr}L)$ é a resistência de transporte do elétron; $R_{tc} = f(r_{tc}/L)$ é a resistência de transferência de carga. R_{ct} é a resistência de recombinação na interface semicondutor/eletrólito; R_s é a resistência em série relacionada a resistência de transporte no óxido transparente condutor; R_{FTO} é a resistência à transferência de carga para os elétrons que se recombinam na camada descoberta de FTO em contato com o eletrólito; C_{FTO} é a capacitância do triplo contato FTO/semicondutor/eletrólito; Z_d é a impedância de difusão das espécies redox no eletrólito; R_{Pt} é a resistência à transferência de carga na interface contraelétrodo/eletrólito; C_{Pt} é a capacitância interfacial na interface contraelétrodo/eletrólito; L é a espessura do filme semicondutor. [Adaptado de (FABREGAT-SANTIAGO *et al.*, 2005)]

A relação do modelo de linha de transmissão e as características da EIE, por meio da relação $Z_{Im} (-Z'')$ vs $Z_{Re} (Z')$ pode ser representada da seguinte forma (nem todos os parâmetros estão representados. Alguns deles serão discutidos nos resultados e discussões) (Figura 3.9):

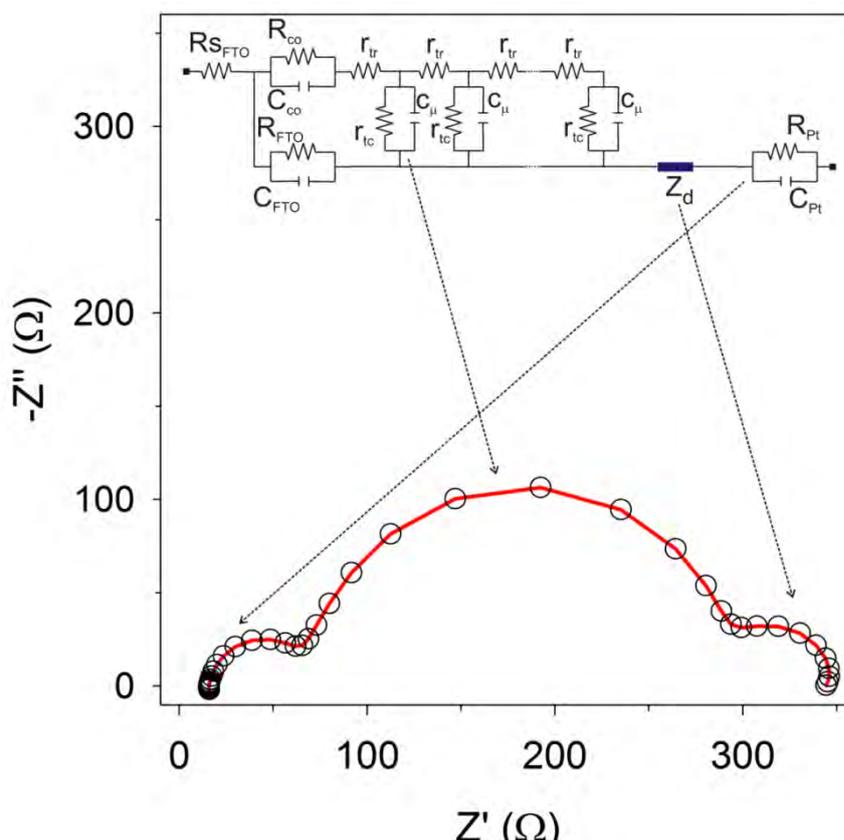


Figura 3.9. Representação alguns dos parâmetros da linha de transmissão (elemento definidos na Figura 3.8) que representa fisicamente os dados experimentais e o Gráfico de Nyquist para CSSC. O espectro de impedância foi obtido da medida, no escuro, em -0.7V para CSSC de nanotubos de ZnO.

Há aspectos importantes que devem ser definidos e, dessa forma, obter o que há de “relevante” na Figura 3.8 para uma análise completa nas células solares. Primeiramente pode-se observar que no modelo de linha de transmissão há dois canais em paralelo. Um representa o transporte através do semicondutor e, o outro, a espécie redox no eletrólito que preenche os poros. O processo de transferência de carga dos elétrons com os íons I_3^- ocorre na interface semicondutor/eletrólito, que por sua vez conecta esses dois canais (WANG *et al.*, 2006; BISQUERT *et al.*, 2008). Sendo essa interface representada pelo processo de resistência de transferência de carga (R_{tc}) e uma capacitância “química” (C_μ).

Capacitância é um importante conceito em processos eletroquímicos. Ela é usada quando um acúmulo de carga toma lugar na fase do sistema. Há diversos tipos de capacitâncias, variação essa que é dependente da natureza da fase e como a carga é distribuída e onde é acumulada. Quando o material é diferente de um metal, por exemplo, um eletrodo (tal como, TiO_2 , ZnO , WO_3 , etc.), especialmente, o

nível de Fermi, E_F (ou μ), muda. Assim, cargas são acumuladas dentro do material quando nenhuma transferência ocorre, originando a capacitância que depende da natureza química do eletrodo. Esse acúmulo de carga pode ser balanceado por diferentes caminhos, tais como mudança na dupla camada da interface eletrodo/eletrólito, intercalação de íons, entre outros. Em geral, a C_μ pode ser representada por:

$$C_\mu = e^2 \frac{dn}{d\bar{\mu}} \quad 3.19$$

Sendo n a densidade de partículas carregadas. Normalmente isto é dependente da densidade de estados no material, no qual o fator de ocupação é dado pela distribuição de Fermi-Dirac (BISQUERT, 2003). Em suma, a C_μ reflete a mudança de densidade eletrônica sob uma pequena variação do potencial químico. Assim, para um determinado nível de Fermi, isso é dado por (BISQUERT *et al.*, 2004a; WANG *et al.*, 2006):

$$C_\mu = e^2 \frac{\partial}{\partial E_F} \int_{E_2}^{E_1} F(E - E_{F_n}) g(E) dE \approx e^2 (E_F) \quad 3.20$$

No qual $F(E - E_{F_n})$ representa o fator de ocupação e é dado pela distribuição de Fermi-Dirac e $g(E)$ a densidade de estados. Em semicondutores de TiO_2 em CSSC o comportamento encontrado é na forma de uma distribuição exponencial de estados localizados no *bandgap* (FABREGAT-SANTIAGO *et al.*, 2003), de acordo com a seguinte equação:

$$g(E) = \frac{N_L}{k_B T_0} \exp \left[\frac{(E - E_c)}{k_B T_0} \right] \quad 3.21$$

Sendo N_L a densidade total de estados localizados e T_0 é o parâmetro com unidade em temperatura que determina a profundidade de distribuição abaixo da menor borda da banda de condução (E_c).

De fato, a capacitância medida pela EIE é a soma, ou melhor, a contribuição da capacitância eletrônica (C_μ) e carga espacial (C_{ce}) no lado do semiconductor e da camada de Helmholtz (C_H) e das espécies iônicas adsorvidas na superfície (C_{ad}) no lado do eletrólito. No sistema de análise a C_μ e C_{ce} ; C_H e C_{ad} estão em paralelos, respectivamente. Em geral, nas CSSCs não há nenhuma carga espacial dentro da faixa de potencial analisado. Logo, o C_{ce} pode ser negligenciado. Por sua vez, capacitância da dupla camada ($C_H \parallel C_{ad}$) tem somente uma pequena contribuição para capacitância total (WANG *et al.*, 2006).

Uma característica que se espera de uma célula com propriedades elevadas é que $R_{tc} \gg R_t$. Significando, que há uma menor perda de elétrons – durante o processo de difusão – pelo processo conhecido como recombinação. Nesse sentido a transferência de carga não é dependente da concentração dos íons redox na interface, ou seja, é dependente somente do potencial aplicado. Nesse caso, a recombinação ou transferência de carga na interface semiconductor/eletrólito é governada pela relação Butler-Volmer (NEWMAN; THOMAS-ALYEA, 2004):

$$j_{B-V} = j_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha}{k_B T} E\right) - \exp\left[-\frac{(1-\alpha)}{k_B T} E\right] \right\} \quad 3.22$$

Sendo j_0 a densidade de corrente de troca ou de intercâmbio (depende da composição da solução adjacente ao eletrodo, da temperatura e a natureza da superfície do eletrodo), α o fator de transferência ($\alpha = 0 \dots 1$). Nas CSSCs a transferência direta de elétrons da banda de condução para o par redox é dependente desse o fator α . Já $E = E_F - E_{redox}$ é a diferença de energia entre os níveis de Fermi do semiconductor com o par redox.

Para uma pequena queda de potencial no contraeletrodo em configurações de dois eletrodos – típico em CSSC – o E é governado pelo potencial aplicado

($V_a = -E/q$), sendo q a carga elementar do elétron. Assim é possível calcular a resistência de transferência de carga de acordo com a seguinte equação:

$$R_{FTO} = q \left(\frac{di}{dE} \right)^{-1} \quad 3.23$$

i é a corrente. Desta forma, aplicando a Eq. 3.22 na Eq. 3.21 pode-se obter as resistências para o potencial anódico e catódico aplicado, respectivamente (FABREGAT-SANTIAGO *et al.*, 2005):

$$R_C = R_{0C} \exp \left[\frac{\alpha q}{k_B T} V_a \right] \quad 3.24$$

e

$$R_A = R_{0A} \exp \left[- \frac{(1 - \alpha) q}{k_B T} V_a \right] \quad 3.25$$

Há outros elementos no modelo de linha de transmissão que descrevem os processos adicionais nas CSSCs. São eles: a resistência de transporte (R_t) do elétron no semicondutor; a resistência de transferência de carga (R_{pt}) e capacitância interfacial (C_{pt}) na interface contraelétrodo/eletrólito; a resistência em série (R_s) relacionada à resistência de transporte no OCT; a resistência à transferência de carga (R_{FTO}) para os elétrons que se recombinam na camada descoberta do FTO em contato com o eletrólito; a capacitância (C_{FTO}) do triplo contato FTO/semicondutor/eletrólito; a impedância de difusão (Z_d) das espécies redox no eletrólito. Esses elementos juntamente com os aspectos da C_μ e R_{tc} envolvidos serão discutidos, conforme a abordagem, em detalhes mais adiante.

Outro ponto é que o desenvolvimento e a caracterização de materiais nanoestruturados são importantes para o aprimoramento das CSSCs, uma vez que

a eficiência é consequência direta da arquitetura dos dispositivos. Nesse contexto, o modelo de EIE mostra-se uma técnica poderosa para investigar os fenômenos cinéticos e de transporte de carga envolvidos nas reações redox das CSSCs. Isso porque os processos cinéticos (injeção, transporte, acúmulo e recombinação das cargas) conduzem a informações importantes sobre o mecanismo de conversão de energia. Além disso, é possível determinar a densidade de corrente referente aos fenômenos superficiais nas células solares. Contudo, a aplicação desta técnica para o estudo/análise das CSSCs não é trivial. Portanto, há a necessidade de aperfeiçoamento para o entendimento do mecanismo global e fenômenos cinéticos particulares relacionados ao processo de conversão para este tipo de dispositivo com diferentes arquiteturas e morfologias.

4 **O**bjetivos

Tem-se por objetivo geral consolidar, experimental e teoricamente, a técnica de Espectroscopia Impedância Eletroquímica para o entendimento do mecanismo de funcionamento das CSSCs, visando integrar o processo de caracterização para desenvolvimento nanoestruturas específico para o aperfeiçoamento dos dispositivos em estudo. Já os objetivos específicos são:

- Avaliar as condições de novas metodologias de fabricação de nanoestruturas (partículas, tubo, etc.) com propriedades otimizadas e específicas para aplicação em elétrodos de CSSCs.
- Aplicação de técnicas de resposta em frequência no estudo e análise das etapas cinéticas limitantes e para o entendimento dos fenômenos de transporte, recombinação e condutividade nos dispositivos avaliados.

5 Nanotubos de ZnO em CSSCs

Nessa seção apresenta-se os resultados das análises por EIE das CSSC tendo como fotoanodo nanotubos de ZnO. A ênfase é analisar como essa arquitetura e morfologia se comporta no processo de conversão de energia solar em corrente elétrica, avaliando as etapas cinéticas durante esse processo.

5.1 Introdução

Os semicondutores mais utilizados em células solares são os que possuem um grande bandgap (BG) (óxidos de metais tais como Ti, Sn, Zn, por exemplo), uma vez que são mais resistentes à fotocorrosão. A largura do BG descreve a intensidade da ligação química, ou seja, quanto maior é o BG, maior é a estabilidade do material sob iluminação. Dentre os semicondutores mais utilizados em CSSCs está o óxido de titânio (anatase, $E_g = 3\text{-}3.2$ eV). Em termos de aplicação o que lhe atribui resistência à fotocorrosão (BG alto), no entanto, o torna insensível ao espectro eletromagnético na região do visível. Sendo assim, semicondutores que possuem um grande BG apresentam a desvantagem de absorver próximo à região do ultravioleta, fato que limita a sua eficiência na conversão da luz solar. Para o aumento de seu desempenho utiliza-se, com já salientado, um corante sensibilizador. Assim, o corante tem o papel de absorve na região visível do espectro - o corante absorve fótons na região do visível e injeta com maior facilidade na banda de condução do TiO_2 . Isso porque a energia com que o elétron é injetado é menor que a energia do BG do TiO_2 . Esse semiconductor trás muitas vantagens para o CSSCs: baixo custo, disponível e atóxico. Além disso, é o semiconductor que apresenta os melhores desempenhos reportados até o momento para este tipo de dispositivo. A alta eficiência está diretamente relacionada ao produto entre o corante com moderada extinção e o fotoanodo de TiO_2 com elevada área superficial (NAZEERUDDIN *et al.*, 2005; GREEN *et al.*, 2006). Contudo, mesmo com uma eficiência de conversão máxima de 11 % (GRÄTZEL, 2005) há um busca constante de novas maneiras de melhorar esse dispositivo. Principalmente, no que se refere ao desempenho da fotovoltagem, por meio do aumento da corrente limite e da ponte com o par redox (que requer um pequeno sobrepotencial para reduzir a oxidação do corante) (MARTINSON *et al.*, 2007).

Diversos métodos para diminuir a velocidade de reações parasitas no semiconductor têm sido estudados. Nesse sentido, entre os outros óxidos semicondutores o óxido de zinco (ZnO) tem sido objeto de importantes pesquisa para aplicação em CSSCs (RENSMO *et al.*, 1997; KATOH *et al.*, 2004; LIN *et al.*, 2008). Ele é considerado uma alternativa ao TiO_2 devido, principalmente, a sua transparência, alta mobilidade eletrônica, afinidade e nível de energia do *bandgap*

similar (3,4 eV) (GUO *et al.*, 2005; MARTINSON *et al.*, 2007; LIN *et al.*, 2008). Outro ponto é a possibilidade de dopá-lo para gerar, mesmo não sendo um processo trivial, semicondutores do tipo n ou p. Em virtude disso, essas características do ZnO podem, em CSSCs, proporcionar um transporte eletrônico mais eficiente e, assim, favorecer a coleta eficiente de elétrons injetados no semicondutor nas células solares. No entanto, o ZnO, quando aplicado às CSSCs, possui uma eficiência mais baixa que o TiO₂ (SOLBRAND *et al.*, 2000). Um dos fatores que leva a isso é a excessiva agregação do corante na superfície do ZnO (KEIS *et al.*, 2000), causando sua degradação e, conseqüentemente, lenta injeção de elétrons do corante para o ZnO.

De fato o processo cinético (lenta injeção por parte do corante) que envolvem o ZnO como fotoanodo determina o processo de transferência de carga e capacidade destes materiais como elétrodos ativos nas CSSCs. Desta forma, muitos esforços tem sido realizados para preparar diferentes arquiteturas (fios, placas, tubos, entre outras) de filmes de ZnO com objetivo de aumentar a coleta das cargas injetadas pelo corante e propriedades injeção dos elétrons na banda de condução do óxido. Dessa forma, nessa etapa do trabalho quantificamos a característica da condutividade e da capacitância dos fotoanodos de nanotubos de ZnO aplicados em CSSC por EIE. Avaliando, portanto sua viabilidade como fotoanodo em CSSC, uma vez que uma das propriedades cruciais que determina o desempenho fotovoltaico é a densidade de cargas eletrônica.

5.2 Parte Experimental⁵

Os filmes de nanotubos de ZnO foram preparados de acordo com o trabalho de Martinson *et al* (MARTINSON *et al.*, 2007). Uma membrana comercial anódica de óxido de alumínio (AOA) (Anodisc, Whatman 13) com 60 μm de espessura nominal e com poros de 200 nm com 25-50 % de porosidade foi recoberta uniformemente com 16 nm de ZnO. A exposição via exposição de dietilzinco e água à temperatura de 150 °C foi feita via 6s com purga de nitrogênio a cada 5s entre as exposições. A exposição desses reagentes sobre o AOA foi realizada por ALD (*Atomic Layer Deposition*). Em seguida, a membrana, após as exposições, foi calcinada a 450 °C por 30 minutos para aumentar a cristalinidade. Uma camada condutora de 1 μm de óxido de zinco dopado com alumínio (ZnO:Al - AZO) foi depositada, via ALD, em um dos lados da membrana calcinada para fazer o contato entre o nanotubos. Posteriormente, foi evaporado ouro como recobrimento (100 nm) ao longo da membrana para melhorar, durante as medidas elétricas, o contato elétrico entre as partes do sistema, ou seja, entre o AZO e o sistema coletor de corrente.

Os filmes de ZnO foram imersos em 0,5 mM do corante N719 (*cis-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)-ruthenium(II)bis-tetrabutyl ammonium*) em etanol absoluto por 30 min. Em seguida, os filmes foram lavados com acetonitrila para tirar o excesso de corante. A célula foi montada selando o filme de ZnO e o contraelétrodo por meio de um filme termoplástico (Surlyn, ~25 μm de espessura, Du-Pont) que também serviu como espaçador. A área dos filmes de ZnO foi limitada em ~0,28 cm^2 por do termoplástico (Surly da Dupont). A solução eletrolítica usada como par redox foi preparado com 0,5 M Lil, 0,05 mM I_2 , 0,5 M 4-terc-butilpiridina em 3-metoxi-propionitrila (3-MPN) e, posteriormente, introduzida na célula selada através de um furo no contraelétrodo. O furo foi selado com filme termoplástico (Surlyn, Dupont) e placa de vidro para evitar sua evaporação. No caso das medidas experimentais para analisar o aumento do I_3^- , quantidades de Lil e I_2 foram adicionadas e, assumiu-se que sua reação tenha sido completa. O contraelétrodo foi preparado via decomposição térmica da solução etanólica de ácido cloroplátinico (H_2PtCl_6) (Aldrich) a 450°C por 30 minutos. Uma fina camada da

⁵ Os nanotubos de ZnO foram preparados por Alex A. B. Martinson do Grupo do Prof. Joseph Hupp (Department of Chemistry, Northwestern University, Evanston, Illinois, USA).

solução foi depositada sobre FTO e, em seguida, os substratos recobertos com platina foram tratados termicamente a 450°C por 30 minutos.

A célula solar completa foi colocada em um banco ótico e iluminada com um simulador solar (1000 W classe A Newport, 91192-A) com um sol (100 mW/cm²) (Figura 5.1).

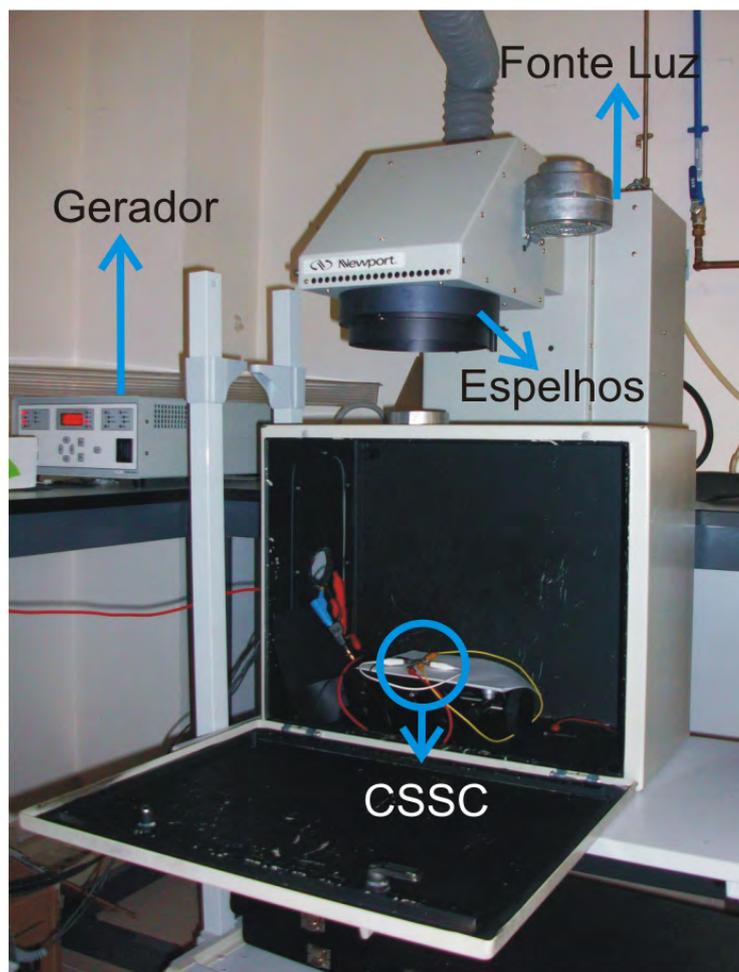


Figura 5.1. Simulador solar usado nessas medidas.

As medidas eletroquímicas foram realizadas com dois (célula completa) e três elétrodos. As medidas com três elétrodos foram realizadas com Ag/AgNO₃ (0,01 M em acetonitrila) como elétrodo de referência e Pt como contraelétrodo. A solução eletrolítica inerte usada foi TBAPF₆ (sigla em inglês para *tetra-n-butylammonium hexafluorophosphate*) com concentração de 0,1 M em 3-MPN. A Figura 5.2 mostra o porta amostra usado para realização dessas medidas. O potenciostato PGSTAT-30

com módulo de análise de frequência (FRA), AUTOLAB, foi usado para medir a impedância eletroquímica do sistema. Registrou-se espectros de impedância em 40 pontos, na faixa de frequência foi de 400 kHz a 5 mHz, usando amplitude de 50 mV (rms) do sinal da corrente alternada (AC, do inglês *alternating current*).

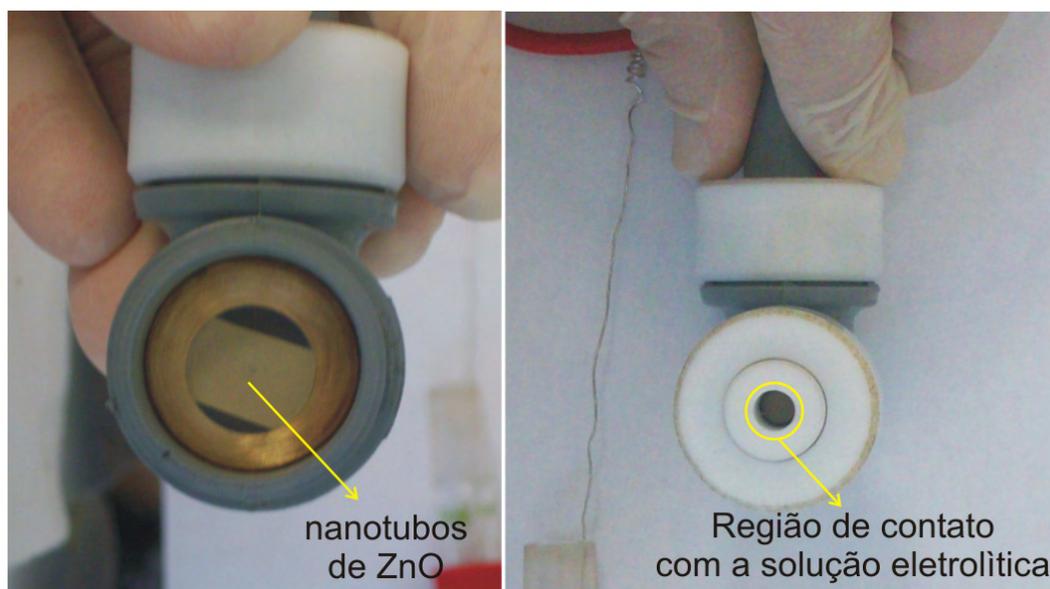


Figura 5.2. Suporte para medidas em configuração com 3 eletrodos.

A análise do decaimento da fotovoltagem (V_{ca} decay) foi medida na condição do potencial de circuito aberto no potenciostato *CH Instruments 1202*. A iluminação monocromática do lado do fotoanodo para a análise de IPCE foi realizada com Espectrômetro de Fluorescência Jobin-Yvon com 13 nm *bandpass*. A fotocorrente foi coletada sob condições de curto-circuito em incremento de 10 nm. O n_{LH} (absorção da luz) das CSSCs de nanotubos de ZnO foi derivado das medidas da transmissão e da refletância dos fotoanodos em isopropanol antes e depois da adsorção do corante no Espectrômetro de UV-vis-NIR (Varian Cary 5000) equipado com esfera de integração (DRA-2500). A correção da refletância foi feita para o fotoanodo após a adsorção do corante, mas não a absorbância devido ao OCT.

5.3 Resultados e discussão

A Figura 5.3 mostra os resultados de microscopia de varredura (MEV) da membrana de AOA com nanotubos de ZnO. Por essa figura pode-se observar que os nanotubos têm ~64 μm de comprimento (indicado pela seta na vertical, Figura 5.3a) e possuem uma espessura estimada de 16nm.

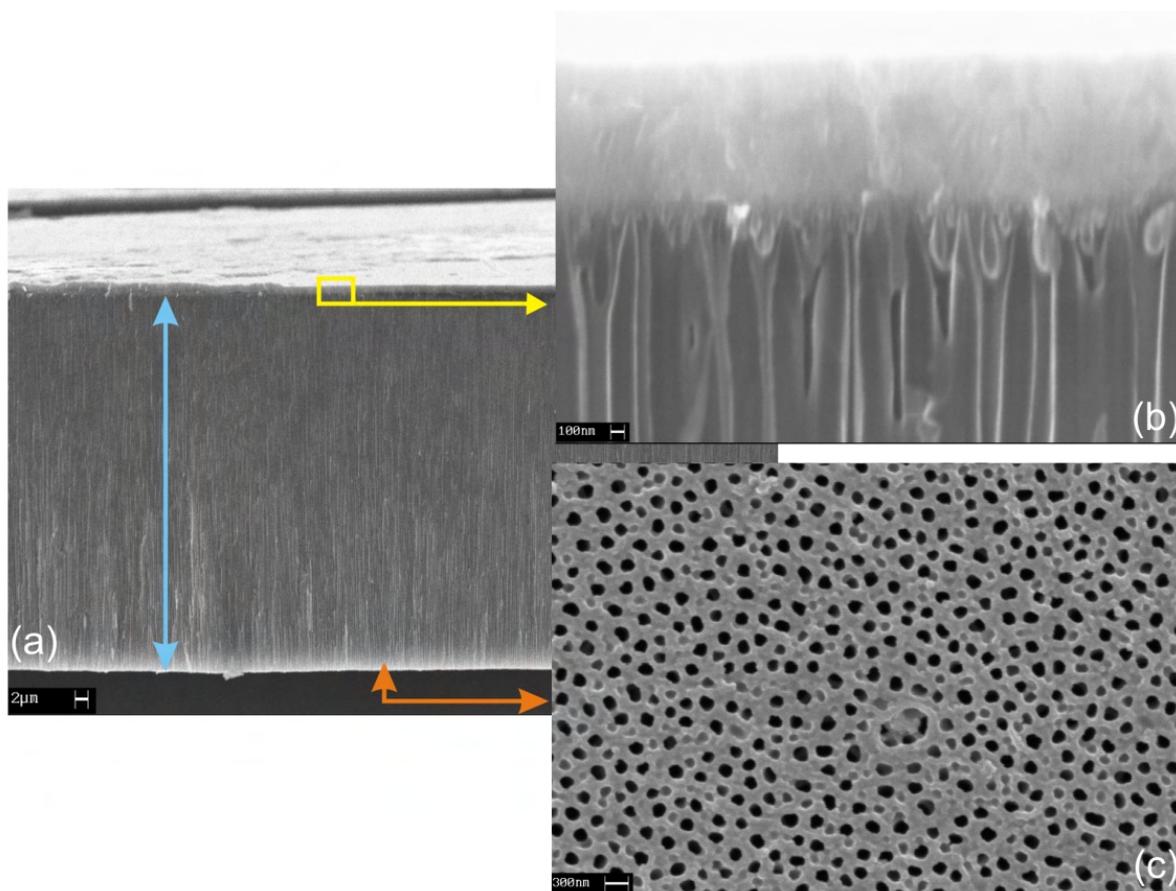


Figura 5.3. MEV dos filmes de nanotubos de ZnO. (a) seção transversal da membrana. (b) contato entre os nanotubos e AOA e (c) topo da membrana.

A EIE tem, como salientado (Seção 3), se mostrado uma técnica eficiente para elucidar a competição cinética entre interceptação dos elétrons (por I_3^-) e difusão pelo coletor de corrente (geralmente pelo FTO) (FABREGAT-SANTIAGO *et al.*, 2002; KERN *et al.*, 2002; BISQUERT; VIKHRENKO, 2004). Desta forma, como referência de comparação às CSSCs de nanotubos de ZnO usamos células solares de nanopartículas de TiO_2 com alto desempenho (i.e., 10 a 11% de eficiência), as quais tem sido caracterizadas por EIE (WANG *et al.*, 2006). A Figura 5.4 ilustra o

circuito equivalente utilizado durante as análises de EIE neste trabalho. Vale salientar que diferentemente de outros trabalhos relatados na literatura, a comunicação entre o eletrólito e o FTO não é direta, isto é, o contato entre eles está inibido pela arquitetura do fotoelétrodo com os nanotubos de ZnO (Figura 5.3b).

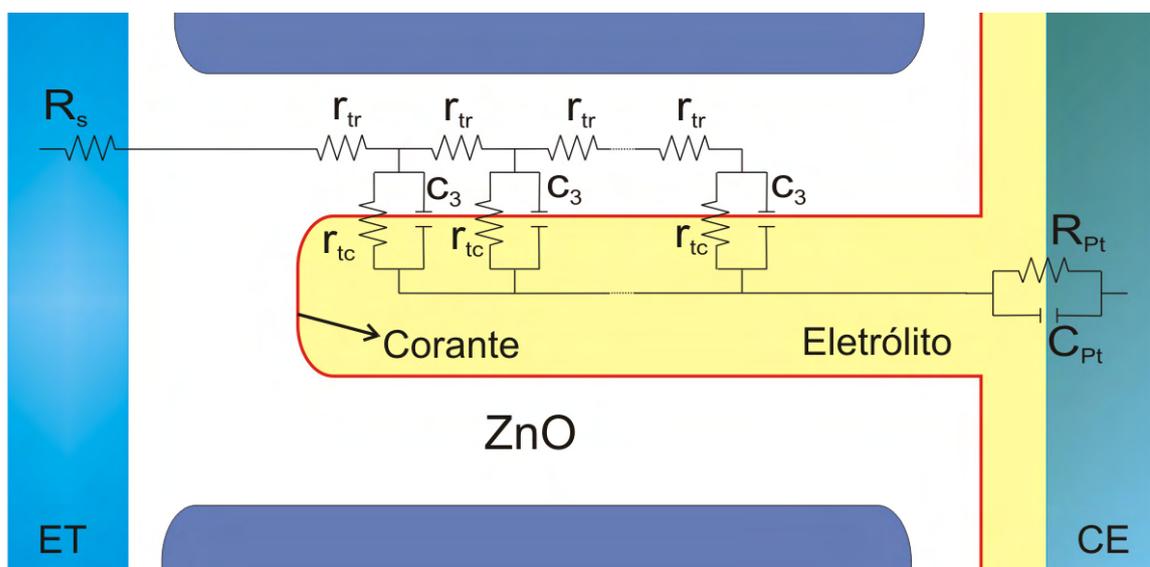


Figura 5.4. Circuito equivalente para as CSSC com nanotubos de ZnO.

O gráfico de Nyquist (Figura 5.5) apresenta as características das CSSCs de nanotubos de ZnO. De acordo com outras curvas de impedância para CSSCs o semicírculo a baixa frequência representa caracteristicamente a resistência de transferência de carga ($R_{tc} = f(r_{tc}L)$) junto à capacitância química (c_3), em paralelo, na interface semiconductor/eletrólito, lembrando que nas CSSCs convencionais a capacitância química (BISQUERT, 2003) é representada como C_μ . Ampliando a região a alta frequência, Figura 5.5b, nota-se a presença de um pequeno semicírculo que está diretamente relacionado à resistência (R_{Pt}) e capacitância (C_{Pt}) na interface eletrólito/contraelétrodo (cátodo Pt). Já a “reta”, com inclinação de aproximadamente 45° , representa a resistência de transporte de carga (R_{tr}) ao longo dos nanotubos de ZnO.

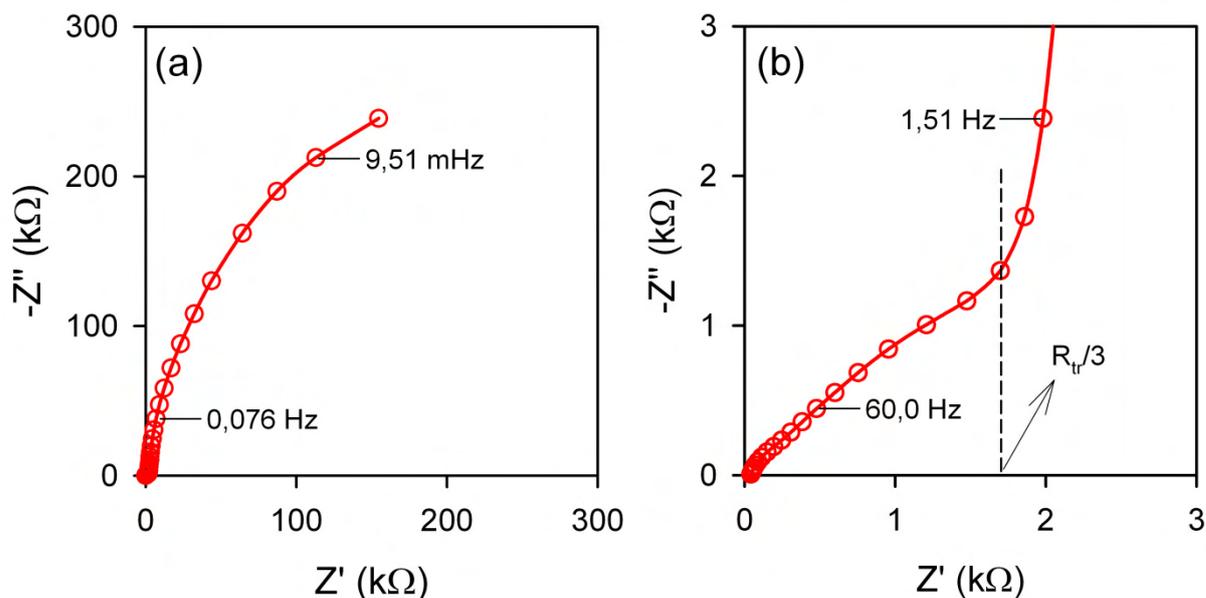


Figura 5.5. (a) Espectro de impedância no potencial de -0,3 V sob ausência de luz. (b) Ampliação do mesmo espectro para mostrar a resposta a alta frequência. Nota: Outro Espectro de impedância no potencial a -0,7 V esta representada na Figura 3.9.

A impedância da linha de transmissão apresentada na Figura 5.4 é:

$$Z(\omega) = \left(\frac{R_{tr}R_{tc}}{1 + 1\omega/\omega_{rec}} \right)^{1/2} \coth \left[\left(\frac{R_{tr}}{R_{tc}} \right)^{1/2} (1 + 1\omega/\omega_{rec})^{1/2} \right] \quad 5.1$$

na qual, $\omega_{rec} = (R_{tc}C_3)^{-1}$ é a frequência do processo de transferência de carga. Vale ressaltar que na Eq. 5.1 não estão representadas as contribuições do FTO (R_s) e do contraelétrodo (R_{pt} e C_{pt}) (BISQUERT *et al.*, 2000; BISQUERT, 2002).

O primeiro parâmetro avaliado neste trabalho foi à condutividade eletrônica (σ_n) a qual pode ser obtida de acordo com:

$$\sigma_n = \frac{L}{B} R_{tr}^{-1} \quad 5.2$$

sendo que $R_{tr} [= f(r_{tc}L)]$ e L representam, respectivamente, a resistência de transporte macroscópica ao longo dos nanotubos de ZnO e o seu comprimento

(Figura 5.3a) e B a área dos filmes de ZnO exposta através da limitação do espaçador termoplástico (Surlyn) que foi de $\sim 0,28 \text{ cm}^2$.

A condutividade dos nanotubos de ZnO (nt-ZnO) e nanopartículas de TiO_2 (np- TiO_2) com alta eficiência (10%) (WANG *et al.*, 2006) em CSSCs são comparados na Figura 5.6.

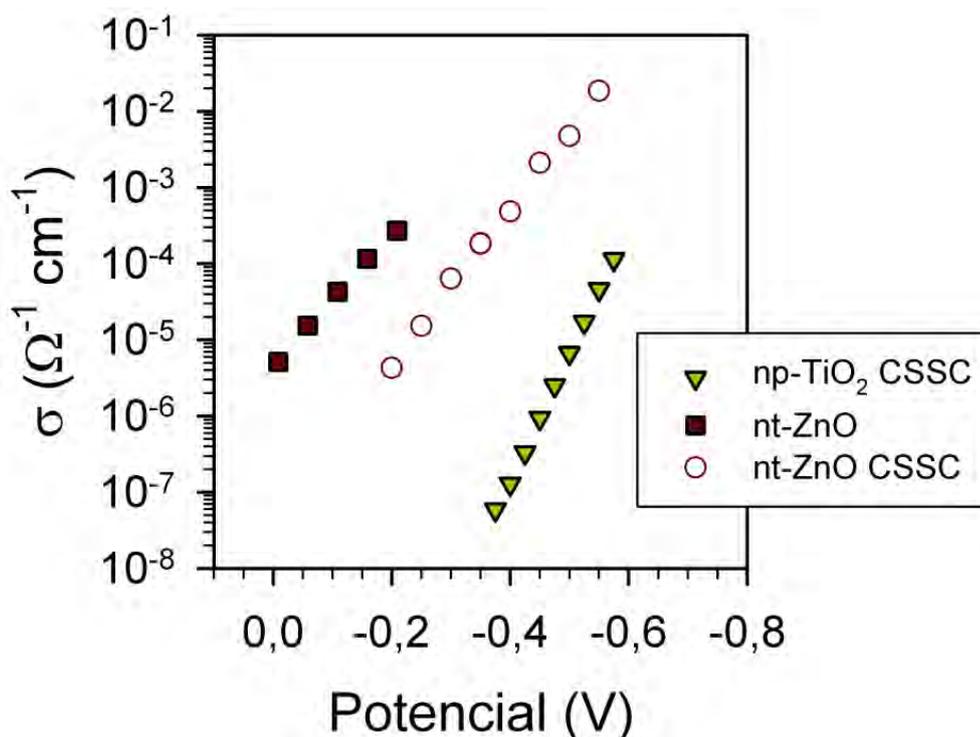


Figura 5.6. Variação da condutividade eletrônica com a variação do potencial de nanotubos de ZnO não sensibilizados (configuração com 3 elétrodos) (■) e como CSSCs de nanotubos de ZnO (○) e de filmes de TiO_2 (▼). A escala do potencial para as medidas com 3 elétrodos (■) em eletrólito inerte foram corrigidos de acordo com o potencial do par redox (I^-/I_3^-).

Comparado às CSSCs tradicionais à base de np- TiO_2 , observa-se que as CSSCs à base de nt-ZnO policristalinos se mostram com condutividade 100 vezes maior para o mesmo potencial aplicado, em relação ao I^-/I_3^- . Este resultado é importante com respeito ao desempenho fotovoltaico do dispositivo, pois torna a célula mais tolerante à recombinação do elétron, pelo menos no que diz respeito ao processo de coleta de cargas (η_{CC}) e de conversão dos fótons incidentes em corrente elétrica (IPCE, sigla em inglês). Outro ponto importante que se pode observar na Figura 5.6 é que o nt-ZnO em eletrólito inerte, ou seja, sem corante, apresenta uma condutividade mais elevada do que na configuração de CSSCs (2

elétrodos). Esse resultado sugere um deslocamento para cima da banda de condução do nt-ZnO com 16 nm de espessura (ca. 0.15-0.20 eV) devido à composição do eletrólito e a adsorção das moléculas do corante (FABREGAT-SANTIAGO *et al.*, 2005; HAQUE *et al.*, 2005).

A essencial quantificação elétrica que relata uma mudança na concentração de cargas para uma mudança no potencial é a capacitância. De acordo com o princípio fotovoltaico, a injeção de elétrons pelo corante no semicondutor, sob iluminação, gera um aumento na densidade de elétrons (n) o qual proporciona uma elevação do nível de *quasi-Fermi* (E_F), produzindo o efeito fotovoltaico (diferença de potencial causada por fótons) (BISQUERT *et al.*, 2004b). Como salientado na introdução (Seção 3), o nível de *quasi-Fermi* ocorre quando uma voltagem externa é aplicada em um eletrodo semicondutor, proporcionando uma diferença de potencial eletroquímico na solução. Isto é, entre o nível de Fermi para o sistema redox e o nível de Fermi no eletrodo semicondutor (MILLER; MEMMING, 2003). Desde que, $dE_{Fn} = -qdV$, no qual q é a carga elementar, a relação do potencial para a densidade de cargas em medidas de EIE é observada, principalmente, na capacitância química que tem a fórmula geral:

$$C_{\mu} = q \frac{dn}{dV} R_{tr}^{-1} \quad 5.3$$

Em virtude disso, é de se esperar que a capacitância aumente com a polarização direta, proporcionando um aumento no acúmulo de cargas. Por exemplo, para uma distribuição exponencial de estados no *bandgap* (como tipicamente observado em np-TiO₂), a Eq. 5.4 implica que os valores de capacitância sejam (BISQUERT *et al.*, 2008) :

$$C_{\mu} = C_{0,\mu} \exp \left[-\alpha \frac{qV}{k_B T} \right] \quad 5.4$$

No qual $k_B T$ é energia térmica e $\alpha = T/T_0$, T_0 é o parâmetro térmico com unidade de temperatura que indica a profundidade da distribuição. Sendo que valores de $T_0 = 800 - 1200K$ tem sido encontrados para np-TiO₂ (WANG *et al.*, 2006; BISQUERT *et al.*, 2008). Para os fotoanodos de nt-ZnO a capacitância cresce exponencialmente com a polarização direta (Figura 5.7).

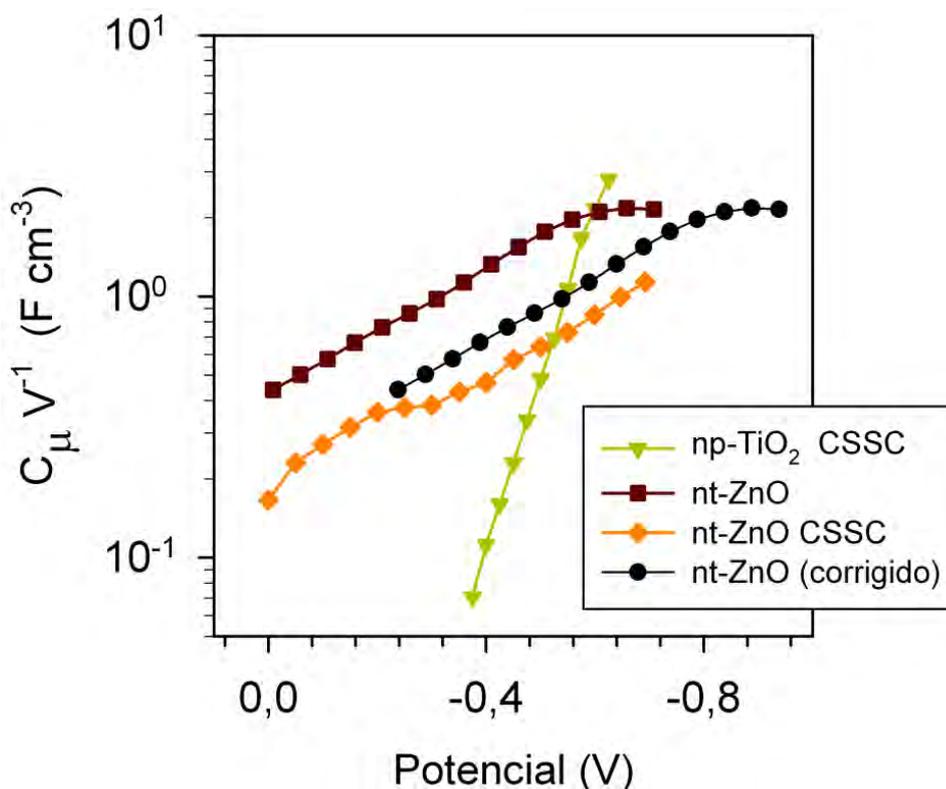


Figura 5.7. Capacitância química de ZnO em CSSC e em configuração de 3-elétrodos comparada com a CSSC de np-TiO₂. A curva (—●—) representa o deslocamento no eixo horizontal para corrigir o deslocamento da banda de condução como discutido na medida de condutividade.

O aumento da capacidade indica que há uma boa comunicação elétrica entre o nível de *quasi-Fermi* no semicondutor e o substrato condutor (região de potencial mais positivo). Além disso, este aumento da capacidade mostra que há um acúmulo significativo de cargas nas paredes dos nt-ZnO porosos. A capacitância resultante apresenta valores finais de α (coeficiente angular) reproduzíveis tanto para as CSSC em eletrólito com par redox, quanto para aquelas em solução inerte de TBAF₆, indicando que a distribuição de estados eletrônicos permanece constante apesar da mudança na vizinhança de contato entre semicondutor/eletrólito. As CSSCs de nt-ZnO exibem uma capacitância química menor do que os fotoanodos não

sensibilizados medidos em eletrólito inerte não aquoso (na configuração com 3 eletrodos). Parte desta diferença pode ser explicada pelo deslocamento da banda de condução conforme deduzido nos dados de condutividade. Certamente, se os dados de capacitância estão deslocados no potencial da mesma forma que a condutividade, conforme sugerido e observado na Figura 5.6, obtém-se valores mais próximos destas capacitâncias para os dois eletrólitos utilizados nessa análise. A pequena diferença resultante pode ser atribuída à interação da adsorção do corante na superfície do ZnO com os aprisionamentos de cargas superficiais.

A Figura 5.7 mostra que a inclinação da curva de capacitância *versus* potencial para nt-ZnO é substancialmente menor do que o valor usualmente obtido para CSSCs à base de np-TiO₂. Para as CSSCs à base de nt-ZnO o parâmetro térmico (α) é 0.06, em $T_0 = \sim 5000K$. Valores similares para T_0 (de 5500 K) tem sido reportados para nanotubos de TiO₂ como fotoanodos em CSSCs (FABREGAT-SANTIAGO *et al.*, 2008; JENNINGS *et al.*, 2008). Entretanto, uma interpretação da capacitância para os nt-ZnO como fotoanodo em CSSCs não é simples, uma vez que a camada ativa no eletrodo de trabalho é relativamente fina e o grau de dopagem do material que forma essa camada é desconhecido. Em virtude disso, não se pode, por exemplo, rejeitar inteiramente a possibilidade de que uma camada de depleção possa se formar na superfície do ZnO como observado em colunas mais espessas de ZnO (MORA-SERO *et al.*, 2006a).

Foi observado pela Figura 5.5 que a resistência de recombinação de cargas (R_{tc}) é muito maior que a resistência de transporte (R_{tr}), o que dá indícios para um bom desempenho para as CSSCs à base de nt-ZnO. Porém, os valores e a inclinação das curvas de R_{tc} são menores na CSSC a base de nt-ZnO do que nas com np-TiO₂, Figura 5.8.

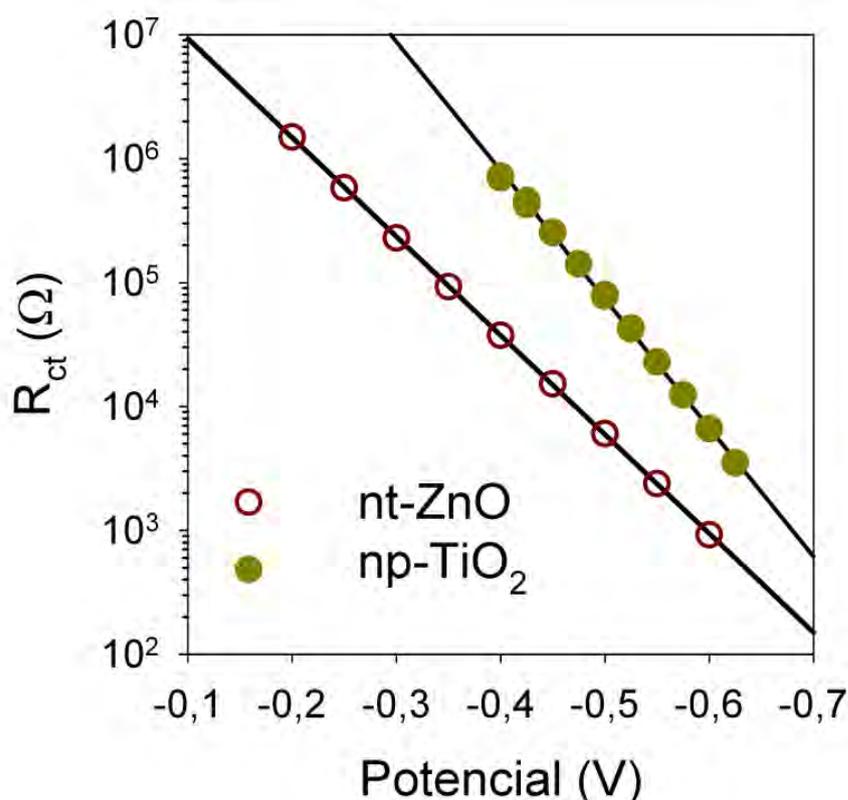


Figura 5.8. Comparação da resistência de transferência de carga de nt-ZnO e np-TiO₂ em CSSC.

A inclinação pode ser representada pelo fator de transferência (β) da Equação de Buttler-Volmer (FABREGAT-SANTIAGO *et al.*, 2005):

$$R_{tc} = R_{0,tc} \exp \left[-\beta \frac{qV}{k_B T} \right] \quad 5.5$$

Aplicando-se a Eq. 5.5 pode-se obter $\beta_{ZnO} = 0,46$ e $\beta_{TiO_2} = 0,60$. A transferência direta de elétrons da banda de condução do semiconductor para o par redox é dependente do fator β . Assim, um menor fator de transferência tem-se como consequência um fator de preenchimento (FP) final menor para nt-ZnO ($FP \approx 0,55$) em relação a np-TiO₂ ($FP \approx 0,76$) em CSSC. Por outro lado, um menor valor na resistência de transferência de carga implica que o potencial de circuito aberto será reduzido para as CSSCs de nt-ZnO (FABREGAT-SANTIAGO *et al.*, 2007).

A eficiência na coleta dos elétrons pode ser discutida em termos das constantes de tempo para o transporte de elétrons (τ_d) e do tempo de vida da carga

(τ_n). Estas constantes também podem ser obtidas por técnicas alternativas, tais como espectroscopia de fotocorrente modulada (DLOCZIK *et al.*, 1997). Se a capacitância for tomada como sendo de natureza “química” (refletindo a densidade de estados) é razoável aceitar que a difusão das múltiplas etapas de aprisionamento possa ser interpretada de acordo com $\tau_d = R_{tr}C_\mu = L^2/D_n$ e $\tau_n = R_{tc}C_\mu$, no qual D_n é o coeficiente de difusão química no semiconductor.

Diversas características da dinâmica das cargas em CSSC à base de nt-ZnO valem ser ressaltadas (Figura 5.9). Primeiramente, observa-se uma tendência linear e aproximadamente paralela entre τ_n e τ_d com o aumento do potencial aplicado nas células de nt-ZnO. Além disso, τ_d é duas ordens de magnitude menor, para os nt-ZnO, que τ_n no intervalo de potencial estudado e isso está de acordo com o que é observado (Figura 5.5), isto é, $R_{tr} \ll R_{tc}$. Assim, levando em consideração a competição entre τ_n e τ_d (Figura 5.9) é de se esperar que o η_{CC} seja excelente.

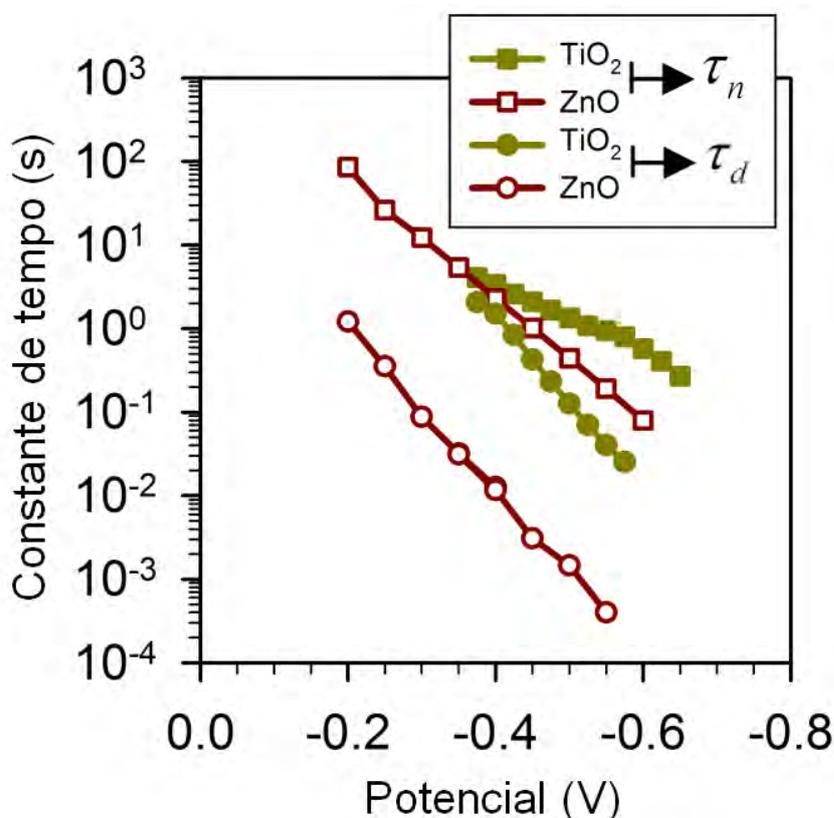


Figura 5.9. Comparação entre o tempo de vida da carga (símbolos quadrados) e o tempo de coleta de carga (símbolos em círculos) de nt-ZnO (vermelho, símbolos abertos) e np-TiO₂ (amarelo - símbolos fechados) em CSSCs.

Uma característica impressionante representada na Figura 5.9 é quanto ao tempo de trânsito dos elétrons na disposição nt-ZnO em CSSC, que é mais curto (quase 2 ordens de magnitude) do que para np-TiO₂ em CSSCs, apesar do fato de que a distância para o transporte do elétron ser de ~6 vezes maior para os nt-ZnO em CSSCs. Igualmente importante é a pequena diferença existente de τ_n entre os fotoanodos de ZnO e TiO₂, em contraste ao τ_d , no qual a diferença é relativamente maior. As inclinações para o tempo de vida das cargas (*log* de τ_n versus potencial) são significativamente diferentes devido às diferenças nas inclinações do C_μ e R_{tc} (Figura 5.7 e Figura 5.8), enquanto que para o τ_d são bastante similares.

O fator que governa o η_{CC} é o comprimento de difusão efetivo (L_n), que pode ser representado segundo a seguinte equação (BISQUERT, 2002):

$$L_n = \sqrt{D_n \tau_n} = L \sqrt{\frac{\tau_n}{\tau_d}} = L \sqrt{\frac{R_{tc}}{R_{tr}}} \quad 5.6$$

sendo que L_n excede a espessura do fotoanodo, L , quando o $\tau_n < \tau_d$ ($R_{tr} < R_{tc}$). A Figura 5.5 mostra claramente que o $R_{tr} \ll R_{tc}$ sugerindo uma boa coleta de cargas (η_{CC}) pelo nt-ZnO. É possível observar, com os valores obtidos pelos ajustes da EIE, que a carga poderia ser extraída de nanotubos com comprimento acima de ~1 mm (Figura 5.10). O tempo mais curto de trânsito (100 vezes menor) do elétron produz um comprimento de difusão extremamente longo que permite a coleta da carga no comprimento excepcional (64 μ m) do fotoanodo de nt-ZnO.

A observação que elétrons são extraídos de forma eficiente ao longo de todo o nanotubo sugere que aumentando o fator de rugosidade (aqui ~400) (MARTINSON *et al.*, 2007) para valores observados nos filmes de np-TiO₂ (>1000) não reduziria o η_{CC} . Em adição, o uso de soluções eletrolítico, que contenha par redox, que induzam um tempo curto da vida do elétron (devido à rápida cinética de interceptação do elétron) pode ser viável sem perda de η_{CC} . Conseqüentemente, o uso de um par redox alternativo poderia acoplar as propriedades mais convenientes para aplicação em CSSC, tais como potencial redox mais baixo, menor efeito

corrosivo e/ou transparência mais elevada. Assim, aumentando, principalmente, o tempo de vida útil do dispositivo, devido a redução, por exemplo, do efeito corrosivo do eletrólito convencional. Contudo, mesmo sendo essas características importantes - em termos de aplicação da solução eletrolítica - vale ressaltar que a eficiência de coleta de carga é dependente diretamente da *razão* (Eq. 5.6) entre a resistência de transporte (pequeno R_{tr}) e recombinação (maior R_{tc}), que não são valores absolutos.

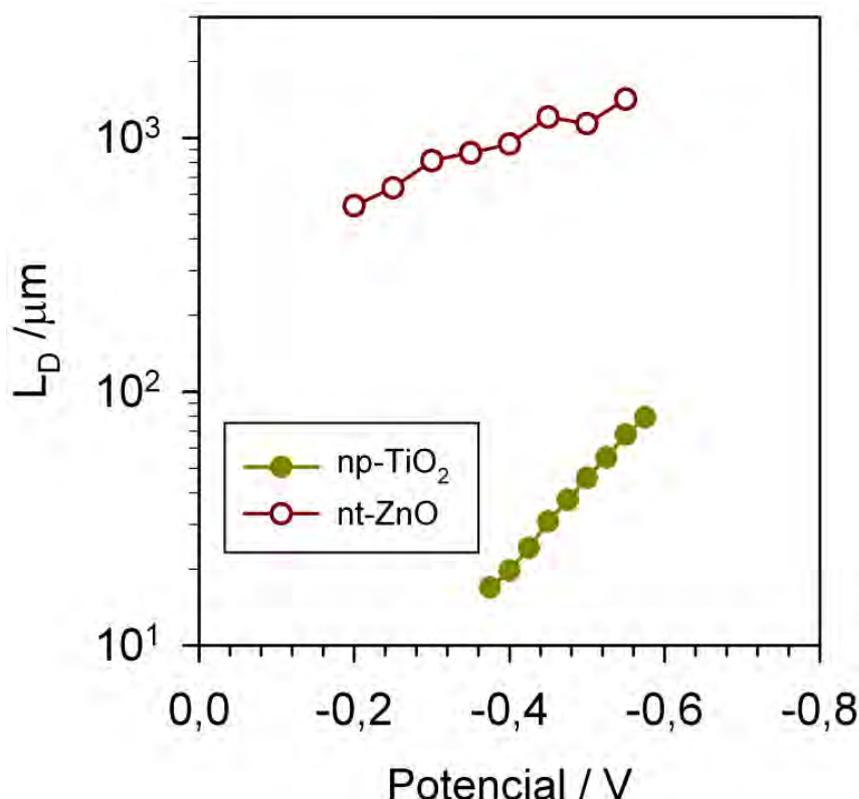


Figura 5.10. Comprimento de difusão efetiva de nt-ZnO e np-TiO₂ em CSSCs. O comprimento de difusão das CSSCs de nt-ZnO excede o comprimento do tubos por mais de 1 ordem de magnitude.

Calculando a relação $\tau_n = L^2/D_n$ é possível estimar um valor do coeficiente de difusão dos elétrons na banda de condução de $0,4 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para as CSSCs à base de nt-ZnO. Este valor excede cerca de ~ 1000 vezes os valores previamente reportados para CSSCs (WANG *et al.*, 2006). A coerência de valor pode ser usada para determinar o coeficiente de difusão calculado para o ZnO policristalino. Assim, a Eq. 5.6 pode ser expressa como (BISQUERT, 2008):

$$\frac{D_n}{\mu_n} = \chi_n \frac{k_B T_0}{q} \quad 5.7$$

na qual μ_n representa a mobilidade ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) e χ_n é o fator termodinâmico que para uma distribuição exponencial assume o valor de α^{-1} ; logo

$$D_n = \frac{k_B T_0}{q} \mu_n \quad 5.8$$

O valor de μ_n medido para filmes de ZnO policristalino similarmente preparados por ALD antes do tratamento térmico é de $15 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, passando para $17 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ após o tratamento, ou seja, cerca de uma ordem de magnitude menor que o aceito para monocristais ($180 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) (HUBY *et al.*, 2008; LIM; KWON; KIM, 2008). Por conseguinte, o valor de limitação de D_n será de $7 \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$. O máximo valor aqui, $D_n = 0,4 \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$, sugere que a difusão é ainda limitada pelos aprisionamentos superficiais e, portanto, o nível de Fermi não alcançou a banda de condução. Outro ponto de referência é o coeficiente de difusão estimado ($D_n = 0,05$ a $0,5 \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$) para os cristais calcinados de nanofios de ZnO crescidos por método químico (LAW *et al.*, 2005). Assim, o D_n resultante da análise de EIE para as CSSCs à base de nt-ZnO ($0,4 \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$), parece razoável, uma vez que os valores do D_n estão abaixo do observado nos nanofios de ZnO. Entretanto, dada a incerteza sobre a natureza da capacitância medida, essa interpretação deve ser considerada como preliminar, desde que a capacitância de depleção, pois D_n e μ_n não podem ser obtidas diretamente utilizando este procedimento, e devem ser extraídas diretamente da condutividade (e do conhecimento do número de portadores).

As medidas do decaimento do potencial de circuito aberto (V_{ca} decay) foram usadas no lugar do EIE a fim medir mais rapidamente a grandeza do τ_n . O mecanismo revela de forma clara que os elétrons são extraídos mais rapidamente e em uma maior distância ($\sim 64 \mu\text{m}$) do que os elétrons em fotoanodos tradicionais de np-TiO₂ ($\sim 10 \mu\text{m}$). Como o transporte dos elétrons é significativamente mais rápido em fotoanodos de nt-ZnO, é de se esperar que o dispositivo seja mais tolerante ao

par redox reversível. Isto é, espera-se que a densidade de corrente (j_{cc}) seja similar, mesmo sob a aceleração da percentagem de intercepção do elétron na difusão (diminuição do R_{tc}), até o ponto em que $\tau_d \approx \tau_n$. Esta hipótese tem sido testada em CSSCs baseadas em nt-ZnO aumentando sistematicamente a concentração de buraco (I_3^-). Nesse trabalho, como esperado, o τ_n se tornou menor com o aumento do $[I_3^-]$ (Figura 5.11).

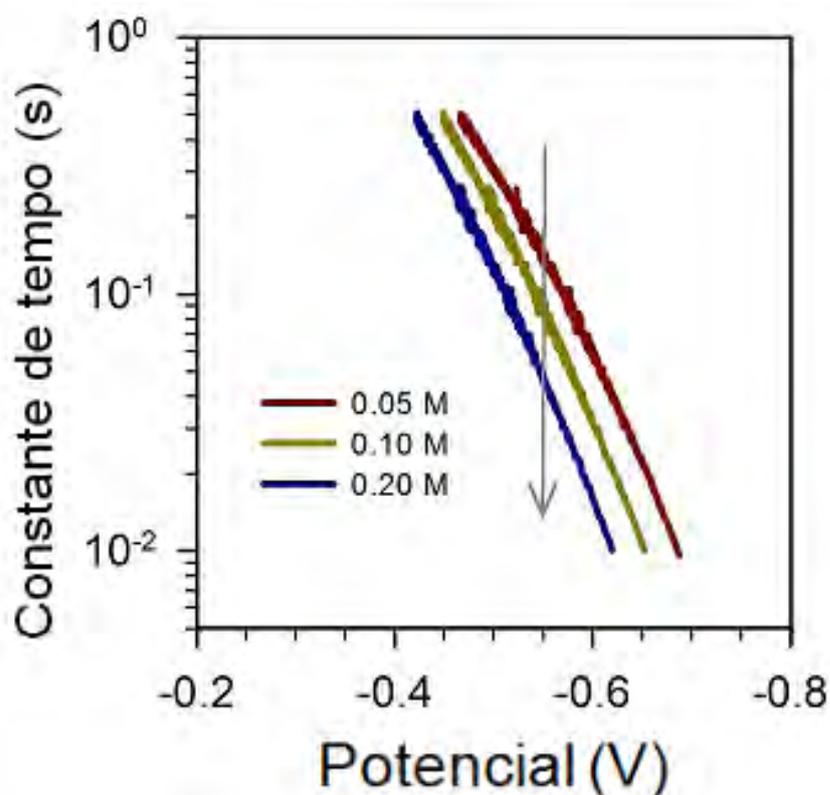


Figura 5.11. Tempo de vida do elétron em CSSCs com o aumento do $[I_3^-]$.

Para corroborar a avaliação feita por EIE do L_n , o η_{cc} da CSSC à base de nt-ZnO pode ser calculado (em uma primeira aproximação) pela análise de IPCEs monocromáticos. Recordando que os IPCEs monocromáticos são, em resumo, uma função de pelo menos 3 processos microscópicos distintos (Eq. 5.9):

$$IPCE = \eta_{LH} \cdot \eta_{CS} \cdot \eta_{CC} \quad 5.9$$

η_{LH} = absorção da luz; η_{CS} = separação de cargas opostas e η_{CC} = coleta de cargas.

Para compreender esses processos é necessário separar a competição existente entre a extração e a intercepção dos elétrons. Quando o η_{LH} desses fotoanodos não for trivial para quantificar devido à dispersão, em princípio pode ser estimado empregando uma esfera de integração ou subtraindo a dispersão provocada por uma membrana equivalente à adsorção do corante durante a medida. Independentemente disso, as mudanças nas outras duas variáveis (η_{CS} e η_{CC}) poderão ser analisadas mantendo o η_{LH} constante (e a luz incidente). Isto é, se um fotoanodo nominal idêntico é empregado, toda a mudança no IPCE deve ser atribuída às mudanças nos valores de η_{CS} e/ou η_{CC} . O mesmo pode-se dizer para os valores de η_{CS} , que não foram determinados para estas CSSCs, mas que foram considerados constantes, uma vez que os fotoanodos são idênticos e estão imersos em solução redox similar. Assim, a medida da variável de interesse, η_{CC} , é relatada pelo valor do IPCE. Os valores para o η_{CC} (e conseqüentemente o L_n) são aproximadamente iguais nos vários eletrólitos baseados em iodeto (Figura 5.12). A diferença observada na região de comprimentos de onda mais baixos se deve a competição de absorbância do par redox quando é aumentada a concentração do I_3^- .

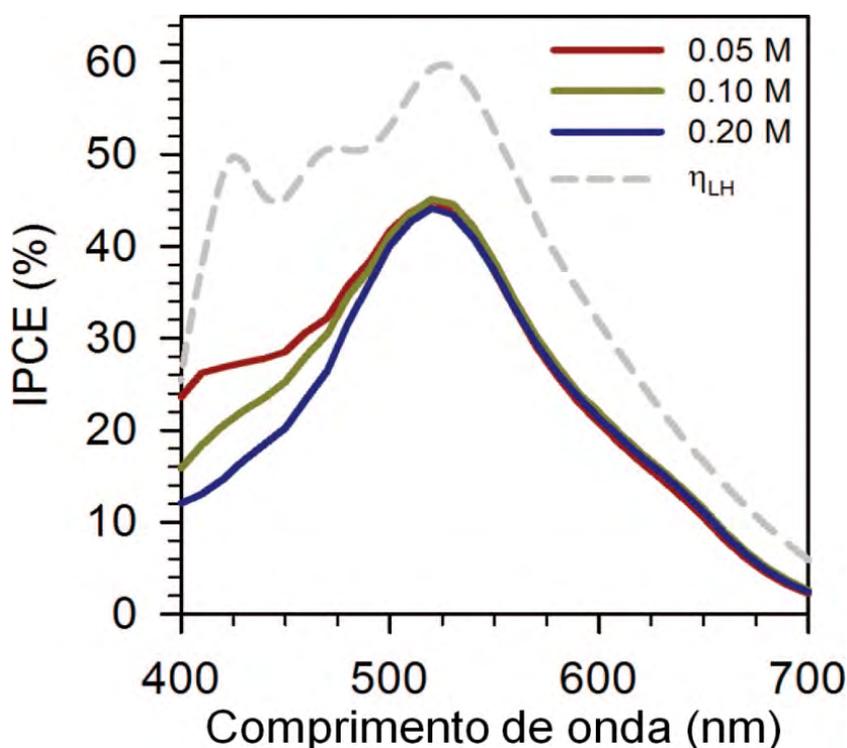


Figura 5.12. IPCE para CSSCs de nt-ZnO com aumento da concentração de I_3^- . Como referência, a linha pontilhada mostra o η_{LH} do corante em nanotubos de ZnO.

Como é frequente em CSSCs com ZnO como elétrodo semiconductor, o pico do IPCE para estes dispositivos não alcança a unidade. Isto se deve, provavelmente, a uma combinação das características pobres da adsorção do corante pelo ZnO (BAUER *et al.*, 2001; CHOU; ZHANG; CAO, 2007) e do η_{LH} modesto (~60% no pico) dos fotoanodos de nanotubo preparados em moldes disponíveis em membranas comerciais de AOA. Em comprimentos de onda <500 nm a fotoresposta é reduzida com o aumento de $[I_3^-]$ devido à atenuação da luz pela concentração do eletrólito, o qual absorve fortemente nesta região do espectro eletromagnético. Mais importante ainda é que em comprimentos de onda >500 nm os valores de IPCE, em solução redox à base de iodeto, são praticamente idênticos. Isto implica que certamente sob condições padrão de concentração do eletrólito e mesmo com concentração duas vezes maior de I_3^- , os elétrons são coletados em uma distância ~4 vezes maior do que nas CSSCs mais eficientes até agora relatadas.

5.4 Conclusões

O coeficiente de difusão efetivo foi medido para o elétron em fotoanodos de nanotubos de ZnO com 3 ordens de magnitude maior do que os fotoanodos relatados até o momento.

As medidas de decaimento do fotopotencial e as análises de IPCE se mostram consistentes para os valores de τ_n e τ_d provenientes das medidas espectroscopia de impedância eletroquímica.

Apesar do comprimento relativamente longo dos nanotubos (64 μm), os elétrons são extraídos de forma rápida e eficientemente ao longo do ânodo. Em virtude disso, os nt-ZnO podem ser viáveis em células solares sensibilizadas por corantes com pares redox alternativos ao I^-/I_3^- convencional, devido a eficiente coleta das cargas fotogeradas.

6 **C**SSCs de TiO₂ recobertas com ZrO₂ com Spiro-OMeTAD

Nessa seção apresenta-se os resultados das análises por EIE para CSSC tendo nanopartículas de TiO₂ recobertas com ZrO₂. Nesse sentido avaliamos como a camada de bloqueio à base de ZrO₂ – integrada com Spiro-OMeTAD como condutor de buraco – influência no desempenho do dispositivo.

6.1 Introdução

As CSSCs apresentam uma eficiência de conversão máxima de 11 % (GRÄTZEL, 2005). Contudo, o limite da eficiência das CSSCs é devido, em grande parte, ao fato que um grande número de elétrons recombina e a difusão é limitada pelo aprisionamento dos elétrons, sendo esta etapa recorrente, principalmente, na superfície das nanopartículas do TiO₂ (NAKADE *et al.*, 2003; ADACHI *et al.*, 2004; SNAITH *et al.*, 2006). Estas etapas são reconhecidas como responsáveis pela baixa eficiência deste tipo de dispositivo. Além disso, o eletrólito líquido à base de I^-/I_3^- apresenta desvantagem de ser quimicamente agressivo e volátil. Desta forma, grandes esforços de pesquisa têm sido feitos no desenvolvimento de células solares sensibilizadas de estado sólido (CSSES). Dentre esse tipo de células, as com base em moléculas condutoras de buraco de Spiro-OMeTAD (2,2',7,7'-tetrakis(*N,N*-di-*p*-methoxyphenylamine)-9,9'-Spirobifluorene) (Figura 6.1), tem se destacado por sua razoável eficiência (BACH *et al.*, 1998; SNAITH *et al.*, 2008b).

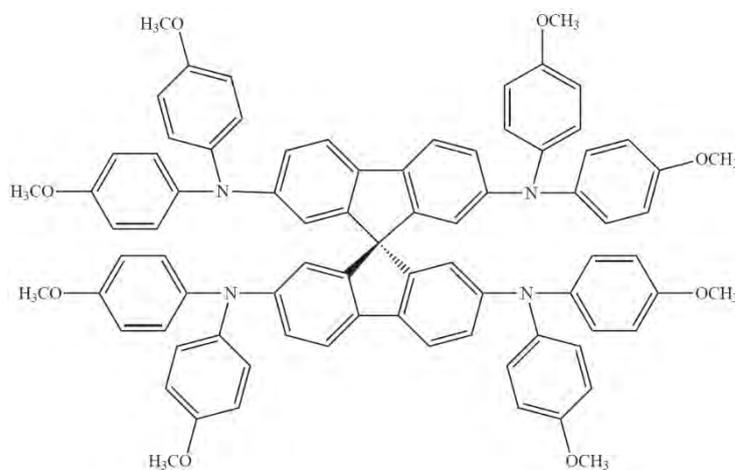


Figura 6.1. Molécula de Spiro-OMeTAD.

Embora o desempenho deste dispositivo ainda seja limitado (~4% de eficiência) (SCHMIDT-MENDE; ZAKEERUDDIN; GRATZEL, 2005) em razão, principalmente, da dinâmica de competição existente entre o transporte e a transferência de carga (recombinação), fatores que limitam o comprimento de difusão do elétron para baixo de alguns microns. Este tipo de condutor de buraco

apresenta uma alta transição de temperatura vítrea (ca 120 °C) e certa estabilidade, que o faz interessante para aplicação em CSSES (JENNINGS; PETER, 2007).

Como nas CSSCs com eletrólitos líquidos, as CSSES possuem uma rede de partículas nanocristalinas aglomeradas sensibilizadas por uma monocamada de corante a base de rutênio (SNAITH; SCHMIDT-MENDE, 2007; MARTINSON *et al.*, 2008). Sob iluminação, o corante sensibilizador é excitado pela absorção de um fóton e injeta um elétron na banda de condução do semicondutor (normalmente, TiO_2). O transporte do elétron através da estrutura do óxido semicondutor pode ser descrito pelo modelo de aprisionamento e desaprisionamento, no qual um elétron se move de armadilha em armadilha até sua coleta pelo FTO. Ao final, o ciclo é completado pelo par redox quando o condutor de buracos transporta os buracos restantes do corante oxidado através de um mecanismo de “salto” ao cátodo (BISQUERT, 2007). Uma ilustração simples, sem representar o modelo de aprisionamento/desaprisionamento, pode ser observada na figura abaixo.

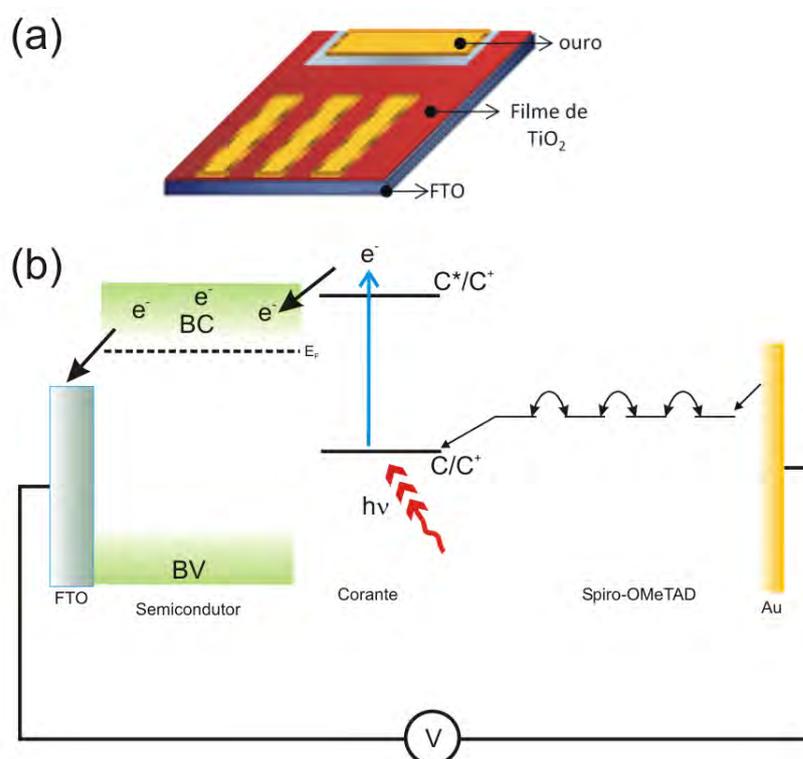


Figura 6.2. Configuração geral da CSSCES com Spiro-OMeTAD (a) e princípio de operação sob iluminação (b). O dispositivo consiste do FTO, sendo que sobre ele há um filme compacto de TiO_2 com espessura de ~ 100 nm diretamente em contato com o FTO e o condutor de buracos. Geralmente, o filme ativo (sensibilizado) possui espessura de 2 μm . O contraeletrodo é composto por uma camada de ouro de 30 nm depositado por evaporação.

A coleta de cargas após injeção pelo corante é limitada pelo processo de recombinação. Nas CSSES, as principais perdas vêm do processo de recombinação entre os elétrons no TiO₂ e os buracos no Spiro-OMeTAD, devido ao contacto direto entre as duas fases (HANDA *et al.*, 2007). Além disso, este efeito é mais acentuado neste tipo de células devido à menor mobilidade dos íons em fase sólida.

As tentativas de reduzir a recombinação interfacial envolvem reduzir a espessura do TiO₂ abaixo de 4 µm, adicionando sais iônicos à solução de Spiro-OMeTAD, substituindo o sensibilizador tradicional de rutênio (“N719”) pelo hidrofóbico análogo (“Z907”). A redução na espessura do filme de TiO₂ se deve que para filmes mais espessos uma parte considerável do corante, sob iluminação, não é absorvido na região do UV-vis para o corante tradicional (SNAITH; SCHMIDT-MENDE, 2007). Além disso, o processo de recombinação pode ser minimizado, por exemplo, recobrando com uma camada fina de outro óxido em torno do núcleo do semicondutor, ou seja, formando estruturas conhecidas como núcleo-camada (em inglês, *core-shell*) (Figura 6.3). Esse óxido tem o papel de bloquear a recombinação dos elétrons com os íons I_3^- na superfície do semicondutor. Desta forma, o objetivo das estruturas núcleo-camada é proporcionar o isolamento entre o semicondutor e o transportador de buraco impedindo, portanto, a reação recombinação dos elétrons durante a difusão (FABREGAT-SANTIAGO *et al.*, 2004; MENZIES *et al.*, 2005; HANDA; HAQUE; DURRANT, 2007).

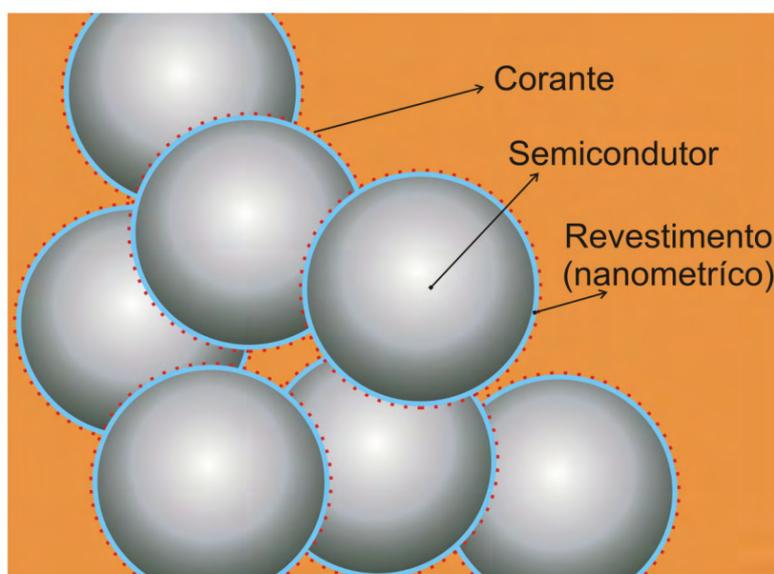


Figura 6.3. Nanoestrutura do tipo núcleo-camada.

O recobrimento do núcleo das partículas permite que os elétrons gerados na superfície pela fotoexcitação do corante sofram tunelamento na superfície do semicondutor. Isso ocorre também, subsequentemente, na camada de óxido condutor, ao mesmo tempo em que cria uma barreira de energia para a recombinação. No caso das recombinações que ocorrem nas interfaces entre o semicondutor, corante e eletrólito haverá uma redução se a banda de condução do revestimento estiver acima e/ou abaixo do nível do orbital molecular vazio de mais baixa energia (LUMO) do sensibilizador e/ou banda de condução do núcleo do semicondutor (PALOMARES *et al.*, 2003). Em geral, o mecanismo por meio do qual a recombinação diminui depende do material de cobertura e de sua espessura. Em alguns casos, ocorre a formação de uma barreira energética na superfície, a qual retarda a reação de recombinação. Em outros casos, como por exemplo, no caso do Al₂O₃, forma-se uma camada bipolar na superfície que altera o potencial da banda de condução do semicondutor. A direção e a magnitude dessa alteração dependem dos parâmetros bipolares, os quais são induzidos pelas propriedades dos dois materiais na interface núcleo-camada que pode aumentar a eficiência das CSSCs (CHAPPEL; CHEN; ZABAN, 2002; MENZIES *et al.*, 2007).

O método de *dip-coating* tem sido aplicado para revestir camadas (tais como, Al₂O₃, MgO, SiO₂) em elétrodos nanoporosos de TiO₂ (KAY; GRATZEL, 2002; TAGUCHI *et al.*, 2003; ZHANG *et al.*, 2003). Entretanto, o crescimento da camada constitui, por essa técnica, uma etapa difícil e camadas mais espessas são exigidas para assegurar a cobertura completa do elétrodo. Em virtude disso, objetivou-se, nesta etapa do trabalho – dentro do objetivo de estudar morfologias diferentes por EIE - mostrar a importância, nas células de estado sólido, da interação na interface da fase inorgânica (TiO₂) e orgânica (Spiro-OMeTAD), onde o efeito da recombinação é mais acentuado. Desta forma, usando a técnica de ALD (sigla em inglês, para *Atomic Layer Deposition*) foi possível fazer um crescimento lento e uniforme do óxido de zircônio (ZrO₂) sobre o TiO₂ para passivar os estados de aprisionamentos superficiais, acarretando melhorias significativas na densidades de corrente e na eficiência de conversão total da célula.

Em condições apropriadas, o transporte do elétron pelo TiO₂, a transferência de carga no contraelétrodo, a recombinação do elétron na interface semicondutor-

transportador de buraco, e o transporte dos buracos no Spiro-OMeTAD podem ser bem distinguidas de acordo com as formas dos espectros de impedância (FABREGAT-SANTIAGO *et al.*, 2006; WANG *et al.*, 2006). Recentemente, as características principais do Spiro-OMeTAD em CSSCES tem sido explicadas em detalhes (FABREGAT-SANTIAGO *et al.*, 2009).

Nesta etapa de nosso trabalho, foram realizadas investigações com o objetivo de identificar os efeitos do depósito de ZrO₂, como recobrimento, sob TiO₂ e sua influência no desempenho das CSSCES. Com o aumento progressivo da espessura do recobrimento foi possível encontrar uma diminuição do comportamento indutivo em baixas frequências, reconhecidamente associado a um dos fatores que limitam o desempenho de diferentes tipos de células (MORA-SERO *et al.*, 2006b). Pela primeira vez há uma evidência experimental, que a origem espacial deste componente indutivo observadas nos dados de impedância em células solares nanoestruturadas está relacionada à interface do semiconductor/condutor de buracos.

6.2 Parte Experimental⁶

A CSSCES com Spiro-OMeTAD foram preparadas de acordo trabalho Schmidt-Mendez *et al.*(2005) (SCHMIDT-MENDE *et al.*, 2005). O corante Z907 ($Ru(H_2dcbpy)(dncbpy)(NCS)_2$], no qual $H_2dcbpy = 4,4'$ -dicarboxy-2,2'-bipyridine, $dncbpy = 4,4'$ dinonyl-2,2' bipyridine) e o condutor de buracos Spiro-OMeTAD foram sintetizados e purificados de acordo com os trabalhos de Want *et al.* (2003) e Chun *et al.* (2003) (CHUN *et al.*, 2003; WANG *et al.*, 2003), respectivamente.

Inicialmente, um filme compacto de TiO₂ (anatase), de ~120 nm espessura, foi depositado, por *spray pyrolysis*, sobre FTO (Hartford Glass, TEC 15) (KAVAN; GRÄTZEL, 1995) a 450°C. Em seguida, a pasta de TiO₂ comercial (Dyesol DSL-90-T) foi diluída com terpineol e aplicado, por *screen-printing*, sobre o substrato contendo o filme compacto de TiO₂. O substrato com a pasta de TiO₂ depositada foi tratado termicamente a 500 °C por 30 minutos. O resultado foi a obtenção do filme mesoporoso com 1,8 µm de espessura obtido. Em seguida, esse filme foi tratado com UV-O₃ por 10 minutos e imediatamente transferido para câmara de ALD (Savannah 100 ALD instrument, Cambridge Nanotech, Inc.) para o crescimento do ZrO₂ a 200 °C. Pulsos alternados do precursor Zr(NMe₂)₄ e H₂O foram usados, com tempos de exposição a reação de 1 a 5 s, respectivamente. A velocidade de crescimento foi de 1,1 Å/ciclo, como determinado por elipsometria. Após o recobrimento dos filmes de ZrO₂ sob o TiO₂ os elétrodos foram tratados com UV-O₃ e imergidos, em seguida, em 0,3 mM de N719 em acetonitrila:*t*-butanol (50:50 vol %) por 10 horas.

A solução de 0,17 M de Spiro-OMeTAD foi preparada em clorobenzeno, adicionando 0,3 mM de N(PhBr)₃SbCl₆, 20,4mM do sal Li(CF₃SO₃)₂N e 0,13 M de *terc*-butilpiridina dissolvido em acetonitrila. Estes aditivos servem para controlar o nível de dopagem do Spiro-OMeTAD e, assim, melhorar o desempenho geral da célula (KRUGER *et al.*, 2001). A solução de Spiro-OMeTAD foi gotejada sobre o filme de TiO₂/ZrO₂ sensibilizado e deixado por um tempo para permitir a penetração entre os poros do óxido e, em seguida, foi realizado *spin-casting* com aceleração de

⁶ As células foram preparadas por Tina Li do Grupo do Prof. Joseph Hupp (Department of Chemistry, Northwestern University, Evanston, Illinois, USA).

1800rpm e 260 rpm/s durante 40 s. Uma solução em excesso de Spiro-OMeTAD em tolueno foi adicionada e, posteriormente, os filmes foram secados durante aproximadamente 15 h em vácuo a 55 °C. Eléttodos de 50 nm de ouro foram termicamente evaporados sobre alto vácuo (10^{-6} torr) com $<0,2$ Å/s para completar a célula solar. A aplicação do eletrólito (I^-/I_3^-) pode ser visto com detalhes no trabalho Ito *et al.*(2006) (ITO *et al.*, 2006). O eletrólito consiste de 0,60 M BMII (*N-methyl-N-butyl imidazolium iodide*), 0,03 M I₂, 0,10M tiocianato de guanidina e 0,50M 4-*terc*-butilpiridina em acetonitrila:valenonitrila (85:15).

O dispositivo foi colocado em um banco ótico e iluminado (100 mW cm^{-2}) com um simulador solar (*1000 W classe A Newport, 91192-A*) sob AM1.5. As medidas eletroquímicas foram realizadas com dois elétrodos. O potenciostato PGSTAT-30 AUTOLAB com módulo de analisador de resposta em frequência foi usado para medir a EIE e a característica da curva corrente-voltagem. A impedância foi realizada com bias de potencial entre 0 e -0,85V, sob iluminação. Os espectros foram registrados com 40 pontos, na faixa de frequência foi de 1 MHz e 10 mHz, usando amplitude de 20 mV (rms) do sinal da AC.

6.3 Resultados e Discussões

A técnica de ADL foi escolhida para o recobrimento das camadas de bloqueio devido ao seu mecanismo de crescimento proporcionando, portanto, uma homogeneidade de revestimento do semicondutor. A inserção da barreira física na interface com o corante, ou seja, entre o TiO₂ e o Spiro-OMeTAD, é para retardar a reação de recombinação dos elétrons durante o transporte de buracos. Entretanto, o óxido de zircônio não pode fornecer uma cobertura completa dos elétrodos somente com um ciclo de ALD. Quando os elétrodos de zircônia opacos são imersos em uma solução saturada de catecol, os elétrodos com 0, 1, 2 e 3 ciclos de ZrO₂ adquirem coloração amarelo fraco, significando a formação inicial do depósito de aglomerados de catecol sob o TiO₂. Esta formação indica que há formação de complexo residual de catecol em sítios expostos de Ti⁴⁺ (GUO; SHE; LIAN, 2007). A deposição por ALD pode ser difícil, causando o recobrimento incompleto na superfície nos primeiros ciclos de crescimento havendo, portanto, a necessidade de mais ciclos.

Os parâmetros das CSSES, Tabela 6.1, apresentam as melhorias somente com alguns ciclos de depósito do ZrO₂, impulsionando a eficiência de conversão até um máximo, no caso de 2 ciclos de ZrO₂, e então diminuindo para menor eficiência no caso de 3 ciclos.

Tabela 6.1. Parâmetros do desempenho das CSSCES com diferentes ciclos de deposição de ZrO₂.

Amostra	Espessura (ZrO ₂) (Å)	Área (mm ²)	V _{ca} (V)	I _{cc} (mA)	j _{cc} (mA/cm ²)	FP	η(%)
0 ciclo	0	1,64	0,63	0,017	1,1	0,41	0,27
1 ciclo	1,1	1,12	0,70	0,021	1,9	0,50	0,65
2 ciclo	2,2	0,99	0,70	0,023	2,3	0,66	1,08
3 ciclo	3,3	1,12	0,71	0,011	1,0	0,66	0,45

Pode-se observar na Figura 6.4 que o número de camadas de ZrO₂ sobre TiO₂ tem um efeito importante e determinante no desempenho das CSSCES.

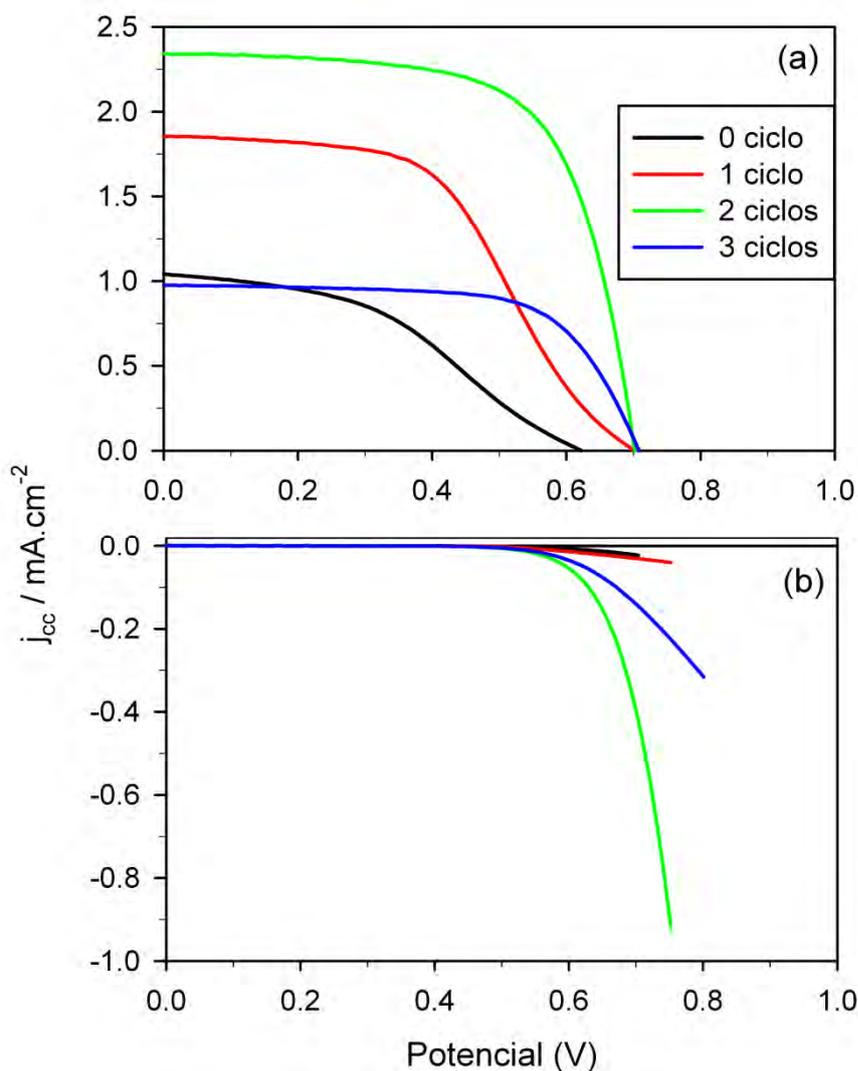


Figura 6.4. Característica da curva j - V das células solares sensibilizadas em estado sólido de 0 a 3 ciclos de ZrO_2 . (a) sob iluminação ($100 \text{ mW}/\text{cm}^2$) e (b) no escuro.

Pela Tabela 6.1 pode-se notar também um menor desempenho dos dispositivos se comparado com outros trabalhos reportados na literatura, o qual foi atribuído à variação no método de preparação e/ou materiais usados no processo de montagem dos dispositivos. No entanto, é notável observar a tendência de melhora no desempenho que emerge nas CSSCES com composição superficial ligeiramente modificada (BACH *et al.*, 1998; JENNINGS; PETER, 2007; SNAITH *et al.*, 2008b; FABREGAT-SANTIAGO *et al.*, 2009). Uma vez que o ZrO_2 funcione como um material isolante, sua interação com o elétron transportado pelo fotoanodo conduz a melhorias significativas no processo de conversão solar. Assim, o objetivo desta etapa do trabalho foi avaliar, ou melhor, descrever a origem destas melhorias por EIE.

As Figuras 6.5-6.6 mostram as curvas de impedância (Nyquist e Bode, respectivamente) em -0,75 V para as células medidas sob iluminação. Os arcos que aparecem nesta figura são atribuídos aos seguintes efeitos:

- i. O arco a alta frequência é descrito como a resistência de transporte do Spiro-OMeTAD, juntamente com o efeito da capacitância do contraelétrodo de ouro e a camada compacta de TiO₂ (FABREGAT-SANTIAGO *et al.*, 2006; FABREGAT-SANTIAGO *et al.*, 2009).
- ii. O arco a baixa frequência é atribuído a resistência de transferência de carga associada à recombinação do elétron na interface semicondutor/Spiro-OMeTAD, combinado com a capacitância do elétron no TiO₂ (FABREGAT-SANTIAGO *et al.*, 2006).
- iii. Somente para as amostras com revestimento de ZrO₂, há um terceiro arco nas frequências intermediárias, o qual aumenta com o aumento do número de camadas depositadas. Assim, pode-se associar este arco a presença da camada do ZrO₂.
- iv. Finalmente, em mais baixas frequências os dados de impedância cruzam a linha do eixo real, indicando o surgimento de uma capacidade negativa (ou de uma indutância a baixa frequência). Esta observação pode ser notada Figura 6.5, essa contribuição para a capacitância é mais relevante nas células 0 e 1 de recobrimento de ZrO₂, do que as células com 2 e 3 ciclos com ZrO₂.

Devido à complexidade da relação existente entre as diferentes contribuições para os espectros da EIE foi dada, neste trabalho, atenção aos parâmetros mais relevantes, ou seja, transferência de carga na interface no TiO₂ e sua capacitância química (C_{filme})⁷. Assim, o circuito equivalente foi reduzido à combinação das resistências em série em paralelo com C_{filme} , da resistência de transferência de carga (R_{ct}) e da associação das resistências em série e da indutância devido a contribuição da capacidade negativa (MORA-SERO *et al.*, 2006b).

⁷ Essa diferença na nomenclatura para a capacitância se deve a diferença do circuito equivalente usado para o ajuste do espectro de impedância.

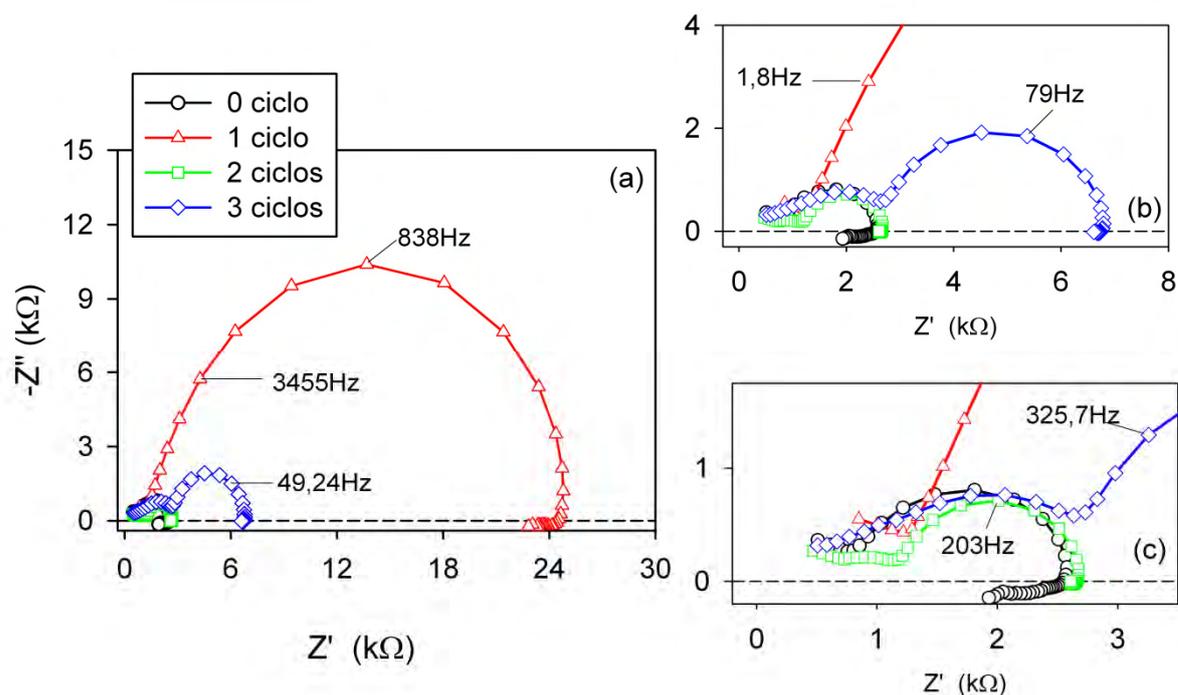


Figura 6.5. Espectro de Impedância das CSSCES com diferentes ciclos de deposição de ZrO_2 medidos, sob iluminação (100 mW/cm^2), no potencial de $-0,75\text{V}$.

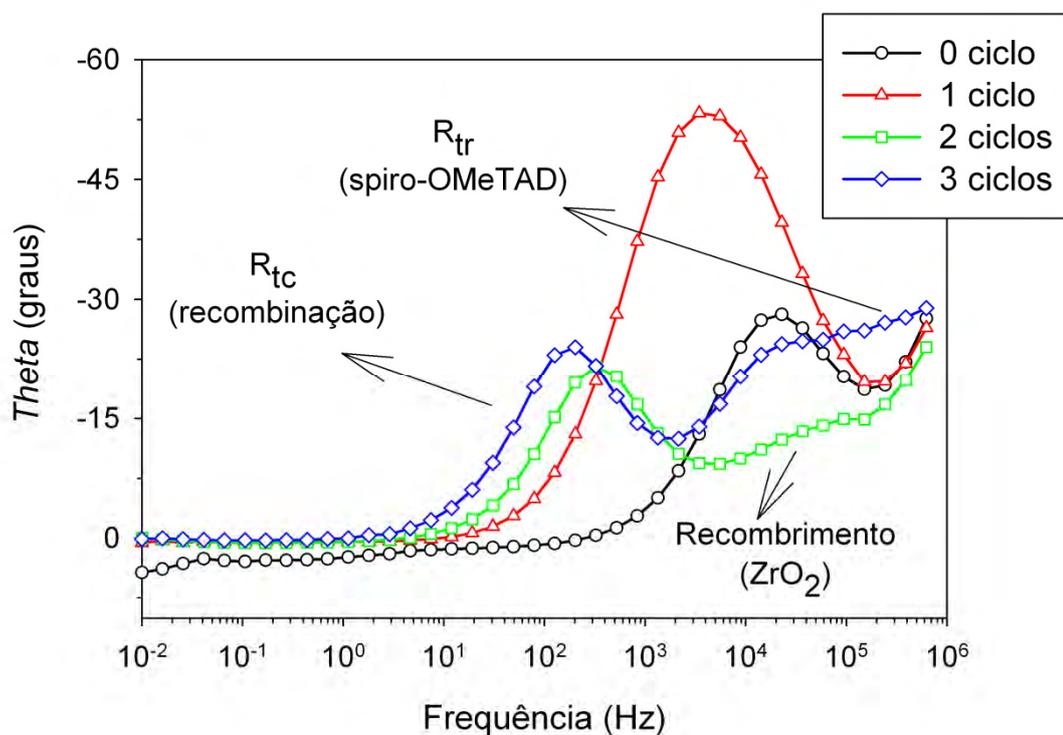


Figura 6.6. Diagramas de Bode das CSSCES com diferentes ciclos de deposição de ZrO_2 medidos, sob iluminação (100 mW/cm^2), no potencial de $-0,75\text{V}$.

Usando um circuito equivalente para os ajustes das curvas de impedância foi possível obter os dados apresentados nas Figuras 6.7 e 6.8 que mostram, respectivamente, os valores da R_{tc} e C_{μ} em função do potencial. Como regra geral, a perda no processo de transferência de carga pelo TiO₂ pode ser descrita pela resistência de recombinação, como se segue (WANG *et al.*, 2006; FABREGAT-SANTIAGO *et al.*, 2007):

$$R_{tc} = R_{0,tc} \exp \left[-\frac{\beta}{k_B T} (E_{F_n} - E_{F_p}) \right] \quad 6.1$$

β é o fator de transferência da Eq. Butler-Volmer, k_B a constante de Boltzmann, T a temperatura, E_{F_n} e E_{F_p} são o nível de Fermi dos elétrons no TiO₂ e dos buracos no Spiro-OMeTAD, respectivamente. Deve-se ressaltar que a diferença desses dois últimos termos relata o bias de potencial, como $V = -(E_{F_n} - E_{F_p})/q$, no qual q é a carga do elétron.

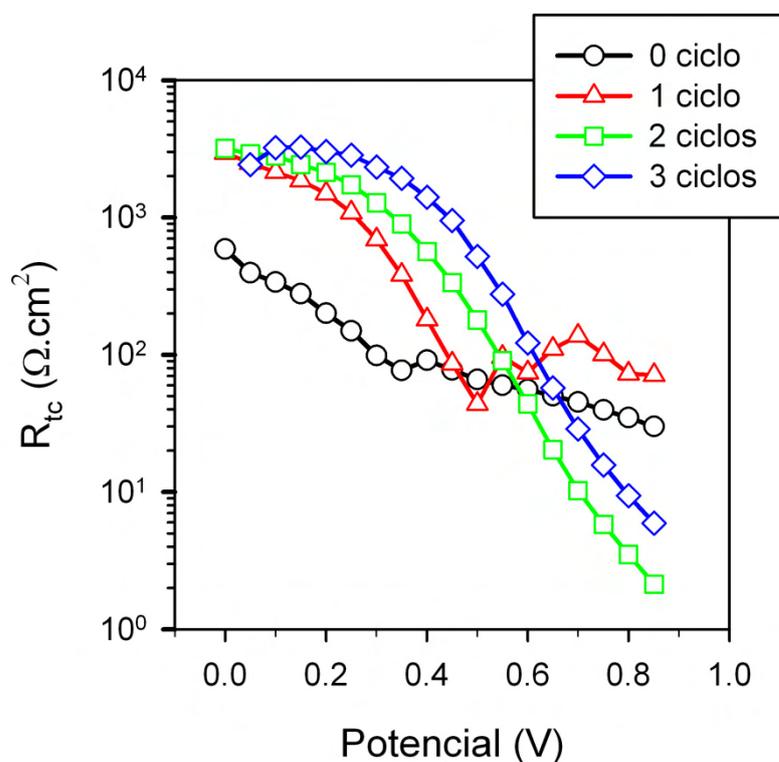


Figura 6.7. Resistência de transferência de carga das CSSCES com diferentes ciclos de deposição de ZrO₂.

Observa-se, Figura 6.7, que em baixos potenciais e no pico de energia máximo, a R_{tc} aumenta com o aumento do revestimento de ZrO_2 . Isto evidencia que introduzindo uma barreira física há uma melhora na eficiência, uma vez que há uma diminuição de perdas por recombinação entre o TiO_2 e o Spiro-OMeTAD. Entretanto, com 3 ciclos de ZrO_2 , o potencial de circuito aberto (V_{ca}) aumenta, mas a densidade de corrente diminui (j_{cc}), resultando na diminuição da eficiência. A diminuição do desempenho revela que o excesso de ZrO_2 aumenta a distância para o efeito túnel do elétron provocando um papel negativo na conversão do fotoelétron.

Ao mesmo tempo, com exceção do caso de uma única camada de ZrO_2 , após o início da recombinação dos elétrons na interface do TiO_2 , a inclinação do R_{tc} ou, em outras palavras, o fator de transferência da Eq. 6.1, aumenta com a espessura do recobrimento, tendo um valor máximo com duas camadas de recobrimento. A inclinação mais acentuada implica no aumento do FP nas amostras com mais de uma camada de ZrO_2 , em relação a amostra sem revestimento (FABREGAT-SANTIAGO *et al.*, 2007).

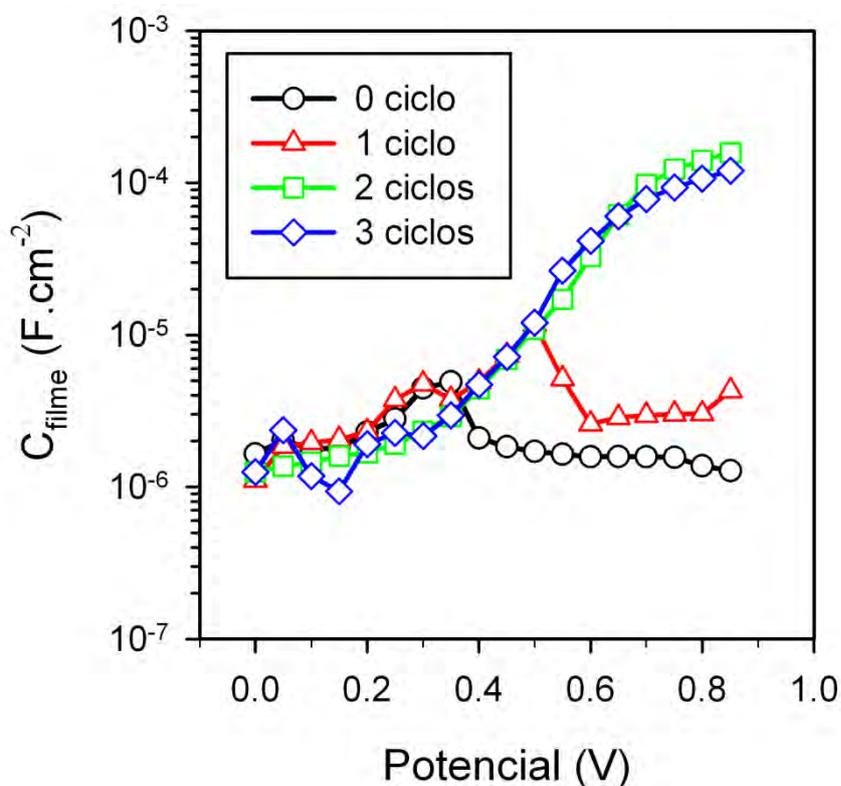


Figura 6.8. Capacitância das CSSCES com diferentes ciclos de deposição de ZrO_2 .

No caso das amostras com apenas uma camada de revestimento pode-se observar, Figura 6.7, que há um mínimo na R_{tc} na mesma região de potencial que observamos na capacitância, Figura 6.8. Este pico na R_{tc} tem sido atribuído a presença de estados localizadas de energia de aprisionamento na superfície do TiO₂ (MORA-SERO; BISQUERT, 2003). Este pico na R_{tc} tem como consequência o decaimento que se observa na curva j - V no mesmo pico de potencial, reduzindo o FP (Figura 6.4 e Tabela 6.1). A adição de camadas extras de ZrO₂ suprime a maioria destes estados superficiais que ocasionam uma característica melhor ou mais comum na R_{ct} e a curva do j - V , Figura 6.7.

A capacitância química dos elétrons em nanoestruturas de TiO₂ (anatase) é normalmente observada de acordo com a seguinte relação (BISQUERT, 2003; FABREGAT-SANTIAGO *et al.*, 2003)

$$C_{\mu} = C_0 \exp \left[-\frac{\alpha}{k_B T} (E_{F_n} - E_{bc}) \right] = \alpha \frac{e^2}{k_B T} n_{bc}^{\alpha} \quad 6.2$$

sendo E_{bc} a banda de condução do TiO₂, α o fator que governa a distribuição de estados de aprisionamento abaixo da banda de condução, n_{bc} é a densidade de elétrons na banda de condução e C_0 uma constante. A Eq. 6.2 indica que o nível de Fermi se move através do *bandgap*, mostrando uma distribuição exponencial de aprisionamento (BISQUERT *et al.*, 2008).

Na Figura 6.8, observa-se que em baixos potenciais uma capacitância quase constante está associada à camada compacta do TiO₂ e a uma contribuição do contraelétrodo, dominando os valores de capacitância na célula. Em alto potencial a C_{μ} deveria ter uma contribuição mais efetiva, ou melhor, majoritária, e de acordo com Eq. 6.2 o aumento na capacitância é esperado de forma exponencial. Esta forma é idealmente observada para as células solares com 2 e 3 camadas de revestimento e, em contra-partida, não observada para as com 0 e 1 de ZrO₂. Nesses casos, com baixo revestimento de ZrO₂, a capacitância permanece constante e com valores baixos. Por outro lado, o fotopotencial aumenta, mesmo com baixo revestimento, indicando que o nível de Fermi está sendo elevado dentro do TiO₂, aumentando

assim o n_{bc} . Consequentemente, atribuí-se o valor mais baixo encontrado para a capacidade ao efeito da indutância na região de baixas frequências observada nos espectros de impedância, ver Figura 6.5, que é mais intenso nessas menores espessuras de recobrimento.

O comportamento indutivo a baixas frequência é encontrado frequentemente em células solares de nanocompósitos (MORA-SERO *et al.*, 2006b). Até o momento não há uma interpretação definitiva para este efeito. Porém, o comportamento indutivo pode, geralmente, ser relacionado a um processo de transferência de carga entre dois estados eletrônicas que governam a ocupação de um estado intermediário, que se torna saturado e, consequentemente, limita a cinética do processo de conversão (BISQUERT *et al.*, 2006). A presença desse comportamento indutivo é um fator limitante para a conversão fotovoltaica e é, normalmente, um indicador do baixo desempenho das células solares (MORA-SERO *et al.*, 2006b).

De acordo com as evidências experimentais, propõe-se que os estados iniciais e finais para os elétrons são, no presente sistema, a banda de condução do TiO₂ e banda de valência (HOMO) do Spiro-OMeTAD, respectivamente. A transferência de carga associada com o processo de recombinação é mediada pelos estados superficiais na interface entre os elétrons e o condutor de buraco. Há uma limitação, portanto, do desempenho das células com 0 e 1 ciclo de recobrimento de ZrO₂. Assim, muitos desses estados superficiais são eliminados pelo recobrimento e há uma diminuição do efeito da indutância, permitindo o surgimento da resposta padrão da capacidade química (C_{μ}). Esse surgimento proporciona que a célula se comporte como uma célula convencional, isto é, com eletrólito líquido e alta eficiência (WANG *et al.*, 2006; FABREGAT-SANTIAGO *et al.*, 2009).

A Figura 6.9 indica que a banda de condução das amostras com 2 e 3 ciclos de ZrO₂ possuem praticamente a mesma posição. Além disso, indica que a absorção do corante também é a mesma. Assim, se atribui a diminuição da j_{cc} (Tabela 6.1), para amostra com 3 ciclos de ZrO₂, a camada excessiva de ZrO₂, no qual provoca a inibição da injeção de elétrons do corante para a banda de condução do TiO₂.

Os parâmetros da EIE (mais fotocorrente de curto circuito, I_{cc}) podem ser usados para construir as curvas características de j-V (FABREGAT-SANTIAGO *et*

al., 2007). Desta forma, é possível avaliar a influência da resistência interna para as diferentes células. Assim, avaliar o seu efeito no desempenho do dispositivo, por meio da curva j-V.

Normalizando à área da amostra e usando a corrente de curto circuito (I_{cc}) é possível obter a corrente que passa pela amostra um dado potencial por meio da seguinte expressão :

$$i = I_{cc} - \int_0^V \frac{dV}{R_{total}} \quad 6.3$$

o i é a corrente medida no potenciostato; e o R_{total} a soma da R_{tc} e as diferentes contribuições de resistências em série (R_s) (FTO, Spiro-OMeTAD, contraelétrodo, difusão e etc.) presentes no dispositivo. Ou seja:

$$R_{Série_{total}} = R_{tc} + R_{Pt} + R_{FTO} + \frac{1}{3}R_{tr} + R_d \quad 6.4$$

Já o potencial pode ser calculado para uma determinada corrente por meio da equação:

$$V = - \int_{I_{cc}}^i R_{total} di \quad 6.5$$

Pode-se observar na Figura 6.9 que mesmo com o circuito equivalente simples proposto para ajustar os dados de EIE foi possível relacionar os dados obtidos pela medida de impedância e comparar com a curva i-V.

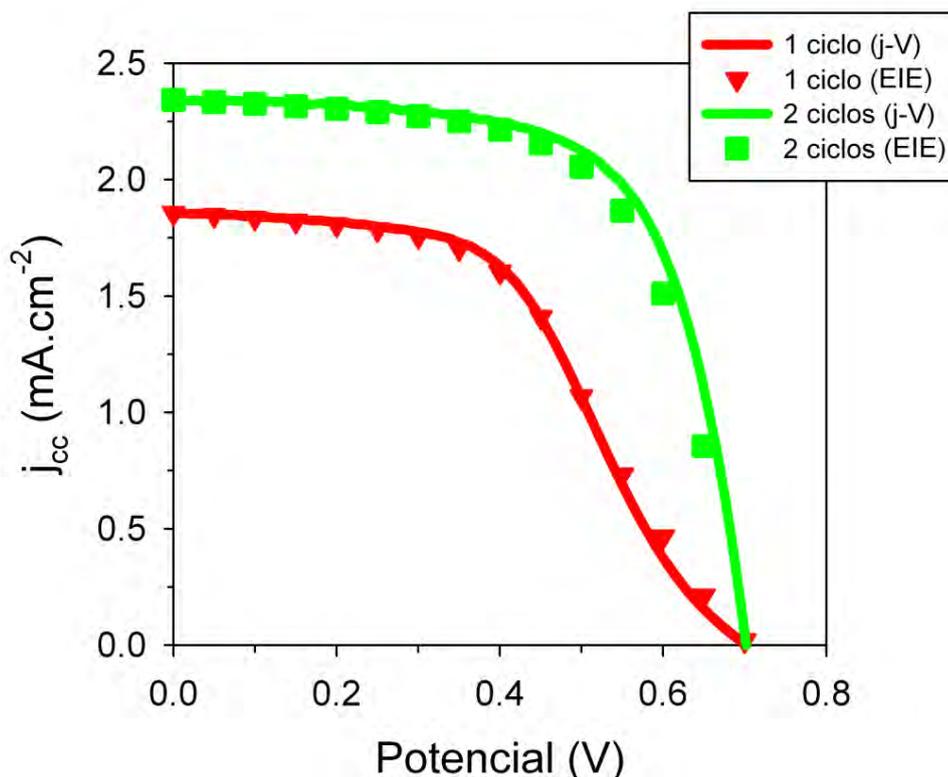


Figura 6.9. Curva j - V sob iluminação (100 W/cm^2) (linhas) e curva gerada por EIE (símbolos) das CSSCES com diferentes ciclos de deposição de ZrO_2 .

Por outro lado, na Figura 6.9 mostra que um bom ajuste foi realizado, com os dados de impedância, para as CSSCESs com diferentes ciclos de deposição de ZrO_2 , uma vez a curva j - V e dos dados obtidos dos ajustes de impedância são similares. Sendo que a célula com 2 ciclos de ZrO_2 apresenta uma menor resistência em série total. Fato que explica um maior FP para essa série.

6.4 Conclusões

Os desempenhos dos dispositivos de CSSCES exibiram uma melhora substancial com o recobrimento com até 2 ciclos de ZrO₂ depositados no fotoelétrodo por ADL. Entretanto, com recobrimento mais espesso a fotocorrente diminuiu devido às dificuldades na injeção da carga do corante no semicondutor.

Usando EIE mostrou-se que o recobrimento produz uma barreira entre o semicondutor e o transportador de buracos, diminuindo a recombinação e a diminuição dos estados superficiais de recombinação. Consequentemente, se observou um aumento nas densidades de corrente e *FP* nas CSSCES.

Relacionou-se a recombinação dos estados superficiais com a existência do efeito indutivo em baixas frequências que limita o desempenho das células solares.

7 Análise da concentração de Spiro-OMeTAD em células solares do estado sólido.

A EIE sob diferentes faixa de voltagem foi usada para analisar o efeito da concentração do Spiro-OMeTAD no desempenho de células solares sensibilizadas por corante do estado sólido. Os resultados mostram que estabelecer uma concentração adequada de Spiro-OMeTAD nesse tipo de células é um fator importante. Além disso, há evidência da dependência da recombinação de carga e capacitância com a concentração de Spiro-OMeTAD.

7.1 Introdução

Como salientado no Capítulo III (Seção 6.1), há um interesse crescente nas chamadas células solares sensibilizadas por corante do estado sólido usando o Spiro-OMeTAD como condutor de buraco. Um dos aspectos importantes nesse tipo de células é que o preenchimento dos poros do TiO_2 (semicondutor) com esse condutor de buraco é bastante difícil, ou seja, sua penetração ao longo do filme, devido sua baixa viscosidade. Assim há a possibilidade que o Spiro-OMeTAD não entre em contato com todas as nanopartículas distribuídas ao longo do filme semicondutor. Esse aspecto provoca a limitação da espessura do filme ativo usado para fabricação das CSSCESs com essa molécula condutora e determina, por conseguinte, menor absorção total da luz e fotocorrente no dispositivo.

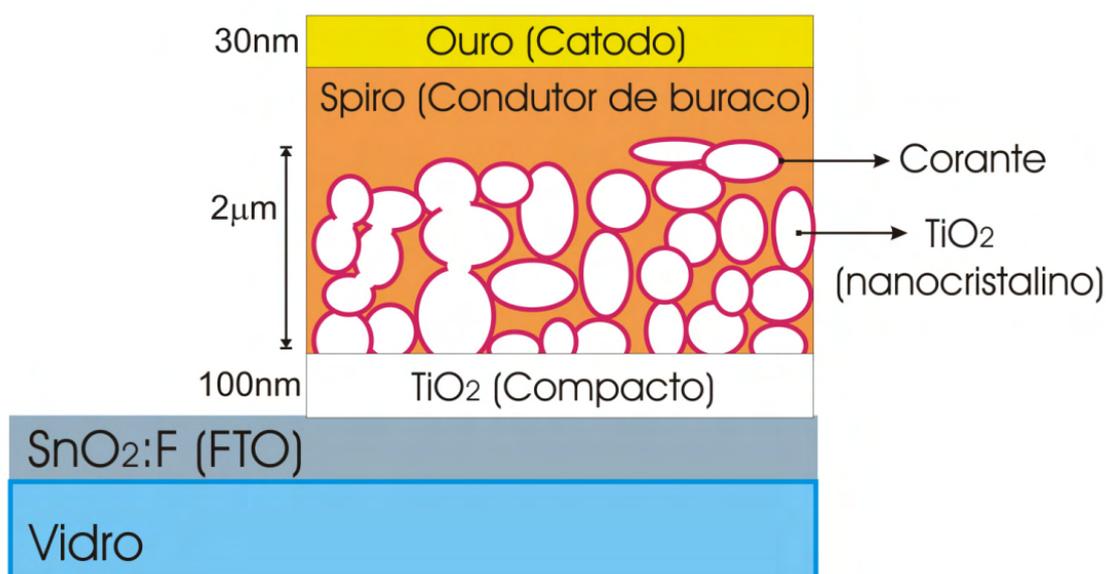


Figura 7.1. Representação geral de uma CSSCES.

De qualquer forma, a chave do fator limitante dessa célula com Spiro-OMeTAD é sua rápida recombinação de cargas na interface semicondutor/condutor de buraco em comparação com as CSSCs com eletrólito líquido. Em virtude disso, a eficiência de operação é dependente da habilidade de controlar e entender a transferência de carga nessa heterojunção interfacial, uma vez que essa dinâmica de recombinação é cerca de duas ordens de magnitude maior que nas CSSCs convencionais. Por sua vez, essa rápida recombinação limita o comprimento de

difusão das cargas fotogeradas no dispositivo (HIRATA *et al.*, 2006). Por outro lado, mesmo com essa dificuldade há uma evolução em sua eficiência permitindo um estudo quantitativo dos aspectos eletrônicos e cinéticos desse dispositivo por EIE.

Os aspectos eletrônicos que envolvem as CSSCES são bem conhecidos. Porém, esses aspectos do transporte de buracos nas CSSCES ainda necessitam de uma investigação mais aprofundada. Nesse sentido, nessa etapa do trabalho analisamos o efeito da variação da concentração de Spiro-OMeTAD nas CSSCES. Com isso avaliar qual o efeito do preenchimento ou não dos poros ao longo do filme semicondutor e se isso é um fator preponderante na eficiência final do dispositivo.

7.2 Parte Experimental⁸

As CSSCES foram preparados de acordo com o trabalho de Snaith *et al.* (SNAITH *et al.*, 2008a). Pós de zinco e HCl foram usados para limitar a área do. Em seguida, esses substratos, já sem área de FTO, foram limpos com água destilada, acetona e metanol e, posteriormente, levados ao tratamento com plasma de oxigênio por 10 min para remoção de resíduos orgânicos. Após essa exposição, sobre esse FTO um filme compacto de TiO₂ (~100nm) foi depositado por *spray pyrolysis* a 450 °C, usando Ar como gás de *spray*. Por conseguinte, um filme nanoporoso de TiO₂ (Dyesol) foi depositado sobre o FTO, com o filme compacto, pela técnica de *doctor blade*. Os filmes ficaram com espessuras entre 1,6 a 1,8 µm medidos por perfilometria. Em seguida, os filmes foram tratados termicamente por 500°C por 30 min. Após o tratamento térmico os filmes foram mergulhados, depois de esfriados, em uma solução 0,04 M de TiCl₄ por 1 h a 70 °C em uma incubadora. Depois disso, os filmes foram retirados e lavados com água deionizada e secados com ar comprimido e levados a tratamento térmico de 500°C por 30 min. Em seguida, os mesmos foram colocados em solução contendo o corante por 1 hora. O corante utilizado foi o D102 (*iodine dye*. Fórmula C₃₇H₃₀N₂O₃S₂). Para a preparação da solução de corante 3 mg de D102 foram dissolvido em 20 ml de acetonitrila e álcool terc-butil (razão volume 1:1). Já a molécula condutora de buraco (Spiro-OMeTAD) foi dissolvido em clorobenzeno em 5 diferentes concentrações (53, 111, 180, 250, 333 mg ml⁻¹). Após a dissolução do Spiro-OMeTAD a 100 °C/30 min foi adicionada diretamente, depois de esfriado, a solução terc-butil piridina com razão massa volume de 1:26 µl mg⁻¹. Sal de *bis(trifluorometilsulfoni)imida* de lítio pré-dissolvido (170 mg ml⁻¹) em acetonitrila foi adicionado a solução contendo o Spiro-OMeTAD na razão 1:12 µl mg⁻¹ (sal:Spiro-OMeTAD). Na variação da concentração a razão entre 4-terc-butilpiridina e o sal de Lítio foi mantida. Sob os filmes sensibilizados, retirado previamente do corante, foi dispersa uma pequena quantidade (20–25 µl) da solução de Spiro-OMeTAD. O excesso foi retirado por *spin-coating* a 2000 rpm por 25 s em ar. Os filmes foram colocados em uma evaporadora térmica para que 50 nm de ouro fossem depositados sob alta pressão

⁸ As células foram preparadas por Pablo DoCampo do Grupo do Prof. Henry J. Snaith (Department of Physics, University of Oxford, England).

(10^{-6} mbar). A área de ouro foi limitada por uma máscara. Ao final a área do dispositivo foi definida em relação à sobreposição do anodo (FTO) e catodo (ouro), sendo de 0,10-0,15 cm^2 . A Figura 7.2 mostra uma CSSCES após a montagem.

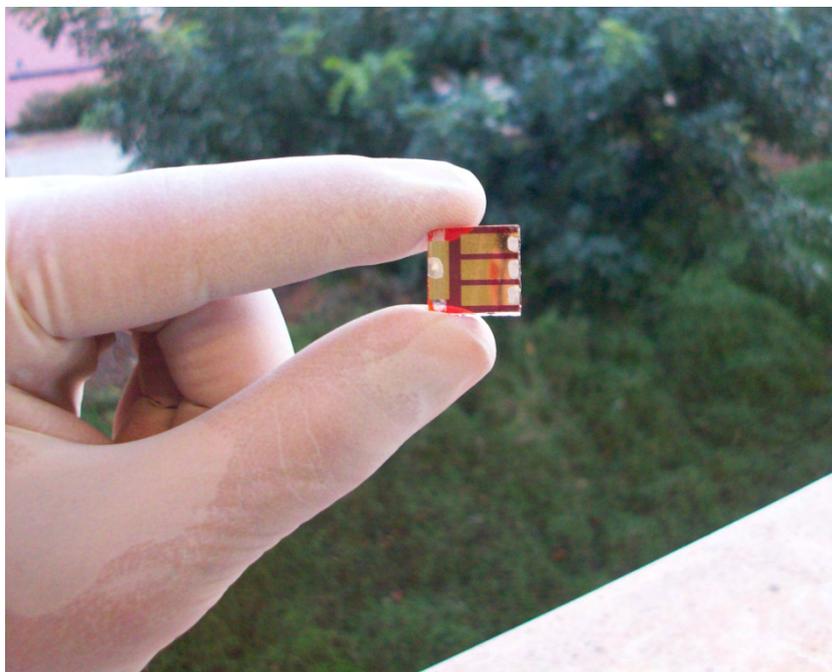


Figura 7.2. CSSCES com Spiro-OMeTAD.

O dispositivo foi colocado em um banco ótico e iluminado (100 mW cm^{-2}) com um simulador solar (*1000 W classe A Newport, 91192-A*) a AM1.5. As medidas eletroquímicas foram realizadas com dois elétrodos. O potenciostato PGSTAT-30 AUTOLAB com módulo de analisador de resposta em frequência foi usado para medir a EIE e a característica da curva corrente-voltagem. Os espectros de impedância com 40 pontos foram obtidos com bias de potencial entre 0 e -1V, sob iluminação, na faixa de frequência foi de 1M Hz a 10 mHz. A amplitude do sinal AC usado foi de 20 mV (rms).

7.3 Resultados e Discussões

A Figura 7.3 apresenta a curva j-V para a série de dispositivos com diferentes concentrações de Spiro-OMeTAD analisados sob iluminação de AM 1,5. Enquanto a Tabela 7.1 apresenta os parâmetros gerais do desempenho para esses dispositivos.

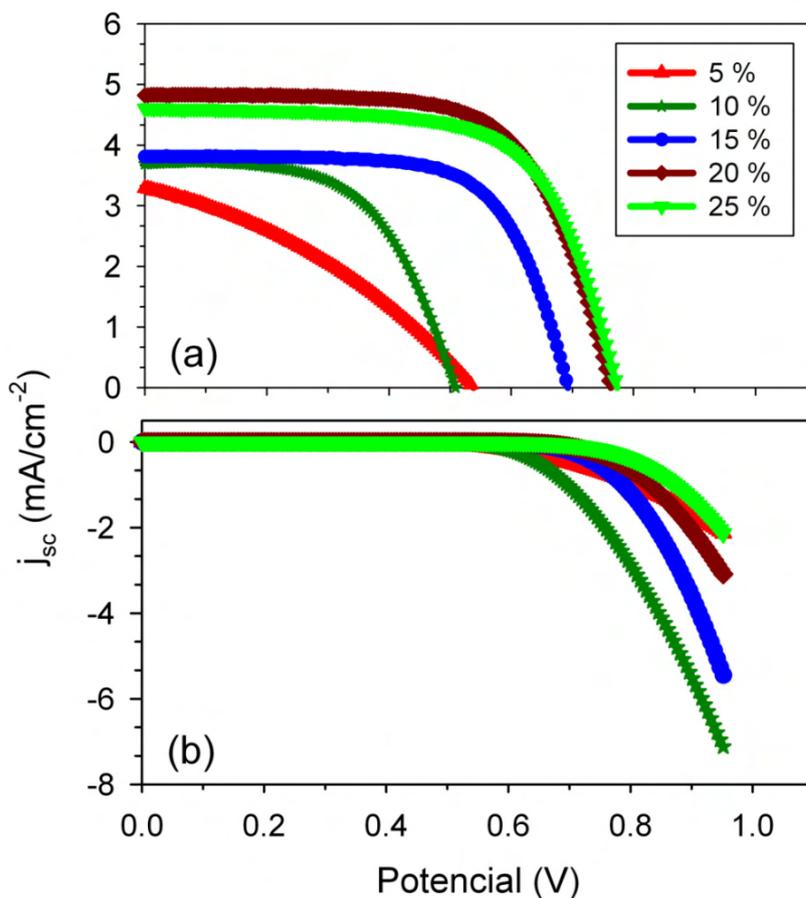


Figura 7.3. Característica da curva j-V das células solares sensibilizadas com concentração de 5 a 25 % de Spiro-OMeTAD. (a) sob iluminação (100 mW/cm²) e (b) no escuro.

Tabela 7.1. Parâmetros gerais das CSSCES com diferentes concentrações de Spiro-OMeTAD.

Concentração (%)	V_{ca} (mV)	I_{cc} (mA)	j_{cc} (mA/cm ²)	FP	η (%)
5	546	0.49	3.29	0.35	0.64
10	536	0.54	3.73	0.54	1.09
15	708	0.56	3.84	0.67	1.81
20	763	0.55	4.86	0.66	2.46
25	773	0.56	4.63	0.66	2.36

Por meio dos resultados apresentados (Figura 7.3 e Tabela 7.1) observa-se que para esta série de dispositivos há um aumento geral de todos os parâmetros com o aumento da concentração de Spiro-OMeTAD, apenas observando-se uma ligeira diminuição para a concentração de 25 %. Com os resultados de EIE foi possível explicar como a eficiência geral da célula aumenta.

As Figuras 7.4-7.5 mostram as curvas de impedância (Nyquist e Bode) obtidas das células medidas sob iluminação em -0,40 e -0,75 V.

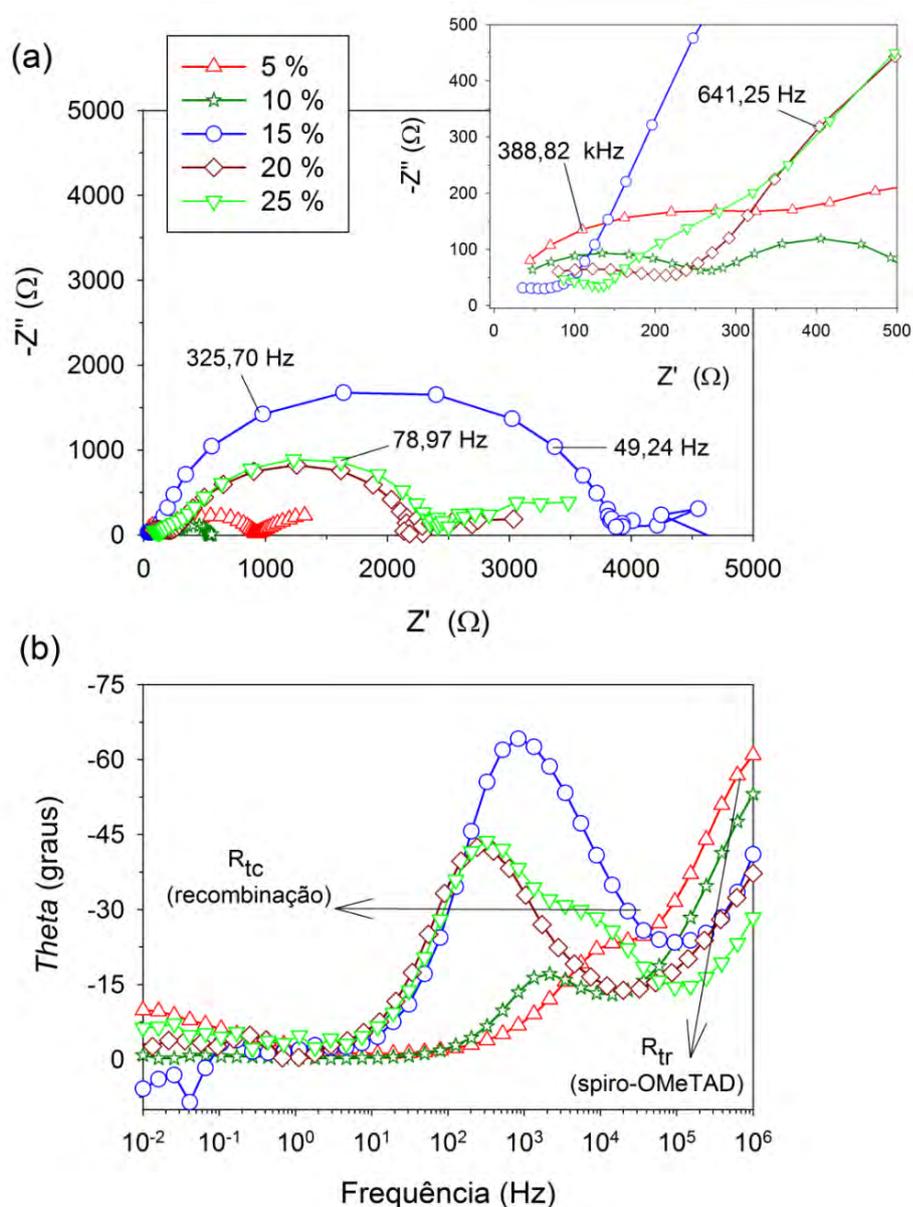


Figura 7.4. Espectro de Impedância das CSSCES com concentração de 5 a 25 % de Spiro-OMeTAD para potencial de -0,4 V, sob iluminação (100 mW/cm²). (a) Gráfico de Nyquist e (b) Gráfico de Bode.

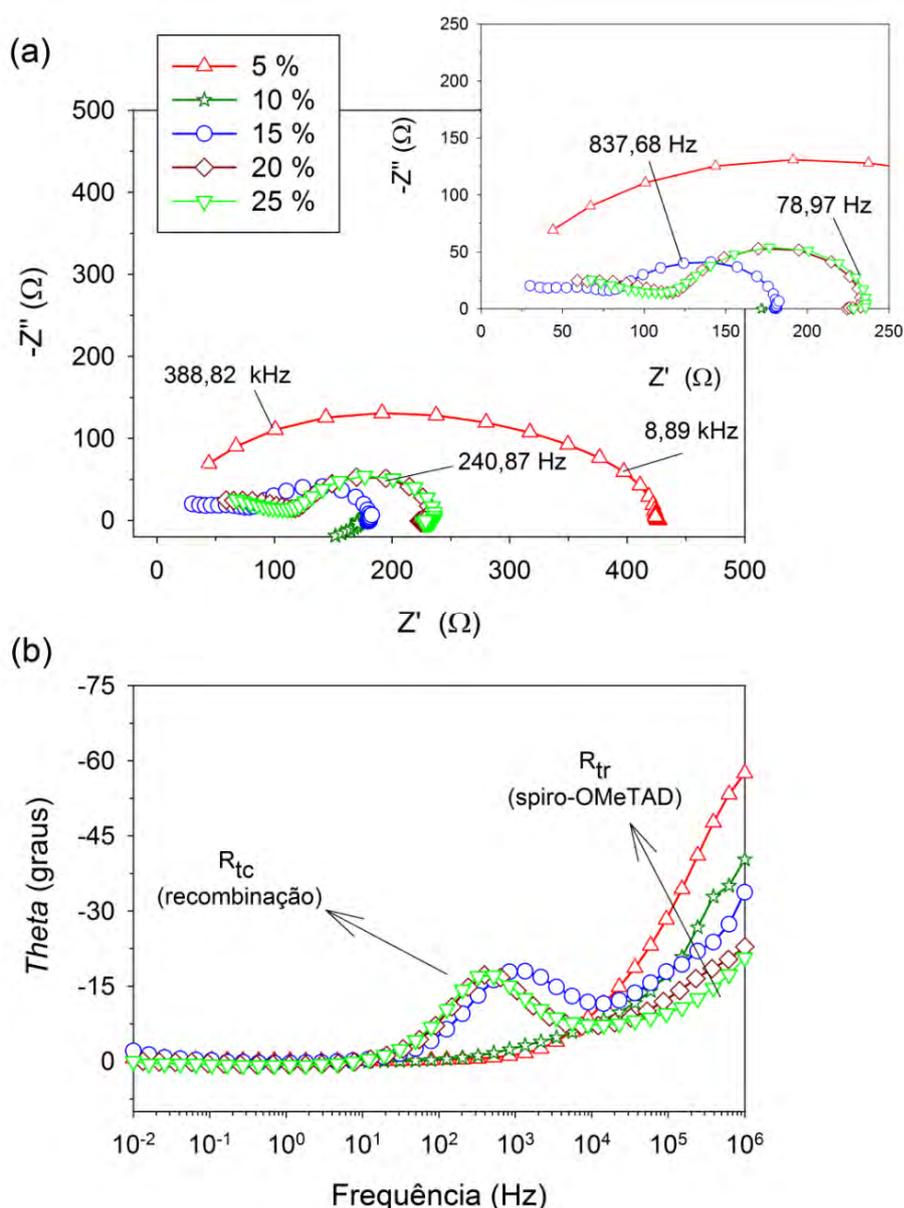


Figura 7.5. Espectro de Impedância das CSSCES com concentração de 5 a 25 % de Spiro-OMeTAD para potencial de 0,75 V, sob iluminação (100 mW/cm^2). (a) Gráfico de Nyquist e (b) Gráfico de Bode.

Pode-se observar que, para as concentrações mais baixas, há um efeito acentuado para a resistência de transporte do Spiro-OMeTAD (altas frequências). Isso evidencia que os nanoporos de TiO_2 não estão completamente preenchidos e o processo de transferência de carga é prejudicado na interface semiconductor/Spiro-OMeTAD.

A capacitância desse sistema está representada na Figura 7.6. Em baixos potenciais, a capacitância é dominada pela camada compacta do TiO_2 em contato

com o condutor de buraco. Para as células com menor concentração de Spiro-OMeTAD o contato com a camada compacta é somente parcial. Desta forma, evidencia-se que a capacitância tem valores mais baixos para essas concentrações. Contudo, para concentrações mais elevadas, ou seja, de 20 e 25% há um aumento na capacitância a baixos potenciais ($\sim 5 \mu\text{F}/\text{cm}^2$), o recobrimento da camada compacta e, conseqüentemente, dos poros no semiconductor. Nas concentrações mais baixas (5 e 10%) de Spiro-OMeTAD não se observa o efeito da capacitância química (C_μ). Isso indica que a elevação do nível de Fermi não é alcançada com a bias de potencial. Coincidentemente, o menor valor para o V_{ca} é para essas concentrações mais baixas. Por outro lado, essas mesmas células com concentração mais baixa apresentam uma queda, a altos potenciais, que relaciona-se a influência da capacitância química. No caso das células com concentrações maiores (15, 20 e 25%) o resultado da capacitância mostra uma boa comunicação elétrica entre o nível de *quasi-Fermi* no semiconductor (potencial intermediário) e o substrato condutor (potenciais positivos).

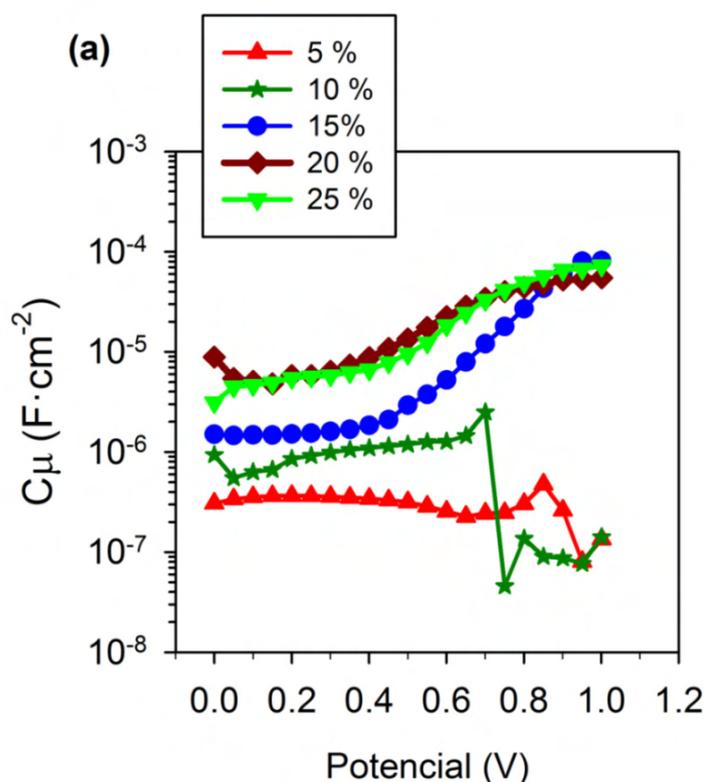


Figura 7.6. Gráfico da Capacitância Química das CSSCES com concentração de 5 a 25 % de Spiro-OMeTAD, sob iluminação ($100 \text{ mW}/\text{cm}^2$).

Como já salientado a perda de carga elétrica no TiO_2 , durante o processo de difusão, pode ser descrita, ou melhor, relacionada com a resistência de transferência de carga (recombinação), que segue a seguinte expressão.

$$R_{tc} = R_{0,tc} \exp \left[-\frac{\beta}{k_B T} (E_{F_n} - E_{F_p}) \right] \quad 7.1$$

β é o fator de transferência da Eq. Butler-Volmer, k_B a constante de Boltzmann, T a temperatura, E_{F_n} e E_{F_p} são o nível de Fermi dos elétrons no TiO_2 e dos buracos no Spiro-OMeTAD, respectivamente. A resistência de transferência de carga (ou recombinação) desse sistema é apresentada na Figura 7.7a.

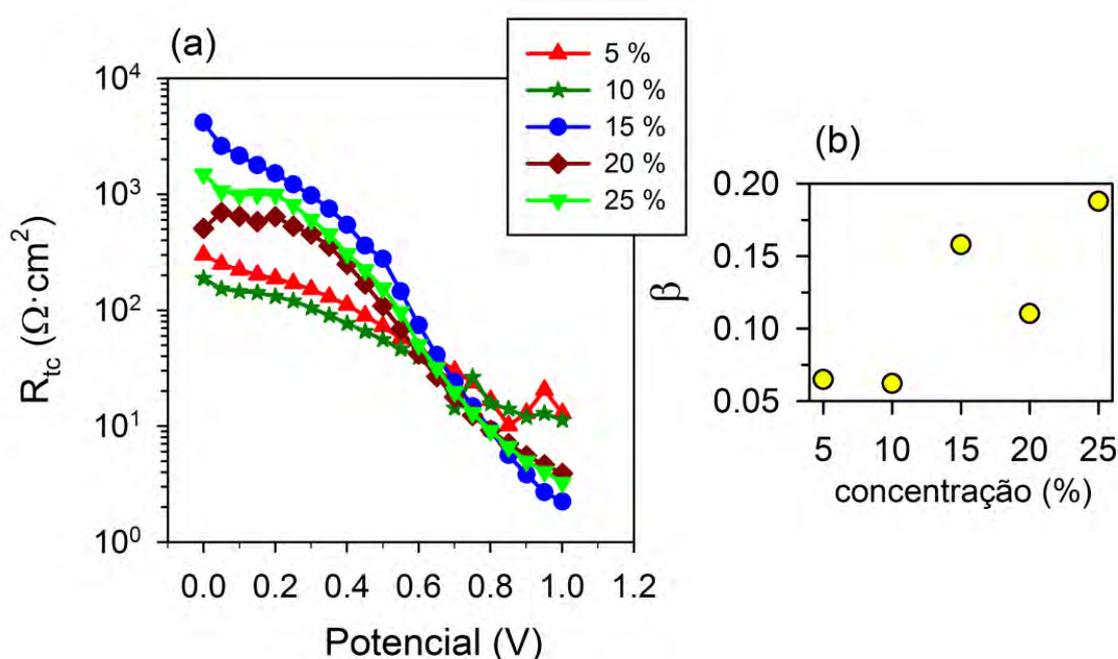


Figura 7.7. Gráfico da resistência de transferência de carga das CSSCES com concentração de 5 a 25 % de Spiro-OMeTAD, sob iluminação ($100 \text{ mW}/\text{cm}^2$). (a) R_{tc} e (b) β .

Para as concentrações mais baixas (5, 10 e 15%) de Spiro-OMeTAD observa-se um aumento sucessivo na coleta da corrente elétrica. Evidencia-se, portanto, um aumento no preenchimento dos poros na superfície do filme semiconductor presente nas células. A pequena diferença na densidade de corrente obtida para todas essas células sugere que, embora o preenchimento dos poros seja menos efetivo para as

concentrações mais baixas, a superfície do TiO_2 é da mesma forma recoberta com o Spiro-OMeTAD. Em concentração de 5 %, especificamente, o Spiro-OMeTAD está concentrado basicamente na superfície do TiO_2 , enquanto os poros permanecem ao longo do filme estão quase todos vazios.

Na Figura 7.7b é apresentado o fator de transferência (β); verificando-se que o mesmo varia com a mudança de concentração de Spiro-OMeTAD. Esse fator representa a distribuição dos estados doadores e receptores no transporte de carga média (BISQUERT *et al.*, 2009). Esses resultados mostram que β é menor para as duas concentrações mais baixas. Além disso, em potenciais mais baixos, essas duas células (5 e 10%) possuem os menores valores de R_{tc} e, portanto, um menor valor de R_0 . Atribuí-se esse efeito ao fato de que a maioria dos condutores de buracos estão na superfície do TiO_2 , ou seja, os buracos estão muito próximos da superfície para os elétrons se recombinarem. Esse processo dificulta examinar a carga na interface e pode ser a causa do não aumento esperado da C_μ (Figura 7.6) e do surgimento da indutância em altas potências (Figura 7.5)(LI *et al.*, 2009). Outro ponto é que a presença de “ilhas” isoladas de Spiro-OMeTAD, devido ao baixo preenchimento dos poros, pode produzir centros de recombinação na superfície do TiO_2 , reduzindo assim o valor de R_{tc} .

No caso de célula com concentração de 5 %, o baixo preenchimento dos poros também é observado, por meio da alta resistência em série encontrada para essa célula. É importante ressaltar que em alguns desses valores são o dobro para R_{tc} . Essa alta resistência em série é atribuída à pequena quantidade de Spiro-OMeTAD que contribui para uma elevada resistência de transporte neste meio. Como consequência, a curva j-V parece quase como uma linha reta, resultando em um fator de preenchimento muito baixo (FP) (Figura 7.3). No caso da célula de 10 %, como os dados de capacitância mostraram, o preenchimento dos poros é melhor. Logo, a resistência de transporte no Spiro-OMeTAD é reduzida e a forma da curva j-V é melhor (Figura 7.3). As semelhanças entre as resistências de recombinação e o comportamento da capacitância nas amostras com 5 e 10 % de Spiro-OMeTAD, sugerem que camada Spiro extra no topo do TiO_2 é mais espessa.

A célula com 10 % de Spiro-OMeTAD apresenta R_{tc} ligeiramente menor comparativamente aquela com 5 %, o que explica o menor V_{ca} obtido para essa célula. Por outro lado, a célula com 15 % apresenta valores mais elevados de R_{tc} , o que proporciona, conseqüentemente, um V_{ca} muito maior do que nos casos anteriores. O aumento de β observado (Figura 7.7b) é a origem, juntamente com a diminuição da resistência série (transporte resistência do Spiro-OMeTAD nos poros), do aumento do FP observado (Tabela 7.1). Nesse caso, o recobrimento da superfície semicondutora é maior que algumas camadas da superfície. Desta forma, os buracos podem ser transportados em uma distância maior que os elétrons e, assim, a coleta de carga elétrica pode ser melhor. Desta forma, pode-se observar um aumento da capacitância química. No entanto, essas células mostram menor corrente do que aquelas com preenchimento de poros maiores, indicando que regeneração do corante não pode ser completamente realizada.

No caso das células com 20 e 25% os poros estão mais preenchidos e, portanto, a maioria das moléculas do corante adsorvidos na superfície do TiO_2 contribuem para fotogeração de corrente (alto j_{cc}) (Tabela 7.1). O alto recobrimento da superfície do TiO_2 é responsável, portanto, para um menor valor da R_{tc} em comparação a célula com 15% de Spiro-OMeTAD, no qual o contato interfacial entre o transporte médio de elétrons é alto. Além disso, o menor valor de R_{tc} nas células com 20 e 25%, acarreta um maior valor para j_{cc} , permitindo obter um maior valor V_{ca} para essas células. Observa-se também na Figura 7.7 que a R_{tc} é mais alta nas células com 25% de Spiro-OMeTAD do que naquelas com 20%, sendo que a corrente é quase a mesma, resultando assim em um maior valor de V_{ca} para o primeiro caso (isto é, 25%).

7.4 Conclusões

Essa análise da melhoria no desempenho geral da CSSCES com aumento da concentração mostrou duas importantes conclusões e evidências. A primeira é a existência de uma resistência em série associada ao transporte de buraco. Já a segunda é a redução de recombinação para maiores concentrações de Spiro-OMeTAD, não só pelo valor absoluto da resistência recombinação, mas também por meio da contribuição do fator de transferência, β .

Ambas as evidências têm por consequência a redução da resistência de transporte e o aumento de β e quando combinados produzem uma melhoria significativa no fator de preenchimento e dedução na recombinação, proporcionando um aumento no potencial de circuito aberto das CSSCESs.

Nas células com alta concentração Spiro-OMeTAD os corantes adsorvidos na superfície tornam-se eficazes para a separação de cargas e, como consequência, a fotocorrente torna-se maior.

Mesmo com baixa eficiência global (~2,5 %) as células com maior preenchimento de Spiro-OMeTAD mostram uma boa resposta de diodo e uma região plana de coleta de cargas elétricas na curva j-V.

8 Considerações Finais e Perspectivas

Ao longo desse trabalho salientou-se que a integração entre a caracterização pela Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e preparo de diferentes morfologias nanoestruturadas mostra-se como uma estratégia interessante e eficaz para o desenvolvimento de células solares com desempenho favorável e promissor, uma vez que a eficiência é consequência direta da arquitetura dos dispositivos. Desta forma, avaliar com detalhes os fenômenos cinéticos envolvidos no processo de conversão de energia é fundamental para auxiliar o desenvolvimento e o aperfeiçoamento de novas tecnologias de dispositivos.

Nesse trabalho, com os dados de EIE foi possível verificar que os nanotubos de ZnO, preparados por ALD, apresentam um comprimento de difusão extremamente elevado nas células solares sensibilizadas por corantes. Assim, mesmo com um eficiência ainda limitada, em relação às nanopartículas de TiO₂, os resultados mostram que os elétrons são extraídos rapidamente, antes que possam se recombinar. Abre-se então, a possibilidade de uma “nova” frente de fotoanodos para esse tipo de célula solar, uma vez que é possível ampliar as variáveis no processo de montagem do dispositivo. Por exemplo, pode-se mudar o par redox convencional à base I^-/I_3^- , já que a cinética é muito mais rápida para esses nanotubos de ZnO. Outro ponto que pode ser interessante de ser explorado é recobrir as paredes desse nanotubos com outro óxido semiconductor para proporcionar uma maior durabilidade à sensibilização do ZnO por corante à base de rutênio.

Já as células do estado sólido, ou seja, eletrólitos líquidos substituídos por moléculas condutoras de buraco – sendo neste trabalho Spiro-OMeTAD – podem ser melhoradas substancialmente se houver uma modificação nas nanoestruturas do fotoanodo. Nesse sentido, o desempenho dos dispositivos de CSSCES mostraram uma eficiência, no processo de conversão de energia, mais elevada para nanopartículas de TiO₂ com recobrimento de 2 ciclos de ZrO₂ por ADL. No entanto, o desempenho é limitado pelo recobrimento excessivo, uma vez que há uma

diminuição no processo de injeção de cargas do corante para dentro da banda de condução do semiconductor. Outro ponto a ser destacado é que os dados de EIE evidenciaram que o recobrimento é relevante no que se refere à diminuição da recombinação na interface $\text{TiO}_2/\text{Spiro-OMeTAD}$. Isso se deve a um decréscimo nos estados superficiais de recombinação, ou seja, a diminuição do efeito indutivo (capacitância negativa) em baixas frequências. No caso da substituição de eletrólitos líquidos por moléculas com alta viscosidade (no caso, Spiro-OMeTAD) é importante que o controle da concentração seja levado em consideração. A relação entre concentração e eficiência geral está diretamente relacionada a diminuição da recombinação na interface $\text{TiO}_2/\text{Spiro-OMeTAD}$. Além disso, o controle da concentração é inerente a um maior aumento no processo de “movimento” dos buracos, pois há uma redução na resistência de transporte e o aumento do fator de transferência na interface entre o semiconductor e o condutor de buracos.

REFERÊNCIAS

- ADACHI, M.; MURATA, Y.; TAKAO, J.; JIU, J.; SAKAMOTO, M.; WANG, F. Highly efficient dye-sensitized solar cells with a titania thin-film electrode composed of a network structure of single-crystal-like TiO₂ nanowires made by the "oriented attachment" mechanism. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 45, p. 14943-14949, 2004.
- ARAKAWA, H.; HARA, K. **Semiconductor photochemistry and photophysics**. New York: Marcel Dekker, 2003. 123 p.
- BACH, U.; LUPO, D.; COMTE, P.; MOSER, J. E.; WEISSORTEL, F.; SALBECK, J.; SPREITZER, H.; GRÄTZEL, M. Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO₂ solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies. **Nature**, v. 395, n. 6702, p. 583-585, 1998.
- BARCIA, O. E.; D'ELIA, E.; FRATEUR, I.; MATTOS, O. R.; PÉBÈRE, N.; TRIBOLLET, B. Application of the impedance model of de Levie for the characterization of porous electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 13-14, p. 2109-2116, 2002.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 2001. 833 p.
- BAUER, C.; BOSCHLOO, G.; MUKHTAR, E.; HAGFELDT, A. Electron injection and recombination in Ru(dcbpy)₂(NCS)₂ sensitized nanostructured ZnO. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 24, p. 5585-5588, 2001.
- BECQUEREL, A. E. Recherches sur les effets de la radiation chimique de la lumiere solaire au moyen des courants electriques. **Comptes Rendus de l'Academie des Sciences**, v. 9, p. 145-149, 1839.
- BISQUERT, J. Theory of the impedance of electron diffusion and recombination in a thin layer. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 2, p. 325-333, 2002.
- BISQUERT, J. Chemical capacitance of nanostructured semiconductors: its origin and significance for nanocomposite solar cells. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 5, n. 24, p. 5360-5364, 2003.
- BISQUERT, J. Hopping transport of electrons in dye-sensitized solar cells. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 46, p. 17163-17168, 2007.
- BISQUERT, J. Interpretation of electron diffusion coefficient in organic and inorganic semiconductors with broad distributions of states. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 10, n. 22, p. 3175-3194, 2008.
- BISQUERT, J.; VIKHRENKO, V. S. Interpretation of the time constants measured by kinetic techniques in nanostructured semiconductor electrodes and dye-sensitized solar cells. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 7, p. 2313-2322, 2004.

- BISQUERT, J.; GARCIA-BELMONTE, G.; FABREGAT-SANTIAGO, F.; COMPTE, A. Anomalous transport effects in the impedance of porous film electrodes. **Electrochemistry Communications**, v. 1, n. 9, p. 429-435, 1999.
- BISQUERT, J.; GARCIA-BELMONTE, G.; MONTERO, J. M.; BOLINK, H. J. Charge injection in organic light emitting diodes governed by interfacial states. **Organic Optoelectronics and Photonics II**, v. 6192, p. 19210-19210, 2006.
- BISQUERT, J.; ZABAN, A.; GREENSHTEIN, M.; MORA-SERO, I. Determination of rate constants for charge transfer and the distribution of semiconductor and electrolyte electronic energy levels in dye-sensitized solar cells by open-circuit photovoltage decay method. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 41, p. 13550-13559, 2004a.
- BISQUERT, J.; CAHEN, D.; HODES, G.; RUHLE, S.; ZABAN, A. Physical chemical principles of photovoltaic conversion with nanoparticulate, mesoporous dye-sensitized solar cells. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 24, p. 8106-8118, 2004b.
- BISQUERT, J.; FABREGAT-SANTIAGO, F.; MORA-SERO, I.; GARCIA-BELMONTE, G.; GIMENEZ, S. Electron lifetime in dye-sensitized solar cells: theory and interpretation of measurements. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 40, p. 17278-17290, 2009.
- BISQUERT, J.; FABREGAT-SANTIAGO, F.; MORA-SERO, I.; GARCIA-BELMONTE, G.; BAREA, E. M.; PALOMARES, E. A review of recent results on electrochemical determination of the density of electronic states of nanostructured metal-oxide semiconductors and organic hole conductors. **Inorganica Chimica Acta**, v. 361, n. 3, p. 684-698, 2008.
- BISQUERT, J.; GARCIA-BELMONTE, G.; FABREGAT-SANTIAGO, F.; FERRIOLS, N. S.; BOGDANOFF, P.; PEREIRA, E. C. Doubling exponent models for the analysis of porous film electrodes by impedance. Relaxation of TiO₂ nanoporous in aqueous solution. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 10, p. 2287-2298, 2000.
- CHAPPEL, S.; CHEN, S-G.; ZABAN, A. TiO₂-coated nanoporous SnO₂ electrodes for dye-sensitized solar cells. **Langmuir**, v. 18, n. 8, p. 3336-3342, 2002.
- CHIBA, Y.; ISLAM, A.; WATANABE, Y.; KOMIYA, R.; KOIDE, N.; HAN, L. Dye-sensitized solar cells with conversion efficiency of 11.1%. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 45, n. 25, p. L638-L640, 2006.
- CHOU, T. P.; ZHANG, Q.; CAO, G. Effects of dye loading conditions on the energy conversion efficiency of ZnO and TiO₂ dye-sensitized solar cells. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n.50, p. 18804-18811, 2007.
- CHOW, J.; KOPP, R. J.; PORTNEY, P. R. Energy resources and global development. **Science**, v. 302, n. 5650, p. 1528-1531, 2003.

CHUN, C. M.; KIM, M. J.; VAK, D.; KIM, D. Y. A novel azobenzene-based amorphous molecular material with a Spiro linked bifluorene. **Journal of Materials Chemistry**, v. 13, n. 12, p. 2904-2909, 2003.

DLOCZIK, L.; ILEPERUMA, O.; LAUERMANN, I.; PETER, L. M.; PONOMAREV, E. A.; REDMOND, G.; SHAW, N. J.; UHLENDORF, I. Dynamic response of dye-sensitized nanocrystalline solar cells: characterization by intensity-modulated photocurrent spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, n. 49, p. 10281-10289, 1997.

FABREGAT-SANTIAGO, F.; MORA-SERO, I.; GARCIA-BELMONTE, G.; BISQUERT, J. Cyclic voltammetry studies of nanoporous semiconductors. Capacitive and reactive properties of nanocrystalline TiO₂ electrodes in aqueous electrolyte. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 3, p. 758-768, 2003.

FABREGAT-SANTIAGO, F.; BISQUERT, J.; GARCIA-BELMONTE, G.; BOSCHLOO, G.; HAGFELDT, A. Influence of electrolyte in transport and recombination in dye-sensitized solar cells studied by impedance spectroscopy. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 87, n. 1-4, p. 117-131, 2005.

FABREGAT-SANTIAGO, F.; BISQUERT, J.; PALOMARES, E.; HAQUE, S. A.; DURRANT, J. R. Impedance spectroscopy study of dye-sensitized solar cells with undoped Spiro-OMeTAD as hole conductor. **Journal of Applied Physics**, v. 100, n. 3, p. 034510/1-034510/7, 2006.

FABREGAT-SANTIAGO, F.; GARCIA-BELMONTE, G.; BISQUERT, J.; ZABAN, A.; SALVADOR, P. Decoupling of transport, charge storage, and interfacial charge transfer in the nanocrystalline TiO₂/electrolyte system by impedance methods. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 2, p. 334-339, 2002.

FABREGAT-SANTIAGO, F.; BAREA, E. M.; BISQUERT, J.; MOR, G. K.; SHANKAR, K.; GRIMES, C. A. High carrier density and capacitance in TiO₂ nanotube arrays induced by electrochemical doping. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 34, p. 11312-11316, 2008.

FABREGAT-SANTIAGO, F.; BISQUERT, J.; CEVEY, L.; CHEN, P.; WANG, M.; ZAKEERUDDIN, S. M.; GRÄTZEL, M. Electron transport and recombination in solid-state dye solar cell with Spiro-OMeTAD as hole conductor. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 2, p. 558-562, 2009.

FABREGAT-SANTIAGO, F.; BISQUERT, J.; PALOMARES, E.; OTERO, L.; KUANG, D.; ZAKEERUDDIN, S. M.; GRÄTZEL, M. Correlation between photovoltaic performance and impedance spectroscopy of dye-sensitized solar cells based on ionic liquids. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 17, p. 6550-6560, 2007.

FABREGAT-SANTIAGO, F.; GARCIA-CANADAS, J.; PALOMARES, E.; CLIFFORD, J. N.; HAQUE, S. A.; DURRANT, J. R.; GARCIA-BELMONTE, G.; BISQUERT, J. The origin of slow electron recombination processes in dye-sensitized solar cells with

alumina barrier coatings. **Journal of Applied Physics**, v. 96, n. 11, p. 6903-6907, 2004.

GRÄTZEL, M. Photoelectrochemical cells. **Nature**, v. 414, n. 6861, p. 338-344, 2001.

GRÄTZEL, M. Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells. **Inorganic Chemistry**, v. 44, n. 20, p. 6841-6861, 2005.

GREEN, M. A.; EMERY, K.; KING, D. L.; HISHIKAWA, Y.; WARTA, W. Solar cell efficiency tables. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 14, n. 5, p. 455-461, 2006.

GREGG, B. A. **Semiconductor photochemistry and photophysics**. New York: Marcel Dekker, 2003. 51 p. (The essential interfaces: studies in dye-sensitized solar cells).

GUO, J.; SHE, C.; LIAN, T. Effect of insulating oxide overlayers on electron injection dynamics in dye-sensitized nanocrystalline thin films. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 25, p. 8979-8987, 2007.

GUO, M.; DIAO, P.; WANG, X.; CAI, S. The effect of hydrothermal growth temperature on preparation and photoelectrochemical performance of ZnO nanorod array films. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 178, n. 10, p. 3210-3215, 2005.

GURNEY, R. W.; MOTT, N. F. The theory of the photolysis of silver bromide and the photographic latent image. **Proceedings of the Royal Society A**, v. 164, p. 151-167, 1938.

HANDA, S.; HAQUE, S. A.; DURRANT, J. R. Saccharide blocking layers in solid state dye sensitized solar cells. **Advanced Functional Materials**, v. 17, n. 15, p. 2878-2883, 2007.

HANDA, S.; WIETASCH, H.; THELAKKAT, M.; DURRANT, J. R.; HAQUE, S. A. Reducing charge recombination losses in solid state dye sensitized solar cells: the use of donor-acceptor sensitizer dyes. **Chemical Communications**, n. 17, p. 1725-1727, 2007.

HAQUE, S. A.; PALOMARES, E.; CHO, B. M.; GREEN, A. N. M.; HIRATA, N.; KLUG, D. R.; DURRANT, J. R. Charge separation versus recombination in dye-sensitized nanocrystalline solar cells: the minimization of kinetic redundancy. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 10, p. 3456-3462, 2005.

HIRATA, N.; KROEZE, J. E.; PARK, T.; JONES, D.; HAQUE, S. A.; HOLMES, A. B.; DURRANT, J. R. Interface engineering for solid-state dye-sensitized nanocrystalline solar cells: the use of an organic redox cascade. **Chemical Communications**, v. 5, p. 535-537, 2006.

HOSHIKAWA, T.; KIKUCHI, R.; EGUCHI, K. Impedance analysis for dye-sensitized solar cells with a reference electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 588, n. 1, p. 59-67, 2006.

- HUBY, N.; FERRARI, S.; GUZIEWICZ, E.; GODLEWSKI, M.; OSINNIY, V. Electrical behavior of zinc oxide layers grown by low temperature atomic layer deposition. **Applied Physics Letters**, v. 92, n. 2, p. 023502-3, 2008.
- ITO, S.; NAZEERUDDIN, M. K.; LISKA, P.; COMTE, P.; CHARVET, R.; PECHY, P.; JIROUSEK, M.; KAY, A.; ZAKEERUDDIN, S. M.; GRÄTZEL, M. Photovoltaic characterization of dye-sensitized solar cells: effect of device masking on conversion efficiency. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 14, n. 7, p. 589-601, 2006.
- JENNINGS, J. R.; PETER, L. M. A reappraisal of the electron diffusion length in solid-state dye-sensitized solar cells. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, p. 16100-16104, 2007.
- JENNINGS, J. R.; GHICOV, A.; PETER, L. M.; SCHMUKI, P.; WALKER, A. B. Dye-sensitized solar cells based on oriented TiO₂ nanotube arrays: transport, trapping, and transfer of electrons. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 40, p. 13364-13372, 2008.
- KARTHIKEYAN, C. S.; PETER, K.; WIETASCH, H.; THELAKKAT, M. Highly efficient solid-state dye-sensitized TiO₂ solar cells via control of retardation of recombination using novel donor-antenna dyes. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 91, n. 5, p. 432-439, 2007.
- KATOH, R.; FURUBE, A.; YOSHIHARA, T.; HARA, K.; FUJIHASHI, G.; TAKANO, S.; MURATA, S.; ARAKAWA, H.; TACHIYA, M. Efficiencies of electron injection from excited N3 dye into nanocrystalline semiconductor (ZrO₂, TiO₂, ZnO, Nb₂O₅, SnO₂, In₂O₃) films. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 15, p. 4818-4822, 2004.
- KAVAN, L.; GRÄTZEL, M. Highly efficient semiconducting TiO₂ photoelectrodes prepared by aerosol pyrolysis. **Electrochimica Acta**, v. 40, n. 5, p. 643-652, 1995.
- KAY, A.; GRATZEL, M. Dye-sensitized core-shell nanocrystals: improved efficiency of mesoporous tin oxide electrodes coated with a thin layer of an insulating oxide. **Chemistry of Materials**, v.14, n.7, p. 2930-2935, 2002.
- KEIS, K.; LINDGREN, J.; LINDQUIST, S-E.; HAGFELDT, A. Studies of the adsorption process of Ru complexes in nanoporous ZnO electrodes. **Langmuir**, v. 16, n. 10, p. 4688-4694, 2000.
- KERN, R.; SASTRAWAN, R.; FERBER, J.; STANGL, R.; LUTHER, J. Modeling and interpretation of electrical impedance spectra of dye solar cells operated under open-circuit conditions. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 26, p. 4213-4225, 2002.
- KRUGER, J.; PLASS, R.; CEVEY, L.; PICCIRELLI, M.; GRATZEL, M.; BACH, U. High efficiency solid-state photovoltaic device due to inhibition of interface charge recombination. **Applied Physics Letters**, v. 79, n. 13, p. 2085-2087, 2001.

LASIA, A. Nature of the two semi-circles observed on the complex plane plots on porous electrodes in the presence of a concentration gradient. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 500, n. 1-2, p. 30-35, 2001.

LAW, M.; GREENE, L. E.; JOHNSON, J. C.; SAYKALLY, R.; YANG, P. Nanowire dye-sensitized solar cells. **Nature Materials**, v. 4, n.6, p. 455-459, 2005.

LEITE, R. C. C. Energia renovável. Sonho ou realidade? **Scientific American Brasil**, n. 12, p. 87-91, 2005. Edição Especial.

LEVIE, R. D. Electrochemical responses of porous and rough electrodes. **Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering**, v. 13, n. 6, p. 329-397, 1967.

LI, T. C.; GÓES, M. S.; FABREGAT-SANTIAGO, F.; BISQUERT, J.; BUENO, P. R.; PRASITICHAI, C.; HUPP, J. T.; MARKS, T. J. Surface passivation of nanoporous TiO₂ via atomic layer deposition of ZrO₂ for solid-state dye-sensitized solar cell applications. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 42, p. 18385-18390, 2009.

LIM, S. J.; KWON, S. J.; KIM, H. ZnO thin films prepared by atomic layer deposition and rf sputtering as an active layer for thin film transistor. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 7, p. 1523-1528, 2008.

LIN, C.; LIN, H.; LI, J.; LI, X. Electrodeposition preparation of ZnO nanobelt array films and application to dye-sensitized solar cells. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 462, n. 1-2, p. 175-180, 2008.

MARKVART, T. **Solar electricity**. Chichester: John Wiley & Sons, 2006. 280 p.

MARTINSON, A. B. F.; ELAM, J. W.; HUPP, J. T.; PELLIN, M. J. ZnO nanotube based dye-sensitized solar cells. **Nano Letters**, v. 7, n. 8, p. 2183-2187, 2007.

MARTINSON, A. B. F.; HAMANN, T. W.; PELLIN, M. J.; HUPP, J. T. New architectures for dye-sensitized solar cells. **Chemistry-a European Journal**, v. 14, n. 15, p. 4458-4467, 2008.

MATSUMURA, M.; MATSUDAIRA, S.; TSUBOMURA, H.; TAKATA, M.; YANAGIDA, H. Dye sensitization and surface structures of semiconductor electrodes. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 19, n. 3, p. 415-421, 1980.

MCCORMICK-MUSEUM. **History of photography in astronomy**. Disponível em: <<http://www.astro.virginia.edu/~rjp0i/museum/photography.html>>. Acessado em: 22 dez. 2009.

MENZIES, D. B.; BOURGEOIS, L.; CHENG, Y. B.; SIMON, G. P.; BRACK, N.; SPICCIA, L. Characterization of nanostructured core-shell working electrodes for application in dye-sensitized solar cells. **Surface and Coatings Technology**, v. 198, n. 1-3, p. 118-122, 2005.

MENZIES, D. B.; DAI, Q.; BOURGEOIS, L.; CARUSO, R. A.; CHENG, Y.-B.; SIMON, G. P.; SPICCIA, L. Modification of mesoporous TiO₂ electrodes by surface treatment with titanium(IV), indium(III) and zirconium(IV) oxide precursors: preparation, characterization and photovoltaic performance in dye-sensitized nanocrystalline solar cells. **Nanotechnology**, v. 18, n. 12, p. 125608, 2007.

MILLER, R. J. D.; MEMMING, R. **Fundamentals in Photoelectrochemistry**. London: Imperial College Press, 2003. 781 p. (Nanostructured and photoelectrochemical systems for solar photon conversion)

MORA-SERO, I.; BISQUERT, J. Fermi level of surface states in TiO₂ nanoparticles. **Nano Letters**, v. 3, n. 7, p. 945-949, 2003.

MORA-SERO, I.; FABREGAT-SANTIAGO, F.; DENIER, B.; BISQUERT, J.; TENAZAERA, R.; ELIAS, J.; LEVY-CLEMENT, C. Determination of carrier density of ZnO nanowires by electrochemical techniques. **Applied Physics Letters**, v. 89, n. 20, p. 203117-3, 2006a.

MORA-SERO, I.; BISQUERT, J.; FABREGAT-SANTIAGO, F.; GARCIA-BELMONTE, G.; ZOPPI, G.; DUROSE, K.; PROSKURYAKOV, Y.; OJA, I.; BELAIDI, A.; DITTRICH, T.; TENAZAERA, R.; KATTY, A.; LEVY-CLEMENT, C.; BARRIOZ, V.; IRVINE, S. J. C. Implications of the negative capacitance observed at forward bias in nanocomposite and polycrystalline solar cells. **Nano Letters**, v. 6, n. 4, p. 640-650, 2006b.

MOSER, J. Notiz über Verstärkung photoelektrischer Ströme durch optische Sensibilisierung. **Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly**, v. 8, n. 1, p. 373, 1887.

NAKADE, S.; SAITO, Y.; KUBO, W.; KITAMURA, T.; WADA, Y.; YANAGIDA, S. Influence of TiO₂ nanoparticle size on electron diffusion and recombination in dye-sensitized TiO₂ solar cells. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 33, p. 8607-8611, 2003.

NAZEERUDDIN, M. K.; KAY, A.; RODICIO, L.; HUMPBRY-BAKER, R.; MILLER, E.; LISKA, P.; VLACHOPOULOS, N.; GRÄTZEL, M. Conversion of light to electricity by cis-X₂Bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻, and SCN⁻) on nanocrystalline TiO₂ electrodes. **Journal of American Ceramic Society**, v. 115, n. 14, p. 6382-6390, 1993.

NAZEERUDDIN, M. K.; DE ANGELIS, F.; FANTACCI, S.; SELLONI, A.; VISCARDI, G.; LISKA, P.; ITO, S.; TAKERU, B.; GRÄTZEL, M. Combined experimental and DFT-TDDFT computational study of photoelectrochemical cell ruthenium sensitizers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 48, p. 16835-16847, 2005.

NEWMAN, J.; THOMAS-ALYEA, K. E. **Electrochemical Systems**. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons, 2004. 647 p.

- NUSBAUMER, H. **Alternative redox systems for the dye-sensitized solar cell**. 2004. 196 p. (PhD in Science). Institut des Sciences et Ingénierie Chimiques, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne, 2004.
- O'REGAN, B.; GRÄTZEL, M. A low-cost, high efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. **Nature**, v. 353, p. 737-740, 1991.
- PALOMARES, E.; CLIFFORD, J. N.; HAQUE, S. A.; LUTZ, T.; DURRANT, J. R. Control of charge recombination dynamics in dye sensitized solar cells by the use of conformally deposited metal oxide blocking layers. **Journal of American Ceramic Society**, v. 125, n. 2, p. 475-482, 2003.
- PETER, L. M.; WIJAYANTHA, K. G. U. Electron transport and back reaction in dye sensitised nanocrystalline photovoltaic cells. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 28, p. 4543-4551, 2000.
- PLASS, R. **Nanoparticle sensitisation of solid-state Nanocrystalline solar cell**. 2004. 138 p. (PhD in Science). Institut des Sciences et Ingénierie Chimiques, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne, 2004.
- RAISTRICK, I. D. Application of Impedance spectroscopy to materials science. **Annual Review of Materials Science**, v. 16, n. 1, p. 343-370, 1986.
- RENSMO, H.; KEIS, K.; LINDSTROM, H.; SODERGREN, S.; SOLBRAND, A.; HAGFELDT, A.; LINDQUIST, S. E.; WANG, L. N.; MUHAMMED, M. High light-to-energy conversion efficiencies for solar cells based on nanostructured ZnO electrodes. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, n. 14, p. 2598-2601, 1997.
- RIGOLLOT, H. Effect des matières colorantes sur les phénomènes actino-électriques. **Comptes rendus l'Académie des Sciences Paris**, v. 116, p. 878, 1893.
- SCHMIDT-MENDE, L.; ZAKEERUDDIN, S. M.; GRATZEL, M. Efficiency improvement in solid-state-dye-sensitized photovoltaics with an amphiphilic ruthenium-dye. **Applied Physics Letters**, v. 86, n. 1, p. 013504-3, 2005.
- SCHMIDT-MENDE, L.; KROEZE, J. E.; DURRANT, J. R.; NAZEERUDDIN, M. K.; GRATZEL, M. Effect of hydrocarbon chain length of amphiphilic ruthenium dyes on solid-state dye-sensitized photovoltaics. **Nano Letters**, v. 5, n. 7, p. 1315-1320, 2005.
- SNAITH, H. J.; SCHMIDT-MENDE, L. Advances in liquid-electrolyte and solid-state dye-sensitized solar cells. **Advanced Materials**, v. 19, n. 20, p. 3187-3200, 2007.
- SNAITH, H. J.; SCHMIDT-MENDE, L.; GRATZEL, M.; CHIESA, M. Light intensity, temperature, and thickness dependence of the open-circuit voltage in solid-state dye-sensitized solar cells. **Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics**, v. 74, n. 4, p. 045306-6, 2006.

SNAITH, H. J.; HUMPHRY-BAKER, R.; CHEN, P.; CESAR, I.; ZAKEERUDDIN, S. M.; GRÄTZEL, M. Charge collection and pore filling in solid-state dye-sensitized solar cells. **Nanotechnology**, v. 19, n. 42, p. 424003, 2008a.

SNAITH, H. J.; KARTHIKEYAN, C. S.; PETROZZA, A.; TEUSCHER, J.; MOSER, J. E.; NAZEERUDDIN, M. K.; THELAKKAT, M.; GRATZEL, M. High extinction coefficient "Antenna" dye in solid-state dye-sensitized solar cells: A photophysical and electronic study. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 20, p. 7562-7566, 2008b.

SOLBRAND, A.; KEIS, K.; SÖDERGREN, S.; LINDSTRÖM, H.; LINDQUIST, S-E.; HAGFELDT, A. Charge transport properties in the nanostructured ZnO thin film electrode - electrolyte system studied with time resolved photocurrents. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 60, n. 2, p. 181-193, 2000.

SØRENSEN, B. **Renewable energy - its physics, engineering, use, environmental impacts, economy and planning aspects**. 3rd ed. New York: Elsevier, 2004. 350 p.

TAGUCHI, T.; ZHANG, X. T.; SUTANTO, I.; TOKUHIRO, K.; RAO, T. N.; WATANABE, H.; NAKAMORI, T.; URAGAMI, M.; FUJISHIMA, A. Improving the performance of solid-state dye-sensitized solar cell using MgO-coated TiO₂ nanoporous film. **Chemical Communications**, n. 19, p. 2480-2481, 2003.

TAN, M. X.; LAIBINIS, P. E.; NGUYEN, S. T.; KESSELMAN, J. M.; STANTON, C. E.; LEWIS, N. S. Principles and applications of semiconductor photoelectrochemistry. **Progress in Inorganic Chemistry**, v. 41, n. 312, p. 21-144, 1994.

TRIBUTSCH, H. Reaction of excited chlorophyll molecules at electrodes and in photosynthesis. **Photochemistry and Photobiology**, v. 16, n. 4, p. 261-269, 1972.

TRIBUTSCH, H. Dye sensitization solar cells: a critical assessment of the learning curve. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 248, n. 13-14, p. 1511-1530, 2004.

TSUBOMURA, H.; MATSUMURA, M.; NOMURA, Y.; AMAYMA, T. Dye sensitised zinc oxide: aqueous electrolyte: platinum photocell. **Nature**, v. 261, n. 5559, p. 402-403, 1976.

VAN DE LAGEMAAT, J.; PARK, N-G.; FRANK, A. J. Influence of electrical potential distribution, charge transport, and recombination on the photopotential and photocurrent conversion efficiency of dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cells: a study by electrical impedance and optical modulation techniques. **The Journal of Physics Chemistry B**, v. 104, p. 2044-2052, 2000.

WANG, P.; ZAKEERUDDIN, S. M.; MOSER, J. E.; NAZEERUDDIN, M. K.; SEKIGUCHI, T.; GRATZEL, M. A stable quasi-solid-state dye-sensitized solar cell with an amphiphilic ruthenium sensitizer and polymer gel electrolyte. **Nature Materials**, v. 2, n. 6, p. 402-407, 2003.

WANG, Q.; ITO, S.; GRÄTZEL, M.; FABREGAT-SANTIAGO, F.; MORA-SERO, I.; BISQUERT, J.; BESSHO, T.; IMAI, H. Characteristics of high efficiency dye-sensitized solar cells. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 50, p. 25210-25221, 2006.

WEST, W. First hundred years of spectral sensitization. **Photographic Science and Engineering**, v. 18, n. 1, p. 35-48, 1974.

ZHANG, X-T.; SUTANTO, I.; TAGUCHI, T.; TOKUHIRO, K.; MENG, Q-B.; RAO, T. N.; FUJISHIMA, A.; WATANABE, H.; NAKAMORI, T.; URAGAMI, M. Al₂O₃-coated nanoporous TiO₂ electrode for solid-state dye-sensitized solar cell. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 80, n. 3, p. 315-326, 2003.