

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
CENTRO DE DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**



Dissertação

**Avaliação do desempenho da DSSC com a variação de parâmetros
físicos**

Vitor Goetzke

Pelotas, 2019

Vitor Goetzke

Avaliação do desempenho da DSSC com a variação de parâmetros físicos

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia dos Materiais da Universidade Federal de Pelotas, como requisito à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientadora: Prof. Dr.^a Cristiane Wienke Raubach Ratmann

Coorientador: Prof. Dr. Rubens Camaratta

Pelotas, 2019

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

G611a Goetzke, Vitor

Avaliação do desempenho da DSSC com a variação de parâmetros físicos / Vitor Goetzke ; Cristiane Wienke Raubach Ratmann, orientadora ; Rubens Camaratta, coorientador. — Pelotas, 2019.

80 f.

Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, 2019.

1. Engenharia de materiais. 2. Células solares sensibilizadas por corante. 3. Parâmetros fotovoltaicos. 4. Parâmetros físicos. I. Ratmann, Cristiane Wienke Raubach, orient. II. Camaratta, Rubens, coorient. III. Título.

CDD : 620.11063

Vitor Goetzke

AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DA DSSC COM A VARIAÇÃO DE PARÂMETROS FÍSICOS

Dissertação, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico da Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 12/08/2019

Banca examinadora:

Prof.^a Dr.^a Cristiane Wienke Raubach Ratmann (Orientadora)

Doutora em Química pela Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, Brasil

Prof. Dr. Rubens Camaratta (Coorientador)

Doutor em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Brasil

Dr.^a Silvia Azevedo dos Santos Cucatti

Doutora em Física pela Universidade Estadual de Campinas, Unicamp, Brasil

Prof. Dr. César Antonio Oropesa Avellaneda

Doutor em Ciências e Engenharia de Materiais pela Universidade de São Paulo, USP, Brasil

Prof. Dr. Sergio da Silva Cava (Suplente)

Doutor em Química pela Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, Brasil

**Dedico este trabalho ao meu pai Vilmar Alberto
Goetzke, a minha mãe Lorena Nornberg Goetzke e a
minha amada esposa Cátia Liane Ucker.**

Agradecimentos

Agradeço a Deus por toda proteção e graças proporcionadas em todos os momentos.

Aos meus queridos pais, Vilmar Alberto Goetzke e Lorena Nornberg Goetzke, pelos ensinamentos, princípios passados, por todo incentivo e, principalmente, pelo amor concedido.

A minha amada esposa, Cátia Liane Ücker, por todo companheirismo, carinho, atenção e compreensão. Obrigado pelo amor e por estar sempre ao meu lado, és minha maior incentivadora e sem você não teria concluído esta etapa.

A minha orientadora, Professora Dr.^a Cristiane Wienke Raubach Ratmann, pela disponibilidade e por toda orientação, contribuindo em todas as etapas deste trabalho.

Ao meu Coorientador, Professor Dr. Rubens Camaratta, por me conduzir ao tema e por toda ajuda para a realização deste estudo.

Ao grupo de pesquisa Crescimento de Cristais Avançados e Fotônica – CCAF, em especial aos colegas Luciano e Cristian, pela disponibilidade e ensinamentos transmitidos sobre DSSC.

À UFPel e ao PPGCEM por proporcionar a oportunidade de realização do mestrado. Agradeço também ao CEME-SUL da FURG pela disponibilização de equipamentos.

Agradeço por fim aos amigos e a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

*“Conhecimento não é aquilo que você sabe, mas o que
você faz com aquilo que você sabe.”*

Aldous Huxley.

Resumo

GOETZKE, Vitor. **Avaliação do desempenho da DSSC com a variação de parâmetros físicos**. Orientadora: Cristiane Wienke Raubach Ratmann. 2019. 80f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2019.

A energia fotovoltaica surge como uma opção de baixo impacto ambiental para demanda crescente de consumo de energia elétrica. As células solares sensibilizadas por corante são alvo de muitos estudos, buscando a melhora de suas respostas fotovoltaicas. O desenvolvimento desta tecnologia depende da obtenção de células com melhores índices de eficiência, tornando fundamentáveis estudos que visam entender e procurar soluções que contribuam para sua melhoria. Este trabalho descreve procedimentos para avaliação dos impactos oriundos da modificação de três parâmetros físicos de uma célula solar sensibilizada por corante. Produziu-se modificações na área do semicondutor, área do substrato e no semicondutor, variando-os em dois níveis pré-estabelecidos, executando testes em triplicata. Após a execução de testes fotovoltaicos, através de um simulador solar, as curvas de densidade de corrente versus tensão foram obtidas, de onde foram coletados os valores de tensão de circuito aberto e densidade de corrente de curto circuito. Os valores de fator de preenchimento e de eficiência das células foram calculados. Tabelas foram organizadas e, com auxílio do planejamento fatorial 2^k , analisaram-se os efeitos da alteração, de cada parâmetro e de suas interações, sobre os valores de tensão de circuito aberto, densidade de corrente, fator de preenchimento e eficiência das células fotovoltaicas. O experimento se revelou produtivo, mostrando que a alteração de parâmetros físicos de uma célula solar sensibilizada por corante pode ser significativa para o desempenho fotovoltaico. A modificação promovida no semicondutor, adicionando 10% de dióxido de titânio, foi expressivamente benéfica em todos os parâmetros fotovoltaicos avaliados. Destacam-se os ganhos de eficiência com as células 5, 6, 7 e 8, que foram respectivamente de 163,02%, 142,53%, 226,58% e 227,65% quando comparadas, consecutivamente, aos modelos 1, 2, 3 e 4. Seguindo a mesma lógica de comparação, os ganhos de densidade de corrente de curto circuito foram de 81,35%, 62,40%, 111,41% e 117,32%, os de tensão de circuito aberto de 25,68%, 20,60%, 40,43% e 28,14% e, por fim, o fator de preenchimento obteve ganhos de 17,32%, 26,08%, 8,82% e 17,64%. Os resultados da microscopia eletrônica de varredura revelaram que foi obtida uma camada semicondutora mais homogênea com esta modificação, resultando nos ganhos fotovoltaicos descritos.

Palavras-chave: Células solares sensibilizadas por corante. Parâmetros fotovoltaicos. Parâmetros físicos.

Abstract

GOETZKE, Vitor. **DSSC performance evaluation with the variation of physical parameters**. Advisor: Cristiane Wienke Raubach Ratmann. 2019. 80f. Dissertation (Masters in Materials Science and Engineering) – Technological Development Center, Federal University of Pelotas, Pelotas, 2019.

Photovoltaic energy emerges as a low environmental impact option for the increasing demand for electricity consumption. Dye-sensitized solar cells are the subject of many studies seeking to improve their photovoltaic responses. The development of this technology depends on obtaining cells with better efficiency indexes, making studies that seek to understand and seek solutions that contribute to their improvement. This paper describes procedures for assessing the impacts of modifying three physical parameters of a dye-sensitized solar cell. Modifications were made in the semiconductor area, substrate area, and semiconductor area, varying them in two pre-established levels, performing triplicate tests. After performing photovoltaic tests through a solar simulator, the curves of current density versus voltage were obtained, from which the values of open-circuit voltage and short circuit current density were collected. Fill factor and cell efficiency values were calculated. Tables were organized and, with the help of 2^k factorial design, the effects of alteration of each parameter and their interactions on the values of open-circuit voltage, current density, fill factor and cell efficiency were analyzed. The experiment turned out to be productive, showing that changing the physical parameters of a dye-sensitized solar cell may be significant for photovoltaic performance. The modification promoted in the semiconductor, adding 10% of titanium dioxide, was expressively beneficial in all evaluated photovoltaic parameters. We highlight the efficiency gains with cells 5, 6, 7 and 8, which were respectively 163.02%, 142.53%, 226.58%, and 227.65% when compared, consecutively, to models 1, 2, 3 and 4. Following the same comparison logic, short circuit current density gains were 81.35%, 62.40%, 111.41% and 117.32%, open circuit voltage gains. 25.68%, 20.60%, 40.43% and 28.14% and, finally, the fill factor obtained gains of 17.32%, 26.08%, 8.82% and 17.64%. The results of scanning electron microscopy revealed that a more homogeneous semiconductor layer was obtained with this modification, resulting in the described photovoltaic gains.

Keywords: Dye-sensitized solar cells. Photovoltaic parameters. Physical parameters.

Lista de Figuras

Figura 1 - Ocupação dos estados eletrônicos (a) antes e (b) depois de uma excitação dos elétrons para um semicondutor.	19
Figura 2 - Espectro de radiação solar.	20
Figura 3 - Representação esquemática de uma DSSC.....	22
Figura 4 - Representação esquemática da operação de uma DSSC.....	23
Figura 5 - Curva J-V da célula solar com seus parâmetros de desempenho.	26
Figura 6 - Orifícios existentes no filme semicondutor.	28
Figura 7 – Modelo geral de um processo.	31
Figura 8 – Layout representativo dos níveis e fatores de controle relacionados nas DSSC.	32
Figura 9 – Fluxograma representativo das etapas envolvidas na elaboração da DSSC.	36
Figura 10 – Limpeza dos substratos de vidro através do banho de ultrassom.....	37
Figura 11 – Esquema representativo da técnica Doctor-Blade.	38
Figura 12 – Deposição da pasta semicondutora através da técnica Doctor-Blade.	39
Figura 13 – Imagem dos foto-eletrodos com a camada semicondutora após a etapa de sinterização.	39
Figura 14 – Processo de sensibilização do corante, sendo (a) submerso e (b) após secagem.....	40
Figura 15 – Contra eletrodo revestido com Grafite.....	41
Figura 16 – Foto-eletrodo, contra eletrodo e espaçadores antes da montagem.	41
Figura 17 – União entre os eletrodos com o espaçador e os prenderes de papel.	42
Figura 18 – União entre os eletrodos com o espaçador e os prenderes de papel. Processo de secagem da cola Epóxi na DSSC.....	43
Figura 19 – Esquema da DSSC 5 montada indicando o local no qual será inserido o eletrólito, a área ocupada pelo espaçador e a região que contém cola epóxi.	43
Figura 20 – Processo de inserção do eletrólito até total cobertura com a variação do tempo.	44
Figura 21 – Células prontas para execução dos testes fotovoltaicos.....	45
Figura 22 – Montagem de uma DSSC.	46
Figura 23 – Simulador Solar Sciencetech SLB 300A.	47
Figura 24 – Curvas J x V e de potência da DSSC 1.....	50

Figura 25 – Curvas J x V e de potência da DSSC 2.....	51
Figura 26 – Curvas J x V e de potência da DSSC 3.....	52
Figura 27 – Curvas J x V e de potência da DSSC 4.....	53
Figura 28 – Curvas J x V e de potência da DSSC 5.....	54
Figura 29 – Curvas J x V e de potência da DSSC 6.....	55
Figura 30 – Curvas J x V e de potência da DSSC 7.....	56
Figura 31 – Curvas J x V e de potência da DSSC 8.....	57
Figura 32 – Comparação entre as DSSC em relação ao Fator A.....	59
Figura 33 – Imagens da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) lateral do foto-anodo elaborado (a) com semicondutor de Nb_2O_5 e (b) com o composto de $Nb_2O_5 + TiO_2$	64
Figura 34 – Imagens MEV frontal do foto-anodo elaborado (a) do semicondutor de Nb_2O_5 e (b) com o composto semicondutor de $Nb_2O_5 + TiO_2$	64
Figura 35 – Curvas médias testes J x V correlacionando o Fator C das DSSC.....	65

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Reagentes utilizados no experimento.....	29
Tabela 2 – Equipamentos utilizados.....	30
Tabela 3 – Representação dos níveis dos fatores A, B e C.	31
Tabela 4 – Matriz de teste representando os ensaios relacionados com os fatores de controle ABC.	33
Tabela 5 – Matriz de teste do experimento correlacionando o ensaio com o fator de controle e as interações entre a soma dos seus totais.....	33
Tabela 6 – Matriz de teste pelo método de variâncias.	35
Tabela 7 – Parâmetros fotovoltaicos das medidas da DSSC 1 em triplicata.....	50
Tabela 8 – Parâmetros fotovoltaicos das medidas da DSSC 2 em triplicata.....	51
Tabela 9 – Parâmetros fotovoltaicos das medidas da DSSC 3 em triplicata.....	52
Tabela 10 – Parâmetros fotovoltaicos das medidas da DSSC 4 em triplicata.....	53
Tabela 11 – Parâmetros fotovoltaicos das medidas da DSSC 5 em triplicata.....	54
Tabela 12 – Parâmetros fotovoltaicos das medidas da DSSC 6 em triplicata.....	55
Tabela 13 – Parâmetros fotovoltaicos das medidas da DSSC 7 em triplicata.....	56
Tabela 14 – Parâmetros fotovoltaicos das medidas da DSSC 8 em triplicata.....	57
Tabela 15 – Avaliação dos efeitos da variação dos parâmetros sobre a Voc.	58
Tabela 16 – Matriz do método de variâncias para avaliação dos efeitos sobre a Voc. .	58
Tabela 17 – Avaliação dos efeitos da variação dos parâmetros sobre a Jsc.	60
Tabela 18 – Matriz do método de variâncias para avaliação dos efeitos sobre a Jsc. ..	60
Tabela 19 – Avaliação dos efeitos da variação dos parâmetros sobre o FF.	61
Tabela 20 – Matriz do método de variâncias para avaliação dos efeitos sobre FF.	61
Tabela 21 – Avaliação dos efeitos da variação dos parâmetros sobre a Eficiência.	62
Tabela 22 – Matriz do método de variâncias para avaliação dos efeitos sobre a Eficiência.....	62
Tabela 23 – Média dos valores fotovoltaicos e seus respectivos ganhos com adição do TiO ₂ na composição do semicondutor.....	66
Tabela 24 – Soma total dos ganhos nas DSSC com área total do substrato de FTO de 1,875 e 3,75 cm ² . Dados retirados da Tabela 23.	67

Lista de Abreviaturas e Siglas

ANEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
AZO	Óxido de zinco dopado com alumínio
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
CCAF	Crescimento de cristais avançados e fotônica
CEME-SUL	Centro de Microscopia Eletrônica do Sul
ddp	Diferença de potencial
DSSC	Célula solar sensibilizada por corante
FF	Fator de Preenchimento
FTO	Óxido de estanho dopado com flúor
FURG	Universidade Federal do Rio Grande
HOMO	Orbital molecular ocupado mais alto
J x V	Curva densidade de corrente J versus tensão V
J_{Pmax}	Densidade de corrente de máxima potência
J_{sc}	Densidade de corrente de curto circuito
ITO	Óxido de índio-estanho
LUMO	Orbital molecular ocupado mais baixo
P_{max}	Potência elétrica máxima
PPGCEM	Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
R_p	Resistência paralelo
R_s	Resistência série
UFPEl	Universidade Federal de Pelotas
V_{OC}	Tensão de circuito aberto
V_{Pmax}	Tensão de máxima potência
η	Eficiência de conversão
λ	Comprimento de onda

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	15
2. OBJETIVOS.....	17
2.1. Objetivo geral	17
2.2. Objetivos específicos.....	17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1. Energia solar	18
3.2. Propriedades elétricas e ópticas de semicondutores	18
3.3. Células Fotovoltaicas	20
3.3.1. Células Solares Sensibilizadas por Corante (DSSC)	21
3.3.1.1. Funcionamento de uma DSSC	22
3.3.1.2. Substrato Condutor transparente.....	23
3.3.1.3. Semicondutor.....	24
3.3.1.4. Corante	24
3.3.1.5. Eletrólito.....	25
3.3.1.6. Contra Eletrodo.....	25
3.3.2. Parâmetros Elétricos de Caracterização da Célula Fotovoltaica.....	25
3.4. Redução do desempenho em uma DSSC.....	27
4. METODOLOGIA.....	29
4.1. Materiais, reagentes e equipamentos.....	29
4.2. Planejamento experimental	30
4.3. Etapas de montagem de uma DSSC.....	36
4.4. Medidas dos parâmetros fotovoltaicos	47
4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV.....	48
5. RESULTADOS	49
5.1. Trabalhos Relacionados	67
6. CONCLUSÃO	69
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71
Apêndice A – Resultados de Testes Preliminares.....	76

1. INTRODUÇÃO

A qualidade de vida da população mundial está consideravelmente relacionada ao meio ambiente e à busca incansável da redução de gases de efeito estufa. Fontes não renováveis ainda são usadas como fontes primárias de eletricidade. No entanto, devido aos inúmeros problemas que elas causam, além do fato de se tratar de recursos esgotáveis no meio ambiente, é necessário investigar fontes capazes de suprir a deficiência de energia e que sejam provenientes de fontes renováveis (HERRON et al., 2015).

O consumo de energia elétrica em termos mundiais está aumentando. No Brasil, a demanda por eletricidade triplicará até 2050, exigindo investimentos elevados para geração e transmissão de eletricidade, bem como estudos sobre o aumento da capacidade de produção de energia, a partir de fontes limpas (Ministério de Minas e Energia, 2016). Os dados indicam que o potencial brasileiro para a produção de energia solar é amplo, uma vez que a irradiação média anual no Brasil varia entre 1.200 e 2.400 kWh / m² / ano (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2017). As células solares aparecem como uma boa alternativa para gerar eletricidade, visto que é uma fonte limpa de energia (GHOSH et al., 2011). O silício cristalino é atualmente o principal composto utilizado em células solares. No entanto, devido ao seu alto custo, a busca de novos semicondutores, bem como diferentes métodos estão sendo estudados para obter células solares com baixo custo (SIVAKOV et al., 2009).

No ano de 1991, Grätzel propôs células solares sensibilizadas por corantes (CSSC), usualmente chamadas pela sigla DSSC (do inglês *Dye-Sensitized Solar Cells*), usando nanopartículas de dióxido de titânio, TiO₂, e uma monocamada de corante. A conversão de radiação solar em eletricidade em uma DSSC ocorre através de um processo fotoeletroquímico regenerativo (CHEN et al., 2001; GHOSH et al., 2011). As DSSC são basicamente formadas por cinco componentes principais, um substrato condutor transparente depositado em um vidro, um composto semicondutor, um sensibilizador de corante, um eletrólito e um contra eletrodo (HAGFELDT et al., 2010; JIAO; ZHANG; MENG, 2011; REDDY et al., 2014).

O modelo DSSC proposto por Grätzel aparece como uma alternativa de baixo custo para as células convencionais de silício. No entanto, a expansão das DSSC não é um processo simples, já que várias DSSC estão sendo pesquisados, onde a grande

maioria enfrenta a barreira de baixa eficiência. A otimização do desempenho da DSSC envolve fundamentalmente o estudo de fatores que podem afetar seu desempenho (CHEN et al., 2001; GHOSH et al., 2011; HAGFELDT et al., 2010). Existem interações complexas entre os componentes da DSSC, em particular, no sistema semicondutor/corante/eletrólito. As interações dependem de variáveis externas como a irradiação solar, a temperatura e as condições de funcionamento do dispositivo. A amplificação desta tecnologia passa por uma melhor eficiência das células montadas. Estudos para compreender e verificar problemas nos parâmetros de montagem são extremamente importantes e contribuirão para a disseminação de DSSC (GHOSH et al., 2011).

Neste contexto, este trabalho propõe uma investigação no comportamento dos parâmetros elétricos de células solares desenvolvidas a partir de modificações na área do semicondutor, na área do substrato e no semicondutor.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Avaliar a influência nas propriedades elétricas de parâmetros físicos como área do semicondutor, área do substrato condutor transparente e semicondutor depositado em uma célula solar do tipo DSSC.

2.2. Objetivos específicos

- Avaliar o desempenho da célula solar frente à modificação da área do semicondutor;
- Avaliar o desempenho da célula solar com a alteração da área do substrato condutor transparente;
- Avaliar o desempenho de células solares com a deposição de Nb_2O_5 e $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{TiO}_2$;
- Confrontar os resultados frente às diferentes alterações propostas, analisando a interferência de cada fator independentemente e, também, o efeito provocado pelas interações possíveis entre os fatores.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Energia solar

As questões relacionando o uso de fontes renováveis a fim de suprir a alta demanda de energia e substituir as fontes não renováveis de energia, estão cada vez mais sendo estudadas (NASCIMENTO, 2017). A energia mundial é proveniente de fontes não renováveis, fontes estas escassas e que contribuem negativamente ao meio ambiente, como a emissão dos gases causadores do efeito estufa. As fontes renováveis de energia são capazes de reduzir os efeitos causadores pelas fontes oriundas de combustíveis fósseis, contribuindo para a geração de energia de forma limpa (HERRON et al., 2015).

Dentro deste contexto, a energia solar fotovoltaica é considerada uma fonte limpa de energia, oriunda de fontes renováveis, e apresenta-se como uma tecnologia em constante avanço, tanto no Brasil como no mundo (HERRON et al., 2015). A energia solar fotovoltaica é obtida através de um dispositivo que utiliza o princípio fotovoltaico para converter diretamente a radiação solar sobre determinados materiais em eletricidade (AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA, 2005).

3.2. Propriedades elétricas e ópticas de semicondutores

Materiais semicondutores se caracterizam por possuírem uma banda de valência (BV), que está totalmente preenchida de átomos, e uma banda de condução (BC) que está vazia, sendo ambas separadas por um espaçamento chamado de *band gap*. A energia de *band gap* é a energia necessária para excitar um elétron a fim de promovê-lo de uma banda energética para outra imediatamente superior, ou seja, da BV para BC. No momento em que ocorre a excitação do elétron, passando para a BC, um buraco é gerado na BV (CALLISTER; RETHWISCH, 2012; PRADO et al., 2008).

A Figura 1 demonstra o processo de excitação dos elétrons da banda de valência para dentro da banda de condução em materiais semicondutores, onde tanto um elétron livre como um buraco são gerados.

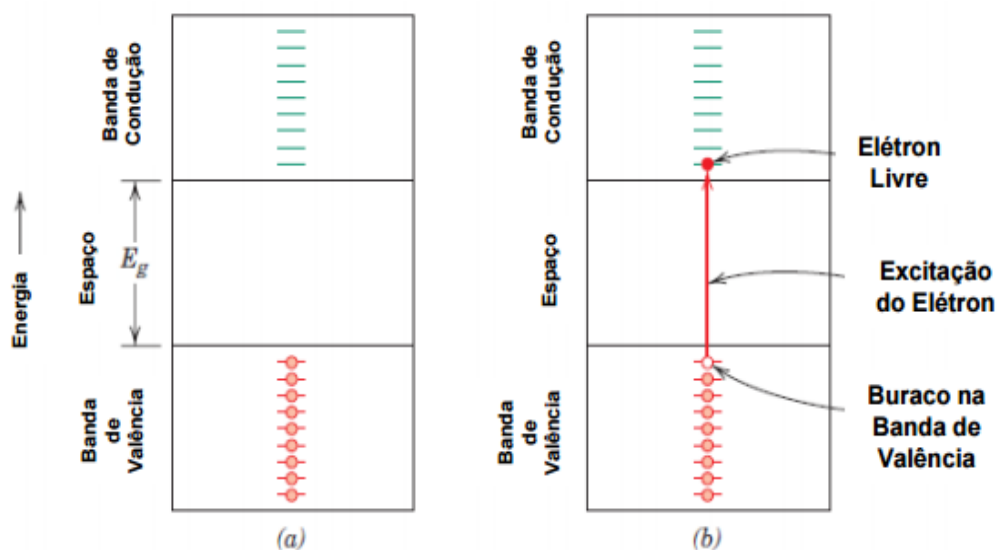


Figura 1 - Ocupação dos estados eletrônicos (a) antes e (b) depois de uma excitação dos elétrons para um semicondutor.

Fonte: Callister e Rethwisch (2012).

Quando ocorre a absorção de um fóton de luz, há a excitação de elétron da BV que está quase preenchida, para um estado de energia vazio na banda de condução, superando o espaçamento entre bandas. A energia de excitação relaciona-se com a frequência do fóton absorvido, sendo que as excitações só podem ocorrer se o espaçamento entre as bandas for menor que a energia do fóton (CALLISTER e RETHWISCH, 2012; REDDY et al., 2014).

A região do visível, onde se tem a melhor absorção da radiação solar, tem faixa de comprimento de onda de 700 nm a 400 nm, correspondendo a um *band gap* de 1,8 a 3,1 eV, indicando assim o menor e maior valor de energia. Cada semicondutor possui um *band gap* particular, sendo que existem muitos semicondutores com *band gap* próximos a faixa do visível, podendo assim ser aplicados na fabricação de células fotovoltaicas (HAGFELDT et al., 2010).

A Figura 2 apresenta o espectro de radiação solar, onde de toda a radiação solar que atinge a terra, cerca de 43% se encontra na faixa do visível, que é influenciada apenas pela absorção atmosférica e a posição do sol.

Espectro solar

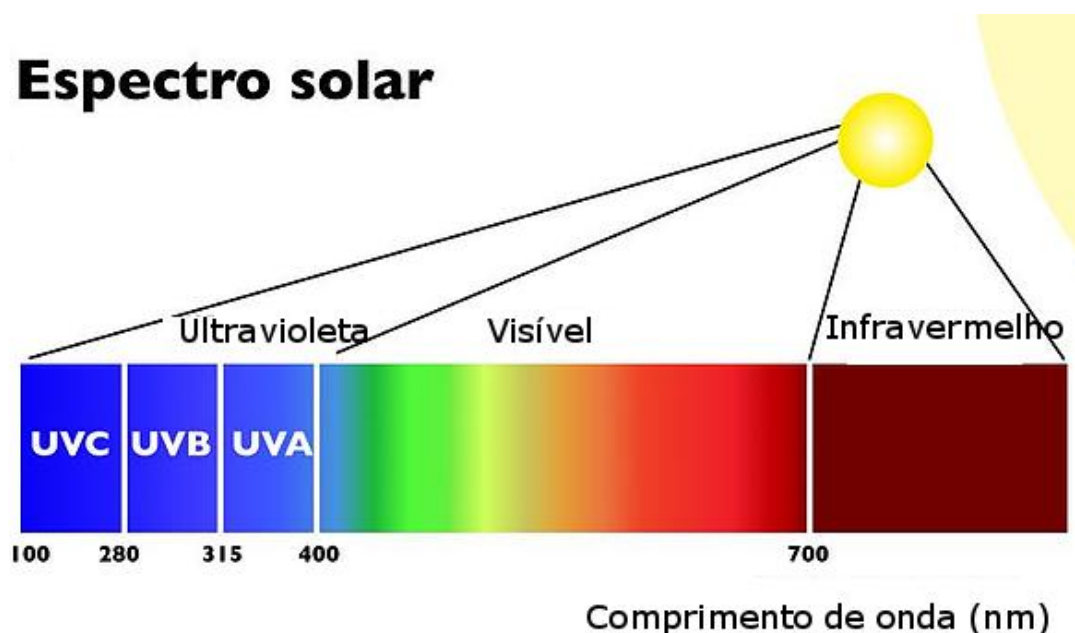


Figura 2 - Espectro de radiação solar.
Fonte: Adaptado de Rinnovabile.

3.3. Células Fotovoltaicas

Segundo a NBR 10899, células fotovoltaicas são dispositivos desenvolvidos especificamente para realizar a conversão direta de energia solar em energia elétrica através de um fenômeno chamado efeito fotovoltaico.

O efeito fotovoltaico ocorre quando, existindo radiação luminosa atingindo uma célula, os elétrons da banda de valência absorvem os fótons da radiação, caso a energia resultante dos fótons seja maior que *band gap* do oxido semiconductor, o elétron passará para a banda de condução, resultando na geração de uma corrente elétrica, podendo esta ser utilizada para alimentar uma carga resistiva (HAGFELDT et al., 2010).

As células fotovoltaicas são classificadas, quanto as suas gerações, de acordo com a tecnologia de montagem. As células solares de primeira geração são fabricadas a partir de lâminas (*wafers*) de semiconductor, podendo estes ser monocristalinos ou policristalinos. Comercialmente, as células de primeira geração, são as mais utilizadas e mais populares, atingindo mais 80% do mercado, sendo estas constituídas de materiais semicondutores como silício (Si) e arsenieto de gálio (GaAs) (SHARMA; JAIN; SHARMA, 2015). Destacam-se por possuírem bom desempenho e alta estabilidade, sua eficiência varia entre 15 a 25%. Porém, estas células são rígidas,

possuem um custo de produção relativamente elevado, têm baixa eficiência e podem sofrer uma redução de eficiência em temperaturas mais elevadas.

As células solares de segunda geração utilizam a tecnologia de filmes finos para tentar produzir células mais baratas. Elas podem ser produzidas através de silício amorfo (a-Si), disseleneto de cobre e índio (CIS), disseleneto de cobre, índio, gálio e selênio (CIGS) e telureto de cádmio (CdTe) (BAGHER; VAHID; MOHSEN, 2015). Estas células possuem um processo de produção mais barato e utilizam menos materiais do que as células de primeira geração, porém possuem uma eficiência menor e apresentam toxicidade em materiais de componentes utilizados.

As células solares de terceira geração, em sua grande maioria, ainda não foram englobadas no mercado, pois estão em constante fase de desenvolvimento através de diferentes pesquisas (BAGHER; VAHID; MOHSEN, 2015). Consideradas como uma tecnologia promissora com muitos avanços, apresentando baixo custo, flexibilidade e baixo peso, as células de terceira geração envolvem tecnologias de filmes finos, podendo incluir células solares a base de cristal nano, células solares a base de polímero, células solares sensibilizadas por corante e células solares concentradas (SHARMA; JAIN; SHARMA, 2015).

3.3.1. Células Solares Sensibilizadas por Corante (DSSC)

Uma DSSC é um dispositivo fotovoltaico baseado em semicondutores sensibilizados, capazes de absorver a radiação solar e efetuar a conversão da energia solar em energia elétrica. Proposta por Grätzel em 1991, a DSSC é uma tecnologia ecologicamente correta, que pode produzir eletricidade em uma ampla gama de condições de luz (GRÄTZEL, 2004).

De acordo com Bagher, Vahid, Mohsen (2015) características atraentes envolvem a DSSC, promovendo-a como uma tecnologia fotovoltaica interessante, sendo considerada de fácil fabricação, simples quanto à utilização e com uso de materiais de baixo custo.

A fabricação de uma DSSC envolve um conjunto de camadas diferentes, dentre elas estão um substrato condutor transparente, um composto semicondutor, um

sensibilizador de corante, um eletrólito e um contra eletrodo (JIAO; ZHANG; MENG, 2011). A Figura 3 representa esquematicamente a montagem da DSSC.

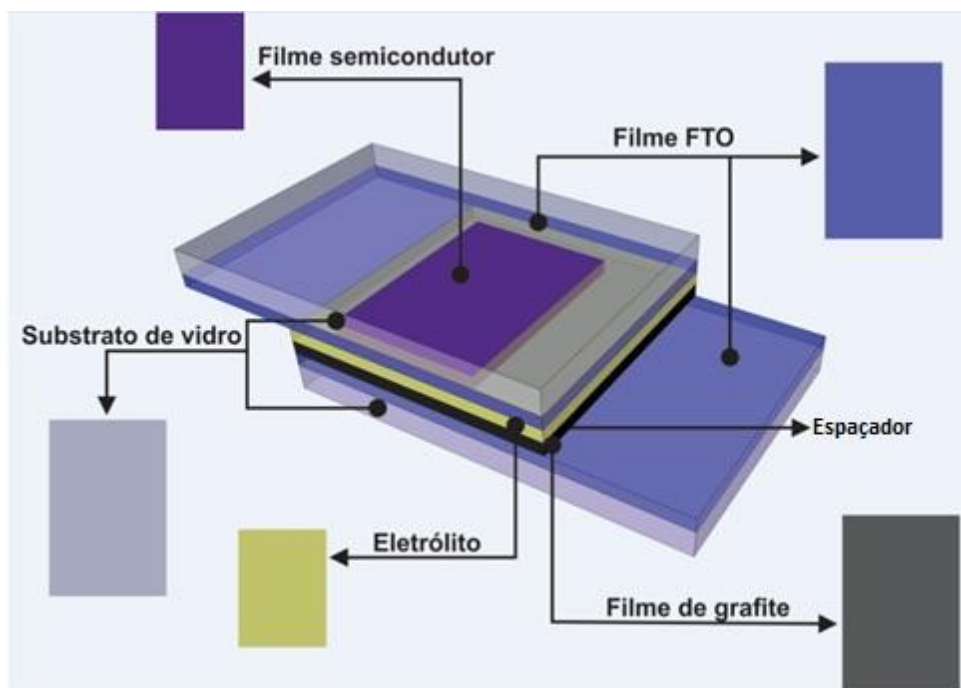


Figura 3 - Representação esquemática de uma DSSC.
Fonte: Adaptada de Ücker et al., (2019).

3.3.1.1. Funcionamento de uma DSSC

Os processos primários das células solares sensibilizadas por corante iniciam-se após a fotoexcitação do corante sensibilizador, que ocorre quando o fóton de radiação solar se choca com as moléculas do corante, fazendo com que os elétrons do corante sejam injetados no filme do óxido semicondutor através da banda de condução do mesmo. O eletrólito, solvente orgânico que contém um sistema redox, doa elétron para o corante a fim de regenerá-lo, uma vez que sua regeneração interrompe a recaptura do elétron da banda de condução pelo corante oxidado. No contra eletrodo ocorre à regeneração do solvente, através de elétrons remanescentes que são conduzidos por circuito externo por intermédio dos elétrons que migraram pelo semicondutor até o substrato condutor transparente (KATOH et al., 2004). A Figura 4 mostra a representação esquemática da operação de uma DSSC.

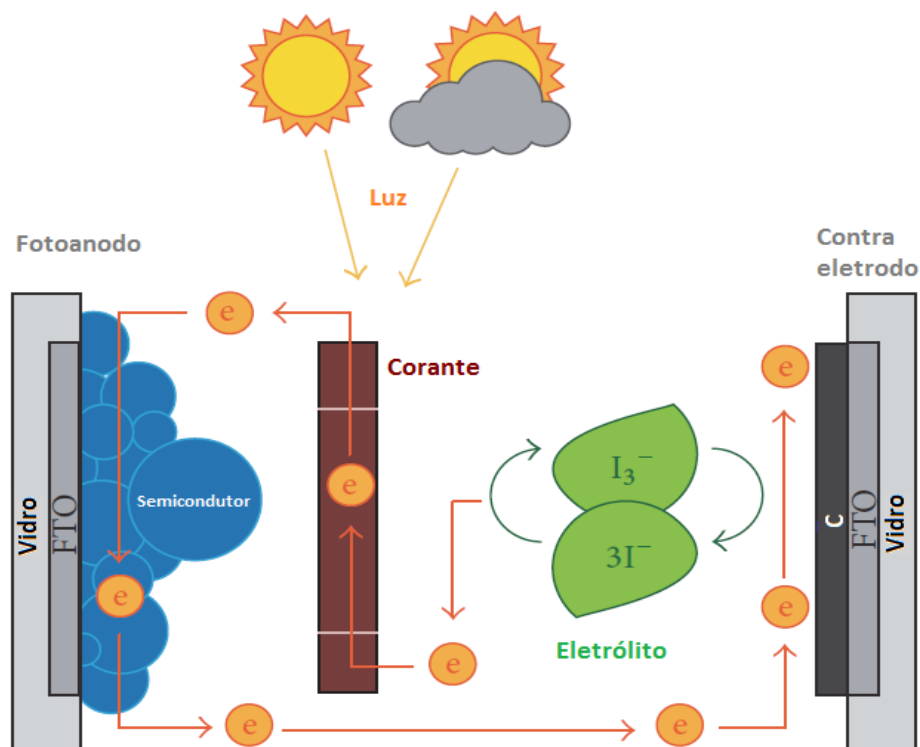


Figura 4 - Representação esquemática da operação de uma DSSC.
Fonte: Adaptada de Cavallo et al., (2017).

3.3.1.2. Substrato Condutor transparente

O substrato condutor transparente é a primeira camada de uma DSSC, e trata-se de um substrato de vidro que possui um dos seus lados recoberto com uma fina camada transparente condutora, onde ambos devem possuir elevada transmissibilidade ótica. É uma camada fundamental, pois ela permite que a luz solar penetre na célula enquanto conduz elétrons para o circuito externo (JIAO; ZHANG; MENG, 2011).

Os substratos transparentes de óxido condutor que costumam ser utilizados são os filmes revestidos com óxido de índio e óxido de estanho (do inglês *indium-tin oxide* - ITO), os substratos revestidos com óxido de estanho dopado com flúor (do inglês *fluorine-doped tin oxide* - FTO) e, também, os filmes de óxido de zinco dopado com alumínio (AZO) (JIAO; ZHANG; MENG, 2011; KAWASHIMA et al., 2004). O ITO possui um melhor desempenho entre todos os substratos, no entanto por ele possuir metal raro, se torna mais caro, sendo assim comumente substituído pelo FTO (REDDY et al., 2014).

3.3.1.3. Semicondutor

Camada responsável pelo transporte de elétrons do corante até o substrato condutor transparente e, também, permite um aumento de absorção de radiação pelo corante. Diferentes óxidos podem ser utilizados como semicondutor (JIAO; ZHANG; MENG, 2011; REDDY et al., 2014). Dois tipos de óxidos foram utilizados na elaboração do semicondutor, sendo eles o pentóxido de nióbio - Nb_2O_5 e o dióxido de titânio - TiO_2 .

O Nb_2O_5 é apontado com um importante semicondutor, possuindo muitos estudos para expansão de sua aplicação. O mesmo possui um leque vasto de aplicabilidade, dispondo de propriedades fotoelétricas relevantes (HE et al., 2014; LAZAROVA et al., 2014). O pentóxido de nióbio se trata de um material semicondutor tipo *n*, onde seu *band gap* pode variar dentro da faixa de 3,1 a 4,1eV. O mesmo tem a característica transparente pelo fato de dispor um valor alto de *band gap*, possuindo a propriedade de ser um sólido insolúvel em água e portar uma estrutura complexa de grande polimorfismo (LOPES; PARIS; RIBEIRO, 2014; RANI et al., 2014).

Da mesma forma, o TiO_2 apresenta potencial fotoelétricos importantes, possuindo propriedades semicondutoras que o tornam apto para aplicações fotocatalíticas (SANTOS, 2010). Trata-se do semicondutor mais aplicado em fotocatalise, podendo ser identificado em três polimorfos, a anatase, o rutilo e a fase bruquita. A fase anatase possui alta área superficial e alta densidade de sítios ativos superficiais, apresentando *band gap* em torno de 3,2eV, sendo a mais estudada para aplicação em células solares (DIEBOLD, 2003).

3.3.1.4. Corante

O corante é utilizado para que ocorra a sensibilização do semicondutor. Segundo Jiao, Zhang, Meng (2011), trata-se de um componente chave para obter uma eficiência maior, pois possui uma capacidade de melhorar a absorção de fótons de luz visível.

Os primeiros projetos de DSSC utilizavam sensibilizadores a partir de compostos de metal de transição, como complexos de Rutênio, tendo como característica à sua forte absorção visível, longa duração de excitação e transferência eficiente de carga, no entanto, seu alto custo dificulta a implantação em larga escala (GRÄTZEL, 2005; ITO et al., 2008; O'REGAN; GRÄTZEL, 1991).

Uma alternativa para substituir os corantes produzidos à base de compostos metálicos são os corantes naturais, sendo estes economicamente mais viáveis e não tóxicos, porém estes compostos possuem vida útil menor (KIM; CHUNG; KIM, 2013). O estudo de novos corantes naturais alavancam diversos estudos na área das DSSC (MOSURKAL, 2001).

3.3.1.5. Eletrólito

O eletrólito é um mediador entre um foto-eletródo e um contra eletródo em uma DSSC, tendo como função receber os elétrons do contra eletródo e posteriormente os transportar até as moléculas de corante, a fim de regenerar o corante ao estado fundamental (LEE; LI; HO, 2017; REDDY et al., 2014). O eletrólito com par redox iodeto e triiodeto é o mais comumente utilizado nessa técnica (JIAO; ZHANG; MENG, 2011).

3.3.1.6. Contra Eletródo

O contra eletródo, constituído de um substrato condutor e um catalisador, tem por finalidade coletar os elétrons oriundos da carga externa. Ele também permite que a redução do eletrólito ocorra de maneira eficiente. A platina é o melhor material para fazer dispositivos mais eficientes, no entanto, considerando seu alto custo, o cátodo de carbono tem sido um ótimo substituto (JIAO; ZHANG; MENG, 2011; REDDY et al., 2014).

3.3.2. Parâmetros Elétricos de Caracterização da Célula Fotovoltaica

A caracterização elétrica de uma célula solar é realizada através da obtenção de curvas de densidade de corrente versus tensão, ou curva $J \times V$, sob aplicação de uma fonte de luz, conforme ilustrado na Figura 5. Estes parâmetros fotovoltaicos expressam a capacidade de fornecimento de energia elétrica em determinadas condições.

Através destas curvas podem-se retirar informações relacionadas ao funcionamento da DSSC, tais como:

- Densidade de corrente de curto circuito (J_{sc}): expressa o valor máximo de corrente elétrica, por unidade de área, que uma célula pode fornecer, onde a

resistência elétrica do circuito externo será nula, ou seja, os terminais do ânodo e do cátodo estarão em curto circuito. É o maior valor de corrente elétrica que a célula fotovoltaica pode produzir.

- Tensão de circuito aberto (V_{OC}): expressa o maior valor da diferença de potencial (ddp), ou tensão elétrica, entre os terminais do ânodo e do cátodo, onde se tem uma resistência elétrica infinita e, consecutivamente, um valor de corrente nulo. É a máxima tensão elétrica que a célula fotovoltaica pode produzir.

Fator de preenchimento (FF): é expressa pela razão entre a máxima potência da célula e o produto entre a J_{SC} com a V_{OC} , conforme equação 1, onde ao longo da curva tem-se a descrição da potência elétrica produzida. Na Figura 5 pode-se observar o retângulo menor representando o produto entre a densidade de corrente (J_{Pmax}) e a tensão (V_{Pmax}) na potência elétrica máxima (P_{max}) e o retângulo maior retratando a multiplicação entre J_{SC} e V_{OC} . Quanto mais próximo de 1 (um) for o valor da razão, maior será a eficiência da célula, uma vez que o FF está diretamente relacionado à eficiência da célula de acordo com a equação 2.

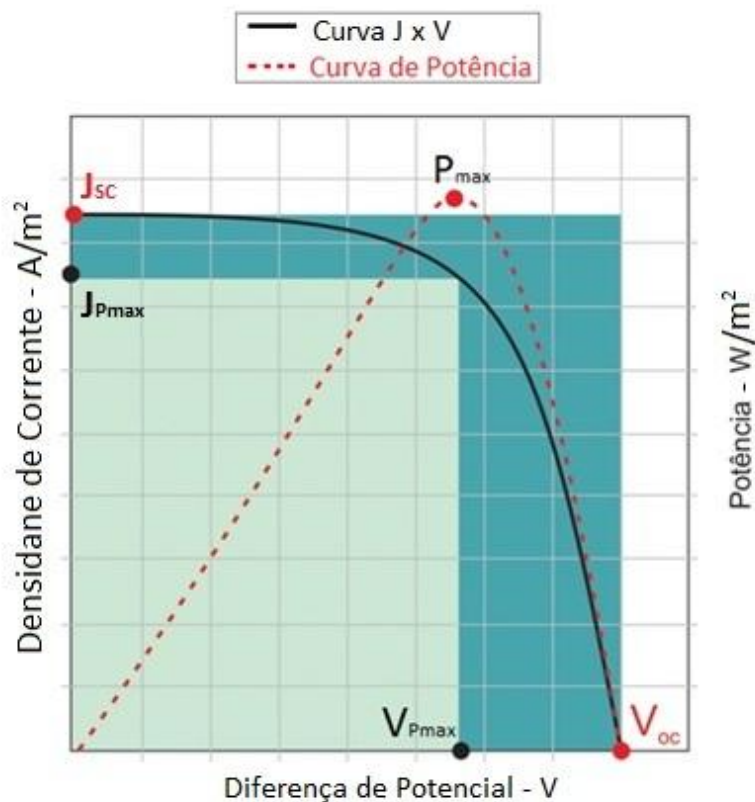


Figura 5 - Curva J-V da célula solar com seus parâmetros de desempenho.
Fonte: Adaptado de Sonai et al., (2015).

$$FF = \frac{P_{max}}{J_{sc} \times V_{oc}} = \frac{J_{Pmax} \times V_{Pmax}}{J_{sc} \times V_{oc}} \quad \text{Equação 1}$$

- Eficiência da célula (η): trata-se do parâmetro da célula solar que demonstra o quanto efetivo é o processo de conversão de energia solar e em energia elétrica.

$$\eta = \frac{P_{max}}{A \cdot 1000} = \frac{J_{sc} V_{oc} FF}{A \cdot 1000} \quad \text{Equação 2}$$

A equação 2 demonstra a expressão para se determinar a eficiência, onde A é a área irradiada em m^2 e 1000 expressa à taxa de radiação solar padrão ($1000 \text{ W}/m^2$).

3.4. Redução do desempenho em uma DSSC

Como mencionado anteriormente, uma DSSC é constituída por uma combinação de materiais, como substrato condutor transparente, um composto semiconductor, um corante sensibilizador, um eletrólito contendo par redox e um contra eletrodo. As DSSC possuem um processo de fabricação relativamente simples, porém é importante investigar que parâmetros de construção que podem influenciar no desempenho da célula.

Vários grupos de pesquisa tentaram superar o desafio de obter células com melhores rendimentos, estudando formas de deposição do semiconductor, vazamento e vedação de eletrólitos, estabilidade a longo prazo, perdas ôhmicas associadas aos substratos de área maior e design de módulo (ESCALANTE et al., 2016; RAMASAMY et al., 2007; YE et al., 2015).

A recombinação de cargas trata-se de outro fator limitante na eficiência de uma DSSC (YU et al., 2009). A obtenção de um bom foto-eletrodo passa por uma boa impregnação das moléculas de corante possibilitando a geração de fotoelétrons e, também, favorecer a dispersão do eletrólito no foto-eletrodo, propiciando a regeneração do corante pelo par redox no eletrólito. Porém, o contato direto do eletrólito com a camada condutora do FTO gera uma recombinação indesejada dos elétrons foto-injetados. Está recombinação poderá ocorrer através de pequenos orifícios existentes no filme semiconductor nanoporoso, Figura 6, que favorecem o contato direto entre o eletrólito e o substrato condutor, onde pode suceder a combinação dos elétrons com os

íons de tri-iodeto, antes destes elétrons deixarem o foto-eletrodo, acarretando um aumento da corrente escura e, por consequência, uma redução do desempenho da DSSC (CHU et al., 2016; FRANK; KOPIDAKIS; LAGEMAAT, 2004; LI et al., 2016; REN et al., 2014; TANVI et al., 2016).

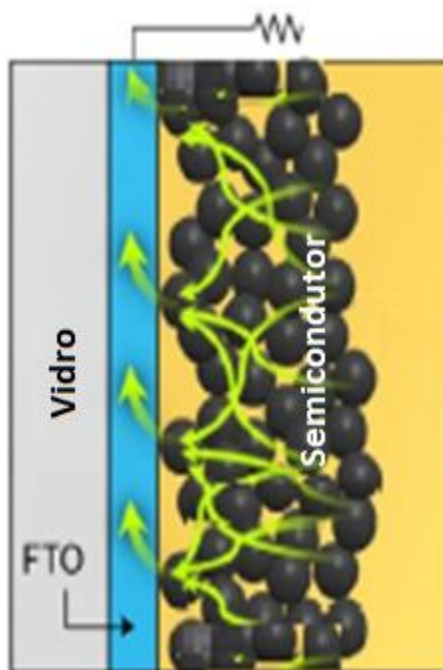


Figura 6 - Orifícios existentes no filme semicondutor.

Fonte: Adaptada de Jinsoo Kim, Jonghyun Kim, Myeongkyu Lee (2010).

4. METODOLOGIA

Para elaboração e obtenção dos resultados, obedecendo a um planejamento experimental, é listada abaixo a relação de todos os materiais utilizados no desenvolvimento do trabalho e a metodologia empregada, dividindo-se em planejamento experimental, montagem da DSSC e caracterização das células. A montagem e bem como a obtenção dos parâmetros fotovoltaicos foram realizadas nos laboratórios do CCAF e do PPGCEM.

4.1. Materiais, reagentes e equipamentos

A relação dos materiais foi elaborada e decomposta em grupos, enumerando os reagentes (Tabela 1) e equipamentos (Tabela 2) utilizados para elaboração deste trabalho.

Tabela 1 – Reagentes utilizados no experimento.

Reagente	Fórmula	Marca
Água Destilada	H ₂ O	-
Álcool Etílico	C ₂ H ₆ O	Dinâmica
Corante N-3 [Cis-Bis (isothiocyanato)bis(2,2'- bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) ruthenium(II)]	C ₂₆ H ₁₆ N ₆ O ₈ RuS ₂	Sigma-Aldrich
Detergente Neutro	-	Dinâmica
Dióxido de Titânio	TiO ₂	Synth
Eletrólito Iodeto/triodeto	-	-
Etilenoglicol P.A.	C ₂ H ₄ (OH) ₂	Synth
Pentóxido de Nióbio	Nb ₂ O ₅	-
Triton X-100	C ₁₄ H ₂₂ O(C ₂ H ₄ O) _n	Sigma-Aldrich

Fonte: Fonte própria.

Tabela 2 – Equipamentos utilizados.

Equipamento	Marca/Modelo	Aplicação
Agitador de tubos tipo Vortex	Phoenix Luferco,/ Mod. AP56	Montagem da DSSC
Balança Analítica	Bel Engineering M254Ai	Montagem da DSSC
Banho ultrassom	Cristofóli Biosegurança	Montagem da DSSC
Estufa	Nova Ética	Montagem da DSSC
Forno Mufla Microprocessado	Quimis / Mod. Q318M21	Montagem da DSSC
Multímetro Digital	Minipa – ET-2402B	Montagem da DSSC
Simulador Solar	Sciencetech SLB 300A com uma lâmpada Xenon de 300 W	Parâmetros DSSC

Fonte: Fonte própria.

4.2. Planejamento experimental

Grande parte dos experimentos para delineamento e melhoria de processo envolve variáveis. Planejamentos experimentais fatoriais e suas variantes são utilizados neste tipo de avaliação (MONTGOMERY, 2009). A grande vantagem de adotar ensaios fatoriais é que eles permitem estudar uma série de fatores simultaneamente, sendo possível verificar tanto efeitos isolados quanto efeitos de interação (GIESBRECHT; GUMPERTZ, 2014).

Foi montado um planejamento com variáveis de dois níveis, onde o experimento possui uma série de testes com mudanças propositalmente em suas variáveis de entrada do processo, de modo que se pode observar e identificar as mudanças correspondentes nas variáveis de saída. O método adotado para verificação dos efeitos causados pelas mudanças nas variáveis controláveis será o planejamento fatorial 2^k .

Na Figura 7 têm-se as possíveis variáveis de um processo, onde $X_1, X_2, \dots, X_p$ representam as variáveis controladas, enquanto $Z_1, Z_2, \dots, Z_p$ retratam as não-controláveis, também chamadas de fatores de ruído. As variáveis controladas do sistema são a área do semicondutor, área do substrato de FTO e semicondutor, onde cada possui dois níveis de variação. Como exemplo de fatores não controlados pode-se citar aspectos como a espessura do semicondutor e o volume de eletrólito.

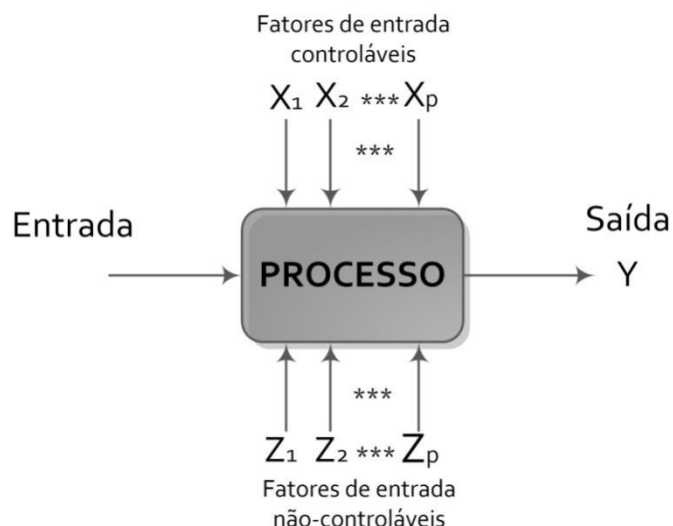


Figura 7 – Modelo geral de um processo.
Fonte: Adaptada de (MONTGOMERY, 2009).

Como mencionado anteriormente, foi adotado o planejamento fatorial 2^k , onde se tem três fatores variando em dois níveis, havendo assim oito combinações fator-nível ($2^3 = 8$). Os níveis de cada fator em um experimento 2^k podem ser chamados de “baixo” e “alto” (MONTGOMERY, 2009), onde estão representados como “-1” e “+1”. Na Tabela 3 estão expostos os tratamentos adotados para cada nível dos fatores investigados, onde a área do semicondutor (fator A) tem seus dois níveis definidos em 1 cm^2 (nível -1) e $0,5 \text{ cm}^2$ (nível +1), a área do FTO (fator B) possui níveis $3,75 \text{ cm}^2$ (nível -1) e $1,875 \text{ cm}^2$ (nível +1) e, por fim, os níveis para na elaboração do semicondutor foram determinados utilizando somente o Nb_2O_5 (nível -1) e o emprego de Nb_2O_5 adicionado de TiO_2 (nível +1). Na Figura 8 podemos visualizar melhor a variação destes fatores.

Tabela 3 – Representação dos níveis dos fatores A, B e C.

FATOR	NÍVEL -1	NÍVEL +1
A = Área do Semicondutor	1 cm^2	$0,5 \text{ cm}^2$
B = Área do FTO	$3,75 \text{ cm}^2$	$1,875 \text{ cm}^2$
C = Semicondutor	Nb_2O_5	$\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{TiO}_2$

Fonte: Fonte própria.

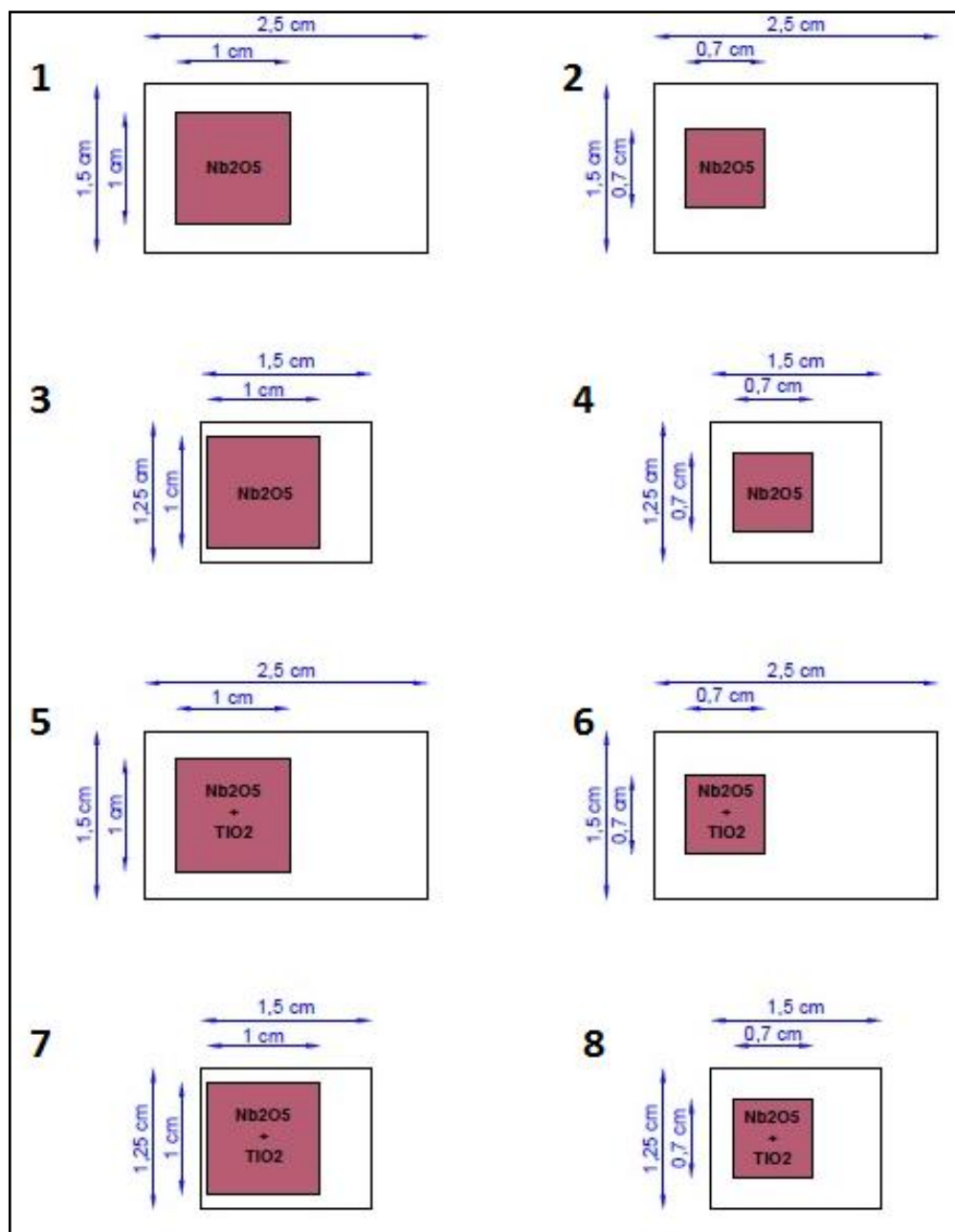


Figura 8 – Layout representativo dos níveis e fatores de controle relacionados nas DSSC.
Fonte: Fonte própria.

A Tabela 4 apresenta a matriz de testes detalhando os níveis do experimento. Esse planejamento permite que seja efetuada a verificação dos três fatores de controle (A, B e C), das três interações possíveis entre dois fatores de controle (AB, AC e BC) e a interação entre os três fatores de controle (ABC).

Tabela 4 – Matriz de teste representando os ensaios relacionados com os fatores de controle ABC.

Ensaio	FATOR DE CONTROLE		
	Área do Semicondutor (A)	Área do FTO (B)	Semicondutor (C)
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1

Fonte: Fonte própria.

Na Tabela 5, está representada a visão geral do experimento, com os fatores de controle A (Área do Semicondutor), B (Área do substrato de FTO) e C (Semicondutor) utilizados nos ensaios, os tratamentos realizados para o estudo dos efeitos principais e impactos das interações entre os fatores, as repetições executadas, onde cada tratamento será em triplicata e, por fim, o valor da soma dos resultados de cada teste e o valor do cálculo do efeito.

Tabela 5 – Matriz de teste do experimento correlacionando o ensaio com o fator de controle e as interações entre a soma dos seus totais.

DSSC	FATOR DE CONTROLE			PARÂMETROS INTERAÇÕES	TRIPLICATAS			TOTAIS	EFEITO
	A	B	C		1	2	3		
1	-1	-1	-1	1	y ₁₁	y ₁₂	y ₁₃	1	
2	+1	-1	-1	A	y ₂₁	y ₂₂	y ₂₃	a	A
3	-1	+1	-1	B	y ₃₁	y ₃₂	y ₃₃	b	B
4	+1	+1	-1	AB	y ₄₁	y ₄₂	y ₄₃	ab	AB
5	-1	-1	+1	C	y ₅₁	y ₅₂	y ₅₃	c	C
6	+1	-1	+1	AC	y ₆₁	y ₆₂	y ₆₃	ac	AC
7	-1	+1	+1	BC	y ₇₁	y ₇₂	y ₇₃	bc	BC
8	+1	+1	+1	ABC	y ₈₁	y ₈₂	y ₈₃	abc	ABC

Fonte: Fonte própria.

Os efeitos principais podem ser estimados fazendo a média das quatro células em seu nível alto (+1) subtraída pela média das quatro células em seu nível baixo (-1) (MONTGOMERY, 2009). Abaixo é possível visualizar as fórmulas para o cálculo de

cada efeito, onde as letras minúsculas representam o total de todas n repetições de cada um dos oito modelos de células (coluna “TOTAIS” da Tabela 5). As equações 3, 4 e 5 são usadas para calcular os efeitos principais, e as equações 6, 7, 8 e 9 são utilizadas para estimar os efeitos das interações entre os parâmetros.

$$A = \bar{Y}_{A+} - \bar{Y}_{A-} = \frac{1}{4n} [a + ab + ac + abc - b - c - bc - (1)] \quad \text{Equação 3}$$

$$B = \bar{Y}_B - \bar{Y}_{\bar{B}} = \frac{1}{4n} [b + ab + bc + abc - a - c - ac - (1)] \quad \text{Equação 4}$$

$$C = \bar{Y}_C - \bar{Y}_{\bar{C}} = \frac{1}{4n} [c + ac + bc + abc - a - b - ab - (1)] \quad \text{Equação 5}$$

$$AB = \frac{1}{4n} [ab + (1) + abc + c - a - b - bc - ac] \quad \text{Equação 6}$$

$$AC = \frac{1}{4n} [ac + (1) + abc + b - a - c - ab - bc] \quad \text{Equação 7}$$

$$BC = \frac{1}{4n} [bc + (1) + abc + a - b - c - ab - ac] \quad \text{Equação 8}$$

$$ABC = \frac{1}{4n} [abc - bc - ac + c - ab + b + a - (1)] \quad \text{Equação 9}$$

Para confirmação e uma melhor visualização da magnitude do efeito de cada parâmetro, individual ou nas possíveis interações, foi utilizado à análise da variância, tal como mostrado na Tabela 6. Esta tabela está dividida em soma dos quadrados, graus de liberdade, média quadrática, distribuição F_0 e $F_{Crítico}$. O valor da soma dos quadrados para qualquer efeito é dado pela Equação 10. Os graus de liberdade dos efeitos são iguais a 1, uma vez que se tem dois níveis para cada fator, já o grau de liberdade do Erro e Total foram calculados pela Equação 11 e Equação 12 respectivamente. A média quadrática é obtida dividindo-se a soma dos quadrados pelo grau de liberdade de cada fonte de variação. O valor da distribuição F_0 é obtido pela divisão entre a média quadrática da respectiva fonte de variação pela média quadrática do erro. O $F_{Crítico}$ é um valor tabelado, considerando-se $\alpha = 5\%$ e para valores de grau de liberdade 1 e 16 (do erro), tem-se um valor de 4,49. A análise consiste na

comparação entre os valores da distribuição F_0 calculada e de $F_{Crítico}$ determinado, onde se o valor de F_0 for menor ou igual ao $F_{Crítico}$ o efeito não será significativo, no entanto, quanto mais superior for F_0 , ultrapassando o valor de $F_{Crítico}$, maior será a influência da respectiva fonte de variação.

$$SQ = \frac{(\text{Contraste})^2}{n2^k} \quad \text{Equação 10}$$

$$\text{Graus de liberdade do Erro} = 2^k(n-1) \quad \text{Equação 11}$$

$$\text{Graus de liberdade do Total} = n2^k - 1 \quad \text{Equação 12}$$

Tabela 6 – Matriz de teste pelo método de variâncias.

Parâmetros Avaliados	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F_0	$F_{Crítico}$
A	SQ_A	$(a - 1) = 1$	MQ_A	$\frac{MQ_A}{MQ_R}$	$F_{0,95,v1,v2} = 4,49$
B	SQ_B	$(b - 1) = 1$	MQ_B	$\frac{MQ_B}{MQ_R}$	$F_{0,95,v1,v2} = 4,49$
C	SQ_C	$(c - 1) = 1$	MQ_C	$\frac{MQ_C}{MQ_R}$	$F_{0,95,v1,v2} = 4,49$
AB	SQ_{AB}	$(a-1)(b-1)=1$	MQ_{AB}	$\frac{MQ_{AB}}{MQ_R}$	$F_{0,95,v1,v2} = 4,49$
AC	SQ_{AC}	$(a-1)(c-1)=1$	MQ_{AC}	$\frac{MQ_{AC}}{MQ_R}$	$F_{0,95,v1,v2} = 4,49$
BC	SQ_{BC}	$(b-1)(c-1)=1$	MQ_{BC}	$\frac{MQ_{BC}}{MQ_R}$	$F_{0,95,v1,v2} = 4,49$
ABC	SQ_{ABC}	$(a-1)(b-1)(c-1)=1$	MQ_{ABC}	$\frac{MQ_{ABC}}{MQ_R}$	$F_{0,95,v1,v2} = 4,49$
Erro	SQ_R	$2^k(n-1) = 16$	$MQ_R = \frac{SQ_R}{2^k(n-1)}$		
TOTAL	SQ_P	$n2^k - 1 = 23$			

Fonte: Fonte própria.

Através dos testes de caracterização elétrica, para cada DSSC terá-se como saída um valor da densidade de corrente de curto circuito (J_{sc}), bem como de tensão de circuito aberto (V_{oc}), fator de preenchimento (FF) e eficiência (η), logo a Tabela 6

será replicada quatro vezes, analisando o efeito de cada tratamento em cada um destes valores.

4.3. Etapas de montagem de uma DSSC

A montagem da célula foi executada em partes, analisando e estudando as etapas da mesma. Cada estágio da montagem de uma DSSC está detalhadamente exposto na Figura 9.



Figura 9 – Fluxograma representativo das etapas envolvidas na elaboração da DSSC.
Fonte: Próprio autor.

Primeiramente é feita a limpeza dos substratos FTO, após realizaram-se as etapas de preparação do foto-eletrodo, sensibilização por corante, preparação do contra eletrodo, união dos eletrodos com a selagem da DSSC e, por fim, inserção do Eletrólito. Todas estas etapas estão detalhas abaixo.

4.3.1. Limpeza do substrato FTO

A etapa de construção de uma DSSC começa pela etapa de lavagem dos substratos de vidro para realizar a limpeza dos mesmos. A higienização foi realizada em banho de ultrassom, cuidadosamente, utilizando detergente neutro, água destilada e por fim álcool etílico, todos separadamente, sendo 10 minutos cada (GULARTE, 2016). O processo de limpeza dos substratos FTO está ilustrado na Figura 10.



Figura 10 – Limpeza dos substratos de vidro através do banho de ultrassom.
Fonte: Próprio autor.

4.3.2. Preparação do foto-eletrodo

A construção do foto-eletrodo consiste na etapa de deposição do material semicondutor, na forma de filme fino, sobre o substrato de FTO. O material semicondutor utilizado nos testes foram o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) e dióxido de titânio (TiO_2) comercial. Foram preparadas duas células DSSC, na qual uma é composta por 100% em peso de Nb_2O_5 e outra contendo 90% de Nb_2O_5 e 10% de TiO_2 , como descrito a seguir.

4.3.2.1 Célula DSSC contendo 100% Nb₂O₅

O Nb₂O₅ utilizado foi preparado pela síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas, a uma temperatura de 130°C durante 15 minutos, conforme exemplificado na literatura em um trabalho de co-autoria (ÜCKER et al., 2019). O pó utilizado foi sem tratamento térmico por ter apresentado resultados fotovoltaicos melhores. Este semicondutor foi preparado uma suspensão contendo Nb₂O₅ (300 mg), etileno glicol (18 µL), triton X-100 (15 µL) e álcool etílico (1 mL), sendo todos misturados, agitados e submetidos ao banho de ultrassom por 30 minutos, conforme Ücker et al. (2019), obtendo assim uma dispersão homogênea e viscosa. Após o preparo da dispersão de Nb₂O₅, realizou-se a etapa de deposição deste material semicondutor pelo método de *Doctor-blade* (GULARTE, 2016), conforme Figura 11. Para isso, primeiramente, com auxílio de um multímetro, identificou-se o lado condutor do substrato de FTO, após delimitou-se neste lado uma área ativa (0,5 cm² e 1 cm²) com uso de fitas *Scotch Tape* em ambos lados, visando proporcionar uma reprodutibilidade de espessura dos filmes, bem como evitar que o substrato se mova. Sobre essa área ativa, foi colocada a dispersão preparada, e com auxílio de um bastão de vidro, foi feita a deposição da mesma, através da rolagem do bastão, espalhando o material semicondutor e produzindo assim uma película molhada que seca devido à evaporação do solvente, de acordo com descrito por Gularte (2016), conforme mostra a Figura 12. Após a secagem e com a remoção das fitas, o substrato de FTO foi submetido à sinterização para que ocorresse a adesão do semicondutor. Realizou-se esse processo a 450°C durante 30 minutos (ÜCKER et al., 2019). A Figura 13 mostra uma imagem de foto eletrodos após a etapa de sinterização do semicondutor.

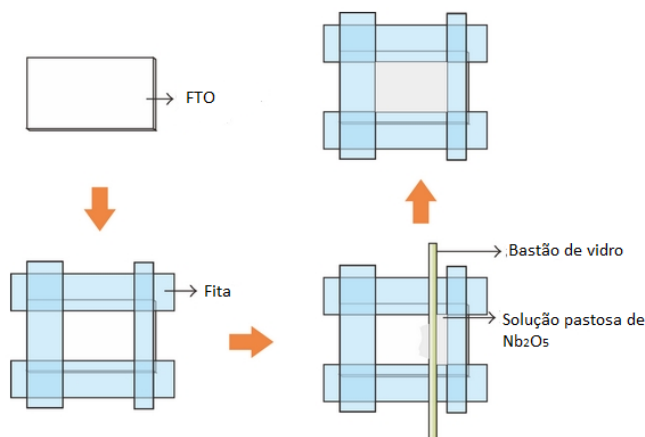


Figura 11 – Esquema representativo da técnica Doctor-Blade.
Fonte: Adaptado de Chen e Ting (2013).

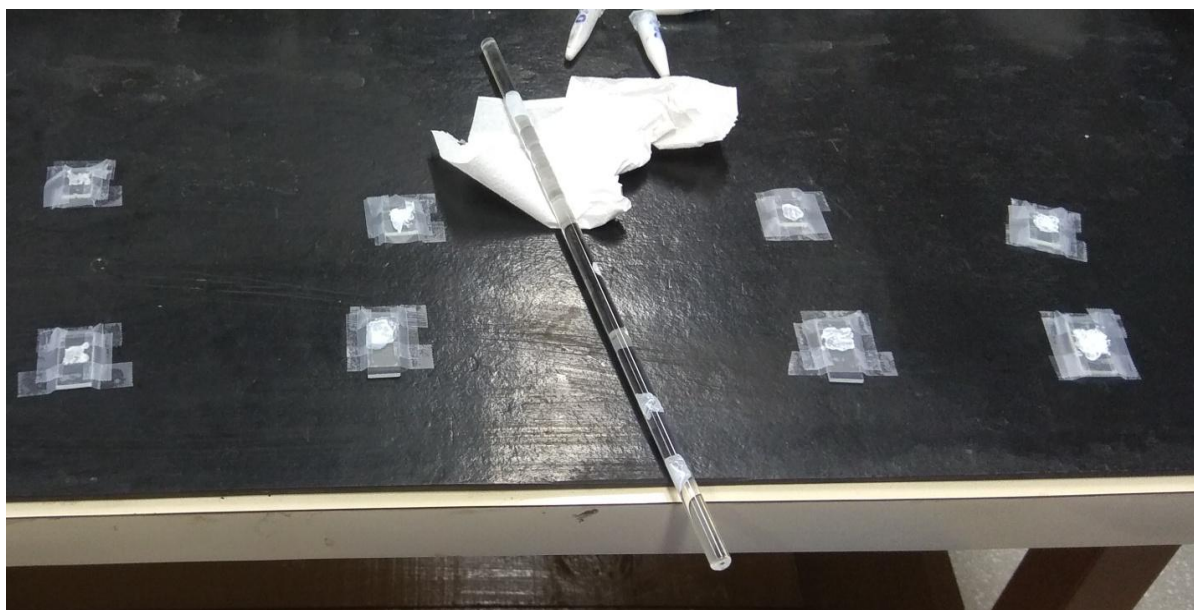


Figura 12 – Deposição da pasta semicondutora através da técnica Doctor-Blade.
Fonte: Próprio autor.

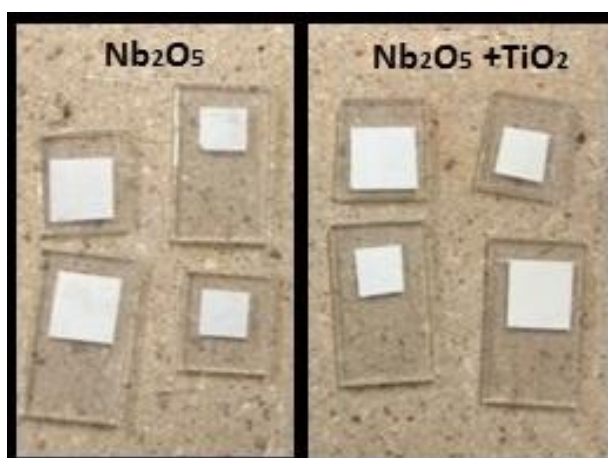


Figura 13 – Imagem dos foto-eletrodos com a camada semicondutora após a etapa de sinterização.
Fonte: Próprio autor.

4.3.2.2 Célula DSSC contendo 90% de Nb_2O_5 e 10% de TiO_2

Para preparação deste semicondutor foi usado uma mistura com 90% de Nb_2O_5 e 10% de TiO_2 comercial, com o intuito de verificar possíveis melhorias nos resultados fotovoltaicos. Para isso, foram utilizados 270 mg de Nb_2O_5 e 30 mg de TiO_2 , totalizando os mesmos 300 mg do semicondutor descrito no item 4.3.2.1, e mesmas medidas, de acordo com Ücker et al. (2019), de etileno glicol (18 μL), triton X-100 (15 μL) e álcool etílico (1 mL), sendo todos misturados, agitados e submetidos ao banho de ultrassom

por 30 minutos. As demais etapas, após a deposição da camada semicondutora, foram executadas conforme escrito anteriormente no item 4.3.2.1. Em ambos semicondutores não foram executadas medidas para verificação da espessura dos filmes.

4.3.2. Sensibilização por corante

O processo de sensibilização por corante foi executado em todas as DSSC, submetendo ao corante N-3 os substratos de FTO com a camada de semicondutor. Para isso, os eletrodos foram submersos em um recipiente contendo o corante, com o lado que contem o semicondutor voltado para cima, onde foram mantidos durante 24 horas, no escuro, em temperatura ambiente. Após, as amostras sensibilizadas por corante foram lavadas com etanol, a fim de remover o corante em excesso. Na Figura 14 é possível visualizar o processo descrito acima.

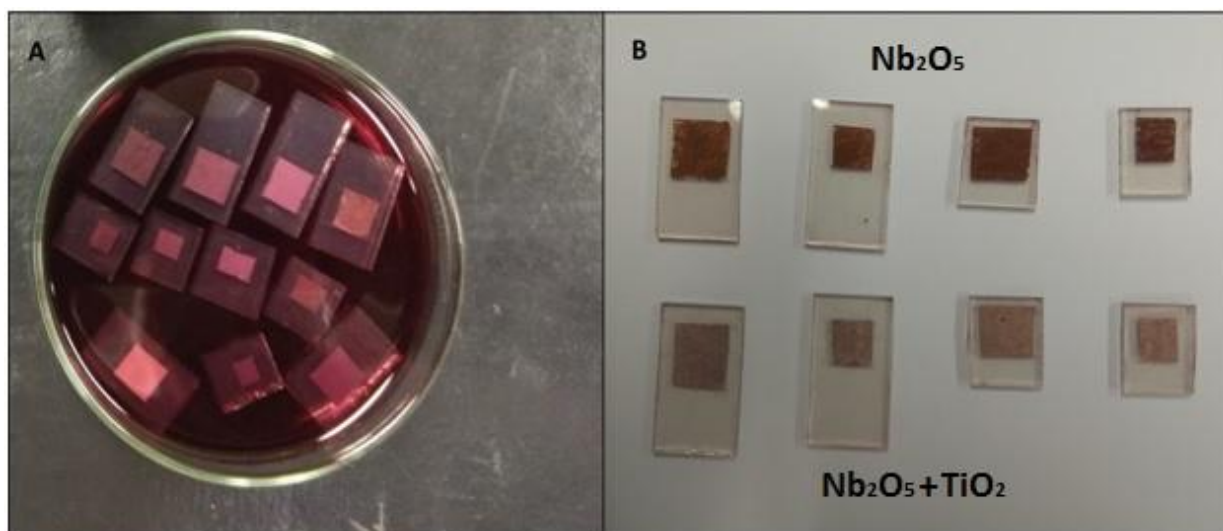


Figura 14 – Processo de sensibilização do corante, sendo (a) submerso e (b) após secagem.
Fonte: Próprio autor.

4.3.3. Preparação do contra eletrodo

O contra eletrodo é geralmente revestido com um filme de platina, porém, por ser um material com alto custo, alternativas como grafite e carvão ativado são utilizados para substituição, obtendo um contra eletrodo com custo mais baixo. Neste trabalho optou-se pela utilização de grafite como material para o contra eletrodo, onde

foi feita a deposição do mesmo, com auxílio de um lápis 8B, sobre o lado condutor do substrato de FTO, lavado previamente, conforme processo descrito anteriormente. Na Figura 15 é apresentado o contra eletrodo após o processo de inserção do catalisador.

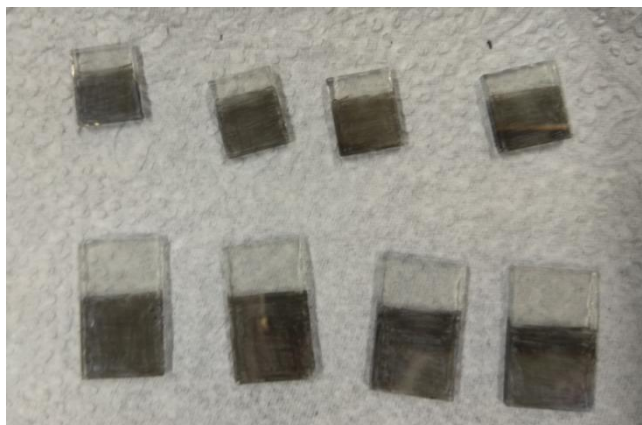


Figura 15 – Contra eletrodo revestido com Grafite.
Fonte: Próprio autor.

4.3.4. União dos eletrodos e selagem da DSSC

Após foi realizada a etapa de montagem das células, através da união dos dois eletrodos, com a colocação de um espaçador (com espessura de 50 μ m) entre eles para permitir a inserção do eletrólito. Na Figura 16 é possível ver os eletrodos e os espaçadores separados antes da montagem.

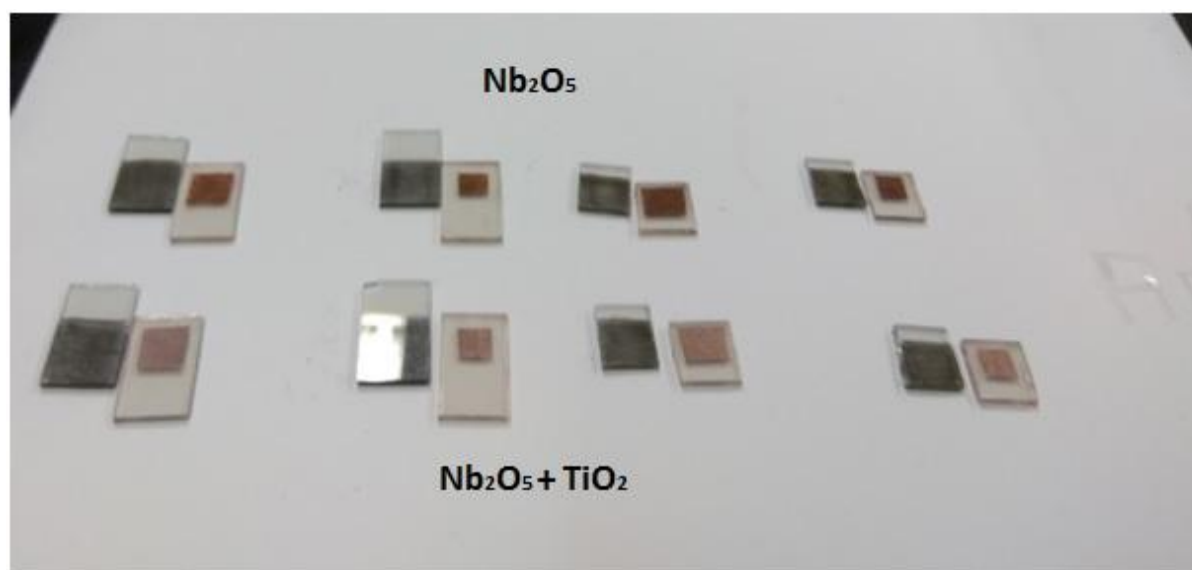


Figura 16 – Foto-eletrodo, contra eletrodo e espaçadores antes da montagem.
Fonte: Próprio autor.

Cuidadosamente o espaçador é colocado sobre o substrato de FTO que contém a camada do semiconductor sinterizado e sensibilizado. Na seqüência, o contra eletrodo foi lentamente sobreposto, deixando o espaçador entre os eletrodos e com auxílio de prendedores de papel são mantidos nesta posição. Antes da fixação da cola epóxi, a DSSC é recoberta por uma fita *Scotch Tape*, a fim de evitar que a cola epóxi fique em excesso e prejudique o processo fotovoltaico da DSSC. Após estas etapas os eletrodos foram preparados para serem fixados com a cola, conforme Figura 17.

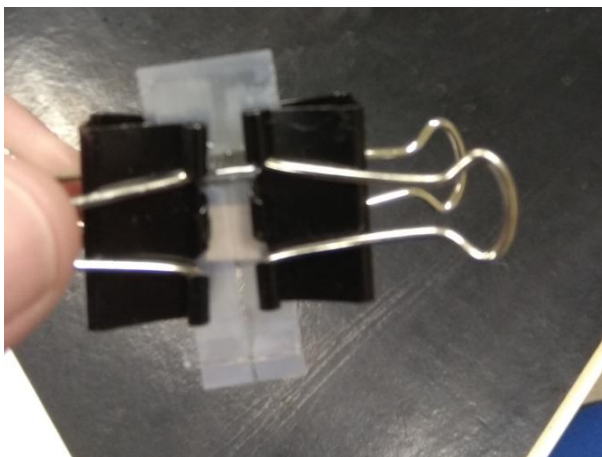


Figura 17 – União entre os eletrodos com o espaçador e os prendedores de papel.
Fonte: Próprio autor.

Três dos quatro lados da DSSC foram selados com auxílio de cola epóxi, deixando-se um dos lados livre para inserção do eletrólito. O espaçador tem um formato de U para permitir a passagem do eletrólito no lado que não foi selado com a cola epóxi. Ao fim destes estágios, as células são mantidas com os prendedores de papel, por 24 horas, até completa secagem da cola epóxi, conforme Figura 18. Após, os prendedores e a fita *Scotch Tape*, foram removidos e a DSSC pronta para o processo de inserção do eletrólito, como é demonstrado na Figura 19. É importante certificar se nenhum resquício de cola ficou na superfície dos eletrodos. Se sim, este resíduo pode ser removido com auxílio de um algodão.

4.3.5. Inserção do Eletrólito

Utilizou-se uma solução de iodeto/triodeto de potássio em etilenoglicol, conforme especificado em Gularte (2016).

Após a união dos eletrodos e a etapa de secagem, o eletrólito é inserido, com auxílio de uma seringa, no lado não selado da DSSC. Na Figura 20, é possível visualizar o processo de inserção do eletrólito, bem como verificar total cobertura do eletrólito na célula, sem danificar a camada semicondutora da DSSC. Este processo foi realizado em todas as células, sendo que após ter o processo de inserção de eletrólito concluído, as células são mantidas em posição vertical, conforme Figura 21, e assim consequentemente finalizadas para execução medidas para a obtenção dos parâmetros fotovoltaicos.

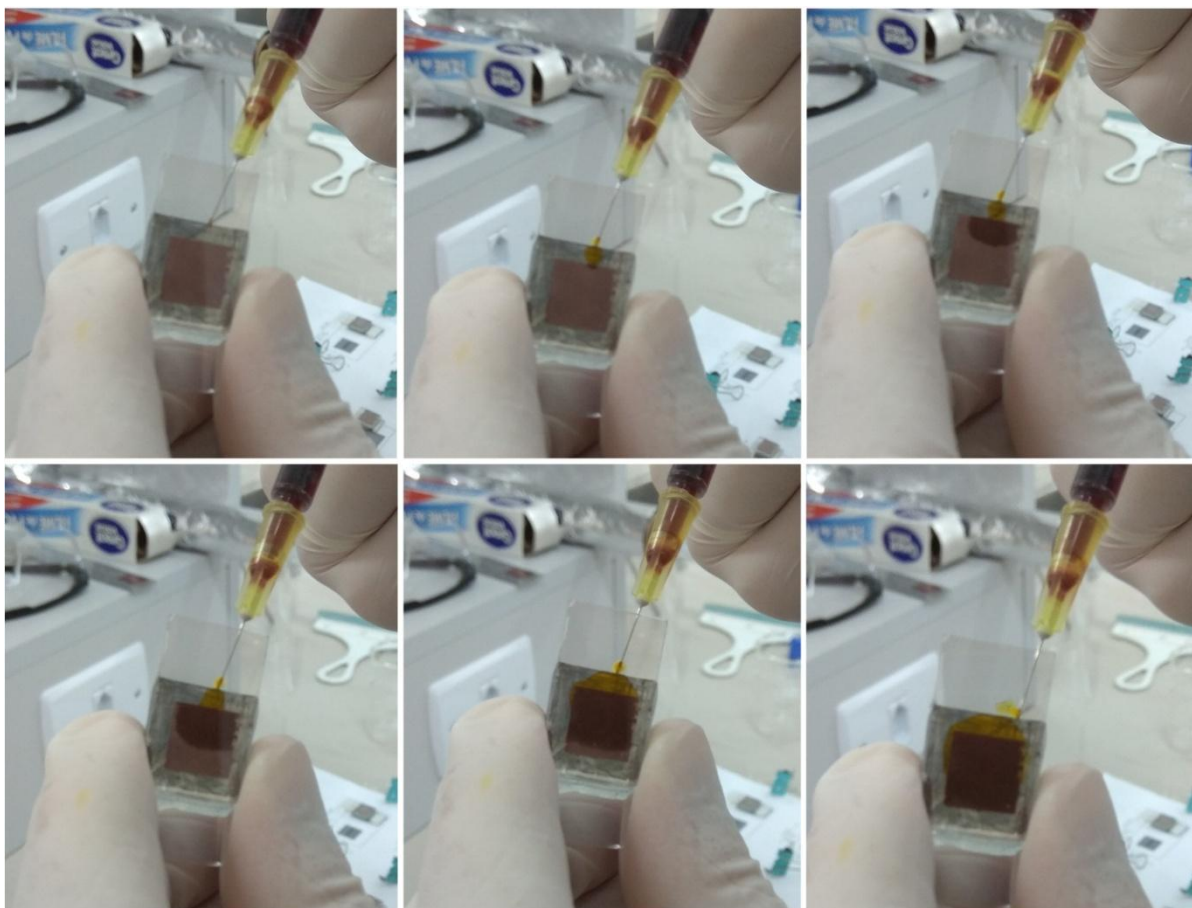


Figura 20 – Processo de inserção do eletrólito até total cobertura com a variação do tempo.
Fonte: Próprio autor.

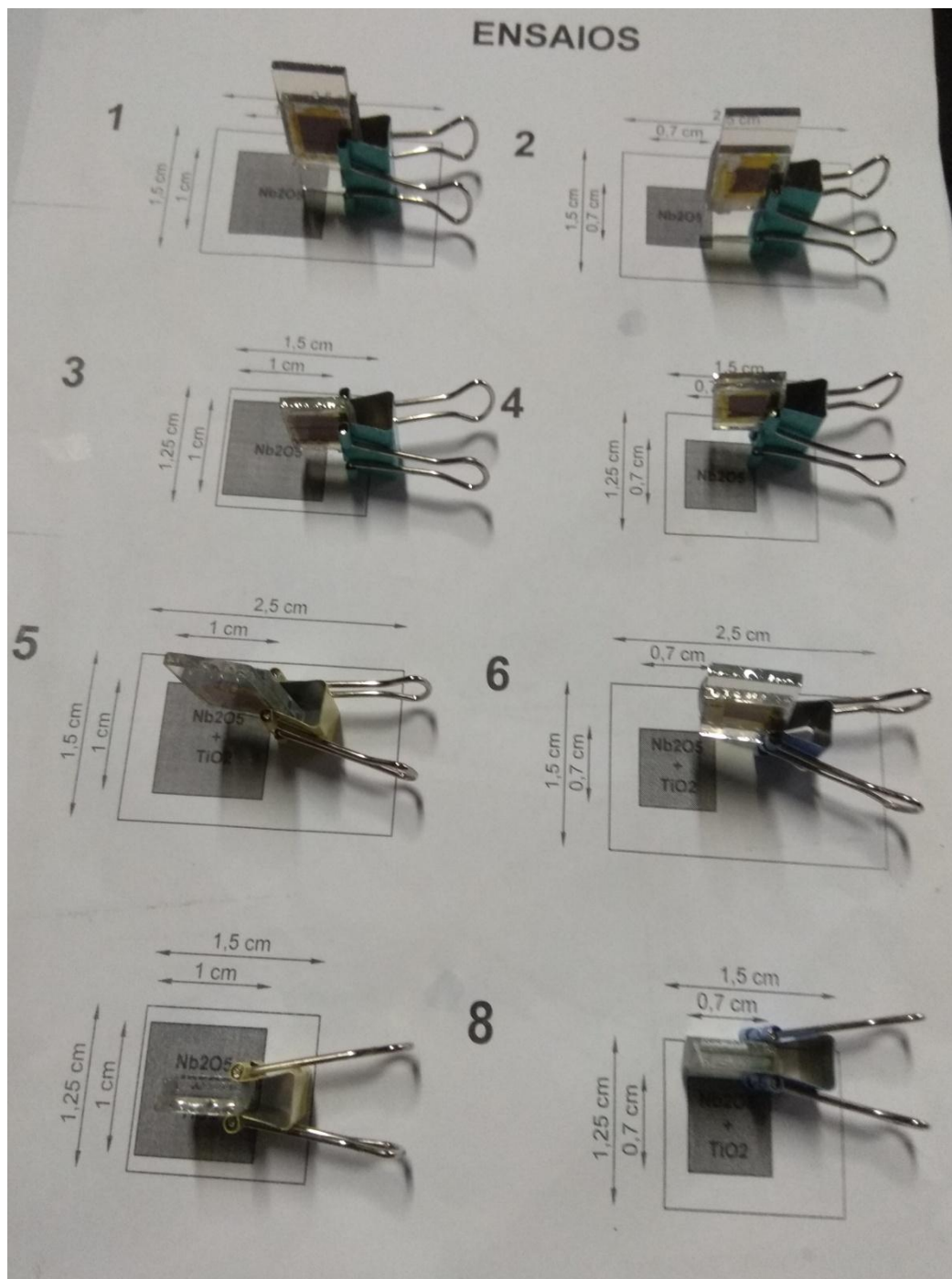


Figura 21 – Células prontas para execução dos testes fotovoltaicos
 Fonte: Próprio autor.

A montagem, de acordo com os itens acima, foi executada conforme definido por Grätzel (2003), resultando em uma célula composta por dois eletrodos, que são os substratos de FTO onde um eletrodo (foto-eletrodo) é coberto com um material semicondutor e o corante, e o outro eletrodo (contra eletrodo) recebe um filme de material catalisador, na Figura 22 tem-se a exposição elementos de uma DSSC.

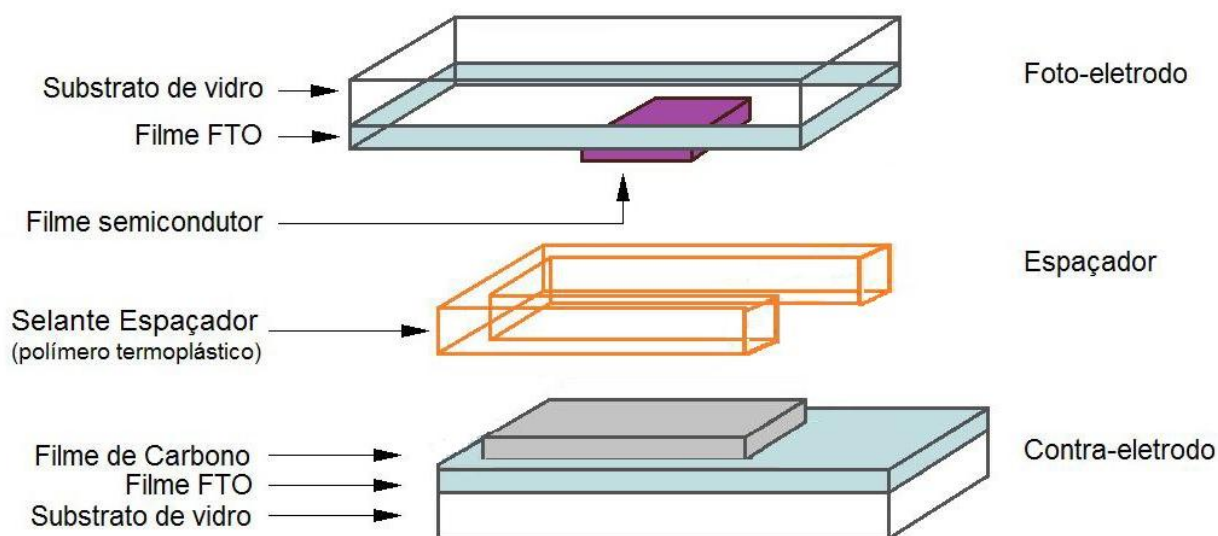


Figura 22 – Montagem de uma DSSC.
Fonte: adaptada de Gularte (2016).

Em todas as células foram utilizadas substrato de FTO de $7 \Omega/\text{sq}$, lâmina de retroprojeto com $50 \mu\text{m}$ de espessura para a função de espaçador, corante N-3 como fotossensibilizador, cola epóxi como selante e grafite para função de catalisador.

4.4. Medidas dos parâmetros fotovoltaicos

Após a etapa de união dos eletrodos, foram realizadas as medidas elétricas da DSSC. Para isso, foi realizada a medida de cada DSSC sob iluminação, onde os dois eletrodos foram conectados por um circuito externo. Os valores de densidade corrente de curto circuito (J_{SC}) e tensão de circuito aberto (V_{OC}) foram avaliados.

Os testes foram realizados no laboratório de Medidas Elétricas do grupo CCAF, no campus Capão do Leão da Universidade Federal de Pelotas (UFPEL), com a utilização de um simulador Solar Sciencetech SLB 300A, exposto na Figura 23, que utiliza uma lâmpada Xenon de 300 W. Através deste equipamento obtêm-se os parâmetros de J_{SC} e V_{OC} , que serviram para caracterização de cada DSSC através da análise da curva densidade de corrente versus tensão ($J \times V$), plotados posteriormente, onde foi possível obter os valores de FF.

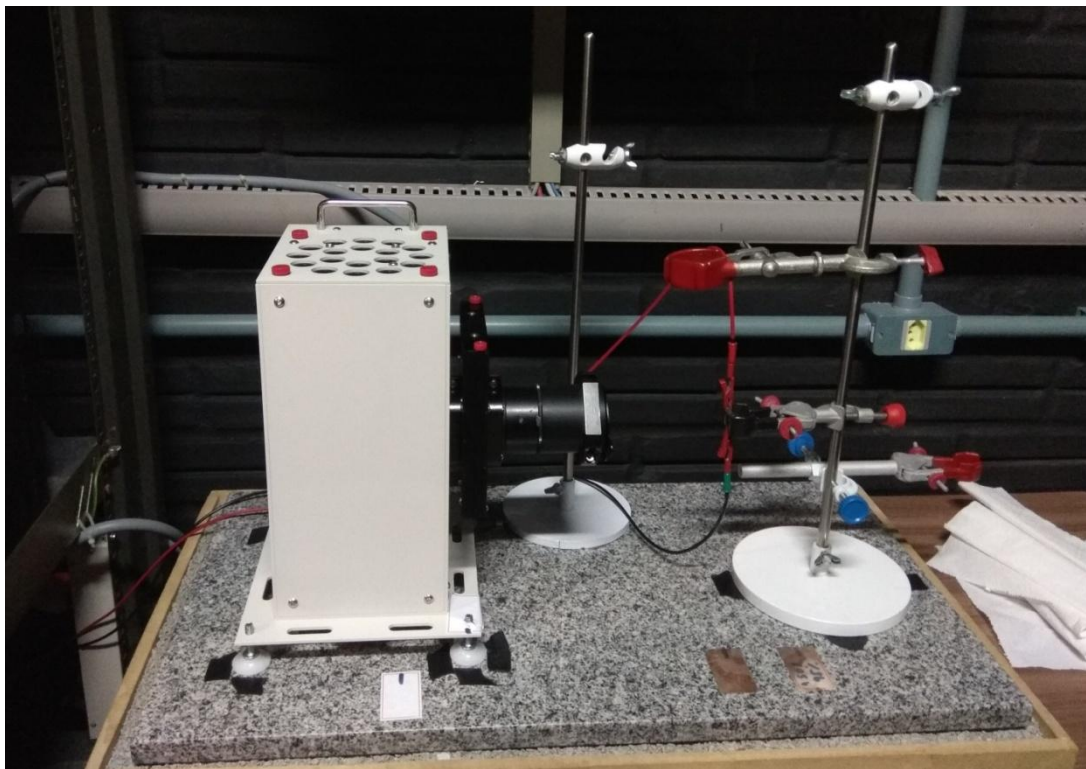


Figura 23 – Simulador Solar Sciencetech SLB 300A.
Fonte: Próprio autor.

4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

Após as medidas dos parâmetros fotovoltaicos, utilizou-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para verificar a disposição das partículas que integram a superfície da camada semicondutora. As imagens das camadas constituídas de Nb_2O_5 e $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{TiO}_2$ foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica do Sul (CEME-SUL) da FURG, utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura marca JEOL e modelo JSM - 6610LV, operando em 15 kV contendo microsonda de EDS. As amostras foram preparadas diretamente em um substrato condutor transparente, recobrindo toda área superficial do substrato de FTO.

5. RESULTADOS

Neste capítulo apresenta-se a exposição e discussão de resultados dos experimentos, de acordo com a metodologia apresentada anteriormente. Como já mencionado, o ensaio investiga os resultados fotovoltaicos de uma DSSC mediante a variação, em dois níveis, da área do semicondutor, área do substrato de FTO e do semicondutor, totalizando oito modelos de células, realizando-se testes em triplicata. Para obtenção destes resultados, realizaram-se testes preliminares com o intuito de atingir a modelagem do experimento executado, sendo este apresentado no Apêndice A.

Na Tabela 7 a 14, estão expostos os resultados dos experimentos fotovoltaicos, da DSSC 1 a 8, respectivamente. Os resultados de cada DSSC estão divididos, sequencialmente, em figuras com curvas de densidade de corrente versus tensão - $J \times V$, juntamente com as curvas de potência, referente às triplicatas realizadas, de acordo com o respectivo modelo, onde pode-se visualizar que há uma reprodutibilidade. Estas curvas apresentam os dados de J_{SC} , V_{OC} , J_{Pmax} e V_{Pmax} utilizados para o cálculo o FF e a eficiência das respectivas DSSC.

A Figura 24 mostra as curvas de $J \times V$ e de potência da DSSC 1 (área de semiconductor = 1 cm^2 , área do substrato de FTO = $3,75 \text{ cm}^2$, semiconductor = Nb_2O_5). As curvas apontam que a triplicata apresenta um padrão, com valores de J_{SC} entre $0,078 - 0,107 \text{ mA/cm}^2$ e V_{OC} variando entre $324 - 393 \text{ mV}$, resultados que podem ser observados na Tabela 7, na qual ainda está exposto os valores de FF e de eficiência, tanto de cada medida individual da DSSC como da média da triplicata, calculados respectivamente conforme determinado nas equações 1 e 2 apresentadas no capítulo 3.2.2.

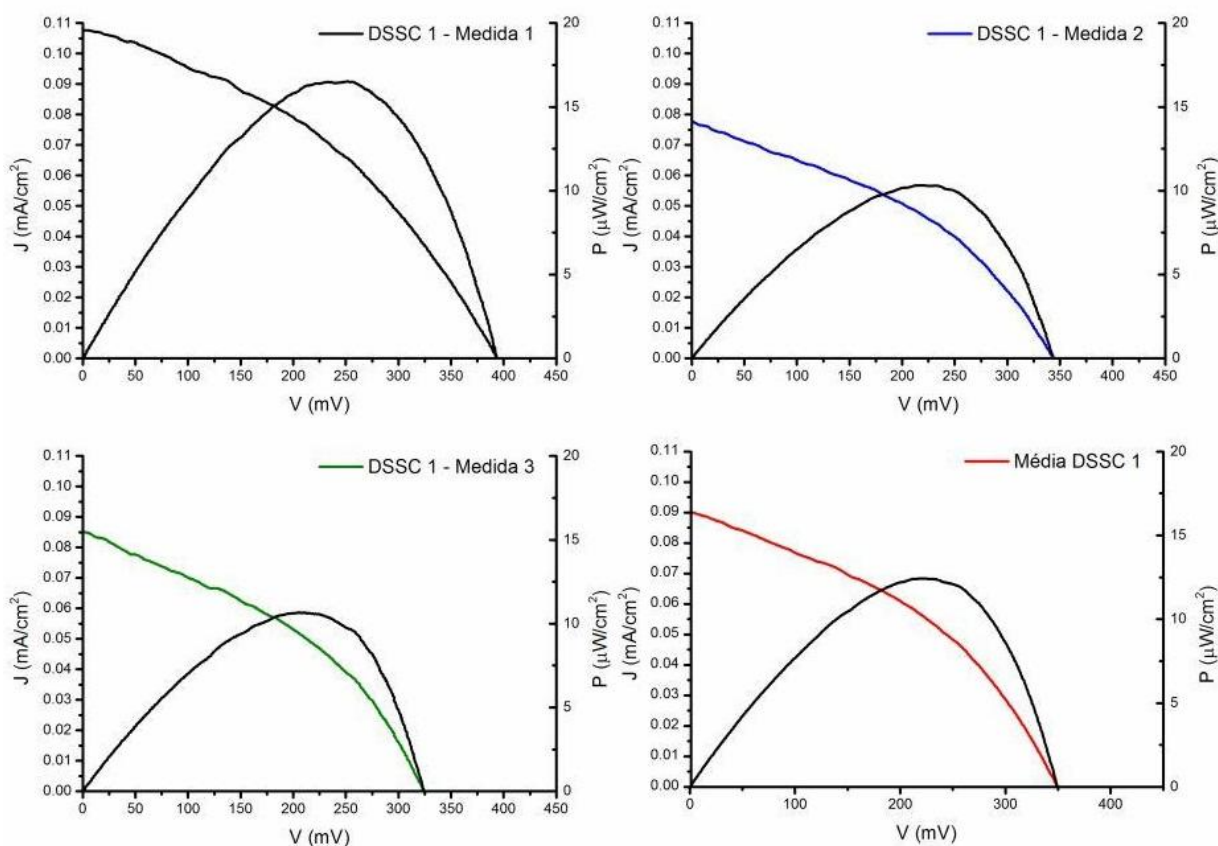


Figura 24 – Curvas $J \times V$ e de potência da DSSC 1.
Fonte: Próprio autor.

Tabela 7 – Parâmetros fotovoltaicos das medidas da DSSC 1 em triplicata.

Parâmetro	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Média
$J_{SC} \text{ (mA/cm}^2\text{)}$	0,107	0,078	0,085	0,090
$V_{oc} \text{ (mV)}$	393,00	344,00	324,00	353,67
$J_{P_{max}} \text{ (mA/cm}^2\text{)}$	0,067	0,046	0,050	0,055
$V_{P_{max}} \text{ (mV)}$	241,70	225,00	210,00	225,57
$P_{max} \text{ (}\mu\text{W/cm}^2\text{)}$	16,19	10,44	10,60	12,41
FF	0,39	0,39	0,38	0,386
Eficiência - η (%)	0,016	0,010	0,011	0,012

Fonte: Próprio autor.

Na Figura 25 estão dispostas as curvas dos testes fotovoltaicos da DSSC 2 (área de semiconductor = $0,5 \text{ cm}^2$, área do substrato de FTO = $3,75 \text{ cm}^2$, semiconductor = Nb_2O_5), onde as mesmas mostraram-se semelhantes, com valores de J_{SC} entre $0,085 - 0,095 \text{ mA/cm}^2$ e V_{OC} variando entre $307 - 411,22 \text{ mV}$, conforme Tabela 8, na qual ainda está exposto os valores de FF e de eficiência de cada DSSC e da média das três.

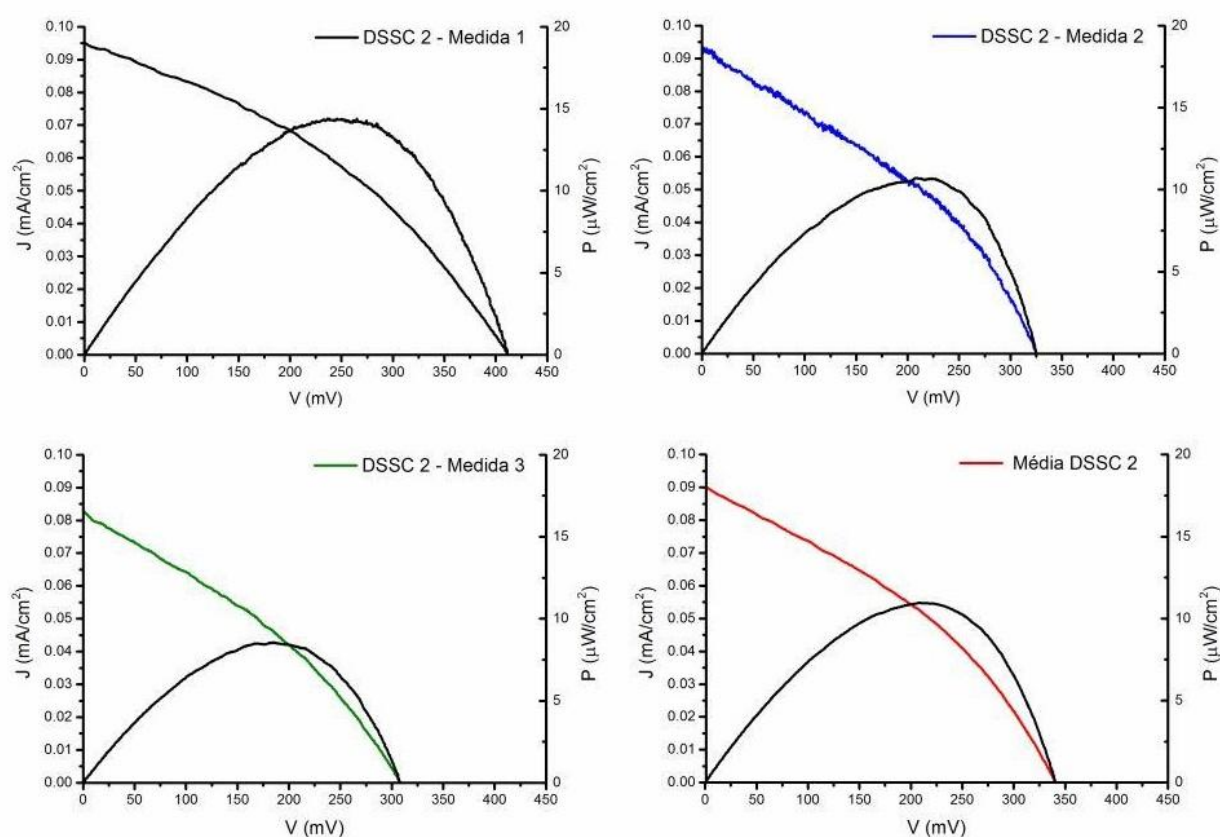


Figura 25 – Curvas $J \times V$ e de potência da DSSC 2.
Fonte: Próprio autor.

Tabela 8 – Parâmetros fotovoltaicos das medidas da DSSC 2 em triplicata.

Parâmetro	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Média
$J_{SC} \text{ (mA/cm}^2\text{)}$	0,095	0,094	0,085	0,091
$V_{OC} \text{ (mV)}$	411,22	325,00	307,00	347,74
$J_{P_{max}} \text{ (mA/cm}^2\text{)}$	0,057	0,049	0,047	0,051
$V_{P_{max}} \text{ (mV)}$	251,49	220,00	184,00	218,50
$P_{max} \text{ (}\mu\text{W/cm}^2\text{)}$	14,39	10,79	8,62	11,27
FF	0,37	0,35	0,33	0,351
Eficiência - $\eta \text{ (%)}$	0,014	0,011	0,009	0,011

Fonte: Próprio autor.

Os resultados fotovoltaicos da DSSC 3 (área de semiconductor = 1 cm^2 , área do substrato de FTO = $1,875 \text{ cm}^2$, semiconductor = Nb_2O_5) estão apresentados na Figura 26. Valores de J_{SC} entre $0,065 - 0,076 \text{ mA/cm}^2$ e de V_{OC} entre $333,12 - 447 \text{ mV}$ foram obtidos através das curvas. A triplicata das DSSC apresentou um padrão, sendo estes resultados observados na Tabela 9, na qual ainda estão expostos os valores de FF e de eficiência.

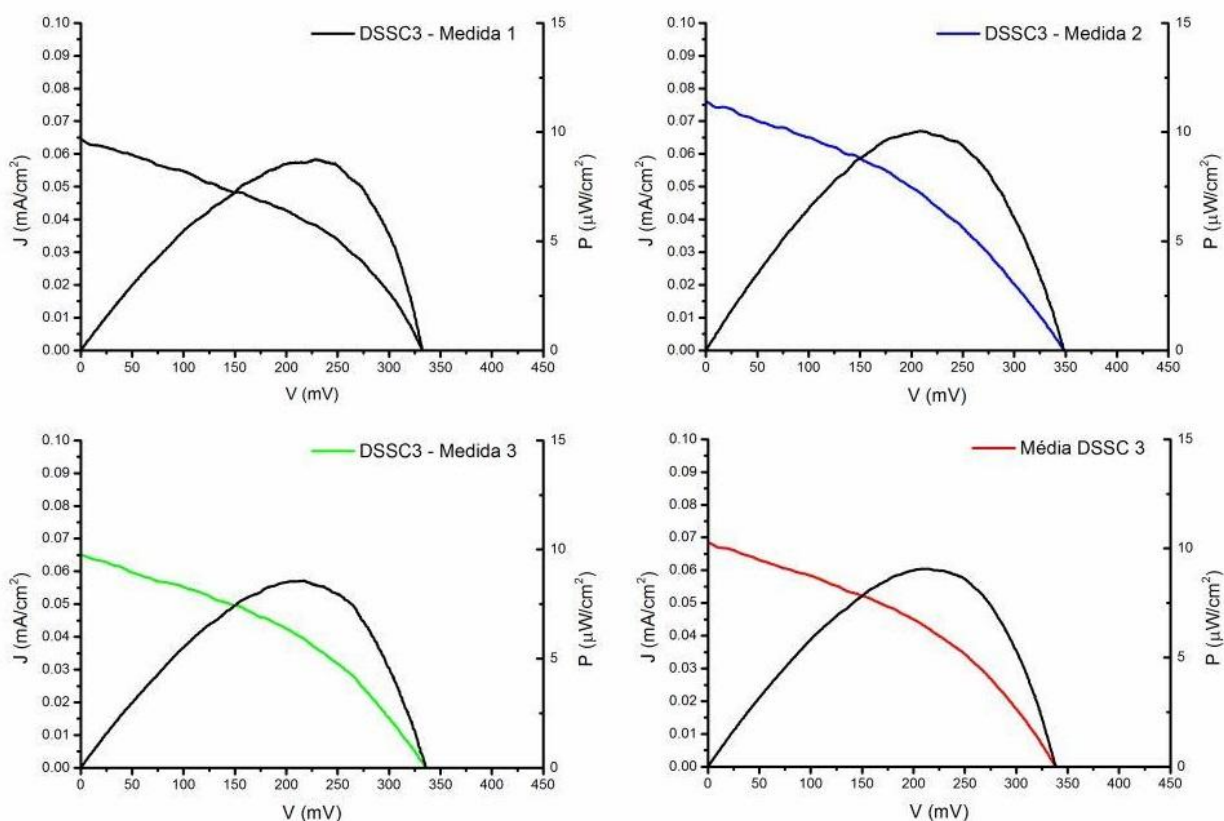


Figura 26 – Curvas $J \times V$ e de potência da DSSC 3.
Fonte: Próprio autor.

Tabela 9 – Parâmetros fotovoltaicos das medidas da DSSC 3 em triplicata.

Parâmetro	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Média
$J_{SC} \text{ (mA/cm}^2\text{)}$	0,065	0,076	0,065	0,069
$V_{OC} \text{ (mV)}$	333,12	347,00	335,00	338,37
$J_{P_{max}} \text{ (mA/cm}^2\text{)}$	0,040	0,048	0,039	0,042
$V_{P_{max}} \text{ (mV)}$	225,67	209,48	218,00	217,72
$P_{max} \text{ (}\mu\text{W/cm}^2\text{)}$	8,95	10,03	8,53	9,17
FF	0,41	0,38	0,39	0,395
Eficiência - $\eta \text{ (%)}$	0,009	0,010	0,008	0,009

Fonte: Próprio autor.

Na Figura 27 estão expostos as curvas de $J \times V$ e de potência da DSSC 4 (área de semiconductor = $0,5 \text{ cm}^2$, área do substrato de FTO = $1,875 \text{ cm}^2$, semiconductor = Nb_2O_5). As curvas apontam que a triplicata apresenta um padrão, com valores de J_{SC} entre $0,064 - 0,079 \text{ mA/cm}^2$ e V_{OC} variando entre $272,32 - 319 \text{ mV}$, resultados que podem ser observados na Tabela 10. Nesta tabela tem-se também os valores de FF, de eficiência das DSSC e da média das DSSC 4.

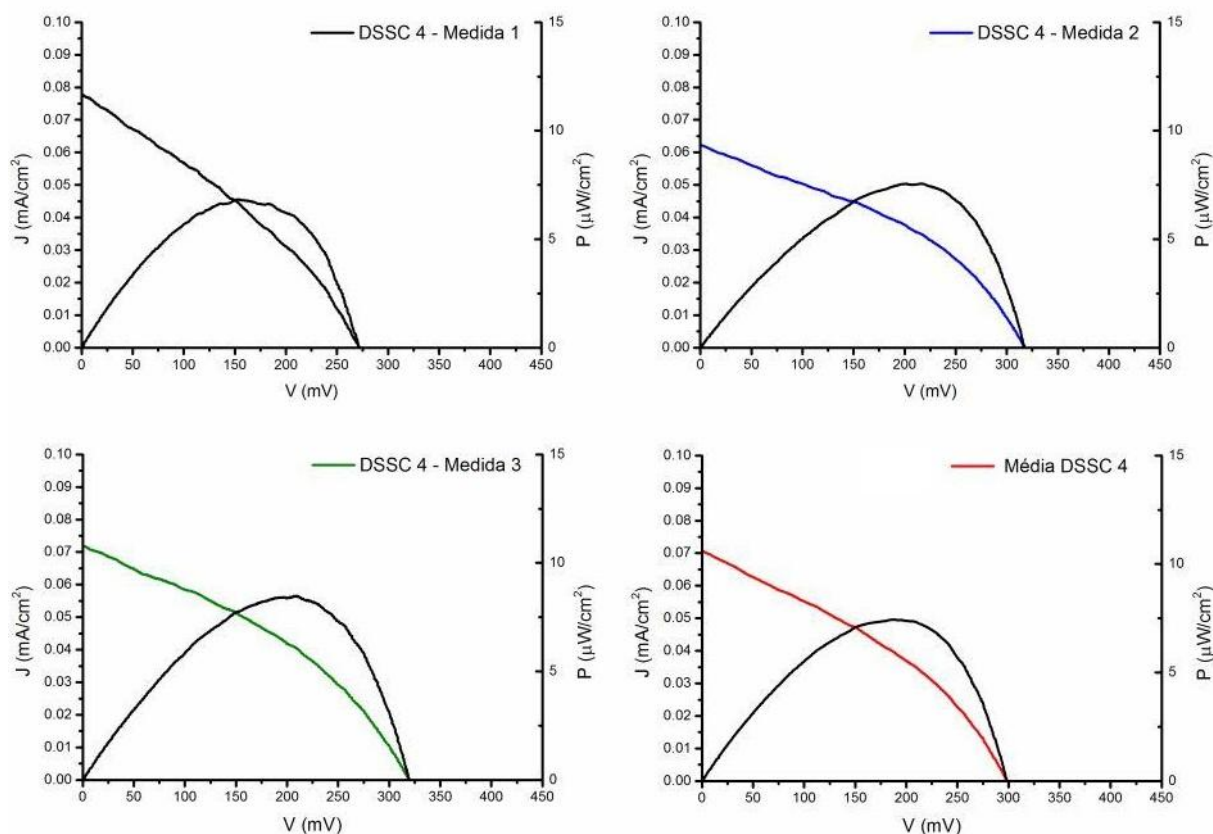


Figura 27 – Curvas $J \times V$ e de potência da DSSC 4.
Fonte: Próprio autor.

Tabela 10 – Parâmetros fotovoltaicos das medidas da DSSC 4 em triplicata.

Parâmetro	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Média
$J_{\text{SC}} (\text{mA/cm}^2)$	0,079	0,064	0,073	0,072
$V_{\text{OC}} (\text{mV})$	272,32	317,00	319,00	302,77
$J_{\text{Pmax}} (\text{mA/cm}^2)$	0,041	0,035	0,039	0,039
$V_{\text{Pmax}} (\text{mV})$	162,97	218,00	218,00	199,66
$P_{\text{max}} (\mu\text{W/cm}^2)$	6,75	7,69	8,47	7,636
FF	0,31	0,38	0,36	0,353
Eficiência - η (%)	0,007	0,008	0,008	0,0077

Fonte: Próprio autor.

A partir da Figura 28, que mostra as curvas de $J \times V$ e de potência da DSSC 5 (área de semicondutor = 1 cm^2 , área do substrato de FTO = $3,75 \text{ cm}^2$, semicondutor = $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{TiO}_2$), tem-se células com modificação no semicondutor. A Tabela 11 apresenta os valores dos parâmetros fotovoltaicos, como J_{SC} variando de $0,150 - 0,175 \text{ mA/cm}^2$ e V_{OC} variando de $441,79 - 448,07 \text{ mV}$, além dos valores de FF e de eficiência, tanto de cada medida da DSSC como da média das mesmas.

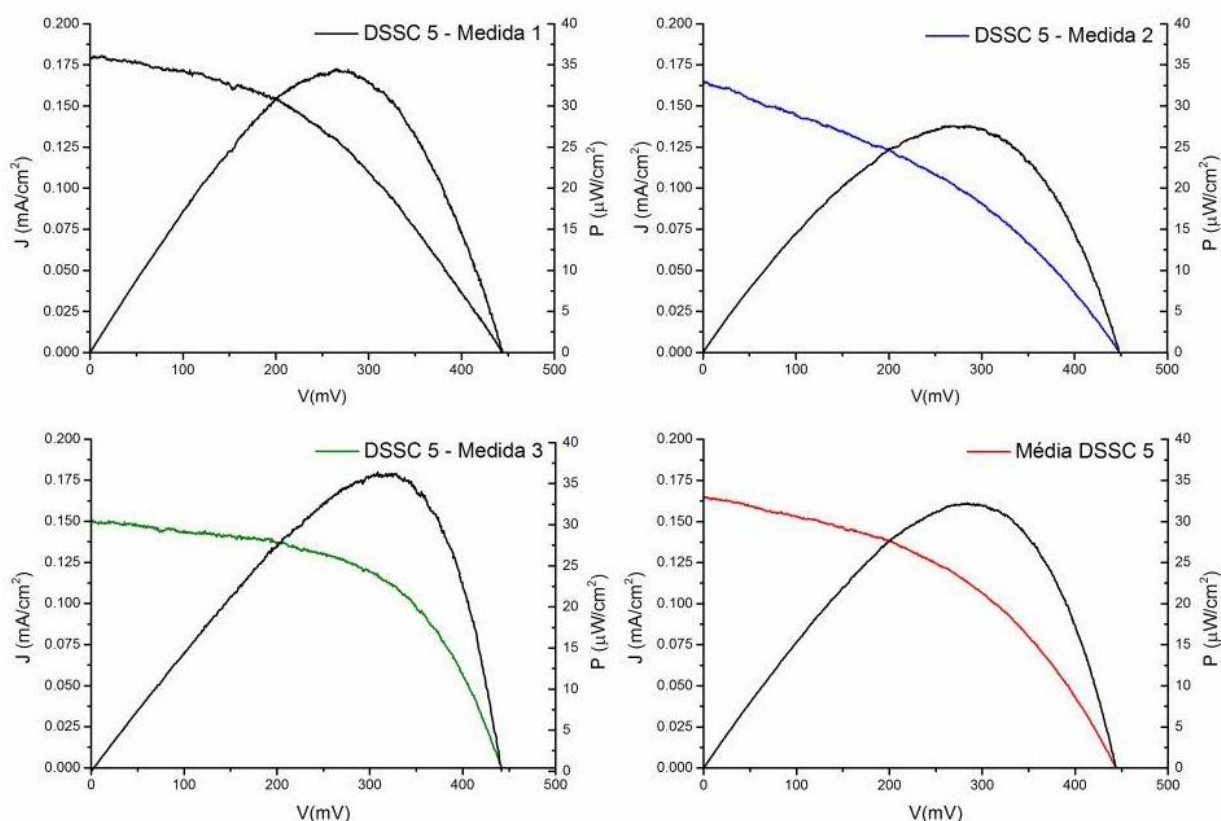


Figura 28 – Curvas $J \times V$ e de potência da DSSC 5.
Fonte: Próprio autor.

Tabela 11 – Parâmetros fotovoltaicos das medidas da DSSC 5 em triplicata.

Parâmetro	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Média
$J_{SC} \text{ (mA/cm}^2\text{)}$	0,175	0,165	0,150	0,163
$V_{OC} \text{ (mV)}$	443,57	448,07	441,79	444,48
$J_{P_{max}} \text{ (mA/cm}^2\text{)}$	0,128	0,097	0,110	0,112
$V_{P_{max}} \text{ (mV)}$	268,13	284,22	327,17	293,17
$P_{max} \text{ (}\mu\text{W/cm}^2\text{)}$	34,30	27,60	36,03	32,64
FF	0,44	0,37	0,54	0,453
Eficiência - $\eta \text{ (%)}$	0,034	0,028	0,036	0,033

Fonte: Próprio autor.

A Figura 29 mostra os resultados fotovoltaicos obtidos através da DSSC 6 (área de semiconductor = 0,5 cm², área do substrato de FTO = 3,75 cm², semiconductor = Nb₂O₅+TiO₂). As curvas apontam que a triplicata apresenta um padrão, com valores de J_{SC} entre 0,131 – 0,159 mA/cm² e V_{OC} variando entre 396,97 – 455,17 mV, resultados que podem ser observados na Tabela 12, na qual ainda está exposto os valores de FF e de eficiência. Resultados da média das medidas também estão expostos.

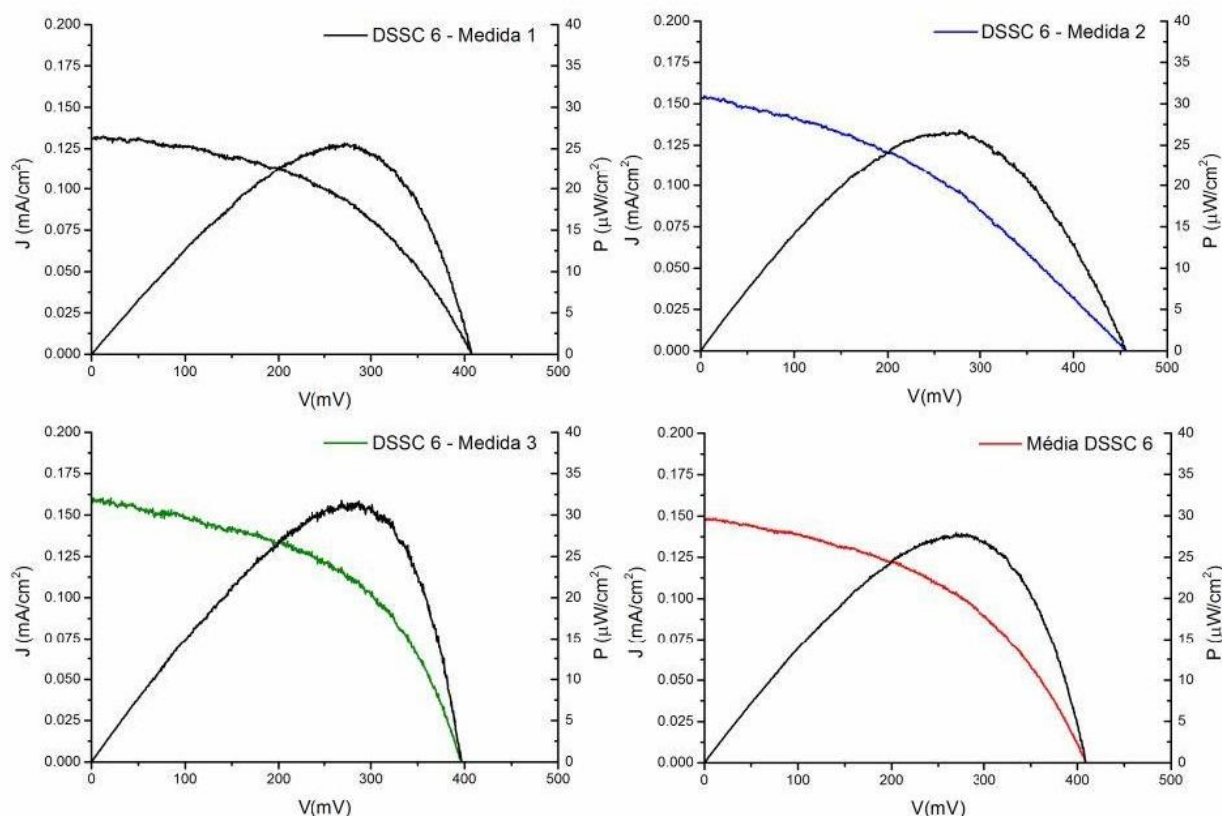


Figura 29 – Curvas J x V e de potência da DSSC 6.
Fonte: Próprio autor.

Tabela 12 – Parâmetros fotovoltaicos das medidas da DSSC 6 em triplicata.

Parâmetro	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Média
J _{SC} (mA/cm ²)	0,131	0,154	0,159	0,148
V _{OC} (mV)	405,95	455,17	396,97	419,36
J _{Pmax} (mA/cm ²)	0,092	0,097	0,109	0,099
V _{Pmax} (mV)	265,24	270,74	286,94	274,31
P _{max} (μW/cm ²)	24,36	26,29	31,33	27,32
FF	0,46	0,38	0,50	0,443
Eficiência - η (%)	0,024	0,026	0,031	0,027

Fonte: Próprio autor.

Os resultados da DSSC 7 (área de semicondutor = 1 cm^2 , área do substrato de FTO = $1,875 \text{ cm}^2$, semicondutor = $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{TiO}_2$) estão apresentados na Figura 30. As curvas apontam semelhança na triplicata, com J_{SC} entre $0,124 - 0,163 \text{ mA/cm}^2$ e V_{OC} variando entre $450,68 - 491,01 \text{ mV}$. Esses resultados são observados na Tabela 13, além de apresentar os valores de FF e de eficiência de todas as medidas e da média das mesmas.

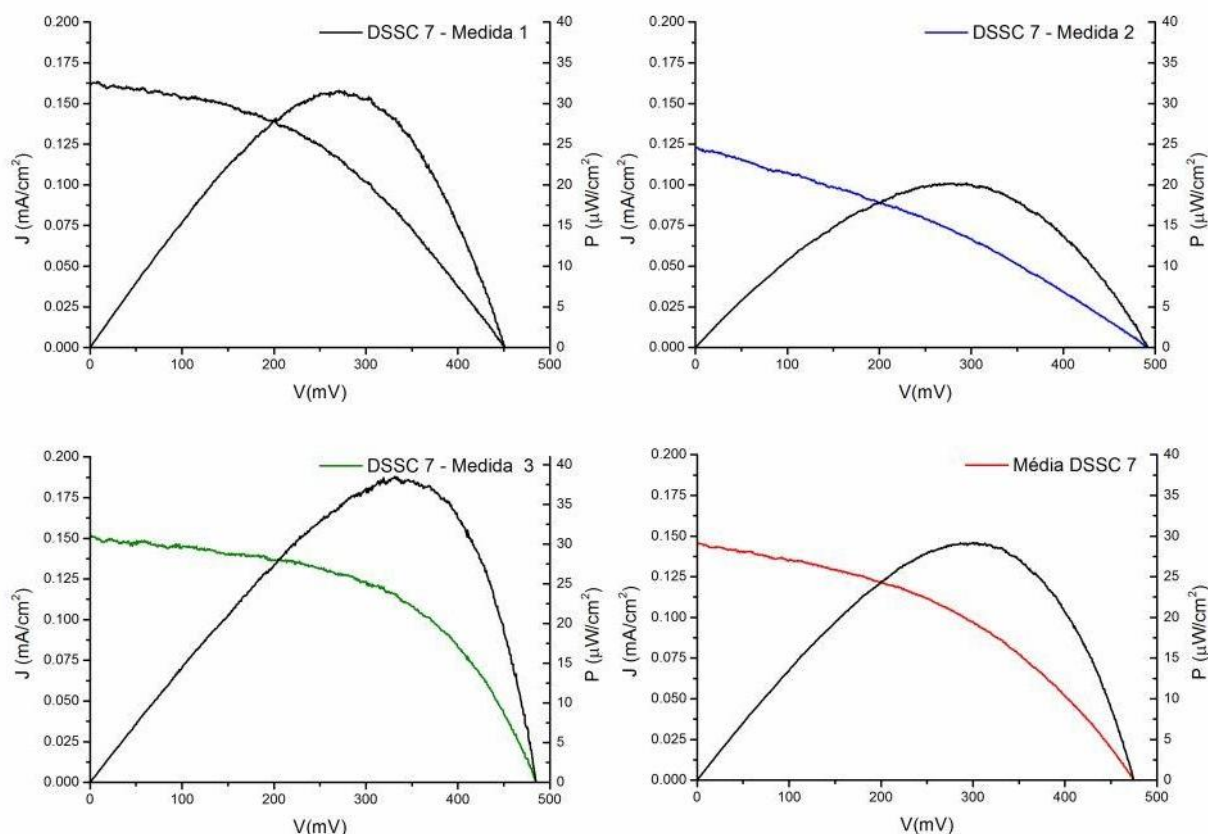


Figura 30 – Curvas J x V e de potência da DSSC 7.
Fonte: Próprio autor.

Tabela 13 – Parâmetros fotovoltaicos das medidas da DSSC 7 em triplicata.

Parâmetro	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Média
$J_{SC} \text{ (mA/cm}^2\text{)}$	0,163	0,124	0,150	0,145
$V_{oc} \text{ (mV)}$	450,68	491,01	483,80	475,16
$J_{P_{max}} \text{ (mA/cm}^2\text{)}$	0,115	0,072	0,116	0,101
$V_{P_{max}} \text{ (mV)}$	271,68	280,67	332,50	294,95
$P_{max} \text{ (}\mu\text{W/cm}^2\text{)}$	31,22	20,10	38,53	29,95
FF	0,43	0,33	0,53	0,429
Eficiência - $\eta \text{ (%)}$	0,031	0,020	0,038	0,030

Fonte: Próprio autor.

Por fim, a Figura 31 mostra as curvas de $J \times V$ e de potência da DSSC 8 (área de semiconductor = $0,5 \text{ cm}^2$, área do substrato de FTO = $1,875 \text{ cm}^2$, semiconductor = $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{TiO}_2$). As curvas apresentam J_{SC} variando entre $0,117 - 0,199 \text{ mA/cm}^2$ e V_{OC} variando entre $346,60 - 449,84 \text{ mV}$, dados estes observados na Tabela 14. Também, nesta Tabela, estão expostos os valores de FF e de eficiência de cada medida e da média da triplicata.

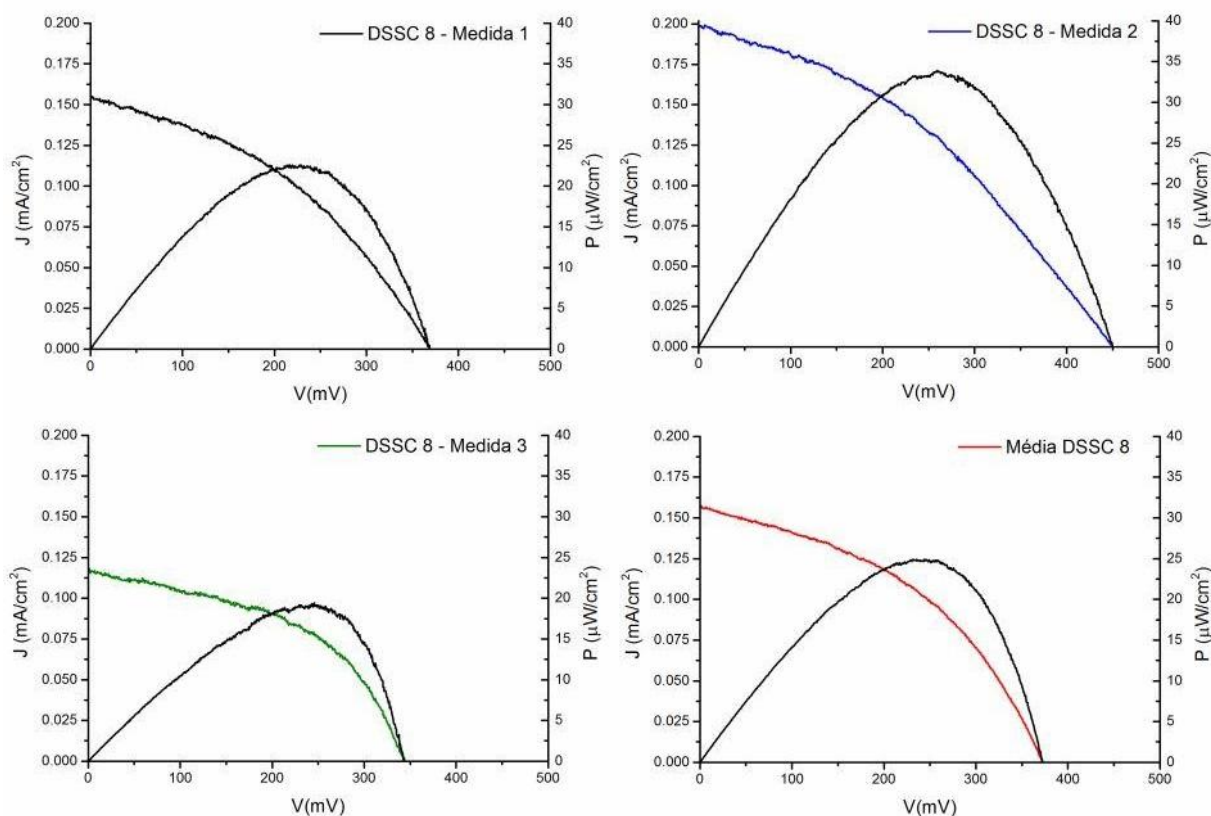


Figura 31 – Curvas $J \times V$ e de potência da DSSC 8.
Fonte: Próprio autor.

Tabela 14 – Parâmetros fotovoltaicos das medidas da DSSC 8 em triplicata.

Parâmetro	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Média
$J_{\text{SC}} (\text{mA/cm}^2)$	0,153	0,199	0,117	0,156
$V_{\text{OC}} (\text{mV})$	367,50	449,84	346,60	387,98
$J_{\text{Pmax}} (\text{mA/cm}^2)$	0,067	0,046	0,050	0,055
$V_{\text{Pmax}} (\text{mV})$	229,57	262,94	246,60	246,37
$P_{\text{max}} (\mu\text{W/cm}^2)$	22,19	33,64	19,23	25,021
FF	0,39	0,38	0,47	0,415
Eficiência - η (%)	0,022	0,034	0,019	0,025

Fonte: Próprio autor.

Mediante a estes dados, estão apresentadas as Tabelas 15 a 22 a fim de avaliar quais efeitos foram significativos para desempenho fotovoltaico das DSSC. Analisou-se as implicações da variação dos parâmetros sobre a tensão de circuito aberto, densidade de corrente de curto circuito, fator de preenchimento e eficiência.

Para verificação dos efeitos sobre a V_{OC} das DSSC, tem-se primeiramente a Tabela 15 que mostra a avaliação dos efeitos da variação dos parâmetros e, posteriormente, a Tabela 16 que traz a matriz do método das variâncias para a verificação da magnitude dos efeitos, indicando se um determinado efeito foi significativo.

Tabela 15 – Avaliação dos efeitos da variação dos parâmetros sobre a V_{oc} .

DSSC	FATOR DE CONTROLE			PARÂMETROS E INTERAÇÕES	TRIPLICATAS - V_{oc} (mV)			TOTAIS	MÉDIA	EFEITOS
	A	B	C		1	2	3			
1	-1	-1	-1	1	393,00	344,00	324,00	1061,00	353,67	
2	+1	-1	-1	A	411,22	325,00	307,00	1043,22	347,74	-38,456
3	-1	+1	-1	B	333,12	347,00	335,00	1015,12	338,37	-15,239
4	+1	+1	-1	AB	272,32	317,00	319,00	908,32	302,77	-22,936
5	-1	-1	+1	C	443,57	448,07	441,79	1333,43	444,48	96,108
6	+1	-1	+1	AC	405,95	455,17	396,97	1258,09	419,36	-17,692
7	-1	+1	+1	BC	450,68	491,01	483,80	1425,49	475,16	14,891
8	+1	+1	+1	ABC	367,50	449,84	346,60	1163,94	387,98	-8,099

Fonte: Próprio autor.

Tabela 16 – Matriz do método de variâncias para avaliação dos efeitos sobre a V_{oc} .

Parâmetros Avaliados	SQ	GI	MQ	F_0	$F_{Crítico}$
A	8873,11	1	8873,11	7,43	4,49
B	1393,39	1	1393,39	1,17	4,49
C	55419,91	1	55419,91	46,42	4,49
AB	3156,31	1	3156,31	2,64	4,49
AC	1878,15	1	1878,15	1,57	4,49
BC	1330,42	1	1330,42	1,11	4,49
ABC	393,58	1	393,58	0,33	4,49
ERRO	19101,72	16	1193,86		
TOTAL	91546,59				

Fonte: Próprio autor.

Através da Tabela 15 podemos verificar que a variação do Fator A (área do semicondutor) trouxe um efeito negativo de -38,456 e que o Fator C (semicondutor) provocou um efeito positivo de 96,108, sendo estes os únicos fatores que produziram

efeitos significativos sobre os valores de V_{OC} das DSSC, como apresentado na Tabela 16, uma vez que seus índices calculados de F_0 são superiores aos valores determinados para $F_{Crítico}$.

Ainda de acordo com a Tabela 15, é possível verificar que as células que apresentam área de semiconductor reduzida (DSSC 2, 4, 6 e 8) possuem menores valores de V_{OC} em relação às células com maior área de semiconductor (DSSC 1, 3, 5 e 7), sendo esta comparação de V_{OC} feita conforme as DSSC da Figura 32, que mostra a relação do parâmetro de área do semiconductor entre as DSSC, comparando área de $0,5 \text{ cm}^2$ com 1 cm^2 . O efeito negativo apresentado na V_{OC} , provocado pelo Fator A, vai ao encontro da explanação efetuada no item 3.4, no qual pontuou-se que regiões maiores de contato direto entre o eletrólito e substrato de FTO são prejudiciais para o desempenho fotovoltaico de uma DSSC. Viomar et al. (2016) atrela os resultados de V_{OC} com os efeitos de recombinações, onde níveis maiores de tensão de circuito aberto são alcançados quando se minimiza estes efeitos. A introdução de métodos que reduzem os danos oriundos do contato direto entre o eletrólito e a superfície condutora do substrato de FTO é uma forma de combater as perdas devido à recombinação de elétrons, (YU et al., 2009).

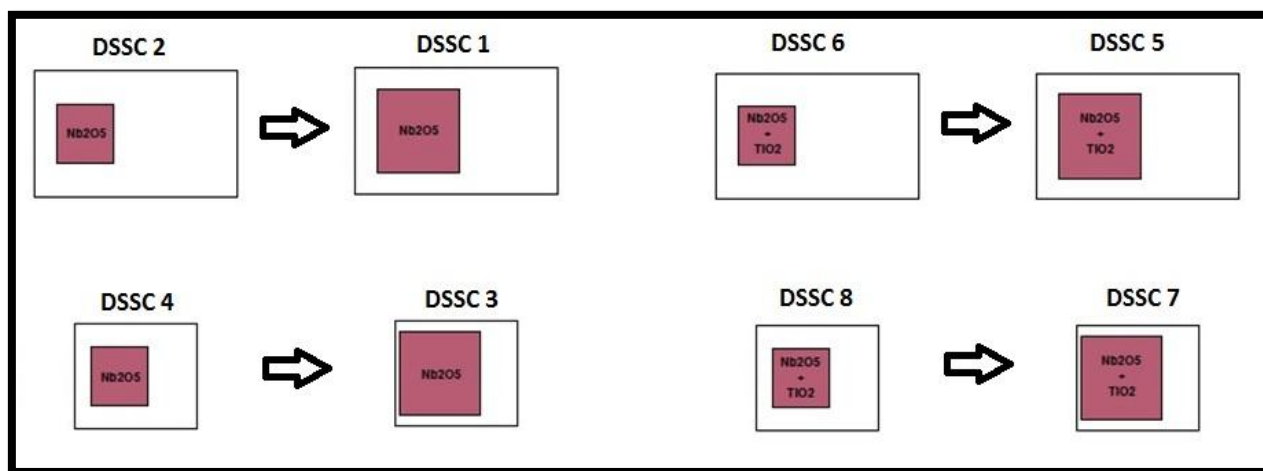


Figura 32 – Comparação entre as DSSC em relação ao Fator A.
Fonte: Próprio autor.

Para verificação dos efeitos sobre a J_{SC} das DSSC, tem-se a Tabela 17 com a avaliação dos efeitos da variação dos parâmetros e a Tabela 18 trazendo a matriz do método das variâncias para verificação se houve algum efeito significativo.

Através da Tabela 17 podemos verificar que a variação do Fator C (semicondutor) provocou um efeito positivo de 72,794, sendo este o único fator que produziu efeito significativo sobre os valores de J_{SC} das DSSC, como apresentado na Tabela 18, uma vez que seus índices calculados de F_0 são superiores aos valores determinados para $F_{Crítico}$.

Tabela 17 – Avaliação dos efeitos da variação dos parâmetros sobre a J_{SC} .

DSSC	FATOR DE CONTROLE			PARÂMETROS E INTERAÇÕES	TRIPLICATAS - J_{SC} ($\mu A/cm^2$)			TOTAIS	MÉDIA	EFEITOS
	A	B	C		1	2	3			
1	-1	-1	-1	1	107,00	77,92	85,25	270,17	90,06	
2	+1	-1	-1	A	94,60	94,27	84,66	273,53	91,18	-0,004
3	-1	+1	-1	B	64,91	76,21	65,21	206,33	68,78	-12,538
4	+1	+1	-1	AB	78,97	63,57	73,29	215,83	71,94	7,061
5	-1	-1	+1	C	175,00	164,95	150,00	489,95	163,32	72,794
6	+1	-1	+1	AC	131,31	153,89	159,00	444,20	148,07	-2,148
7	-1	+1	+1	BC	162,59	123,61	150,00	436,20	145,40	7,719
8	+1	+1	+1	ABC	153,44	198,60	117,00	469,04	156,35	6,037

Fonte: Próprio autor.

Tabela 18 – Matriz do método de variâncias para avaliação dos efeitos sobre a J_{SC} .

Parâmetros Avaliados	SQ	gl	MQ	F_0	$F_{Crítico}$
A	0,000104	1	0,000104	0,0000003	4,49
B	943,13	1	943,13	2,69	4,49
C	31793,94	1	31793,94	90,68	4,49
AB	299,13	1	299,13	0,85	4,49
AC	27,67	1	27,67	0,08	4,49
BC	357,51	1	357,51	1,02	4,49
ABC	218,71	1	218,71	0,62	4,49
ERRO	5609,61	16	350,60		
TOTAL	39249,71				

Fonte: Próprio autor.

Com a finalidade de analisar os efeitos sobre o FF das DSSC, tem-se a Tabela 19 mostrando a avaliação dos efeitos da variação dos parâmetros e, posteriormente, a Tabela 20 exibindo a matriz do método das variâncias para verificação da magnitude dos efeitos.

Na Tabela 19 é possível verificar que a variação do Fator C (semicondutor) provocou um efeito positivo de 0,064, sendo este o único fator que produziu efeito significativo sobre os valores de J_{SC} das DSSC, como apresentado na Tabela 20, uma vez que seus índices calculados de F_0 são superiores aos valores determinados para $F_{Crítico}$.

Tabela 19 – Avaliação dos efeitos da variação dos parâmetros sobre o FF.

DSSC	FATOR DE CONTROLE			PARÂMETROS E INTERAÇÕES	TRIPLICATAS – FF			TOTAIS	MÉDIA	EFEITOS
	A	B	C		1	2	3			
1	-1	-1	-1	1	0,39	0,39	0,38	1,16	0,39	
2	+1	-1	-1	A	0,37	0,35	0,33	1,05	0,35	-0,025
3	-1	+1	-1	B	0,41	0,38	0,39	1,18	0,39	-0,010
4	+1	+1	-1	AB	0,31	0,38	0,36	1,06	0,35	-0,003
5	-1	-1	+1	C	0,44	0,37	0,54	1,36	0,45	0,064
6	+1	-1	+1	AC	0,46	0,38	0,50	1,33	0,44	0,013
7	-1	+1	+1	BC	0,43	0,33	0,53	1,29	0,43	-0,015
8	+1	+1	+1	ABC	0,39	0,38	0,47	1,24	0,41	0,001

Fonte: Próprio autor.

Tabela 20 – Matriz do método de variâncias para avaliação dos efeitos sobre FF.

Parâmetros Avaliados	SQ	GI	MQ	F_0	$F_{Crítico}$
A	0,003870	1	0,003870	1,20	4,49
B	0,000660	1	0,000660	0,21	4,49
C	0,024482	1	0,024482	7,60	4,49
AB	0,000050	1	0,000050	0,02	4,49
AC	0,001019	1	0,001019	0,32	4,49
BC	0,001419	1	0,001419	0,44	4,49
ABC	0,000003	1	0,000003	0,0008	4,49
ERRO	0,051517	16	0,003220		
TOTAL	0,083020				

Fonte: Próprio autor.

Por fim, para o estudo dos efeitos sobre a eficiência das DSSC, tem-se a Tabela 21 que apresenta a avaliação dos efeitos da variação dos parâmetros e a Tabela 22

que mostra a matriz do método das variâncias para verificação da magnitude dos efeitos.

Através da Tabela 21 podemos verificar que novamente a variação do Fator C (semicondutor) provocou um efeito positivo, com o valor aproximado de 0,0002, sendo este o único fator que atuou significativamente sobre os valores de η das DSSC, como apresentado na Tabela 22, pois os índices calculados de F_0 são superiores aos valores determinados para $F_{Crítico}$.

Tabela 21 – Avaliação dos efeitos da variação dos parâmetros sobre a Eficiência.

DSSC	FATOR DE CONTROLE			PARÂMETROS E INTERAÇÕES	TRIPLICATAS - η (%)			TOTAIS	MÉDIA	EFEITOS
	A	B	C		1	2	3			
1	-1	-1	-1	1	0,016	0,010	0,011	0,037	0,012	
2	+1	-1	-1	A	0,014	0,011	0,009	0,034	0,011	-0,00003231
3	-1	+1	-1	B	0,009	0,010	0,008	0,027	0,009	-0,00002968
4	+1	+1	-1	AB	0,007	0,008	0,008	0,023	0,0077	0,00000001
5	-1	-1	+1	C	0,034	0,028	0,036	0,098	0,033	0,00018613
6	+1	-1	+1	AC	0,024	0,026	0,031	0,082	0,027	-0,00001892
7	-1	+1	+1	BC	0,031	0,020	0,038	0,090	0,030	0,00000468
8	+1	+1	+1	ABC	0,022	0,034	0,019	0,075	0,025	0,00000195

Fonte: Próprio autor.

Tabela 22 – Matriz do método de variâncias para avaliação dos efeitos sobre a Eficiência.

Parâmetros Avaliados	SQ	gl	MQ	F_0	$F_{Crítico}$
A	$0,6265 \times 10^{-6}$	1	$0,6265 \times 10^{-6}$	2,54	4,49
B	$0,5285 \times 10^{-6}$	1	$0,5285 \times 10^{-6}$	2,14	4,49
C	$20,7877 \times 10^{-6}$	1	$20,7877 \times 10^{-6}$	84,26	4,49
AB	$0,0731 \times 10^{-12}$	1	$0,0731 \times 10^{-12}$	$0,3 \times 10^{-6}$	4,49
AC	$0,2148 \times 10^{-6}$	1	$0,2148 \times 10^{-6}$	0,87	4,49
BC	$0,0131 \times 10^{-6}$	1	$0,0131 \times 10^{-6}$	0,05	4,49
ABC	$0,0023 \times 10^{-6}$	1	$0,0023 \times 10^{-6}$	0,01	4,49
ERRO	$3,9474 \times 10^{-6}$	16	$0,2467 \times 10^{-6}$		
TOTAL	$26,1203 \times 10^{-6}$				

Fonte: Próprio autor.

Conforme apresentado nas Tabelas 15, 17, 19 e 21, o Fator C provou um efeito positivo respectivamente sobre a V_{OC} , I_{SC} , FF e η , atuando de maneira significativa sobre todos os parâmetros fotovoltaicos avaliados, como exibido nas Tabelas 16, 18, 20 e 22.

De acordo com a abordagem efetuada anteriormente no item 3.4, uma das maneiras de aprimorar o desempenho de uma DSSC é evitar a recombinação dos elétrons no foto-eletrodo. Segundo Chu et al. (2016), a inibição da recombinação de carga é uma das formas mais eficazes para melhorar o desempenho fotovoltaico de uma DSSC, citando métodos que utilizam tamanhos mistos de grãos como um meio de facilitar a transferência de carga e inibir da recombinação de carga. Ye et al. (2015) diz que o foto eletrodo deve servir de suporte para o carregamento de sensibilizadores e para transportar os elétrons foto excitados, devendo possuir uma área superficial sem grandes regiões desocupadas entre os grãos, para assim proporcionar uma taxa de transporte de elétrons rápida.

Kiran e Naveen Kumar (2018) explicam que o aumento da área superficial do foto-eletrodo, devido a diferença no tamanho das nanopartículas de TiO_2 e Nb_2O_5 , permite o aumento dos níveis de J_{SC} e V_{OC} . Viomar et al. (2016), também relaciona o aumento na J_{SC} com a melhor distribuição das partículas de TiO_2 e Nb_2O_5 , elevando da superfície de contato do semicondutor.

Musyaro'ah et al. (2017) e (MAO et al., 2016) trabalharam com semicondutores elaborados com TiO_2 e SnO_2 em conjunto, obtendo resultados fotovoltaicos superiores efetuando esta junção. Os dois autores relataram uma melhora no processo de transferência de elétrons e uma redução da recombinação prematura de elétrons. Ambos atribuíram esta melhora a camada semicondutora mais uniforme obtida misturando estes dois compostos, com tamanhos de partículas distintos.

Com base nisso, acredita-se que a adição do TiO_2 ao Nb_2O_5 trouxe uma maior homogeneidade para o semicondutor, de forma a reduzir os interstícios, minimizando os efeitos de recombinação de elétrons, melhorando a colheita de elétrons. Verificando a Figura 33 do lado esquerdo (a), imagem lateral da camada semicondutora do foto-eletrodo elaborado apenas com Nb_2O_5 , e comparando com a imagem do lado direito (b), reprodução lateral da camada semicondutora do foto-eletrodo elaborado com o composto $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{TiO}_2$, ambas imagens obtidas pelo MEV, aferimos que o composto semicondutor feito com Nb_2O_5 e TiO_2 resultou em uma camada mais homogênea. A Figura 34 traz a esquerda (a) uma imagem das partículas de Nb_2O_5 e a direita (b) tem-se a ilustração das partículas do composto de Nb_2O_5 e TiO_2 , ambas imagens frontais do foto-anodo obtidas por MEV, onde ao comparar ambas, pode-se perceber como as partículas de TiO_2 , de menor tamanho, se aglomeram no entorno das partículas de

Nb_2O_5 , desta forma preenchendo espaços vazios e assim formando uma camada mais uniforme, resultando nos ganhos fotovoltaicos descritos.

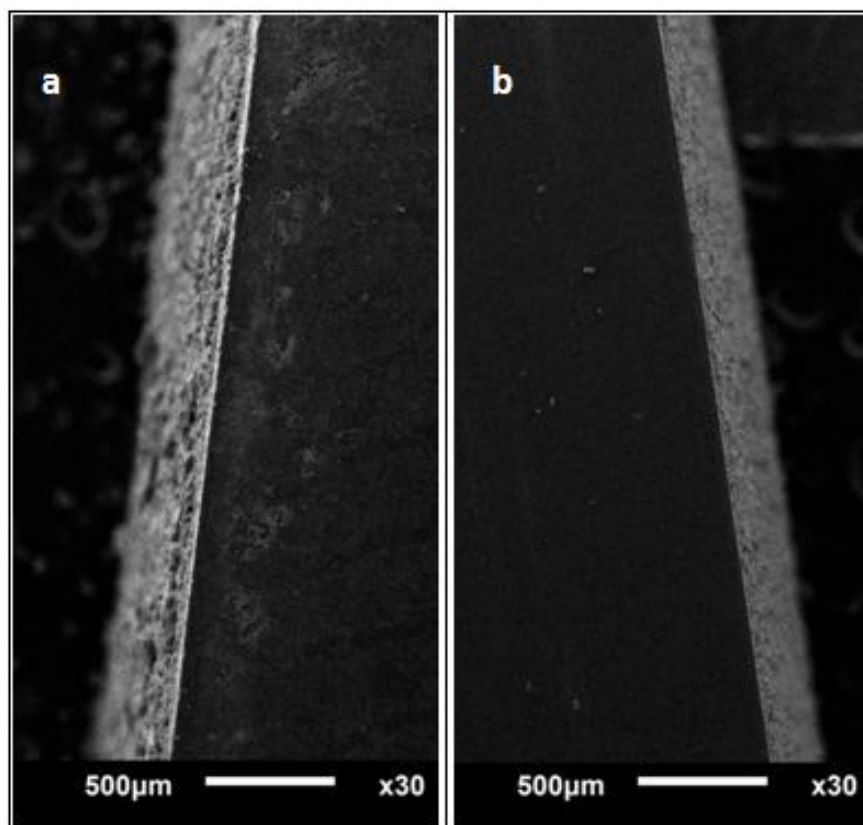


Figura 33 – Imagens da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) lateral do foto-anodo elaborado (a) com semicondutor de Nb_2O_5 e (b) com o composto de $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{TiO}_2$.
Fonte: Próprio autor.

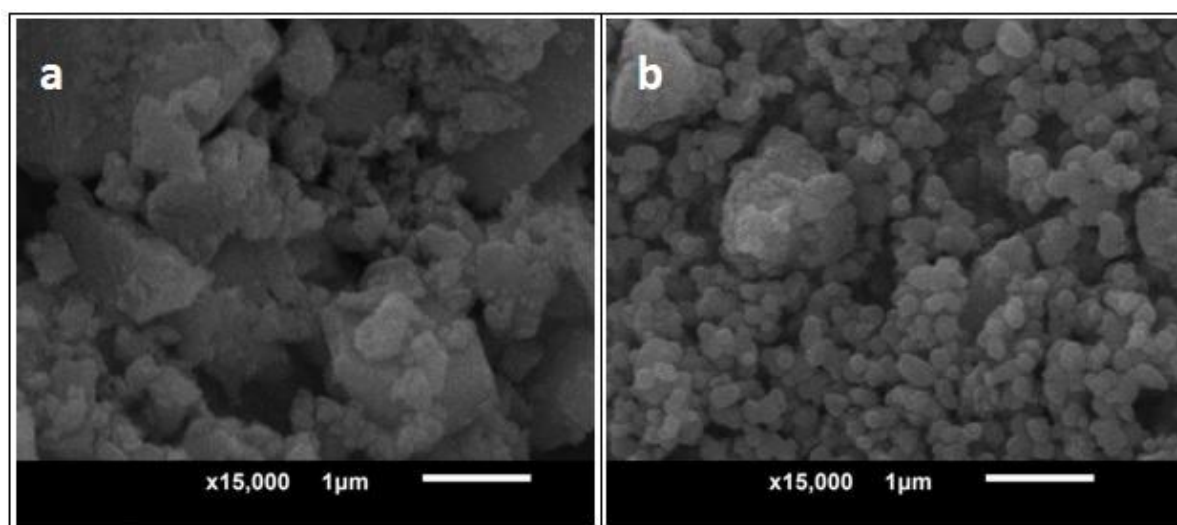


Figura 34 – Imagens MEV frontal do foto-anodo elaborado (a) do semicondutor de Nb_2O_5 e (b) com o composto semicondutor de $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{TiO}_2$.
Fonte: Próprio autor.

Visualizando a Figura 35, que mostra as curvas médias de $J \times V$ das DSSC de Nb_2O_5 e $Nb_2O_5 + TiO_2$, fica evidente os benefícios da adição dos 10% de TiO_2 na elaboração do semicondutor. Na Tabela 23, tem-se uma comparação dos efeitos entre as DSSC, com e sem a combinação de dois semicondutores, exibindo os respectivos ganhos fotovoltaicos em todas as células com o composto onde se efetuou a inclusão de TiO_2 junto ao Nb_2O_5 , destacando-se os ganhos de eficiência superiores a 100% nestes modelos de DSSC.

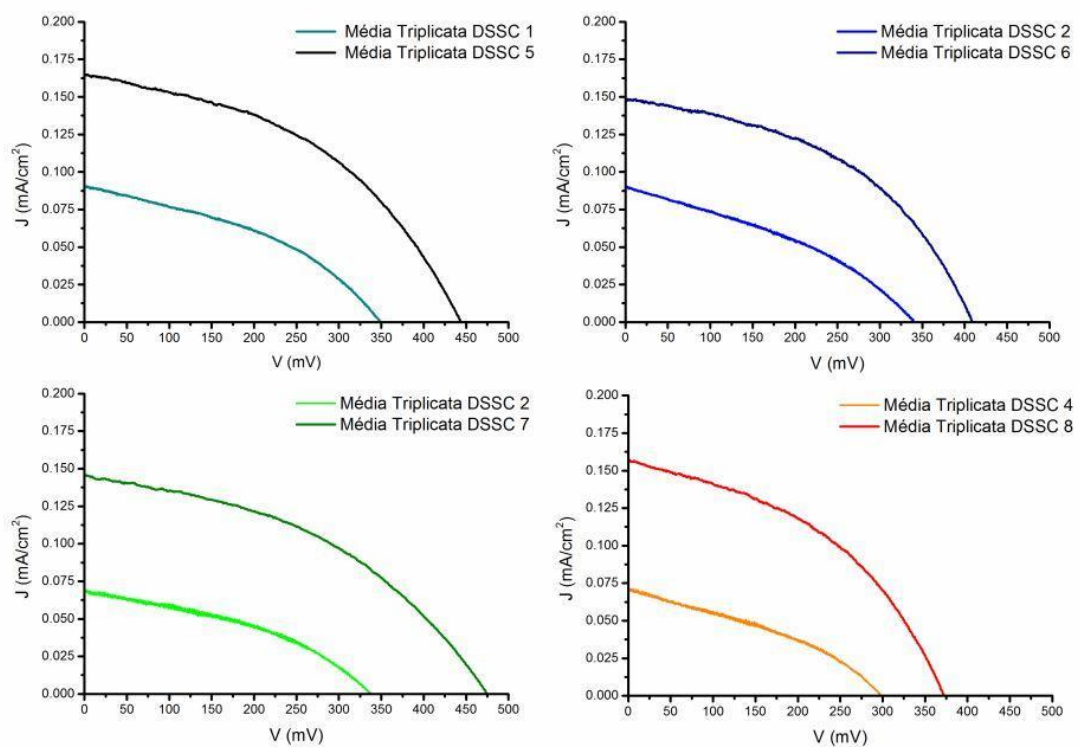


Figura 35 – Curvas médias testes $J \times V$ correlacionando o Fator C das DSSC.
Fonte: Próprio autor.

Tabela 23 – Média dos valores fotovoltaicos e seus respectivos ganhos com adição do TiO_2 na composição do semicondutor.

		100% Nb_2O_5		90% Nb_2O_5 + 10% TiO_2	
Parâmetro	Cel.	Jsc (μA)	Cel.	Jsc (μA)	Ganho %
Densidade de corrente de curto circuito - Jsc	1	90,06	5	163,32	81,35%
	2	91,18	6	148,07	62,40%
	3	68,78	7	145,40	111,41%
	4	71,94	8	156,35	117,32%
Parâmetro	Cel.	Voc (mV)	Cel.	Voc (mV)	Ganho %
Tensão de circuito aberto - Voc	1	353,67	5	444,48	25,68%
	2	347,74	6	419,36	20,60%
	3	338,37	7	475,16	40,43%
	4	302,77	8	387,98	28,14%
Parâmetro	Cel.	FF	Cel.	FF	Ganho %
Fator de Preenchimento - FF	1	0,39	5	0,45	17,32%
	2	0,35	6	0,44	26,08%
	3	0,39	7	0,43	8,82%
	4	0,35	8	0,41	17,64%
Parâmetro	Cel.	Eficiência	Cel.	Eficiência	Ganho %
Eficiência - η	1	0,01241%	5	0,03264%	163,02%
	2	0,01127%	6	0,02732%	142,53%
	3	0,00917%	7	0,02995%	226,58%
	4	0,00764%	8	0,02502%	227,65%

Fonte: Próprio autor.

A redução da área do substrato de FTO não trouxe impactos significativos nos testes executados, sendo possível se certificar disso ao analisar os valores da distribuição F_0 calculada com os respectivos valores de $F_{\text{Crítico}}$ determinados nas Tabelas 16, 18, 20 e 22. Acreditava-se que as perdas ôhmicas, associadas à resistência de FTO, seriam menos impactantes com a compactação da área do FTO. Segundo Escalante et al. (2016), aumentando a área do substrato haverá um crescimento do valor da resistência em série do módulo interno, provocando uma diminuição no valor do fator de preenchimento. Pressupõe-se que há uma vulnerabilidade superior a perdas devido à maior complexidade no processo de montagem destas células reduzidas. No entanto, verificando os ganhos na Tabela 24, de maneira geral, o método de tratamento do semicondutor foi mais impactante nas DSSC de área menor ($1,875 \text{ cm}^2$) quando comparadas com as DSSC que possuem

maior área de substrato de FTO (3,75 cm²), obtendo um ganho de 30%, indicando grande susceptibilidade à modificações.

Tabela 24 – Soma total dos ganhos nas DSSC com área total do substrato de FTO de 1,875 e 3,75 cm². Dados retirados da Tabela 23.

Área do Substrato de FTO (cm ²)	Ganho Total (%)
3,75	538,98
1,875	778,00

Fonte: Próprio autor.

5.1. Trabalhos Relacionados

Foi realizada uma busca dos trabalhos relacionados à dissertação proposta a fim de verificar possíveis semelhanças e realizar uma breve comparação entre os assuntos abordados.

Em relação ao experimento fatorial 2^k realizado em DSSC, é possível verificar que não existem trabalhos na literatura que englobam esse experimento relacionando as DSSC. No banco de dados *Web of Science*, verifica-se que existem poucos trabalhos que relacionam apenas o fatorial 2^k, mostrando como um estudo mais aprofundado nessa área é capaz de auxiliar com a contribuição de novos artigos.

Trabalhos que relacionam somente um semicondutor propriamente dito, como TiO₂ ou Nb₂O₅, foram realizados por inúmeros autores, onde diferentes testes e características são demonstrados, sendo o TiO₂ o primeiro semicondutor utilizado nesse tipo de célula. A mistura sólida de dois diferentes semicondutores, com distintas percentagens, como proposto neste trabalho, não é muito citada na literatura. Viomar et al., (2016) estudou a influência da mistura de TiO₂ nanoparticulado comercial (85%) com Nb₂O₅ obtido de duas sínteses diferentes (15%) na atividade fotovoltaica de DSSC, mostrando uma melhora do fator de forma da mistura dos semicondutores. Porém, o objetivo do mesmo foi relacionar as mudanças dos parâmetros fotovoltaicos em duas diferentes sínteses de Nb₂O₅, como síntese hidrotérmica por micro-ondas e precursores poliméricos. A síntese por micro-ondas do Nb₂O₅ mostrou resultados fotovoltaicos melhores, sendo esta síntese a mesma utilizada no pó de Nb₂O₅ usado nesse trabalho de mestrado. Chou et al., (2015) realizou um trabalho de mistura de TiO₂ com SnO₂, variando as percentagens de massa do SnO₂ em 1% a 4%. Conforme a percentagem de SnO₂ aumentou, foi possível verificar uma queda no desempenho da

DSSC. Isso pode ser explicado devido a aglomeração de partículas de SnO_2 , diminuindo a taxa de transporte de elétrons. Porém, a adição de SnO_2 ao TiO_2 demonstrou um aumento dos parâmetros fotovoltaicos da DSSC em relação a DSSC somente contendo TiO_2 , sendo semelhante ao que ocorreu nesse trabalho, que teve uma melhora dos parâmetros fotovoltaicos a medida que houve a mistura de 10% de TiO_2 ao Nb_2O_5 . Ding et al., (2015) adicionou grafeno ao TiO_2 e avaliou a influência da adição nos parâmetros fotovoltaicos da DSSC, mostrando um ganho de mais de 30% dessa célula em relação a DSSC somente feita com semicondutor de TiO_2 . Nesse trabalho, foi possível demonstrar um ganho em todas as DSSC que tiveram o TiO_2 adicionado no Nb_2O_5 . Mesmo que os valores dos parâmetros fotovoltaicos encontrados neste trabalho são menos expressivos que aqueles divulgados por Ding et al., (2015), é possível frisar que os ganhos das células que contém a mistura do segundo semicondutor são relativamente maiores, mostrando como a adição do TiO_2 pode influenciar positivamente na atividade fotovoltaica da DSSC. Wei et al., (2016) realizou um trabalho semelhante ao Ding et al., (2015) e teve uma conclusão similar, onde houve um aumento com a adição de grafeno ao TiO_2 .

6. CONCLUSÃO

Neste trabalho empreendeu-se a modificação de três parâmetros físicos de célula solar sensibilizada por corante, área do semicondutor, área do substrato de FTO e no semicondutor, variando-os em dois níveis pré-estabelecidos.

Após da execução de testes fotovoltaicos, através de um simulador solar, coletou-se valores de tensão de circuito aberto V_{OC} e densidade de corrente de curto circuito J_{SC} , gerando curvas $J \times V$ e de potência. Através destas curvas retiraram-se dados para determinar os valores do fator de preenchimento FF e da eficiência η das DSSC. Os dados de V_{OC} , J_{SC} , FF e η resultantes destes testes, foram organizados em tabelas e, com auxílio do método estatístico fatorial 2^k , avaliou-se os efeitos da alteração de cada parâmetro e de suas interações. Os testes mostraram-se proveitosos, revelando que a alteração de parâmetros físicos de uma DSSC pode ser significativa para o seu desempenho fotovoltaico, tanto negativamente quanto positivamente.

Os testes dos oito modelos de DSSC foram realizados em triplicata, o que foi útil para minimizar efeitos de variáveis não controladas. Não foi observado nenhum efeito significativo sobre os resultados fotovoltaicos das DSSC proveniente da interação entre os parâmetros avaliados.

A redução da área do semicondutor, Fator A, trouxe um efeito negativo de -38,456 sobre os valores de V_{OC} , sendo este efeito significativo, uma vez que seu índice calculado da distribuição F_0 é superior ao valor determinado para $F_{Crítico}$, conforme apresentado na Tabela 16. Acredita-se que a redução no valor de V_{OC} (em média igual a 9% em cada DSSC de área reduzida) esteja atrelada a efeitos de recombinações, devido ao fato destas DSSC possuírem maiores regiões de contato direto entre o eletrólito e substrato de FTO.

O Fator B, redução da área do substrato de FTO, não apresentou um impacto expressivo nas respostas. No entanto, a utilização de um substrato de FTO com uma menor área acarreta uma redução dos custos com os materiais na montagem das respectivas células. Também se pressupõe que as técnicas de montagem destas células devem ser aprofundadas, uma vez que se mostraram mais sensíveis às alterações que promoveram ganhos nos parâmetros fotovoltaicos, onde ao comparar a soma dos ganhos nas células de maior área de substrato de FTO com a soma das

DDSC de menor área, tivemos um ganho de 30% nas DSSC com área reduzida do substrato de FTO.

A modificação promovida no semicondutor, Fator C, adicionando 10% de TiO_2 , foi expressivamente benéfica em todos parâmetros fotovoltaicos avaliados. Destacam-se os ganhos de eficiência com as células 5, 6, 7 e 8, que foram respectivamente de 163,02%, 142,53%, 226,58% e 227,65% quando comparadas, consecutivamente, aos modelos 1, 2, 3 e 4. Seguindo a mesma lógica de comparação, os ganhos de J_{sc} foram de 81,35%, 62,40%, 111,41% e 117,32%, os de V_{oc} de 25,68%, 20,60%, 40,43% e 28,14% e, por fim, os valores FF foram 17,32%, 26,08%, 8,82% e 17,64% superiores. Os resultados do MEV revelaram que foi obtida uma camada semicondutora mais homogênea com esta modificação, resultando nos ganhos fotovoltaicos descritos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. Energia Solar. **Atlas de Energia Elétrica do Brasil**, p. 243, 2005.
- BAGHER, A. M.; VAHID, M. M. A.; MOHSEN, M. Types of Solar Cells and Application. **American Journal of Optics and Photonics**, v. 3, n. 5, p. 94–113, 2015.
- CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma Introdução**. 8. ed. Rio de Janeiro.
- CAVALLO, C. et al. Nanostructured Semiconductor Materials for Dye-Sensitized Solar Cells. **Journal of Nanomaterials**, p. 31, 2017.
- CHEN, C. C.; TING, C. C. Photoelectrode fabrication of dye-sensitized nanosolar cells using multiple spray coating technique. **International Journal of Photoenergy**, v. 4, 2013.
- CHEN, S. G. et al. Preparation of Nb₂O₅ coated TiO₂ nanoporous electrodes and their application in dye-sensitized solar cells. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 12, p. 4629–4634, 2001.
- CHOU, C. S. et al. Chemical reactions in TiO₂/SnO₂/TiCl₄ hybrid electrodes and their impacts to power conversion efficiency of dye-sensitized solar cells. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 76, p. 1–9, 2015.
- CHU, L. et al. Inhibition of charge recombination for enhanced dye-sensitized solar cells and self-powered UV sensors by surface modification. **Applied Surface Science**, v. 389, p. 802–809, 2016.
- DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. **Surface Science Reports**, v. 48, n. 5–8, p. 53–229, jan. 2003.
- DING, H. et al. Reduction of graphene oxide at room temperature with vitamin C for RGO-TiO₂ photoanodes in dye-sensitized solar cell. **Thin Solid Films**, v. 584, p. 29–36, 2015.
- ESCALANTE, R. et al. Dye-sensitized solar cell scale-up: Influence of substrate resistance. **Journal of Renewable and Sustainable Energy**, v. 8, n. 2, 2016.
- FRANK, A. J.; KOPIAKIS, N.; LAGEMAAT, J. VAN DE. Electrons in nanostructured TiO₂ solar cells: Transport, recombination and photovoltaic properties. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 248, n. 13–14, p. 1165–1179, 2004.
- GHOSH, R. et al. Nanoforest Nb₂O₅ photoanodes for dye-sensitized solar cells by pulsed laser deposition. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 3, n. 10, p. 3929–3935, 2011.
- GIESBRECHT, F. G.; GUMPERTZ, M. L. **Planning, Construction, and Statistical Analysis of Comparative Experiments**. 1. ed. Wiley-Interscience, 2014.

GRÄTZEL, M. Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 164, n. 1–3, p. 3–14, 2004.

GRÄTZEL, M. Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells. **Inorganic Chemistry**, v. 44, n. 20, p. 6841–6851, 2005.

GULARTE, L. T. **Síntese Solvotermal Assistido por Micro-ondas de TiO₂ para Célula Solar Sensibilizada por Corante de Beterraba**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), UFPEL, 2016.

HAGFELDT, A. et al. Dye-sensitized solar cells. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 11, p. 6595–6663, 2010.

HE, J. et al. Hydrothermal growth and optical properties of Nb₂O₅ nanorod arrays. **J. Mater. Chem. C**, v. 2, n. 38, p. 8185–8190, 2014.

HERRON, J. A. et al. A general framework for the assessment of solar fuels technologies. **Energy & Environmental Science**, v. 8, n. 1, p. 126–157, 2015.

ITO, S. et al. Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10%. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 14, p. 4613–4619, 2008.

JIAO, Y.; ZHANG, F.; MENG, S. Dye Sensitized Solar Cells Principles and New Design. **INTECH Open Access Publisher**, p. 131–148, 2011.

KATOH, R. et al. Efficiencies of Electron Injection from Excited N3 Dye into Nanocrystalline Semiconductor. **J. Phys. Chem. B**, v. 108, n. 15, p. 4818–4822, 2004.

KAWASHIMA, T. et al. FTO / ITO double-layered transparent conductive oxide for dye-sensitized solar cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 164, n. 3, p. 199–202, 2004.

KIM, B. G.; CHUNG, K.; KIM, J. Molecular design principle of all-organic dyes for dye-sensitized solar cells. **Chemistry - A European Journal**, v. 19, n. 17, p. 5220–5230, 2013.

KIM, J.; KIM, J.; LEE, M. Laser welding of nanoparticulate TiO₂ and transparent conducting oxide electrodes for highly efficient dye-sensitized solar cell. **Nanotechnology**, v. 21, n. 34, p. 120–749, 2010.

KIRAN, S.; NAVEEN KUMAR, S. K. Preparation and thickness optimization of TiO₂/Nb₂O₅ Photoanode for dye sensitized solar cells. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, n. 4, p. 10797–10804, 2018.

LAZAROVA, K. et al. Optical characterization of sol-gel derived Nb₂O₅ thin films. **Optics and Laser Technology**, v. 58, p. 114–118, 2014.

LEE, C.; LI, C.; HO, K. Use of organic materials in dye-sensitized solar cells. **Materials Today**, v. 20, n. 5, p. 267–283, 2017.

LI, L. et al. Balancing surface area with electron recombination in nanowire-based dye-sensitized solar cells. **Solar Energy**, v. 132, p. 214–220, 2016.

LOPES, O. F.; PARIS, E. C.; RIBEIRO, C. Synthesis of Nb₂O₅ nanoparticles through the oxidant peroxide method applied to organic pollutant photodegradation: A mechanistic study. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 144, n. 1, p. 800–808, jan. 2014.

MAO, X. et al. High Efficiency Dye-sensitized Solar Cells Constructed with Composites of TiO₂ and the Hot-bubbling Synthesized Ultra-Small SnO₂ Nanocrystals. **Scientific Reports**, v. 6, n. October 2015, p. 1–10, 2016.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Energia Solar no Brasil e Mundo**. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/documents/10584/3580498/17+-+Energia+Solar+-+Brasil+e+Mundo+-+ano+ref.+2015+%28PDF%29/4b03ff2d-1452-4476-907d-d9301226d26c;jsessionid=41E8065CA95D1FABA7C8B26BB66878C9.srv154>>. Acesso em: 17 out. 2017.

MONTGOMERY, D. C. **Introdução ao Controle Estatístico da Qualidade**. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda., 2009.

MOSURKAL, R. Molecules for converting sunlight into electricity. **Resonance**, v. 6, n. 10, p. 76–86, out. 2001.

MUSYARO'AH et al. Fabrication and characterization dye sensitized solar cell (DSSC) based on TiO₂/SnO₂ composite. **AIP Conference Proceedings**, v. 1788, n. January, 2017.

NASCIMENTO, R. L. **Energia solar no Brasil: situação e perspectivas Estudo Técnico Câmara dos Deputados**.

O'REGAN, B.; GRÄTZEL, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based in dye-sensitized colloidal TiO₂ films. **Letters to Nature**, v. 353, p. 737–740, 1991.

PRADO, A. G. S. et al. Nb₂O₅ as efficient and recyclable photocatalyst for indigo carmine degradation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 82, n. 3–4, p. 219–224, 2008.

RAMASAMY, E. et al. Portable , parallel grid dye-sensitized solar cell module prepared by screen printing. **Journal of Power Sources**, v. 165, p. 446–449, 2007.

RANI, R. A. et al. Highly ordered anodized Nb₂O₅ nanochannels for dye-sensitized solar cells. **Electrochemistry Communications**, v. 40, p. 20–23, 2014.

REDDY, K. G. et al. On Global Energy Scenario, Dye-sensitized Solar Cells and the Promise of Nanotechnology. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 15, p. 6838–6858, 2014.

REN, J. et al. Novel fabrication of TiO₂/ZnO nanotube array heterojunction for dye-sensitized solar cells. **RSC Advances**, v. 4, n. 15, p. 7454–7460, 2014.

RINNOVABILE. **ENERGIA SOLAR FOTOVOLTAICA**. Disponível em: <<https://www.rinnovabile.com.br/energiafotovoltaica>>. Acesso em: 12 fev. 2017.

SANTOS, S. A. L. **Fotocatalizadores de Dióxido de Titânio Obtidos pelo Método Sol-Gel**. [s.l.] Dissertação (Mestrado em Nutrição e Alimentos), UFPEL, 2010.

SHARMA, S.; JAIN, K. K.; SHARMA, A. Solar Cells: In Research and Applications—A Review. **Materials Sciences and Applications**, v. 06, n. 12, p. 1145–1155, 2015.

SIVAKOV, V. et al. Silicon Nanowire-Based Solar Cells on Glass : Synthesis , Optical Properties , and Cell Parameters. **Nano**, v. 9, n. 4, p. 1549–1554, 2009.

SONAI, G. G. et al. CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR CORANTES NATURAIS: UM EXPERIMENTO INTRODUTÓRIO SOBRE ENERGIA RENOVÁVEL PARA ALUNOS DE GRADUAÇÃO. **Química Nova**, v. 38, n. 10, p. 1357–1365, 2015.

TANVI et al. Efficiency enhancement in dye sensitized solar cells using dual function mesoporous silica as scatterer and back recombination inhibitor. **Chemical Physics Letters**, v. 658, p. 276–281, 2016.

ÜCKER, C. L. et al. Investigation of the properties of niobium pentoxide for use in dye-sensitized solar cells. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 102, n. 4, p. 1884–1892, 2019.

VIOMAR, A. et al. Influência do Método de Obtenção de Partículas de Nb₂O₅ Empregadas em Células Solares Sensibilizadas por Corante Compostas de TiO₂/Nb₂O₅. **Revista Virtual de Química**, v. 8, n. 3, p. 889–900, 2016.

WEI, L. et al. Reduced graphene oxide modified TiO₂ semiconductor materials for dye-sensitized solar cells. **RSC Advances**, v. 6, n. 103, p. 100866–100875, 2016.

YE, M. et al. Recent advances in dye-sensitized solar cells: from photoanodes, sensitizers and electrolytes to counter electrodes. **Materials Today**, v. 18, n. 3, p. 155–162, 2015.

YU, H. et al. Electrochimica Acta An efficient and low-cost TiO₂ compact layer for performance improvement of dye-sensitized solar cells. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 4, p. 1319–1324, 2009.

Apêndices

Apêndice A – Resultados de Testes Preliminares

Inicialmente executou-se uma série de testes, com diferentes formas de montagem, que foram fundamentais para definição da metodologia descrita e empregada neste trabalho.

No primeiro teste foram montadas quatro DSSC, onde duas possuíam FTO com área aproximada de $4,5 \text{ cm}^2$ e outras duas com área de aproximadamente $2,25 \text{ cm}^2$, conforme Figura A1. Este ensaio objetivou avaliar o desempenho de uma célula reduzindo a área do FTO e assim conjecturar o processo de montagem de uma DSSC de menor tamanho. Neste primeiro momento, as células de $4,5 \text{ cm}^2$ foram montadas de acordo com a metodologia citada no Capítulo 4, diferenciando apenas na forma de selagem da célula e inserção do eletrólito, sendo efetuada a selagem total da célula e a inserção do eletrólito ocorreu através de um orifício efetuado no contra eletrodo.

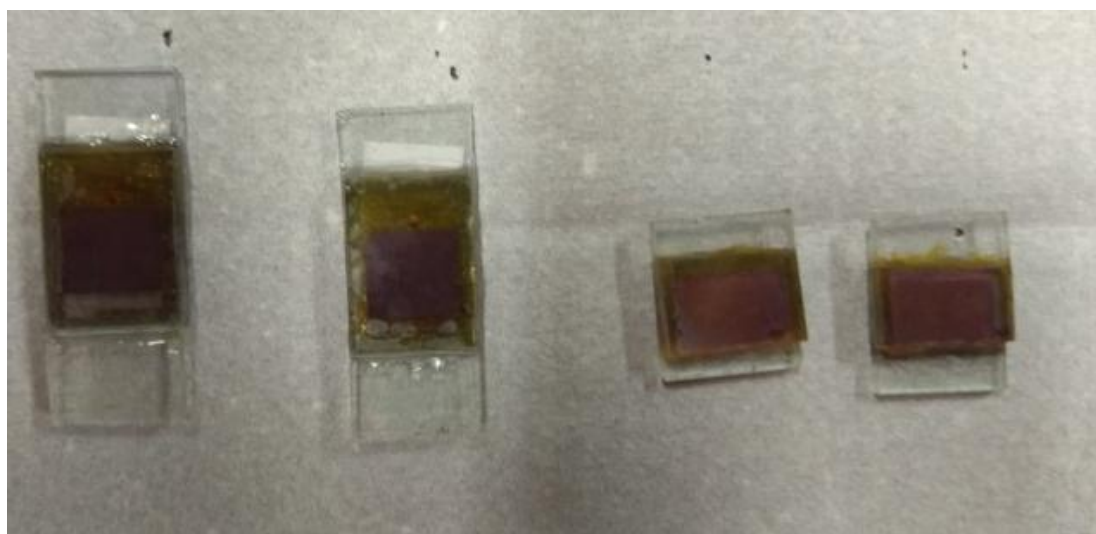


Figura A1 – Primeiro teste de montagem das DSSC, com área de FTO de $4,5 \text{ cm}^2$ (imagens à esquerda) e $2,25 \text{ cm}^2$ (imagens à direita).
Fonte: Próprio autor.

Neste primeiro teste, não foi obtido sucesso na montagem das células de área reduzida, onde o eletrólito foi inserido antes da selagem da célula. O motivo disso se deu pela não secagem da cola, e, também, por ela ter diluído com o eletrólito, conforme podemos verificar na Figura A2. Após observar estes fatos, optou-se sempre em selar as células antecipadamente a introdução do eletrólito, concedendo um tempo para secagem completa da cola epóxi.

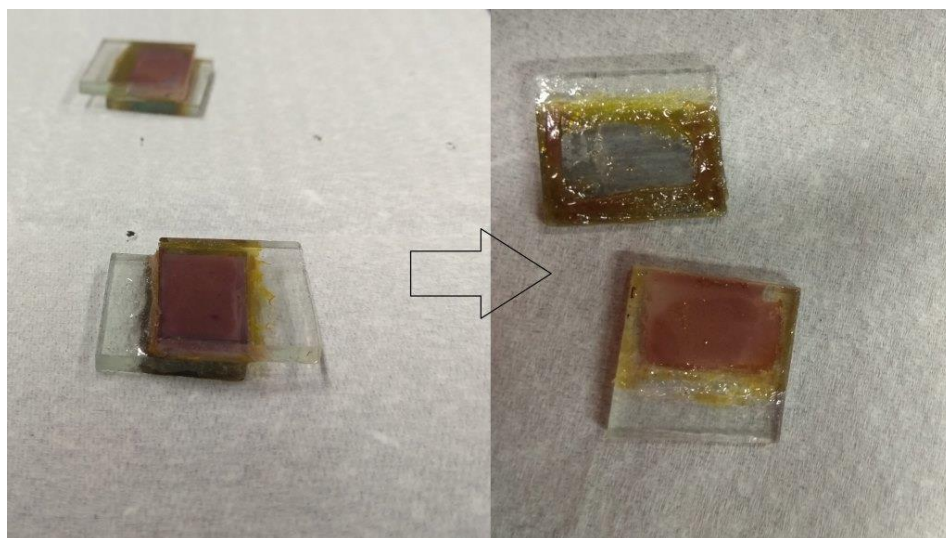


Figura A2 – Ilustração do primeiro teste das DSSC de menor área.
Fonte: Próprio autor.

Outro critério adotado, a partir destes testes, foi à forma de introduzir o eletrólito. Havia uma dúvida em adotar um método onde deveria-se efetuar um pequeno orifício no contra eletrodo, utilizando uma seringa com uma ponta emborrachada, de forma a possibilitar a obtenção de vácuo, para introduzir o eletrólito através deste furo ou deixar um dos lados da DSSC livre da cola epóxi, para permitir a passagem do eletrólito. A escolha deste último método, que foi descrito nos itens 4.3.4 e 4.3.5, foi aplicada devido aos fatos de, nos testes executados pelo autor, ter menor desperdício de eletrólito, conforme se percebe ao comparar a Figura com a Figura A4 e também, conjecturou-se que esta seria uma forma mais amena de inserção, diminuindo a probabilidade de danificar o semicondutor.

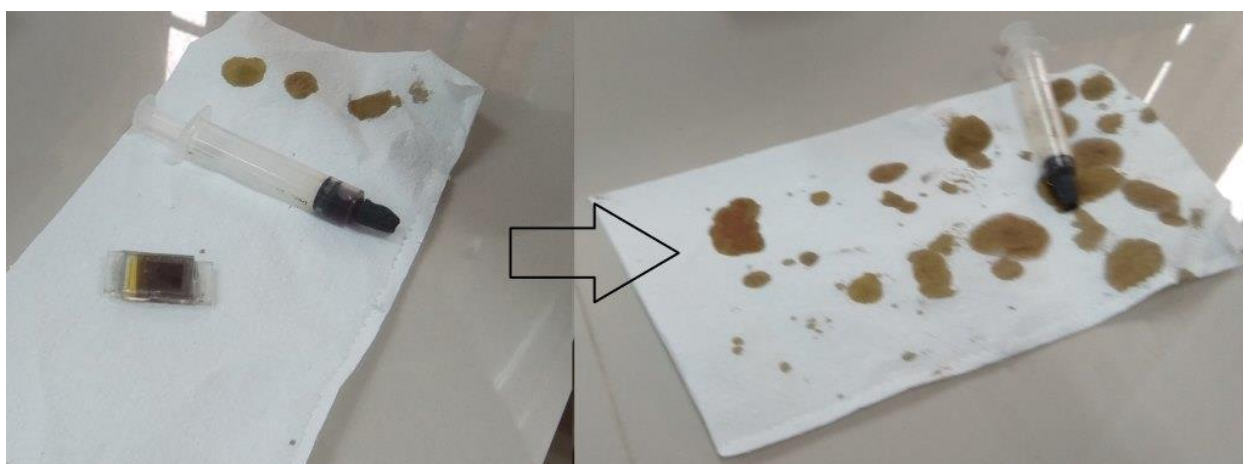


Figura A3 – Testes para inserção do eletrólito através de orifício efetuado no contra eletrodo.
Fonte: Próprio autor.

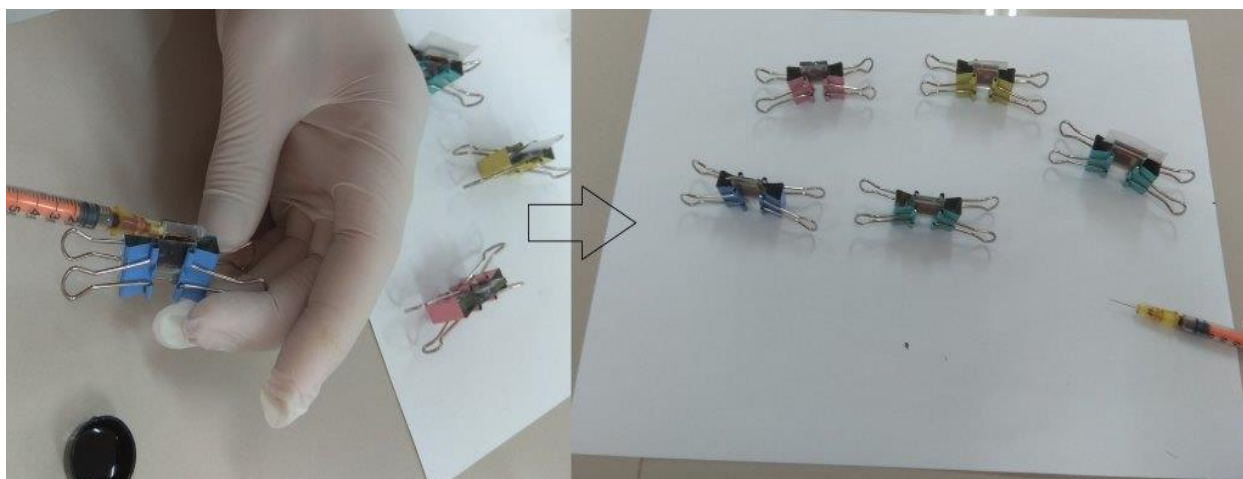


Figura A4 – Testes para inserção do eletrólito utilizando uma seringa.
Fonte: Próprio autor.

A escolha do formato do semicondutor também transcorreu após a realização de testes, onde três modelos foram avaliados, conforme exposto na Figura A5, em ambos utilizando-se TiO_2 comercial. Tinha-se uma expectativa que o modelo 1, que apresentava uma menor área de contato direto de eletrólito e o FTO, fosse revelar um melhor resultado, devido a menor área de recombinação e assim diminuir a corrente escura. No entanto, após a montagem das células, Figura A6, e a realização dos testes fotovoltaicos, não foi o que se observou. Como podemos verificar na Figura A7, o modelo que apresentou melhores valores de densidade de corrente de curto circuito e tensão de circuito aberto foi o modelo 2. Credita-se este resultado ao surgimento de efeitos de borda, presumindo-se que a cola epóxi não seja o material ideal para efetuar a selagem nestes casos.

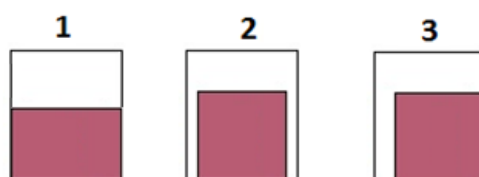


Figura A5 – Layout do formato do semicondutor.
Fonte: Próprio autor.

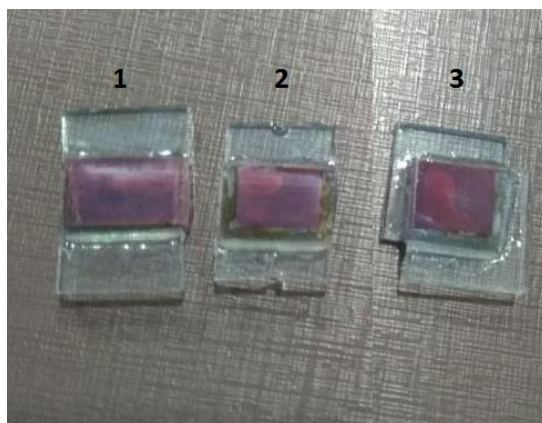


Figura A6 – DSSC montadas através dos formatos propostos.
Fonte: Próprio autor.

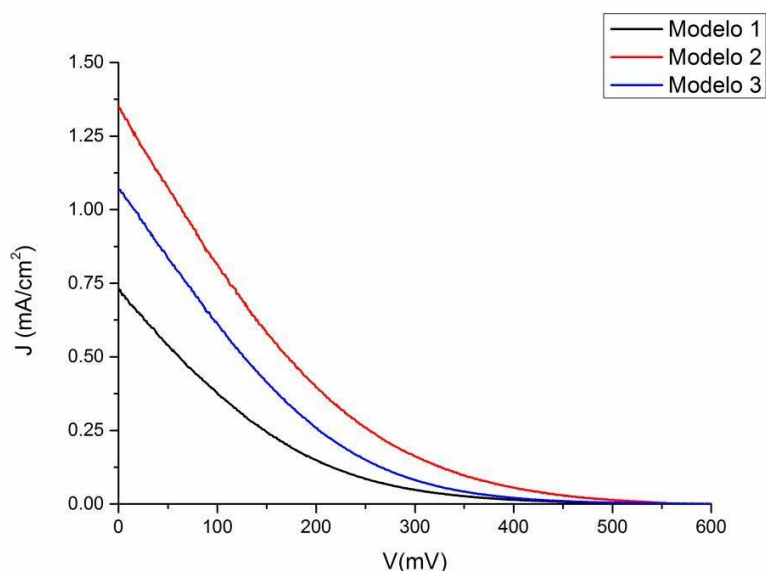


Figura A7 – Curva J x V dos testes de formato do semicondutor.
Fonte: Próprio autor.

Por fim, investigou-se a proporção de TiO_2 mais adequada para adicionar ao Nb_2O_5 na elaboração do semicondutor. Analisou-se soluções pastosas de três proporções, com 10%, 20% e 30% de TiO_2 , onde montou-se duas células para cada modelo. Após a realização dos testes fotovoltaicos, analisando a Figura A8, tem-se os resultados dos semicondutores com as três quantias de TiO_2 , além dos resultados de duas células com semicondutor constituído apenas por TiO_2 e outras duas somente com Nb_2O_5 . Através desta análise, adotou-se células contendo 10% de TiO_2 , devido ao melhor fator de preenchimento apresentado.

Ainda verificando a Figura A8, podemos certificar que o semicondutor contendo 10% de TiO_2 manteve um formato de curva mais próximo das células de Nb_2O_5 e

conforme aumentou-se a dosagem de TiO_2 , maior era o decaimento do fator de preenchimento e mais próximo ficavam da curva das células de continham apenas TiO_2 na concepção do semiconductor.

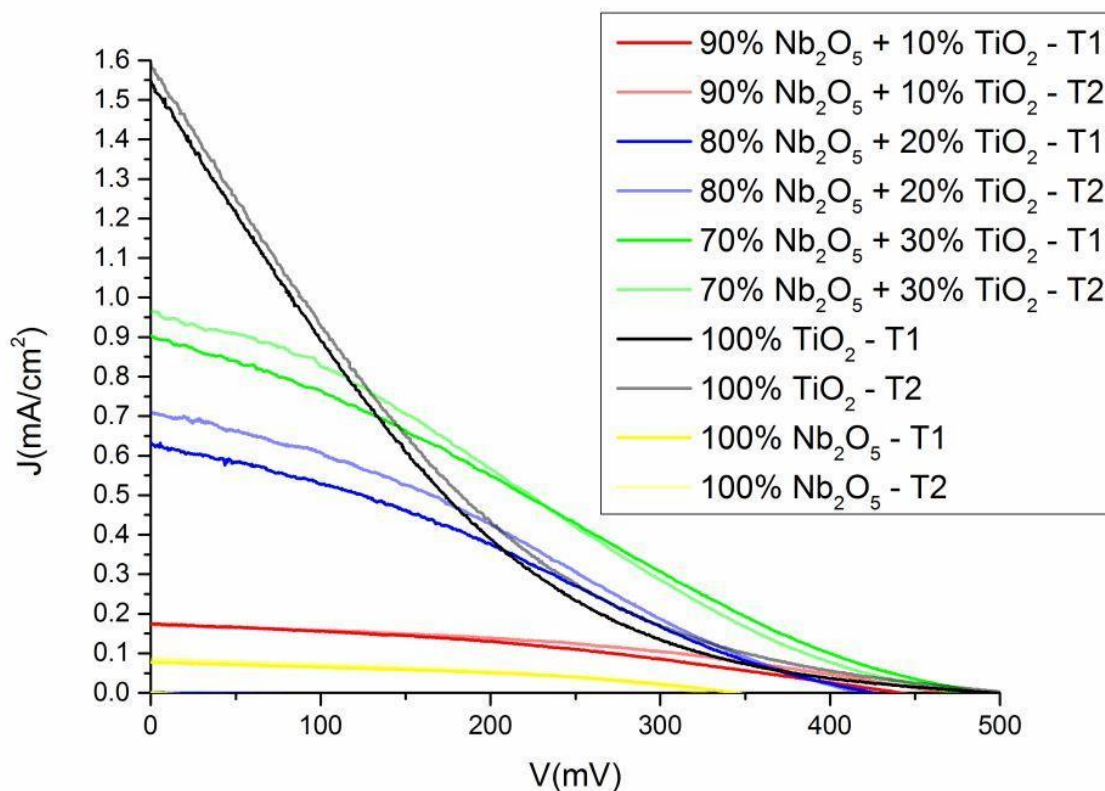


Figura A8 – Curva J x V testes para definição da proporção de TiO_2 .
Fonte: Próprio autor.

É importante frisar que a escolha do Nb_2O_5 como principal elemento, na elaboração do semiconductor, deve por se tratar de um material que proporcionava resultados com bom fator de preenchimento, fato observado após participação no artigo de Ücker et al. (2019), onde contribui no processo de montagem das células.