



CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS



Dissertação de Mestrado

Júlio César Madureira Silva

**INFLUÊNCIA DA DEGRADAÇÃO POR TEMPERATURA NO DESEMPENHO DE
CÉLULAS FOTOVOLTAICAS ORGÂNICAS**

Belo Horizonte

Março de 2017



Júlio César Madureira Silva

Influência da degradação por temperatura no desempenho de
células fotovoltaicas orgânicas

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Ciência e Desenvolvimento de Materiais

Linha de Pesquisa: Seleção, Processamento e Caracterização

Orientador: Prof. Dr. Augusto César da Silva Bezerra

Co orientador: Prof. Dr. Claudinei Rezende Calado

Belo Horizonte

Março de 2017

(A ficha catalográfica deverá ser impressa no verso da folha de rosto)

Para o meu avô Benedito Norberto da silva,
um grande “engenheiro”.

Células solares orgânicas: influência da degradação por temperatura no desempenho de células fotovoltaicas orgânicas.

Dissertação apresentada em 20 de março de 2017 por Júlio César Madureira Silva, ao Curso de Mestrado em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, na área de concentração de Ciência e Desenvolvimento de Materiais, na Linha de Pesquisa em Seleção, Processamento e Caracterização, aprovada pela banca examinadora constituída pelos seguintes professores:

Prof. Dr. Augusto César, da Silva Bezerra – Orientador

Prof. Dr. Claudinei Rezende Calado – Co orientador

Prof. Dr. Henrique José Avelar (CEFET-MG/Campus Araxá)

Prof. Dr. Paulo José Pereira de Oliveira (IFES/Campus Cachoeiro)

Belo Horizonte, 20 de março de 2017.

Agradecimentos

Primeiramente à Deus por estar sempre presente.

Agradeço de forma especial ao meu orientador Prof. Dr. Augusto César da Silva Bezerra pela dedicação, empenho, disponibilidade, competência e amizade.

Ao meu coorientador Prof. Dr. Claudinei Rezende Calado pela dedicação e empenho e amizade.

Aos meus pais Geralda e Diniz e à minha tia Júlia Castro pelo apoio, amor, confiança e orações.

Ao meu Professor Anísio Rogério Braga – Coltec – UFMG pelo apoio, presteza e carinho sempre dispensado a minha pessoa.

Aos professores do programa de Mestrado em Engenharia de Materiais do CEFET MG, em especial à professora Elaine Carballo.

Aos professores do Departamento de Engenharia Elétrica do CEFET MG, especialmente à Profa. Úrsula do Carmo Resende e Prof. Giovani Guimarães.

Ao CTNanotubos UFMG especialmente aos professores Marcos Assunção Pimenta, Hállen Daniel Rezende Calado e André Santarosa Ferlauto.

Aos colegas do laboratório de materiais, do Departamento de Engenharia de Transportes CEFET MG.

À CAPES pelo apoio financeiro para a execução do trabalho.

“As pessoas podem tirar tudo de você, menos o seu conhecimento.”

Albert Einstein.

Resumo

Células fotovoltaicas orgânicas (*Organic Solar Cells* - OSC) integram a mais recente geração de dispositivos fotovoltaicos. Suas características de flexibilidade e leveza aliadas ao emprego de técnicas mais simples de processamento, além da possibilidade de uso de materiais mais abundantes ampliam o nicho de aplicações de dispositivos fotovoltaicos e diminuem consideravelmente o custo do dispositivo. Embora estudos ainda estão sendo conduzidos com o intuito de entender os mecanismos de degradação destes dispositivos, grande avanço já foi obtido em relação à extensão de sua vida útil com o uso de camadas de barreiras de proteção apropriadas (e.g. proteção contra oxigênio e raios UV). Essa longevidade, atualmente na faixa de 2-3 anos, trouxe a necessidade de proposição e realização de testes acelerados para previsão de vida útil que atendam as características próprias desta tecnologia, já que os mecanismos de degradação que ela enfrenta são maiores que a tecnologia que utiliza o silício. A montagem de normas próprias para a previsão de vida útil de OSC passa pela realização de ensaios em conjunto por diferentes laboratórios, usando dispositivos com diferentes tipos de materiais, mas obedecendo a protocolos comuns. Já o estabelecimento de procedimentos de testes mais sofisticados e relevantes depende da quantidade de dados reportados, o que segundo a literatura analisada, ainda é muito pouco. A literatura afirma que o processo de degradação em OSC pode ter uma natureza química e desta forma apresenta um comportamento descrito pelo modelo Arrhenius (i. e. decaimento através de uma função exponencial). Utilizou-se neste trabalho um estudo acelerado de degradação por temperatura a fim de estimar a duração da vida útil de OSC baseado no sistema conhecido como "T80" que avalia a degradação ocorrida até o ponto de 80% do valor inicial. Diferentemente de outros estudos apresentados, o método utilizado avalia simultaneamente a degradação utilizando três temperaturas, além da temperatura ambiente. Este trabalho também conta com um aparato próprio que possui as características de portabilidade, menor custo e boa escalabilidade para o desenvolvimento de projetos futuros. Os resultados apresentados indicaram elevada taxa de degradação dos parâmetros eficiência (PCE) e corrente de curto circuito (I_{sc}) para as células degradadas a 85 e 100° C. Apenas uma célula degradada a 70° C apresentou degradação do parâmetro eficiência (PCE) inferior a 20 % durante o período de 1008 horas (42 dias) de análise.

Abstract

Organic solar cells (OSC) are considered the most recent generation of photovoltaic devices. They are flexible, lightweight and can be processed through solutions. Moreover, the possibility of abundant materials usage makes them useful in a series of new applications in the photovoltaic field, like in portable and flexible electronic devices (e.g. battery chargers, screens) and devices integrated to textiles (i.e. e-textiles). Although a lot of studies are being conducted to understand the mechanisms of degradation in OPV devices, recent researches already extended lifetime to about 2-3 years by using appropriate layers of barriers. This makes necessary a set of accelerated studies to predict the lifetime of the OPV modules, considering the specific characteristics of this new technology and that the number of factors that affect the performance of these devices is greater than in traditional inorganic devices. Creating specific standards to evaluate OSC stability and lifetime involves performing a variety of tests, in many laboratories and by different devices, all of them following a set of established protocols. The accuracy of the results depends on the quantity of reported data, which is still incipient. According to the literature, an OSC can degrade because of chemical-nature processes – that suggests an Arrhenius model (i.e exponential decay model) can be used for study. In this work, an accelerated test, using temperature degradation, was conducted to estimate the lifetime of OSC, based in the “T80 model” which measures the degradation until 80% of the initial value is reached. Unlike other works, this method evaluates degradation simultaneously in three different temperatures. Furthermore, a portable and low-cost apparatus, scalable to bigger projects, is presented. The achieved results indicate that the OPV cells degrade considerably in 85° C and 100° C, since the beginning of the study (1st week). Only one of the cells degraded in 70° C could keep the degrade tax of the PCE parameter under 20% after 1008 hours (42 days) of analysis, while the remaining cells presented a good performance, considering the I_{sc} parameter.

Lista de Figuras

Figura 1: Panorama geral da matriz energética global.....	6
Figura 2: Dez maiores países com suas capacidades fotovoltaicas e parcelas de adição no ano de 2015.	7
Figura 3: Sistema fotovoltaico de bombeamento de água para irrigação (Capim Grosso - BA).....	8
Figura 4: Sistema fotovoltaico para atendimento domiciliar (Projeto ribeirinhas).	8
Figura 5: Esquema de funcionamento de uma célula solar fotovoltaica.	10
Figura 6: Morfologias da camada ativa de células fotovoltaicas. (a) Heterojunção de dupla camada e (b) Heterojunção maciça (bulk).	11
Figura 7: Identificação das diferentes camadas de uma célula fotovoltaica orgânica.....	11
Figura 8: Geometrias (a) normal e (b) invertida de dispositivos de acordo com o sentido de penetração da luz através do substrato da célula.	12
Figura 9: Desafio da unificação de características para um material de uma PSC: unir eficiência, estabilidade e processabilidade num mesmo material.	13
Figura 10: Diagrama de orbital molecular de um alqueno: (a) estado estacionário (sem excitação) e (b) estado após excitação (absorção de energia com um elétron excitado do orbital π para o orbital π^*).	14
Figura 11: Exemplo de deslocalização de ligações duplas em polímeros: (a) poli acetileno com ligações duplas alternadas (b) poli acetileno com ligações duplas deslocalizadas após processo de excitação (i. e. polímero adquire propriedades de condução eletrônica).....	14
Figura 12: Representação esquemática das diferentes cadeias laterais e ligações ao politiofeno (P3RT).....	15
Figura 13: Polímero poli(3-hexiltiofeno), muito utilizado na camada ativa de células fotovoltaicas orgânicas.	15
Figura 14: Exemplos de polímeros com baixa banda vazia (low band gap).	16
Figura 15: Ilustração dos polímeros C60 e PC61BM.....	17
Figura 16: Exemplos de outros tipos de fulereno, (a) PC71BM e (b) indeno-bis-C61-aducto (ICBA).....	17

Figura 17: Exemplos de pequenas moléculas e polímeros usadas como aceitadoras.....	18
Figura 18: Circuito elétrico equivalente para células solares.....	18
Figura 19: Curva IV e de potência indicando os parâmetros elétricos de células solares.....	19
Figura 20: Decaimento do desempenho de OSC ao longo do tempo com os estágios de cauterização (burn in) (de T_0 até T_s) e decaimento linear (de T_s até T_{s80}).....	21
Figura 21: Células solares orgânicas (OSC) utilizadas neste trabalho experimental.....	25
Figura 22: Fluxograma das etapas de desenvolvimento do trabalho.....	27
Figura 23: Esquema de um sistema para caracterização de células solares.....	28
Figura 24: Simulador solar ABET Technologies.....	29
Figura 25: Unidade medidora SMU (source meter unit) modelo KEITHLEY 2400.....	29
Figura 26: Simulador solar projetado com lâmpadas de LED.....	31
Figura 27: Detalhe do arranjo de lâmpadas de LED usadas no simulador solar.....	31
Figura 28: Detalhe do porta amostras do simulador solar projetado.....	32
Figura 29: Detalhamento do sistema para aquisição de dados projetado para levantamento da curva I-V. (I-V Plotter).....	33
Figura 30: Painel frontal elaborado com LabView para ajuste de tensão máxima a ser aplicada sobre a célula e visualização da curva característica I-V.....	34
Figura 31: Diagrama de blocos elaborado com LabView mostrando a sequência lógica de programação usada para gerar o aplicativo Plotter I-V.....	35
Figura 32: Circuito eletrônico usado para condicionamento dos sinais.....	37
Figura 33: Protótipo I-V Plotter montado.....	38
Figura 34: Módulo fotovoltaico de silício usado como referência.....	39

Figura 35: Curvas I-V obtidas pela unidade SMU KEITLHEY 2400 e pelo protótipo I-V Plotter para comparação, de acordo com dados da Tabela 9.....	40
Figura 36: Fornos com arranjo de ajuste de temperatura usados para degradação de células OSC.....	42
Figura 37: Adaptação realizada na haste do termômetro culinário para controle da temperatura interna do forno.	42
Figura 38: Detalhe do termômetro utilizado para controle da temperatura interna dos fornos.	43
Figura 39: Pré-caracterização das células a serem degradadas a 70° C.....	45
Figura 40: Pré-caracterização das células a serem degradadas a 85° C.....	45
Figura 41: Pré-caracterização das células a serem degradadas a 100° C.....	46
Figura 42: Pré-caracterização das células a serem deixadas na temperatura ambiente para referência.	46
Figura 43: Curvas I-V, célula OPV TA1, ao longo de 1008 horas de degradação.....	47
Figura 44: Curvas I-V, célula OPV TA2, ao longo de 1008 horas de degradação.....	48
Figura 45: Curvas I-V, célula OPV TA3, ao longo de 1008 horas de degradação.....	49
Figura 46: Curvas I-V, célula OPV 701, ao longo de 1008 horas de degradação.....	50
Figura 47: Curvas I-V, célula OPV 702, ao longo de 1008 horas de degradação.....	51
Figura 48: Curvas I-V, célula OPV 703, ao longo de 1008 horas de degradação.....	52
Figura 49: Curvas I-V, célula OPV 851, ao longo de 1008 horas de degradação.....	53
Figura 50: Curvas I-V, célula OPV 852, ao longo de 1008 horas de degradação.....	54
Figura 51: Curvas I-V, célula OPV 853, ao longo de 1008 horas de degradação.....	55
Figura 52: Curvas I-V, célula OPV 1001, ao longo de 1008 horas de degradação.....	56
Figura 53: Curvas I-V, célula OPV 1002, ao longo de 1008 horas de degradação.....	57

Figura 54: Curvas I-V, célula OPV 1003, ao longo de 1008 horas de degradação.....	58
Figura 55: Formação de bolhas durante o processo de degradação de células submetidas à degradação à 100° C.....	59

Lista de Tabelas

Tabela 1: Classificação das células solares fotovoltaicas com relação ao método de produção.....	2
Tabela 2: Indicadores globais de energias renováveis para 2015.	6
Tabela 3: Relação de empreendimentos em ação no Brasil até dezembro de 2016.	9
Tabela 4: Definição dos quatro pares de parâmetros necessários para definir a estabilidade de um dispositivo OSC.	22
Tabela 5: Visão geral do protocolo de testes "no escuro" (dark) em seus três níveis.	23
Tabela 6: Detalhamento do protocolo de testes "no escuro" (dark) em seus três níveis.....	24
Tabela 7: Especificação dos módulos OSC usados experimentalmente neste trabalho.	26
Tabela 8: Relação de pinos utilizados no ARDUINO UNO e descrição de suas funções.....	33
Tabela 9: Níveis de irradiação utilizados para a obtenção das curvas I-V.....	39
Tabela 10: Valores dos parâmetros obtidos para o nível de irradiação N-1 (1 SUN).....	41
Tabela 11: Resultados dos parâmetros obtidos na pré-caracterização das OSC estudadas.....	44
Tabela 12: Evolução dos parâmetros de desempenho da célula 1, temperatura ambiente.	48
Tabela 13: Evolução dos parâmetros de desempenho da célula 2, temperatura ambiente.	48
Tabela 14: Evolução dos parâmetros de desempenho da célula 3, temperatura ambiente.	49
Tabela 15: Evolução dos parâmetros de desempenho da célula 1, 70° C.....	50
Tabela 16: Evolução dos parâmetros de desempenho da célula 2, 70° C.....	51
Tabela 17: Evolução dos parâmetros de desempenho da célula 3, 70° C.....	52
Tabela 18: Evolução dos parâmetros de desempenho da célula 1, 85° C.....	54

Tabela 19: Evolução dos parâmetros de desempenho da célula 2, 85° C.....	55
Tabela 20: Evolução dos parâmetros de desempenho da célula 3, 85° C.....	56
Tabela 21: Evolução dos parâmetros de desempenho da célula 1, 100° C.....	57
Tabela 22: Evolução dos parâmetros de desempenho da célula 2, 100° C.....	58
Tabela 23: Evolução dos parâmetros de desempenho da célula 3, 100° C.....	59

Lista de Termos, Siglas e Abreviaturas

AM 1.5G (*air mass*): refere-se ao espectro de referência de dados de irradiância determinados nas normas ASTM G173 e IEC 60904-3 e cujo valor é 1.000 W.m^{-2} (100 mW.cm^{-2}).

banda de condução: refere-se ao nível de energia apresentado pelos elétrons que podem ser considerados “elétrons livres” num material.

banda de valência: refere-se ao nível de energia apresentado pelos elétrons mais externos de um material.

banda vazia (*band gap*): refere-se à diferença entre o nível de energia da banda de condução e o nível de energia da banda de condução.

C60: fulereno

Ca: cálcio

curva I-V: curva característica de dispositivos eletrônicos. Apresenta o traçado da relação entre a corrente elétrica I em função de uma variação de tensão elétrica V do dispositivo.

DUT (*device under test*): dispositivo que se pretende obter a curva característica I-V.

ETL (*electron transport layer*) camada de transporte de elétrons. Refere-se à camada responsável conduzir os elétrons da célula solar até o eletrodo negativo (catodo).

elétron livre: elétron que apresenta disponibilidade para participar do processo de condução eletrônica (corrente elétrica) num material. Recebe este nome por ter recebido de alguma forma de energia externa (e.g. calor, luz) suficiente para levá-lo à banda de condução.

éxciton : par elétron-lacuna gerado após a absorção de um fóton.

FF (*fill factor*): parâmetro de medição de células solares. Representa a relação entre a potência máxima fornecida pela célula e o produto dos valores de V_{OC} e I_{SC} . Seu valor varia entre 0 e 1 (ideal).

fóton: partículas de luz.

HTL (*hole transport layer*): camada de transporte de lacunas. Refere-se à camada responsável por conduzir as lacunas numa célula solar até o eletrodo positivo (anodo).

ICBA: indeno-bis-C61-adiuto

I_{SC} (*short circuit current*): máximo valor de corrente elétrica fornecida por uma célula solar. Este valor é obtido quando os terminais da célula são curto circuitados.

ITO: óxido de titânio e índio

I-V Plotter: projeto traçador de curvas características I-V para células fotovoltaicas proposto neste trabalho. Possui as características de portabilidade, baixo custo e escalabilidade de projeto.

junção p-n: dispositivo eletrônico conhecido como diodo. É formada pela junção de uma material semiconductor dopado com elétrons (material tipo-n) e um material semiconductor dopado com lacunas (material tipo-p).

LiF: fluoreto de lítio

MoOx: óxido de molibdênio

orbital HOMO (*the highest occupied molecular orbital*): orbital molecular equivalente à banda de valência em materiais inorgânicos. (ver banda de valência)

orbital HUMO (*the highest unoccupied molecular orbital*): orbital molecular equivalente à banda de condução em materiais inorgânicos. (ver banda de condução)

OSC (*organic solar cell*): célula solar integrante da terceira geração de dispositivos fotovoltaicos que utiliza material polimérico e/ou pequenas moléculas (e.g. fulereno) ao menos na camada ativa do dispositivo

P3HT: poli (3-hexiltiofeno)

PC61BM: poli (fenil-C61-ácido butírico)

PC71BM: fenil - C71 ácido butírico - metil éster

PCBM: fenil - C61 - ácido butírico - metil éster (derivado do fulereno)

PCE (*power conversion efficiency*): parâmetro que indica a eficiência de uma célula solar, ou seja, relação entre a potência elétrica de saída fornecida pela célula e a sua potência luminosa na entrada

PDPP3T: polímero com baixa banda vazia (*low band gap*)

PDTSTTz: polímero com baixa banda vazia (*low band gap*)

PEDOT: poli (3,4-etilenodioxitiofeno). Polímero condutor

PEDOT:PSS: blenda semicondutora transparente e muito utilizada como camada de transporte de lacunas (HTL) em células solares orgânicas

PET: poli tereftalato de etileno

PSC (*polymer solar cell*): ver OSC

PSS: poliestireno sulfonado. Polímero usado para dopar o PEDOT formando a blenda PEDOT:PSS

SMU (*source meter unit*): equipamento utilizado para o fazer o levantamento da curva I-V

TiO: óxido de titânio

V_{oc} (*open circuit voltage*): máximo valor de tensão elétrica apresentado por uma célula solar. Este valor é obtido quando a célula não possui nenhuma carga conectada em seus terminais

ZnO: óxido de zinco

Sumário

1.	Introdução	1
2.	Objetivos	4
2.1.	Objetivo geral	4
2.2.	Objetivos específicos	4
3.	Revisão Bibliográfica	5
3.1.	A demanda energética para um crescimento sustentável no século XXI	5
3.2.	Energia Fotovoltaica: Panorama no Brasil.....	8
3.3.	Dispositivos fotovoltaicos: Células Solares.....	9
3.4.	Células solares poliméricas (polymer solar cells) PSC	13
3.4.1.	Processo de condução eletrônica em materiais poliméricos	13
3.4.2.	Cadeias laterais.....	14
3.4.3.	Materiais importantes para a camada ativa de células solares orgânicas	15
3.5.	Caracterização de Células solares orgânicas (OSC)	18
3.6.	Vida útil operacional de uma célula solar orgânica (osc)	21
3.7.	Medindo e relatando a Estabilidade e vida útil de célula solares orgânicas (OSC).....	22
4.	Materiais e Métodos.....	25
4.1.	Materiais Utilizados	25
4.2.	Metodologia	26
4.2.1.	Sistema para a caracterização de células solares.....	28
4.2.2.	Projeto do sistema para caracterização de células solares	30
4.2.3.	Planejamento experimental	41
5.	Resultados e discussões.....	44
5.1.	Caracterização das células pré-degradação térmica.....	44
5.2.	Degradação por temperatura.....	47

5.2.1.	Células à temperatura ambiente (~ 26° C)	47
5.2.2.	Células degradadas a 70° C.....	49
5.2.3.	Células degradadas a 85° C.....	53
5.2.4.	Células degradadas a 100° C.....	56
6.	Conclusões	60
7.	Trabalhos futuros.....	61
8.	Referências bibliográficas	62

1. Introdução

A utilização de dispositivos fotovoltaicos para a transformação direta de luz solar em energia elétrica é uma tecnologia relativamente nova. Segundo Jorgensen et al. (2012), a primeira célula solar que pode ser qualificada como tecnologia é a célula solar de silício monocristalino desenvolvida nos laboratórios Bell no início dos anos 50 por Chapin, Fuller e Pearson. Desde o seu surgimento, a tecnologia fotovoltaica experimentou algumas mudanças relativas tanto ao tipo de material utilizado quanto à forma de processamento destes materiais, levando alguns autores a classificar tais dispositivos em três gerações. Neste modelo de classificação, cada nova geração lida com os maiores problemas da geração anterior a fim de atingir o objetivo geral de todos os dispositivos fotovoltaicos que, segundo Krebs (2012), é servir como uma fonte de energia estável [potência de saída constante ao longo do tempo] e de baixo custo.

Krebs (2012) explica que os dispositivos da primeira geração são compostos por monocristais de silício semicondutor formando uma junção p-n. Tais dispositivos apresentam poucos problemas de estabilidade e esta tecnologia se consolidou como uma tecnologia de dispositivos “intrinsecamente estáveis”. Entretanto, a grande quantidade de material e energia necessários para a produção destes dispositivos tornou seu custo de produção um grande desafio a ser vencido, limitando, inicialmente, as suas aplicações. Os dispositivos desta geração foram usados na exploração espacial (e.g., alimentação de banco de baterias de satélites).

Ainda segundo Krebs (2012), para diminuir a quantidade de material utilizado e como consequência seu custo, surgiram os dispositivos da segunda geração. Estes possuem como característica marcante uma estrutura formada por filmes finos de materiais como o silício amorfo e o cádmio. Isso possibilitou o uso de técnicas mais simples de processamento (e.g., deposição de vapores), expandindo as possibilidades de aplicações para equipamentos eletrônicos portáteis como calculadoras, relógios, etc. Entretanto os dispositivos desta geração apresentam menor estabilidade quando comparados aos da primeira geração, além de problemas relacionados à dificuldade de produção em larga escala advindos da escassez e toxicidade de alguns materiais utilizados. A terceira geração surgiu com a ideia de aprimorar o processamento e a produção em larga escala dos dispositivos. Essa geração engloba os dispositivos de múltiplas junções em cascata (conhecidos como células *tandem*) e uma variedade de materiais, como por exemplo, os polímeros orgânicos. Encontram-se também nesta terceira geração os dispositivos definidos como células solares sensibilizadas a corantes (*dye-sensitized solar cells*) DSSC, mais grossas que as poliméricas e que dependem de uma interação entre materiais orgânicos e inorgânicos. Existem também as células híbridas, formadas por materiais orgânicos e inorgânicos. De uma maneira geral, a característica marcante dos dispositivos desta terceira geração está relacionada com a maior facilidade de produção de dispositivos com significativa eficiência e que utilizem em sua composição materiais mais abundantes, podendo assim ser produzidos com rapidez e em larga escala. A Tabela 1 resume os métodos de produção dos dispositivos fotovoltaicos das três gerações descritas.

Tabela 1: Classificação das células solares fotovoltaicas com relação ao método de produção.

Geração	Método de produção das células solares	Processabilidade	Eficiência
1 ^a	Dispositivos processados a partir de um bloco sólido de material semicondutor, cortados em finas lâminas denominadas <i>wafers</i> .	Lenta	>>>
2 ^a	Dispositivos preparados por deposição (química e/ou física) de materiais a partir de uma fase gasosa.	Média	>>
3 ^a	Dispositivos processados a partir de soluções aplicadas como revestimentos ou impressões.	Rápida	>

Fonte: Adaptado Krebs, 2012.

Percebe-se que a segunda e terceira gerações prezaram pela processabilidade incorrendo em perda de eficiência (característica típica dos dispositivos da primeira geração), gerando um campo de pesquisa novo na área. Este campo refere-se a como definir, medir e melhorar os parâmetros de estabilidade e, conseqüentemente, a eficiência de dispositivos fotovoltaicos.

As células utilizadas neste trabalho são conhecidas como células fotovoltaicas orgânicas (*organic photovoltaic solar cells* – OSC), integrantes da terceira geração e que a partir deste ponto serão referidas como células solares orgânicas (OSC). Como já dito, estes dispositivos apresentam características semelhantes aos dispositivos da segunda geração, ou seja, são formados por filmes finos, mas prezam pela utilização de materiais orgânicos poliméricos e/ou pequenas moléculas (e. g., fulereno) em sua constituição. Madsen et al. (2014) menciona que embora o recorde de eficiência relatado para as OSC seja de 12%, ainda há uma grande discrepância nos relatos dos cientistas que trabalham com esta tecnologia, o que “cria uma preocupação se a tecnologia está madura para a industrialização”.

Jorgensen et al. (2012) menciona que o número de publicações a respeito da degradação de OSC ainda é muito incipiente, representando menos de 5 % de todo o trabalho publicado até 2010. Outra análise da literatura realizada por Gevorgyan et al. (2016) menciona que entre 2286 artigos analisados no ano de 2015, apenas 303 continham dados de vida útil das OSC analisadas. Reese et al. (2011) destaca a necessidade em se criar um consenso ao relatar os dados operacionais das OSC:

“Uma importante parte para a compreensão dos mecanismos de degradação é a própria avaliação do desempenho das células solares em função do tempo. Para avaliar a estabilidade de um dispositivo deve-se comparar os resultados das medidas de vida útil com outros dispositivos (com diferentes geometrias ou produzidos por diferentes grupos). Contudo esta não é uma tarefa fácil como parece, já que não foram definidas normas para a avaliação da estabilidade de OSC.” (Reese, 2011)

Com relação à degradação destes dispositivos, Madsen et al. (2016) explica que, diferentemente dos materiais inorgânicos (e.g., silício), os polímeros não são inertes. Eles são naturalmente susceptíveis a degradação química quando expostos ao oxigênio e à água, por exemplo. Isso explicaria a diferença de vida útil entre as células solares de silício (em torno de 25 anos) para as células orgânicas, atualmente em torno de alguns anos. Entretanto, Krebs (2012) menciona que é razoável pensar que a questão da estabilidade poderá ser aumentada consideravelmente a partir dos estudos de degradação dos dispositivos OSC:

“[...] quanto mais graus de liberdade nos constituintes, mais fontes de degradação são encontradas. Isso colabora com a observação de que quanto mais nova a geração, mais desafios haverá para assegurar uma estabilidade operacional, o que não significa que seja fundamentalmente impossível fazer uma célula polimérica que trabalhará bem por 25 anos. Nós apenas não sabemos como atingir isso. Considerando que os estudos de estabilidade em polímeros de células solares começaram há 10 anos atrás, com valores de estabilidade em condições ambientes medidas em minutos até os dias atuais, em que temos condições de operação ambiental da ordem de anos, não deixa de ser razoável esperar que possamos aumentar esta taxa num fator de 10-20 se considerarmos que já a aumentamos num fator de 10.000 – 1.000.000.” (KREBS 2012)

Gevorgyan et al. (2016) menciona que um grande esforço tem sido empregado para o desenvolvimento de um banco de dados relativo à vida útil das OSC e estes dados serão utilizados para a construção de normas para testes de falhas e previsão de vida útil, assim como foi feito com a tecnologia de silício durante décadas de estudos. Nesse sentido propõe-se com este trabalho avaliar a degradação causada pela temperatura nos parâmetros de desempenho de OSC. Foi utilizada uma abordagem de engenharia neste trabalho, ou seja, o foco foi dado ao estado da arte dos dispositivos estudados, destacando-se seu princípio de funcionamento e os principais materiais utilizados na sua produção, sem entrar em discussões aprofundadas das características físico-químicas dos materiais utilizados.

2. Objetivos

2.1. Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo geral avaliar a degradação de células solares orgânicas (CSO) submetidas a teste acelerado de estresse por temperatura.

2.2. Objetivos específicos

Entre os objetivos específicos estão:

- Desenvolvimento e validação de aparato próprio para caracterização de células solares;
- Avaliar a influência da mudança da faixa de temperatura do ensaio acelerado nos parâmetros de estabilidade de células solares orgânicas.

3. Revisão Bibliográfica

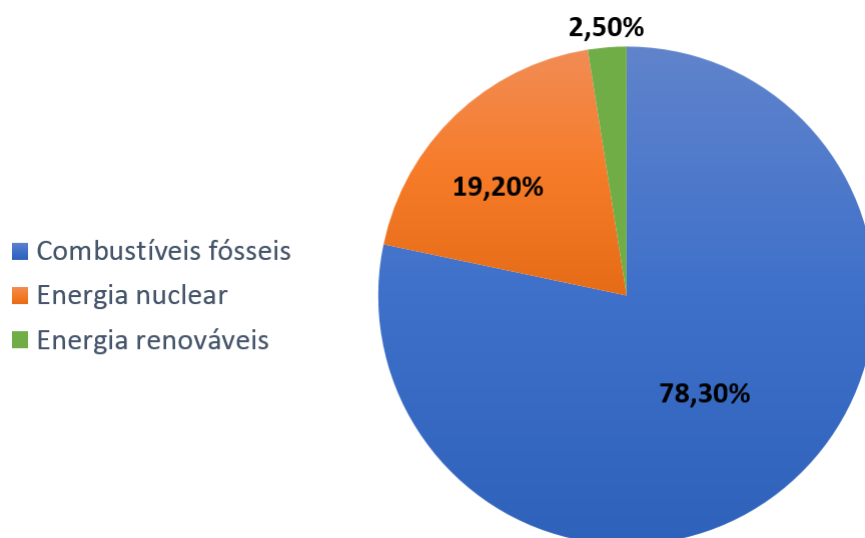
3.1. A demanda energética para um crescimento sustentável no século XXI

Smalley (2005) faz uma análise da prosperidade global energética, citando os 10 maiores problemas que nossa sociedade enfrentará durante o século XXI: energia, água, alimento, ambiente, pobreza, guerras, terrorismo, doenças, educação, democracia e população. Segundo ele, a questão energética encabeça a lista por ser “a chave para a solução dos outros problemas”. Luque e Hegedus (2011) correlacionam graficamente o índice de desenvolvimento humano com o uso per capita de energia para diversos países mostrando que o nível de desenvolvimento de um país está diretamente relacionado com o seu consumo de energia.

Para atingir nosso nível de desenvolvimento atual, a sociedade se apoiou basicamente em fontes energéticas primárias (e.g., petróleo e carvão) que, por terem sido explorados intensamente ao longo do século passado, encontram restrições de uso atualmente. Esse fato tem intensificado a busca por fontes alternativas de energia, não somente para suprir uma demanda atual que está em torno de 15 TW (projetada para > 27 TW em 2040), mas também para servir como base para uma nova matriz energética que será o pilar para o desenvolvimento humano sustentável no século XXI. Smalley (2005) define este fato como “O desafio do Terawatt”.

A Figura 1 mostra a configuração atual da matriz energética global de acordo com a Rede de Políticas Renováveis para o Século 21 (*Renewable Energy Policy Network for the 21st Century - REN 21*) em que se percebe que as fontes de energia renováveis ainda constituem uma parcela incipiente no total geral, fato que pode ser explicado pelo recente surgimento e atual estágio de desenvolvimento destas novas fontes, também chamadas de “fontes de energia tecnológicas”, como é o caso da energia fotovoltaica.

Figura 1: Panorama geral da matriz energética global.



Fonte: Adaptado REN21, 2015.

Um detalhamento das fontes de energias renováveis é apresentado na Tabela 2 em que se percebe que as fontes tecnológicas como a fotovoltaica e eólica, apesar de ainda apresentarem inferiores às outras (e.g., hidrogeração) foram as que tiveram maior incremento entre 2014 e 2015, destacando-se que a energia fotovoltaica foi a que apresentou maior percentual de incremento (28,2%).

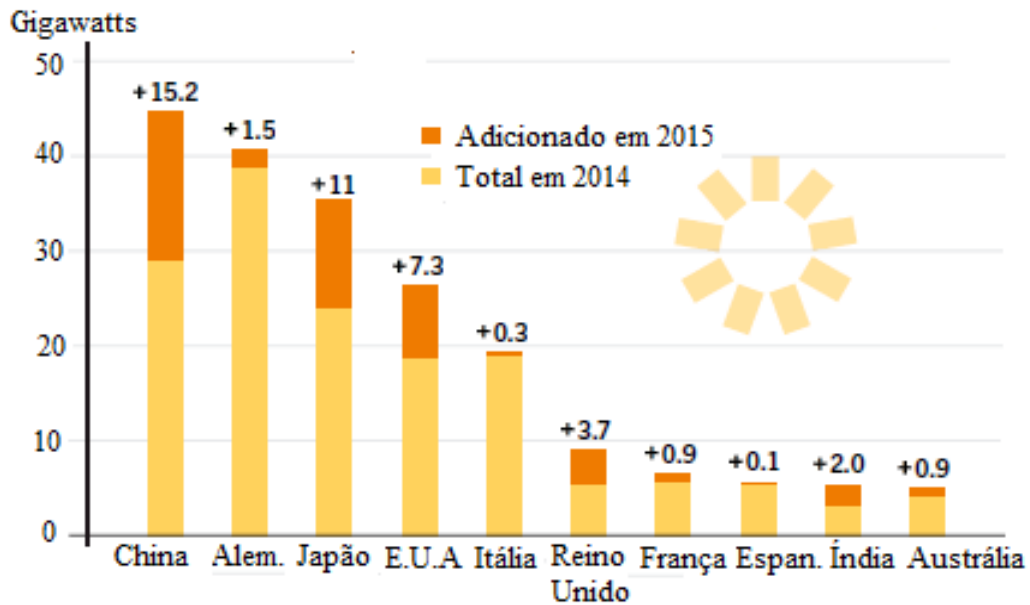
Tabela 2: Indicadores globais de energias renováveis para 2015.

		Até 2014	2015	Incr. (%)
Capacidade total (com hidrogeração)	(GW)	1701	1849	8,7
Capacidade total (sem hidrogeração)	(GW)	665	784	17,9
Hidrogeração	(GW)	1036	1064	2,7
Biogeração	(GW)	101	106	5
Geração geotérmica	(GW)	12,9	13,2	2,3
Geração fotovoltaica	(GW)	177	227	28,2
Geração térmica solar	(GW)	4,3	4,8	11,6
Geração eólica	(GW)	370	433	17,0

Fonte: Adaptado REN21, 2015.

O cenário atual aponta para investimentos cada vez maiores nas fontes renováveis de energia, com destaque para a energia fotovoltaica e eólica. A Figura 2 apresenta os 10 países com maior capacidade fotovoltaica no mundo com suas respectivas parcelas adicionadas no ano de 2015. Percebe-se que, à exceção da Alemanha, países que até então já possuíam uma considerável posição no ranking ainda apresentaram elevado incremento da capacidade fotovoltaica no ano de 2015 (e.g., 11 GW para o Japão e 7,3 GW para os EUA). Outro indicador interessante nesta figura é a ocupação de 1º lugar alcançada pela China devido ao incremento de 15,2 GW na sua capacidade instalada apenas em 2015.

Figura 2: Dez maiores países com suas capacidades fotovoltaicas e parcelas de adição no ano de 2015.



Fonte: Adaptado REN21, 2015.

3.2. Energia Fotovoltaica: Panorama no Brasil

De acordo com o atlas da Aneel (2016) existem pequenos projetos nacionais de geração fotovoltaica de energia elétrica, principalmente para o suprimento de eletricidade em comunidades rurais e/ou isoladas do Norte e Nordeste do Brasil. Esses projetos atuam basicamente com quatro tipos de sistemas: i) bombeamento de água, para abastecimento doméstico, irrigação e piscicultura; ii) iluminação pública; iii) sistemas de uso coletivo, tais como eletrificação de escolas, postos de saúde e centros comunitários; e iv) atendimento domiciliar. Também se cita o atendimento de estações de telefonia e monitoramento remoto, a eletrificação de cercas, a produção de gelo e a dessalinização de água. A Figura 3 e a Figura 4 ilustram aplicações de energia fotovoltaica usadas no país.

Figura 3: Sistema fotovoltaico de bombeamento de água para irrigação (Capim Grosso - BA).



Fonte: Adaptado atlas ANEEL, 2016.

Figura 4: Sistema fotovoltaico para atendimento domiciliar (Projeto ribeirinhas).



Fonte: Adaptado atlas ANEEL, 2016.

Pela análise do Boletim Aneel (2016), percebe-se que as centrais fotovoltaicas começaram a ser outorgadas no país em 2011, com apenas uma central com potência de 2 MW e, desde então, até o final do ano de 2016 a representatividade deste tipo de energia no cenário brasileiro ainda é ínfimo, com uma capacidade total de 83,66 MW (apenas 0,06 % da matriz energética total), como pode ser visto na Tabela 3.

Tabela 3: Relação de empreendimentos em ação no Brasil até dezembro de 2016.

Tipo	Quantidade	Pot. inst. (MW)	%
Usina hidrelétrica de energia - UHE	219	91.499,18	60,92
Pequena central hidrelétrica - PCH	441	4.918,97	3,28
Central geradora hidrelétrica - CGH	581	480,93	0,32
Usina térmica de energia - UTE	2.947	41.099,71	27,36
Usina termonuclear - UTN	2	1.990,00	1,32
Central geradora eolielétrica - EOL	413	10.123,94	6,74
Central geradora solar fotovoltaica - UFV	42	23,01	0,02
Central geradora solar fotovoltaica – UFV ¹	7.689	60,65	0,04
Total	12.334	150.196,39	100

Fonte: Adaptado Boletim ANEEL, 2016.

¹Refere-se às centrais micro e minigeradoras, com potência máxima de 1000 W, que passaram a ser contabilizadas a parte deste junho de 2015, conforme resolução 482/2012 Aneel.

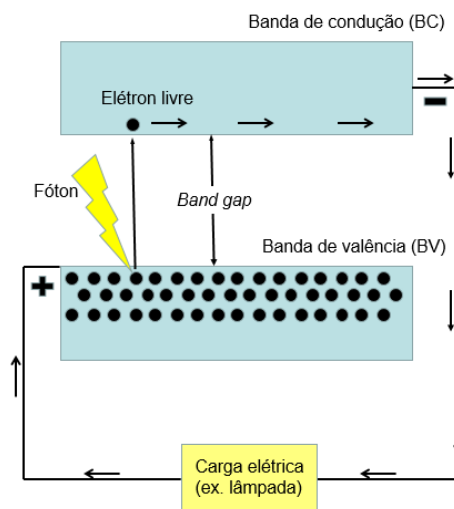
3.3. Dispositivos fotovoltaicos: Células Solares

Krebs (2012) descreve que, de uma maneira geral, a tecnologia fotovoltaica foi criada com o objetivo de prover uma fonte de energia elétrica estável e de baixo custo através do sol (usando a luz solar). Portanto, desde o seu surgimento, a intenção de unir boa eficiência com baixo custo tem sido o grande desafio dos cientistas que atuam na área. Os dispositivos que fazem a conversão da luz solar em energia elétrica são denominados células solares. Desta forma, tão logo exista luz sobre estes dispositivos, energia elétrica contínua é gerada. O efeito físico que governa este fenômeno é conhecido como efeito fotovoltaico, assim definido por Krebs:

“Um efeito em particular é aquele em que a luz com comprimentos de onda que vão desde os raios ultravioletas (UV) até os infravermelhos (IV) interagem com a matéria para criar uma corrente elétrica num circuito externo. Este efeito é conhecido como efeito fotovoltaico [...]” (Krebs, 2012).

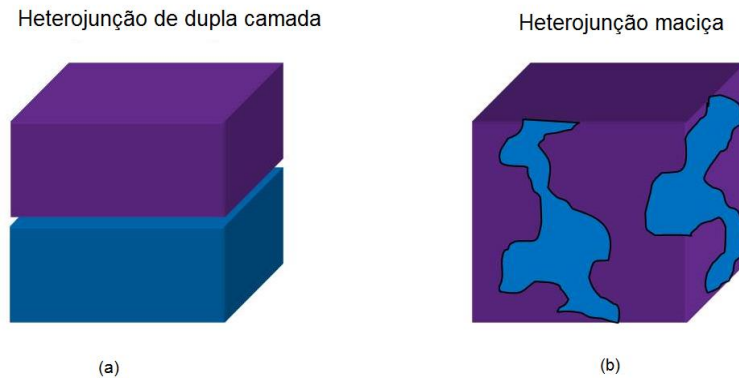
Luque e Hegedus (2011, p. 4), mencionam que a tecnologia fotovoltaica gera potência elétrica em corrente contínua (CC), medida em Watts (W) quando “materiais semicondutores são iluminados por fótons” e explicam que as células solares são feitas de materiais semicondutores, os quais possuem elétrons com ligações fracas ocupando a banda de energia denominada banda de valência. Assim, ao receberem uma quantidade externa de energia (e.g. energia proveniente de fótons), igual ou superior a um valor determinado pela banda vazia de energia (*band gap*), estes elétrons são excitados para uma nova banda denominada banda de condução, podendo então gerar uma corrente elétrica. Os termos banda de valência, banda de condução e banda vazia (*band gap*) advém da teoria das Estruturas de Banda de Energia (Callister, 2010, cap. 18, p. 722) que explica como ocorre o processo de condução eletrônica nos materiais sólidos. Nota-se, entretanto, na literatura uma diferenciação destes termos quando se trata de semicondutores inorgânicos e orgânicos. Os termos banda de valência e banda de condução referem-se aos dispositivos que utilizam materiais inorgânicos (e.g. silício) e para a tecnologia orgânica (e.g. polímeros) os termos são definidos como orbitais moleculares. Assim tem-se o orbital molecular mais alto ocupado (*the highest occupied molecular orbital*) HOMO e o orbital molecular mais baixo desocupado (*the lowest unoccupied molecular orbital*) LUMO para os dispositivos orgânicos, que correspondem aos termos banda valência e banda de condução, respectivamente, dos dispositivos inorgânicos. A Figura 5 apresenta o esquema que descreve o funcionamento de uma célula solar fotovoltaica. Nota-se a existência de dois contatos, um negativo ligado à banda de condução e outro positivo ligado a banda de valência. De acordo com Luque e Hegedus (2011) estes contatos são responsáveis por retirar os elétrons da banda de condução (utilizando-se um material semiconductor dopado, tipo-n) o qual circulará pelo circuito elétrico, retornando à banda de valência, (que possui um material semiconductor dopado, tipo-p). Estes semicondutores dopados (tipo-n e tipo-p) são arranjados na estrutura dos dispositivos inorgânicos formando a denominada heterojunção de dupla camada. Já a morfologia dos dispositivos orgânicos é denominada heterojunção maciça (*bulk*), dando origem à chamada camada ativa. Estes dois tipos de estruturas estão mostrados na Figura 7. “O uso da camada ativa no lugar da camada dupla foi o maior avanço trazido pelas células solares poliméricas (*polymer solar cells*) PSC, pois ela permitiu uma maior área de contato interfacial entre os materiais doadores e aceptadores, aumentando o número de portadores livres (elétrons e lacunas).” (SONDERGAARD, 2017.)

Figura 5: Esquema de funcionamento de uma célula solar fotovoltaica.



Fonte: Adaptado Luque e Hegedus 2011.

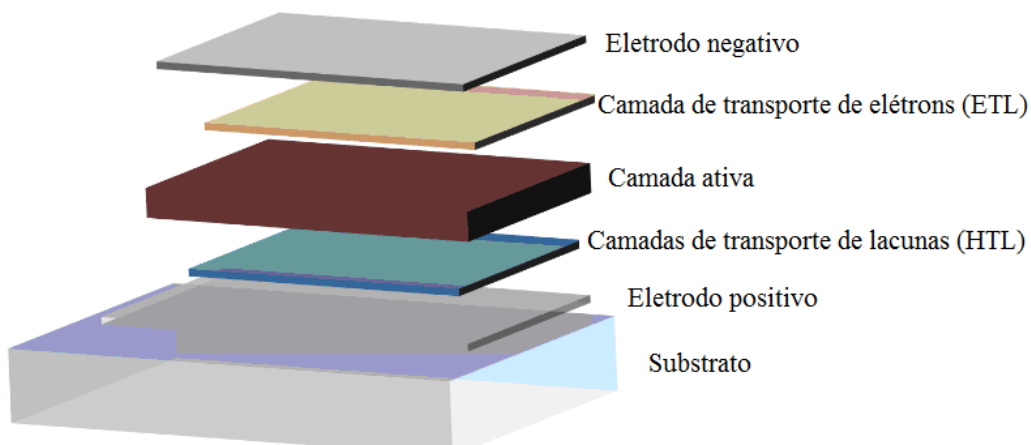
Figura 6: Morfologias da camada ativa de células fotovoltaicas. (a) Heterojunção de dupla camada e (b) Heterojunção maciça (*bulk*).



Fonte: Adaptado DTU Energy 2017.

A montagem dos dispositivos orgânicos, que são o foco deste trabalho, envolve a justaposição de outras camadas em relação à camada ativa, formando uma pilha de camadas, mostradas na Figura 7. A camada ativa é composta por dois materiais: Um doador, que absorve a luz e um aceitador, que separa o elétron da ligação elétron-lacuna (éxciton). (DAM e LARSEN-OLSEN, 2017). Além disso, para que o processo de separação do éxciton ocorra de maneira satisfatória, os materiais doadores precisam estar fisicamente muito próximos dos materiais aceitadores pois o comprimento destes éxcitons são de apenas 10 nm e possuem vida útil muito baixa (LUQUE; HEGEDUS, 2011).

Figura 7: Identificação das diferentes camadas de uma célula fotovoltaica orgânica.



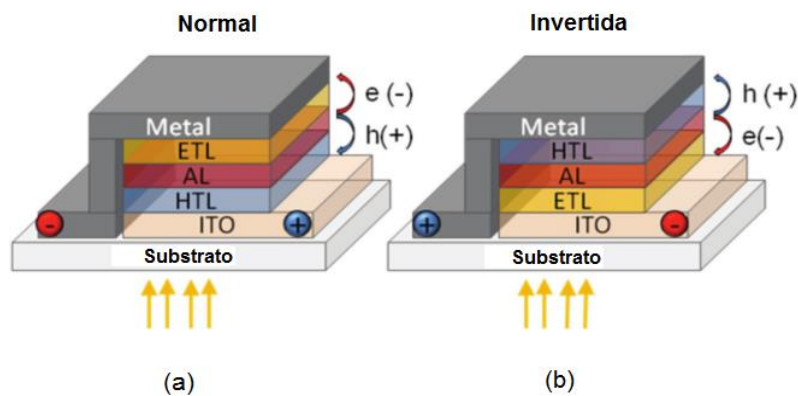
Fonte: Adaptado Dam e Larsen-Olsen 2017.

As camadas de transporte de elétrons (*electron transport layers*) ETL e lacunas (*hole transport layers*) HTL são formadas por materiais com propriedades que facilitam a retirada dos elétrons e lacunas da camada ativa e suas conduções aos respectivos eletrodos. Os materiais poliméricos mais utilizados para transporte de

lacunas são o poli (3,4-dioxietiltiofeno) e o poliestireno sulfonado (PEDOT:PSS). Também se utiliza camada de óxidos metálicos como o óxido de molibdênio (MoOx). E para a camada de transporte de elétrons também são utilizados os materiais fluoreto de lítio (LiF), cálcio (Ca) e óxidos metálicos como o óxido de zinco (ZnO) e óxido de titânio (TiO). Já os eletrodos são responsáveis por fazerem o contato externo com o circuito ao qual o dispositivo estará ligado. Uma consideração importante destacar é que um dos eletrodos de uma célula solar deve ser transparente para que a luz solar incidente chegue à camada ativa da célula. O material mais utilizado para este tipo de eletrodo é o óxido de estanho e índio (ITO) devido à sua alta transmitância e baixa resistência. Atualmente, o PEDOT:PSS tem sido muito utilizado como material nos eletrodos, desde que se tem conseguido melhorar a sua condutividade com a dopagem do material. Quanto aos substratos de células solares poliméricas, estes podem ser de plástico (e. g. PET), que conferem a característica de leveza e flexibilidade ao dispositivo, ou de vidro.

Segundo Jorgensen et al. (2012), em termos da geometria da pilha de camadas, existem dois tipos de estruturas: normal e invertida, ambas apresentadas na Figura 8. Nota-se que, basicamente, a diferença entre elas está no uso do eletrodo transparente (i. e., ITO) para transporte de portadores de carga positivas no caso da geometria normal e para transporte de cargas negativas no caso da geometria invertida, indicadas na Figura 8 como lacunas (*holes*), h , e elétrons, e , respectivamente. Estudos mostram que a geometria invertida, com eletrodos metálicos de prata (i. e., com alta função de trabalho) tende a gerar dispositivos mais estáveis.

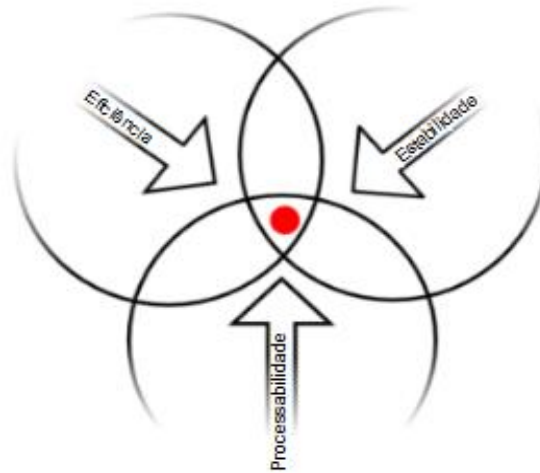
Figura 8: Geometrias (a) normal e (b) invertida de dispositivos de acordo com o sentido de penetração da luz através do substrato da célula.



Fonte: Adaptado Jorgensen et al. 2012.

As pesquisas atuais apontam para a construção de uma célula solar que preze pelas características de facilidade de síntese de materiais para produção em larga, em condições de processamento sem grandes exigências (e. g. vácuo e alta temperatura), além de materiais ambientalmente amigáveis. Dada as potenciais vantagens das PSC, as quais incluem processabilidade, flexibilidade, baixo custo e abundância de material para produção em larga escala, o termo “desafio da unificação” refere-se à escolha de um material para ser utilizado numa PSC que apresente um ponto ótimo de eficiência, estabilidade e processabilidade, conforme mostrado na Figura 9 (MADSEN, 2017).

Figura 9: Desafio da unificação de características para um material de uma PSC: unir eficiência, estabilidade e processabilidade num mesmo material.



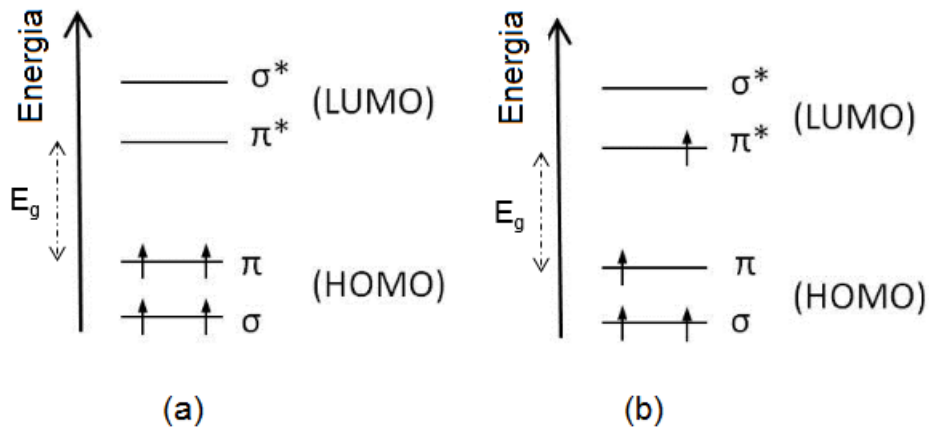
Fonte: Adaptado Madsen 2017.

3.4. Células solares poliméricas (*polymer solar cells*) PSC

3.4.1. Processo de condução eletrônica em materiais poliméricos

Nunzi (2002) explica que a estrutura eletrônica dos polímeros condutores é baseada no sistema π conjugado, que por definição, trata-se da alternância entre ligações simples e duplas ao longo da cadeia polimérica. Como os elétrons π têm mais mobilidade que os elétrons σ , eles podem se mover entre os átomos de carbono ao receberem energia. Carlé (2017) explica que os polímeros absorvem luz de acordo com a banda vazia de energia (*band gap*), E_g , que possuem. O valor de E_g é a diferença entre os níveis dos orbitais LUMO e HOMO e está representado na Figura 10 (a) e (b) em que se pode verificar a transferência de um elétron do estado π , localizado no orbital HOMO para o estado π^* do orbital LUMO, após receber a energia de um fóton que interagiu com a molécula de seu polímero. Este processo é denominado excitação.

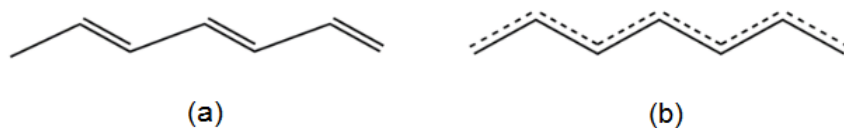
Figura 10: Diagrama de orbital molecular de um alqueno: (a) estado estacionário (sem excitação) e (b) estado após excitação (absorção de energia com um elétron excitado do orbital π para o orbital π^*).



Fonte: Adaptado Carlé 2017.

Após o processo de excitação, acontece um fenômeno conhecido como efeito Peierls, em que surge uma deslocalização das ligações duplas na cadeia polimérica. Nestes polímeros os orbitais p são orientados perpendicularmente à cadeia polimérica permitindo uma interação eletrônica entre as camadas duplas. Esta interação contribui para o mecanismo de condução eletrônica dos sistemas poliméricos conjugados (i. e., o polímero deixa de ser um material isolante e passa a ser condutor). A Figura 11 apresenta como exemplo o polímero poli acetileno em dois estados: Em (a) o polímero encontra-se no seu estado estacionário e em (b) no estado com ligações deslocalizadas.

Figura 11: Exemplo de deslocalização de ligações duplas em polímeros: (a) poli acetileno com ligações duplas alternadas (b) poli acetileno com ligações duplas deslocalizadas após processo de excitação (i. e. polímero adquire propriedades de condução eletrônica).



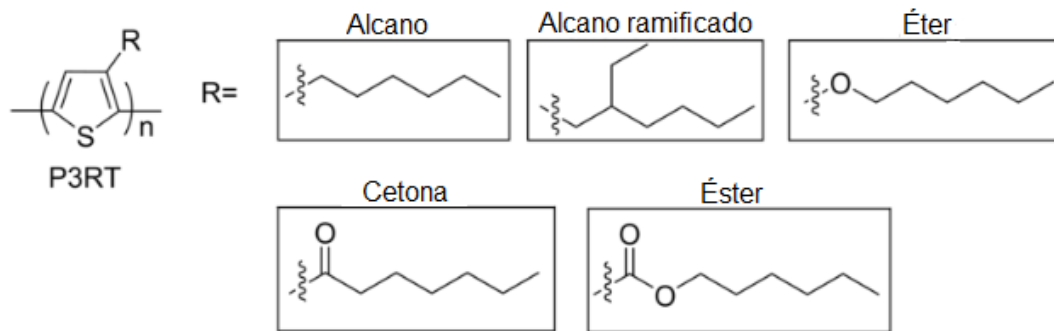
Fonte: Adaptado Carlé 2017.

3.4.2. Cadeias laterais

Carlé (2017) menciona que uma dentre as principais vantagens das células solares poliméricas (*polymer solar cells*) PSC é a possibilidade de que todas as camadas que compõe o dispositivo possam ser processadas a partir de soluções. Isto permite o processamento mais rápido em substratos flexíveis, com o uso de tecnologias de produção já consolidadas atualmente. Para tornar um polímero conjugado processável em solução é necessário incorporar cadeias laterais à cadeia principal deste polímero. Estas cadeias laterais são responsáveis por garantir boa solubilidade no solvente utilizado. Muitos tipos de cadeias laterais têm sido

estudadas e testadas nos polímeros conjugados que são utilizados em PSC, sendo os alcanos, éter, cetonas e ésteres, os mais utilizados. A Figura 12 apresenta alguns exemplos de cadeias laterais utilizadas.

Figura 12: Representação esquemática das diferentes cadeias laterais e ligações ao politiofeno (P3RT).



Fonte: Adaptado Carlé 2017.

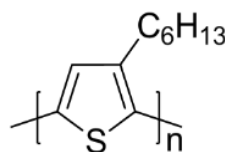
As cadeias laterais também exercem uma grande influência na morfologia da blenda que forma a heterojunção maciça (*bulk heterojunction*) BHJ da camada ativa e, portanto, interfere na eficiência dos dispositivos. Estudos tem mostrado a influência da mudança do tipo, tamanho, posição e número de cadeias laterais nos parâmetros dos PSC, mas como regra comum, tem-se que as cadeias laterais devem ser posicionadas de forma que causem o mínimo de dificuldade em formar uma estrutura planar no estado sólido (i. e. com menos torções na cadeia principal). Outra regra propõe que o número de átomos de carbono na cadeia lateral não deve ser menor que aqueles que compõem a cadeia principal para garantir boa solubilidade em solventes comuns.

3.4.3. Materiais importantes para a camada ativa de células solares orgânicas

Doadores

Os doadores em células solares são os materiais que absorvem a luz. Nas células solares poliméricas (*polymer solar cell*) PSC estes materiais podem ser um polímero ou uma pequena molécula (e. g. fulereno) na qual um elétron é excitado e transferido para um material aceitador. O polímero P3HT (poli(3-hexiltiofeno) é atualmente o mais utilizado para células solares PSC. A eficiência deste tipo de PSC é tipicamente entre 4-5%, que está próxima do desempenho ótimo deste sistema. A Figura 13 apresenta este polímero.

Figura 13: Polímero poli(3-hexiltiofeno), muito utilizado na camada ativa de células fotovoltaicas orgânicas.



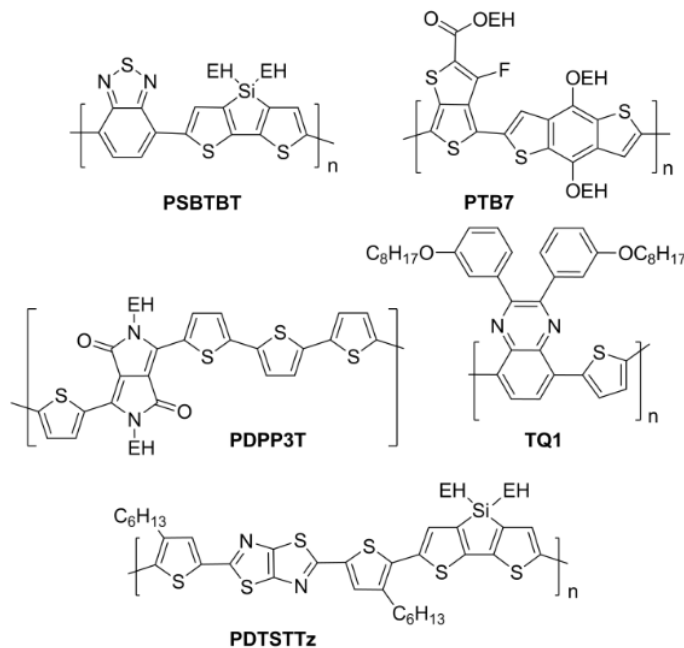
Fonte: Adaptado Carlé 2017.

A síntese do polímero P3HT é curta e envolve 3 a 4 estágios, dependendo do método de sintetização escolhido. As rotas de sintetização são:

- Rieke
- McCullough
- Transposição de Grignard (GRIM)
- Polimerização por arilação direta (DARP)
- Acoplamento cruzado Stille

É possível sintetizar P3HT com alta regularidade de regiões, apresentando características estáveis e baratas. O desafio com relação ao P3HT é conseguir ajustar a sua região de absorção com o espectro solar, de forma a melhorar a eficiência das células. Outros materiais poliméricos têm sido estudados por décadas para PSC e são conhecidos como polímeros de baixa banda vazia (*low band gap polymers*). Por definição, os polímeros de baixa banda vazia são aqueles que absorvem luz com comprimentos de ondas maiores que 650 nm, o que corresponde a uma banda vazia menor que 2 eV. Isso significa que eles têm uma melhor interação com o espectro solar e podem absorver mais fótons que o P3HT e assim aumentar a corrente e conseqüentemente a eficiência da célula solar. A Figura 14 mostra alguns polímeros de baixa banda vazia conhecidos. Esta baixa banda vazia normalmente consiste um elétron enriquecido, uma unidade doadora, um elétron empobrecido e uma unidade aceitadora. Esta aproximação entre as unidades doadoras e aceitadoras cria uma separação parcial na cadeia principal do polímero, que resulta na diminuição da banda vazia. A utilização deste tipo de polímero nas PSC tem aumentado para 7-10% o desempenho dos dispositivos através da diminuição da banda vazia da camada ativa dos dispositivos.

Figura 14: Exemplos de polímeros com baixa banda vazia (*low band gap*).

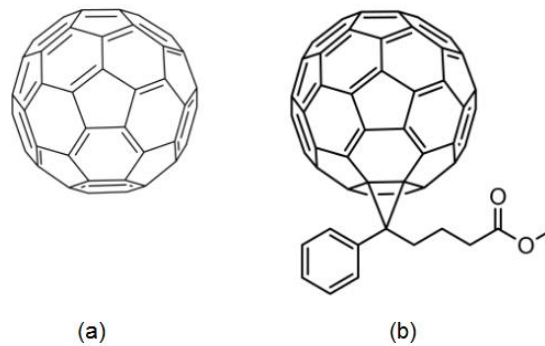


Fonte: Adaptado Carlé 2017.

Aceitadores

Os materiais aceitadores são os que aceitam os elétrons dos doadores e assim asseguram a separação das cargas (i. e. pares elétron-lacuna chamados de éxcitons). O material aceitador mais aplicado é o fulereno PC61BM (fenil-C61-ácido butírico éster metil) que é solúvel na maioria dos solventes orgânicos. Nas primeiras células solares orgânicas o fulereno C60 evaporava para a camada do polímero transformando a camada ativa numa dupla camada. Com o PC61BM foi possível misturar o polímero com o material aceitador numa solução antes de proceder com o revestimento por rotação (*spin coating*), transformando a camada ativa numa heterojunção maciça (*bulk heterojunction*). A Figura 15 mostra o C60 e o PC61BM. O PCBM é sintetizado em quatro etapas a partir do C60.

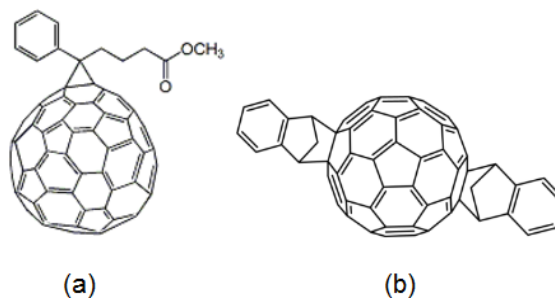
Figura 15: Ilustração dos polímeros C60 e PC61BM



Fonte: Adaptado Carlé 2017.

Além do PCBM existem outros tipos de fulerenos, alguns exemplos estão mostrados na Figura 16, o mais importante é o PC71BM, que tem o mesmo grupo funcional, mas é baseado no C70. Os pesquisadores têm estudado muitos derivados dos fulerenos com o intuito de afinar os níveis de energia dos seus compostos (e. g o nível LUMO do ICBA é 0,17 eV mais alto comparado com o PC61BM, isso significa que o V_{oc} e como consequência a eficiência da célula aumenta quando se usa ICBA ao invés de PC61BM numa célula baseada em P3HT).

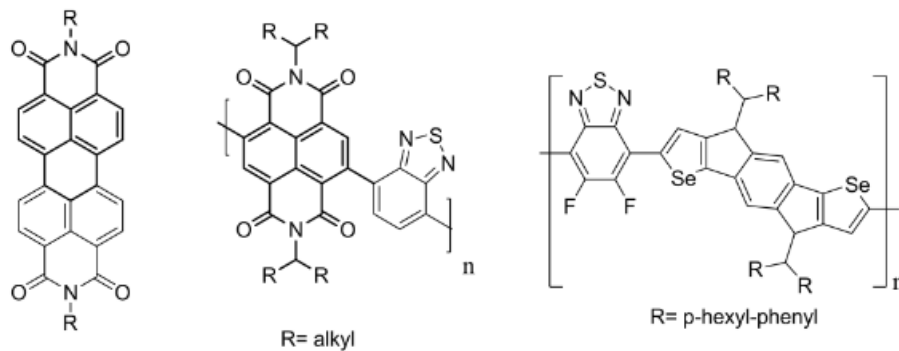
Figura 16: Exemplos de outros tipos de fulereno, (a) PC71BM e (b) indeno-bis-C61-aducto (ICBA)



Fonte: Adaptado Carlé 2017.

A partir de 2010 os pesquisadores estudaram outras moléculas como aceitadoras para conseguir PSC de alto rendimento. Dentre elas estão os derivados de perilenos e pentacenos. Polímeros também têm sido estudados como aceitadores com o intuito de se conseguir uma célula completamente polimérica. A vantagem deste último tipo de célula seria a facilidade de modulação (i. e., ajuste) da banda vazia (*band gap*) destes polímeros o que garantiria um transporte de carga eficiente entre os doadores e aceitadores na camada ativa. Alguns exemplos de pequenas moléculas e polímeros usadas como aceitadoras em OSC são mostradas na Figura 17.

Figura 17: Exemplos de pequenas moléculas e polímeros usadas como aceitadoras.

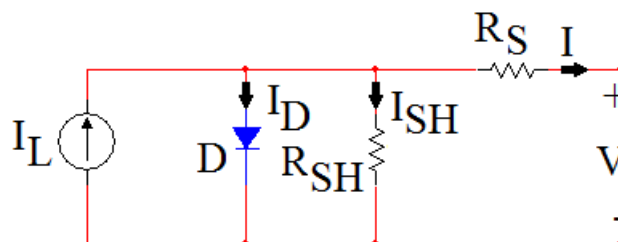


Fonte: Adaptado Carlé 2017.

3.5. Caracterização de Células solares orgânicas (OSC)

Dam e Larsen-Olsen (2016) mencionam que para medir os parâmetros de uma célula solar é preciso conhecer o seu funcionamento. A Figura 18 mostra o circuito elétrico equivalente de uma célula solar (válido tanto para a tecnologia inorgânica quanto para a orgânica). A fonte de corrente I_L representa a corrente elétrica gerada pela absorção dos fótons (energia luminosa). O diodo D advém das características construtivas da célula. A resistência R_s (série) e R_{SH} (shunt) são denominadas “resistências parasitas”, sendo a resistência R_s relacionada com as resistências dos materiais de cada camada aliadas às resistências de todos os contatos e terminais no circuito, enquanto o valor de R_{SH} refere-se à corrente de fuga devido às características não ideais e impurezas na região de absorção do diodo. Os valores ideais de R_s e R_{SH} são zero e infinito, respectivamente.

Figura 18: Circuito elétrico equivalente para células solares.



Fonte: Adaptado Dam, Larsen-Olsen, 2017.

De acordo com a Figura 18 tem-se que a que a corrente I através do circuito pode ser descrita como:

$$I = I_L - I_D - I_{SH} \quad (1)$$

Sendo:

I : corrente de saída da célula solar

I_L : fotocorrente gerada

I_D : corrente no diodo

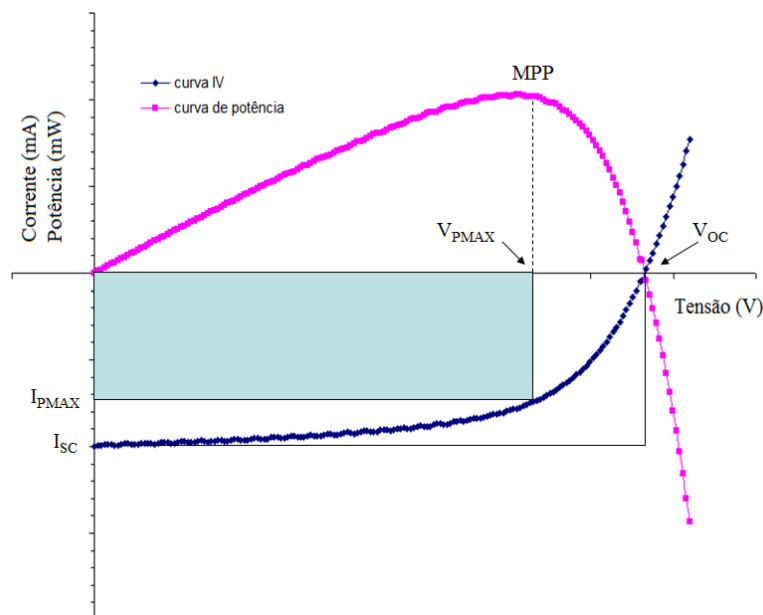
I_{SH} : corrente no resistor shunt (R_{SH})

Fazendo-se a expansão da equação (1) com a substituição da corrente no diodo e a corrente no resistor R_{SH} , tem-se:

$$I = I_L - I_o \cdot \left\{ e^{\left[\frac{q(V+IR_S)}{nKT} \right]} - 1 \right\} - \frac{V + IR_S}{R_{SH}} \quad (2)$$

Percebe-se que a equação depende dos parâmetros internos e da queda de tensão entre dois pontos de contato. O método mais utilizado para testar o desempenho de uma célula solar é através do traçado da chamada curva característica corrente-tensão (curva IV) do dispositivo. O procedimento para a obtenção da curva IV de uma célula fotovoltaica é através da varredura de um valor de tensão elétrica aplicada sobre a célula, medindo-se a resposta da corrente elétrica na mesma. A curva IV é o gráfico dos valores de corrente obtidos em função da tensão elétrica aplicada, conforme pode ser visto na Figura 19.

Figura 19: Curva IV e de potência indicando os parâmetros elétricos de células solares.



Fonte: Próprio autor.

O ponto indicado como V_{oc} refere-se à tensão de circuito aberta (*open circuit voltage*), ou seja, à máxima tensão fornecida pela célula (quando esta está sem carga conectada). Já o ponto I_{sc} refere-se ao valor máximo de corrente, também conhecido como corrente de curto-circuito (*short circuit current*) que a célula pode fornecer, ou seja, quando a carga conectada aos seus terminais for igual a zero. Com a utilização de um simples voltímetro é possível a medição dos parâmetros V_{oc} e I_{sc} . Entretanto, o ponto de operação de uma célula fotovoltaica está relacionado com o ponto de potência máxima (*maximum power point*) MPP que é extraído da curva de potência (Figura 19). Essa curva é obtida pela multiplicação dos valores de tensão e corrente previamente encontrados.

Segundo Reese et al. (2011) mais importante que o valor máximo de potência de uma célula fotovoltaica é a relação entre ela e o produto dos valores de V_{oc} e I_{sc} , parâmetro este definido como fator de preenchimento, FF (*fill factor*):

$$FF = \frac{I_{P_{max}} \cdot V_{P_{max}}}{I_{sc} \cdot V_{oc}} \quad (3)$$

O fator de preenchimento pode ser entendido como a porcentagem da área retangular destacada na Figura 19 em relação ao retângulo formado pelo produto de V_{oc} e I_{sc} . Seu valor é inferior a 1 e está na faixa de 0,7 a 0,8 para células cristalinas (Kinninger, 2003, p.44) e valores muito variados, mas em torno de 0,5 para células orgânicas. (GUPTA et al., 2010)

Outro parâmetro extraído da curva IV é a eficiência da célula PCE (*power conversion efficiency*), que é a razão entre a eletricidade gerada e a energia luminosa de entrada:

$$PCE = \frac{I_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{P_{luminosa}} \quad (4)$$

O traçado da curva com os valores de PCE obtidos ao longo do tempo revela a instabilidade dos parâmetros das OSC cuja explicação está relacionada com a diversidade de materiais e arquiteturas utilizadas na construção do dispositivo e que as razões intrínsecas para falhas destes dispositivos são muito pouco conhecidas sendo, na prática, aliviadas com o encapsulamento dos mesmos. (REESE et al., 2011)

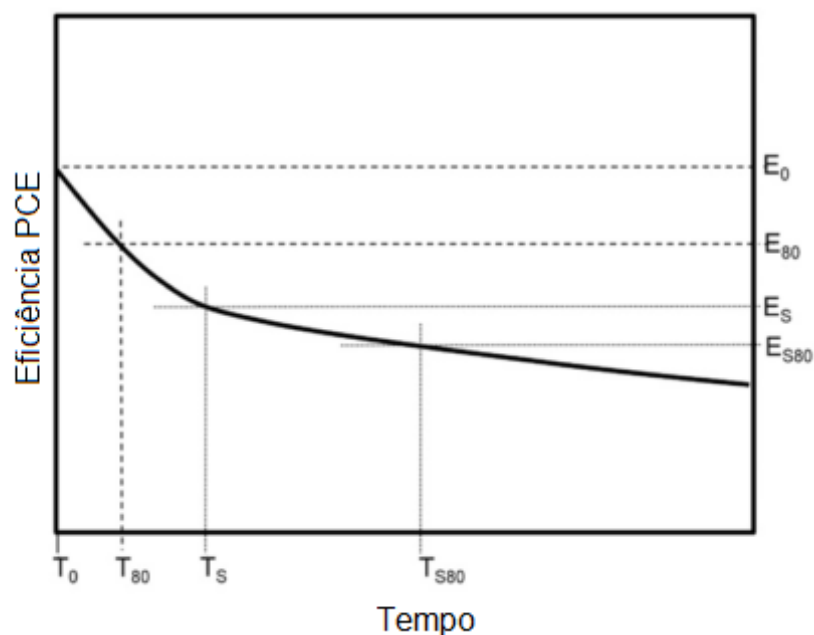
3.6. Vida útil operacional de uma célula solar orgânica (osc)

De Bettignies et al. (2006) propôs um estudo acelerado para prever a vida útil de OSC que utilizam a blenda P3HT:PCBM como camada ativa. Este estudo utiliza o modelo de Arrhenius de degradação e conclui que para que uma OSC tenha uma vida útil elevada o valor da corrente de curto-circuito (I_{sc}) deve ser mantido acima de 80% de seu valor inicial após 1000 horas de degradação. Reese et al. (2011) menciona que o modelo conhecido como “T80” é o mais utilizado para prever a vida útil de células OSC. Mateker et al. (2015) menciona que a eficiência (*power conversion efficiency*) PCE de uma PSC degrada com o tempo em dois estágios: o primeiro é de degradação rápida, chamado de “estágio de cauterização” (*burn in*) que vai diminuindo com o tempo. Já o segundo estágio refere-se a um período de “degradação linear” cuja inclinação representa esta fase determina a vida útil da célula. Mateker et al. (2015) explica como calcular a vida útil de uma OSC:

“A inclinação da parte linear determina a vida útil de uma PSC, que é definido como o tempo necessário para que a célula solar atinja 80% (T80) da sua eficiência após o período de cauterização (*burn in*). Se o processo de degradação continuar lentamente e o T80 não for atingido enquanto a célula for monitorada, então a sua vida útil será determinada pela extrapolação linear da performance após o período de cauterização.”

A Figura 20 mostra o decaimento do desempenho de OSC ao longo do tempo, com os dois estágios mencionados acima. Nota-se nesta figura a existência de quatro pares de parâmetros que definem a estabilidade de uma OSC. Estes parâmetros são detalhados na Tabela 4.

Figura 20: Decaimento do desempenho de OSC ao longo do tempo com os estágios de cauterização (*burn in*) (de T_0 até T_S) e decaimento linear (de T_S até T_{S80})



Fonte: Reese et al. (2011), adaptado.

Tabela 4: Definição dos quatro pares de parâmetros necessários para definir a estabilidade de um dispositivo OSC.

Pontos	Definição
E_0, T_0	E_0 é a medida inicial de uma OPV, imediatamente após a sua fabricação, no tempo = 0, T_0 .
E_s, T_s	E_s é o segundo ponto de medida, definido arbitrariamente pelo usuário em um tempo T_s , após a fabricação do dispositivo.
E_{80}, T_{80}	E_{80} é a medida da OPV após o decaimento de 20% do valor inicial de teste E_0 . T_{80} é o Tempo necessário para o decaimento até E_{80} .
E_{s80}, T_{s80}	E_{s80} é a medida da OPV após o decaimento de 20% do segundo ponto de teste, E_s . T_{s80} é o tempo necessário para o decaimento até E_{s80} .

Fonte: Reese et al. (2011), adaptado.

3.7. Medindo e relatando a Estabilidade e vida útil de célula solares orgânicas (OSC)

“Uma parte importante para a compreensão dos mecanismos de degradação de células OSC é a avaliação apropriada dos seus parâmetros de desempenho ao longo do tempo” (Reese et al. 2011). Assim, com o intuito de padronizar os dados de estabilidade e vida útil reportados por diferentes laboratórios, foram criados os primeiros protocolos para relatos destes dados. Estes protocolos somam os resultados das discussões apontadas nos três primeiros encontros da comunidade científica, ISOS (*International Summit on Organic Photovoltaic Stability*), para discutir as diretrizes a serem tomadas com relação à tecnologia de dispositivos OPV, uma vez que tal tecnologia apresenta características peculiares e por vezes diferentes das outras tecnologias, como no caso do silício. Neste documento foram criadas as seguintes categorias:

- Testes de armazenamento no escuro (*dark*)
- Testes de condições externas (*outdoor*)
- Testes em condições climáticas simuladas em laboratório (*laboratory weathering testing*)
- Testes de ciclos térmicos (*thermal cycling*)

Cada categoria acima foi então dividida em três níveis (básico, médio e avançado), de acordo com o grau de instrumentação e complexidade necessários para a realização dos testes.

Reese et al. (2011) define assim o objetivo de tais testes:

“O objetivo destes procedimentos recomendados é aumentar a quantidade de dados que podem ser prontamente comparados entre diferentes laboratórios. Como a determinação dos efeitos de diferentes variáveis ainda está em processo de investigação, não é claro afirmar quais variáveis devem ser cuidadosamente controladas. Contudo, devido à relação desconhecida das diferentes condições de estresse na estabilidade dos dispositivos, foi sugerido que o número e variações de testes seja limitado a um conjunto apropriado de condições até que um arranjo mais sofisticado e relevante de condições de testes possa ser identificado baseado nos dados adquiridos através de estudos de comparação inter laboratoriais.”

Reese et al. (2011) sugere ainda que para a caracterização de células OSC a serem usadas em aplicações internas (e.g. células usadas dentro de prédios), seja utilizada a fonte de luz a que estas células estarão submetidas, e.g. iluminação de LED. Reese et al. (2011) menciona ainda que é importante relatar a variação na degradação entre múltiplos dispositivos e recomenda um nível de confiança de 95% para os dados de T80.

A Tabela 5 apresenta uma visão geral do protocolo de testes “no escuro” (*dark*) em seus três níveis. A Tabela 6 apresenta o detalhamento do protocolo de testes “no escuro” (*dark*) em seus três níveis.

Tabela 5: Visão geral do protocolo de testes "no escuro" (*dark*) em seus três níveis.

Tipo do teste	Escuro (<i>dark</i>)		
ID do teste	ISOS-D-1 Prateleira	ISOS-D-2 Armazenamento em alta temperatura	ISOS-D-3 Ciclos de umidade e calor
Fonte de luz	Nenhum	Nenhum	Nenhum
Temperatura	Ambiente	65/85°C	65/85°C
Umidade relativa	Ambiente	Ambiente (baixo)	85%
Ambiente	Ambiente	Forno	Câmara de ambiente
Fonte de luz	Simulador solar ou de luz solar	Simulador solar	Simulador solar
Carga	Circuito aberto	Circuito aberto	Circuito aberto

Fonte: Reese et al. (2011), adaptado.

Tabela 6: Detalhamento do protocolo de testes "no escuro" (*dark*) em seus três níveis.

	ISOS-D-1 (estante)	ISOS-D-2 (armazenamento em alta temperatura)	ISOS-D-3 (ciclos de calor e umidade)	
Configuração do Teste	Fonte de Luz	Nenhum (escuro)	Nenhum (escuro)	Nenhum (escuro)
	Carga	Circuito aberto	Circuito aberto	Circuito aberto
	Temperatura de armazenamento	Ambiente	65/85 ± 2°C	65/85 ± 2°C
	R.H. de armazenamento	Ambiente	Ambiente (baixa)	85 ± 3%
	Fonte de luz de caracterização	Simulador solar ou luz do sol natural	Simulador AM1.5G	Simulador AM1.5G
Protocolo do teste	Temperatura / R.H. de armazenamento	Monitorar valores ambientais	Controlar e monitorar a temperatura do dispositivo e monitorar R.H.	Controlar e monitorar a temperatura e R.H do dispositivo
	Intervalo mínimo de medições	Diariamente a semanalmente (ajustar ao desempenho do dispositivo)	Diariamente a semanalmente (ajustar ao desempenho do dispositivo)	Diariamente a semanalmente (ajustar ao desempenho do dispositivo)
	Temperatura de caracterização	Monitorar	Monitorar	Usar condições padrões de relatos em IEC 60904-3/ASTM E948 (i.e.25 ± 2/25 ± 1°C)
	Nível de irradiância de caracterização	Monitorar	Controlar (800 - 1100 W/m ²)	Controlar (800 - 1100 W/m ²)
Saída	Hora/Data	Reportar	Reportar	Reportar
	Caracterização da fonte de luz	Reportar o tipo e o grau de irradiância	Reportar o tipo e o grau de irradiância	Reportar o tipo e o grau de irradiância
	Temperatura / R.H. de armazenamento	Reportar	Reportar	Reportar
	Parâmetros de desempenho instantâneo	Reportar I _{sc} e V _{oc} (reportar FF e PCE/MPP se aplicável)	Reportar I _{sc} , V _{oc} , FF e PCE/MPP; I-V opcional	Reportar I _{sc} , V _{oc} , FF e PCE/MPP; I-V opcional
	Monitoramento da temperatura	Unidade de medição de temperatura ambiente	RTD preferencialmente, outro dispositivo com ± 2°C é aceitável	RTD preferencialmente, outro dispositivo com ± 2°C é aceitável
	Armazenamento	Gaveta, etc.	Forno, câmara climática	Câmara de climática

Fonte: Reese et al. (2011), adaptado.

4. Materiais e Métodos

4.1. Materiais Utilizados

As células solares orgânicas (*organic solar cells*) OSC utilizadas na parte experimental deste trabalho estão apresentadas na Figura 21. Trata-se, na verdade, de um módulo composto por 8 células conectadas em série, com tamanho físico de 140×100 mm e uma área ativa de 50 cm^2 . Por se tratarem de módulos ainda em estudo, os únicos parâmetros de referência fornecidos são de tensão de circuito aberto (*open circuit voltage*), V_{oc} , cujo valor é de aproximadamente 6 volts e de corrente de curto circuito (*short circuit current*) I_{sc} , com um valor na faixa entre 40 e 70 mA. Estes valores de referência são obtidos quando os módulos são expostos a uma irradiância estabelecida pela norma ASTM G173 ($100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$). A Tabela 7 apresenta a especificação dos parâmetros mencionados.

Figura 21: Células solares orgânicas (OSC) utilizadas neste trabalho experimental.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 7: Especificação dos módulos OSC usados experimentalmente neste trabalho.

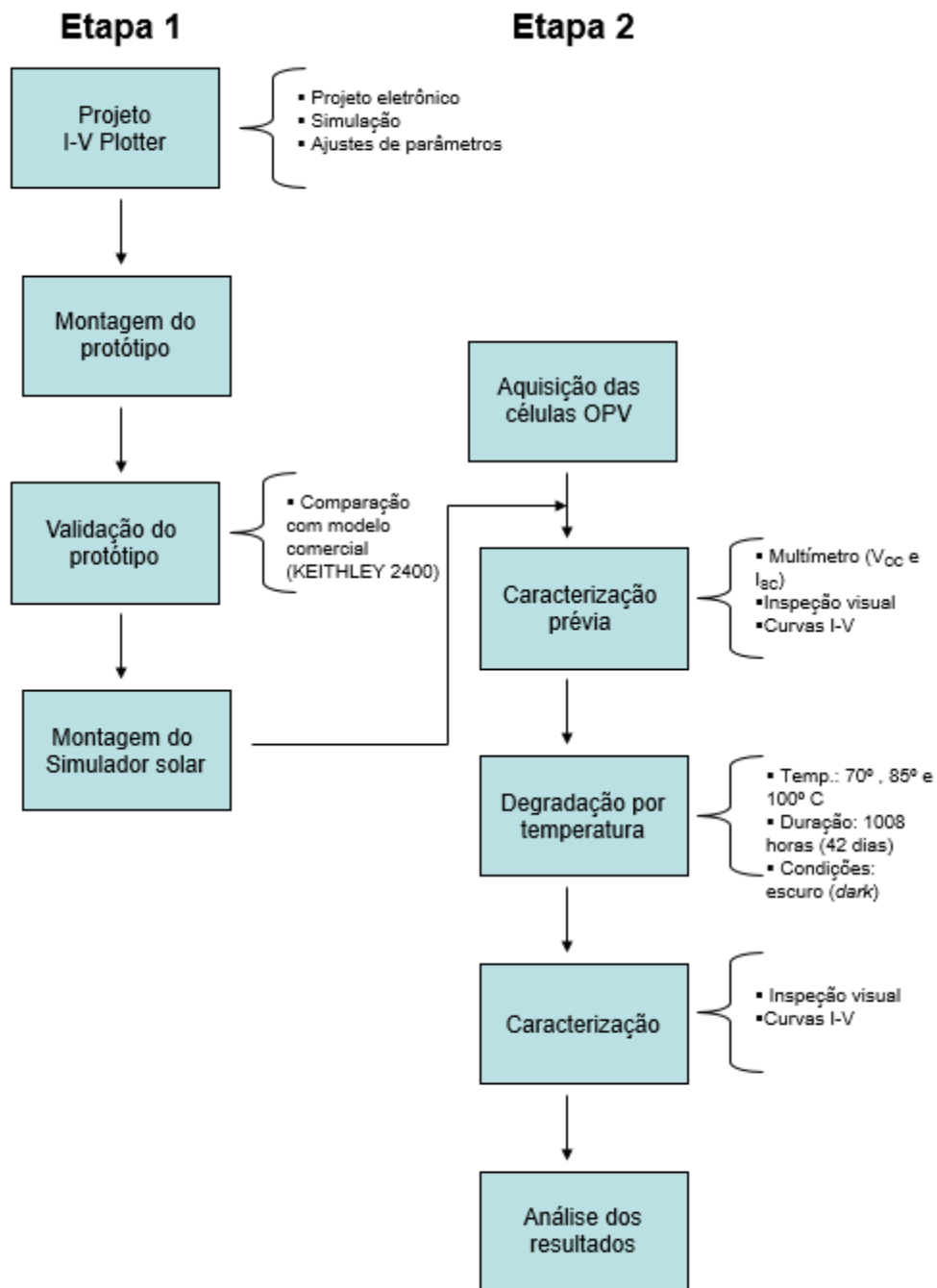
Especificação dos módulos OSC	
Número de células por módulo	8
Tamanho físico	140 × 100 mm
Área ativa	50 cm ²
Tensão de circuito aberto (V_{oc})	aproximadamente 6 V
Corrente de curto circuito (I_{sc})	entre 40 e 70 mA
Eficiência (PCE)	aproximadamente 2 %

Fonte: Próprio autor.

4.2. Metodologia

De acordo com Rizzo et al. (2016), para a obtenção dos parâmetros de desempenho (eficiência, fator de preenchimento, potência máxima, corrente de curto circuito e tensão de circuito aberto) de amostras submetidas a estresses acelerados, deve-se, periodicamente, realizar o levantamento da curva característica corrente-tensão (curva I-V) dos dispositivos. Com o intuito de realizar um teste acelerado de degradação por temperatura sob células solares orgânicas (*organic solar cells*), OSC, este trabalho foi dividido em duas etapas de acordo com o fluxograma apresentado na Figura 22. A Etapa 1 compreende a elaboração de um projeto e a montagem de todo o aparato necessário para a caracterização de células solares. Características como menor custo e escalabilidade para projetos maiores foram prezadas nesta etapa. Já a Etapa 2 apresenta os procedimentos de monitoração e caracterização das células pré e pós degradação por temperatura.

Figura 22: Fluxograma das etapas de desenvolvimento do trabalho.

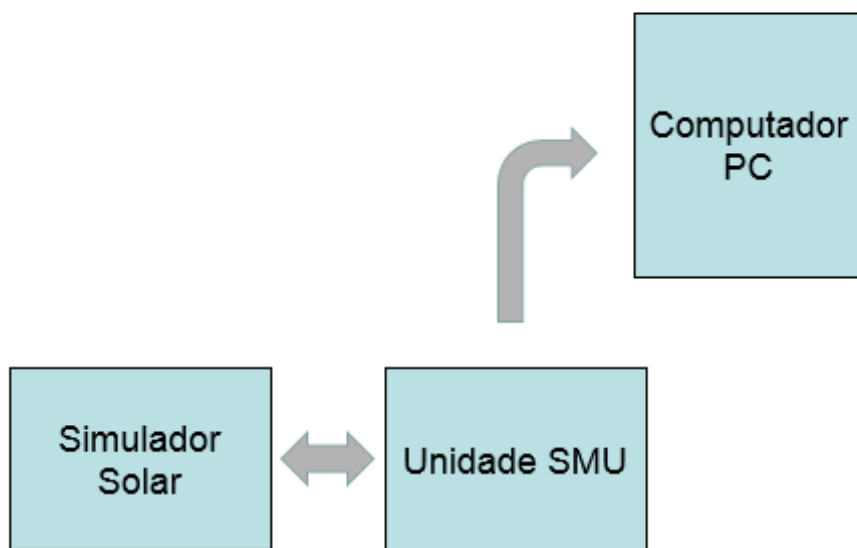


Fonte: próprio autor.

4.2.1. Sistema para a caracterização de células solares

O sistema necessário para a caracterização dos parâmetros elétricos de células solares é composto por um simulador solar, uma unidade SMU (*source meter unit*) e um computador pessoal em que os dados levantados são tratados e apresentados. O esquema deste sistema está apresentado na Figura 23. O simulador solar emite a irradiação luminosa necessária para caracterização de células. O valor de referência para esta irradiação é chamado de AM 1.5G e equivale a 1000 W.m^{-2} (100 mW.cm^{-2}) para irradiação igual 1 sol (1 *SUN*). A unidade SMU é o equipamento responsável por fazer uma varredura de valores de tensões elétricas na célula, medindo seus respectivos valores de corrente. Por fim, os pares de tensão e corrente são repassados a um computador pessoal para que as curvas possam ser traçadas.

Figura 23: Esquema de um sistema para caracterização de células solares.



Fonte: próprio autor.

A Figura 24 mostra um simulador solar comercial ABET Technologies e a Figura 25 mostra uma unidade SMU comercial tipo KEITHLEY 2400.

Figura 24: Simulador solar ABET Technologies.



Fonte: <http://abet-technologies.com/solar-simulators/> Acesso em 30 jan. 2017

Figura 25: Unidade medidora SMU (*source meter unit*) modelo KEITHLEY 2400.



Fonte: <https://www.trsrentelco.com/category/meters/digital-multimeters/keithley/2400> Acesso em 30 jan. 2017

4.2.2. Projeto do sistema para caracterização de células solares

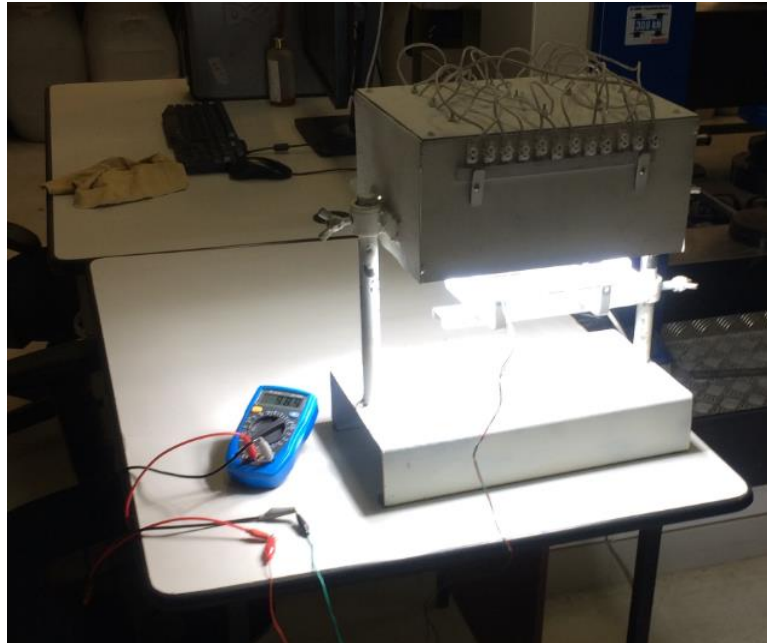
Reese et al. (2011) descreve procedimentos em três níveis (básico, intermediário e avançado) que exigem, desde o mínimo de instrumentação (e.g. apenas um multímetro) e poucos protocolos a serem seguidos à níveis mais sofisticados de instrumentação (e.g. câmara climática) e protocolos mais apurados. Tudo isso tem como objetivo de gerar um consenso nos relatórios entre diferentes laboratórios para que os mesmos sejam comparados entre si. Neste documento, com relação à fonte de luz utilizada para a caracterização das células, as recomendações partem do uso da luz solar natural ao uso de simulador solar. Neste último caso, quanto ao uso do tipo de iluminação, é feita uma ressalva para que a caracterização das células em aplicações internas (i. e. dentro de prédios) utilizem as fontes de luz às quais as células estarão submetidas (e.g. um espectro irradiante diferente do sol pode ser utilizado, como no caso da iluminação fluorescente e com lâmpadas LED, muito comuns em iluminação interna de prédios). Krebs et al. (2011) descreve uma plataforma compacta para teste de células solares utilizando lâmpadas de LED. Reese et al. (2011) descreve algumas características desejáveis para o instrumento utilizado para aquisição da curva I-V, uma vez que nem sempre é mandatória a utilização de uma unidade SMU:

- Tensão de varredura: ± 1 a 2 V para cada junção simples (no caso de módulos compostos por células interconectadas, o valor deve ser multiplicado pelo número de células);
- Números de pontos: 100 a 200 (para a determinação com exatidão dos parâmetros como eficiência e valor de potência máxima das células);
- Intervalo de tempo de medição entre os pontos: 10 a 100 ms;
- Medição da curva “no escuro” (*dark*) anterior à medição “sob iluminação”;
- Curvas sob iluminação obtidas repetidamente até apresentarem estabilidade de 3%;
- As células devem ser deixadas por alguns minutos sob o simulador solar para atingirem o equilíbrio (i.e., temperatura estável);
- Nível de irradiância: valor próximo a 1000 W.m^{-2} (100 mW.cm^{-2}).

Para a realização deste trabalho, optou-se pela utilização de uma plataforma de baixo custo utilizando-se iluminação de LED (temperatura de cor igual à 6500 K, correspondente à luz do dia), muito comum no mercado atualmente e recomendada para a iluminação de ambientes internos em que há a manipulação de objetos como áreas de serviço, cozinha, salas de aula, garagens e banheiros. (CIDALED, 2016)

O simulador solar montado pode ser visto nas Figura 26 e utiliza 9 lâmpadas de LED de 15W. Conforme determinado por Krebs et al. (2011) a distância entre as lâmpadas e a célula foi projetada em torno de 20 cm para assegurar regularidade de iluminação sobre as células. O valor da irradiância é controlado através do uso de uma célula de silício acoplada na base de fixação das células no simulador. Esta célula é ligada a um multímetro que mede e monitora o valor de I_{SC} . Caso seja necessário, o valor de I_{SC} é ajustado pela regulação da altura da base de fixação das células feita pelo operador, durante os ensaios. O valor de referência de I_{SC} , correspondente à irradiância de 1 SUN, foi ajustado para 15,6 mA, conforme pré-calibração realizada por Madureira Silva et al. (2016).

Figura 26: Simulador solar projetado com lâmpadas de LED.



Fonte: próprio autor.

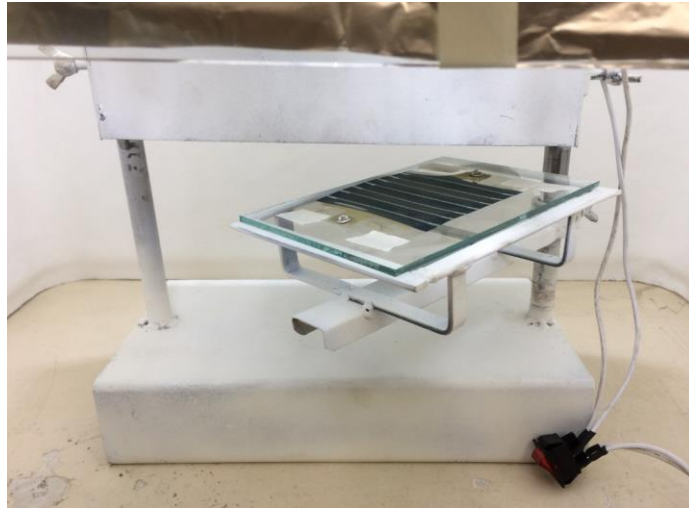
A Figura 27 detalha o arranjo de lâmpadas LED utilizado para iluminar de maneira uniforme as células solares (até útil de 50 cm²). A Figura 28 detalha o porta amostras do simulador solar projetado.

Figura 27: Detalhe do arranjo de lâmpadas de LED usadas no simulador solar.



Fonte: próprio autor.

Figura 28: Detalhe do porta amostras do simulador solar projetado.

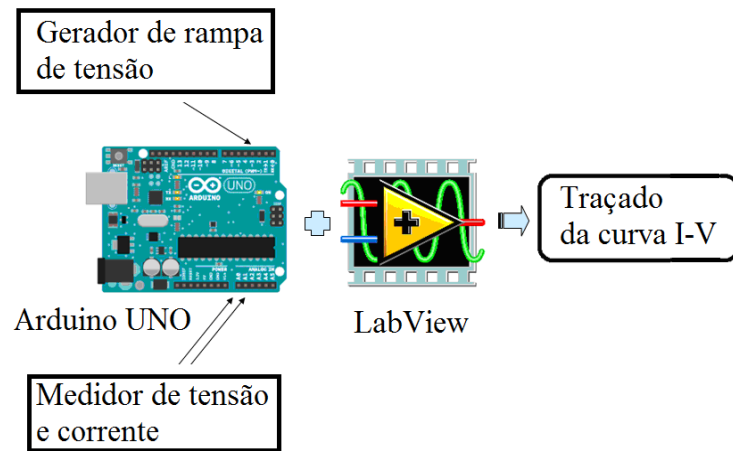


Fonte: próprio autor.

O simulador solar projetado foi acondicionado dentro de uma capela de exaustão QUIMIS, modelo Q216-11 para minimizar a influência de parâmetros externos (e.g. temperatura e umidade relativa do ar). A temperatura da sala foi mantida climatizada na faixa de $24\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2$.

A Figura 29 detalha o esquema instrumental utilizado para a aquisição dos dados de tensão e corrente elétrica, necessários para o traçado da curva característica I-V das células fotovoltaicas. Esta parte instrumental realiza a mesma função que a unidade SMU num sistema mais sofisticado, mas é composta por uma placa ARDUINO UNO atuando em conjunto com um software aplicativo gerado no LabView (NATIONAL INSTRUMENTS) para obter resultados de tensão e corrente elétrica necessários para traçar a curva I-V, diminuindo consideravelmente o custo do sistema. Além disso, esta proposta visa proporcionar uma boa escalabilidade para desenvolvimento de projetos futuros, em que várias células poderão ser monitoradas conjunta e continuamente. A partir deste ponto do trabalho, esta parte instrumental do projeto será referida como “I-V Plotter”.

Figura 29: Detalhamento do sistema para aquisição de dados projetado para levantamento da curva I-V. (I-V Plotter)



Fonte: Próprio autor.

A plataforma digital ARDUINO UNO, de baixo custo (hardware e software abertos), é composta por 14 entradas/saídas digitais (sendo 6 dessas configuráveis como saída PWM), 6 saídas analógicas com 10 bits de resolução e um processador operando a 16 MHz. Os dados adquiridos com o ARDUINO são transferidos para um computador que terá um software aplicativo responsável por gerenciar as atividades de comunicação entre o ARDUINO e o computador. Esse aplicativo será desenvolvido utilizando o ambiente de programação LabView (NATIONAL INSTRUMENTS). A comunicação entre o ARDUINO e o LabView é feita por cabo USB e é necessária a instalação da ferramenta LIFA (LabView interface for arduino) seguindo-se as orientações descritas no link: <http://vishots.com/getting-started-with-the-labview-interface-for-arduino>. A Tabela 8 apresenta os pinos utilizados no ARDUINO e suas respectivas funções.

Tabela 8: Relação de pinos utilizados no ARDUINO UNO e descrição de suas funções.

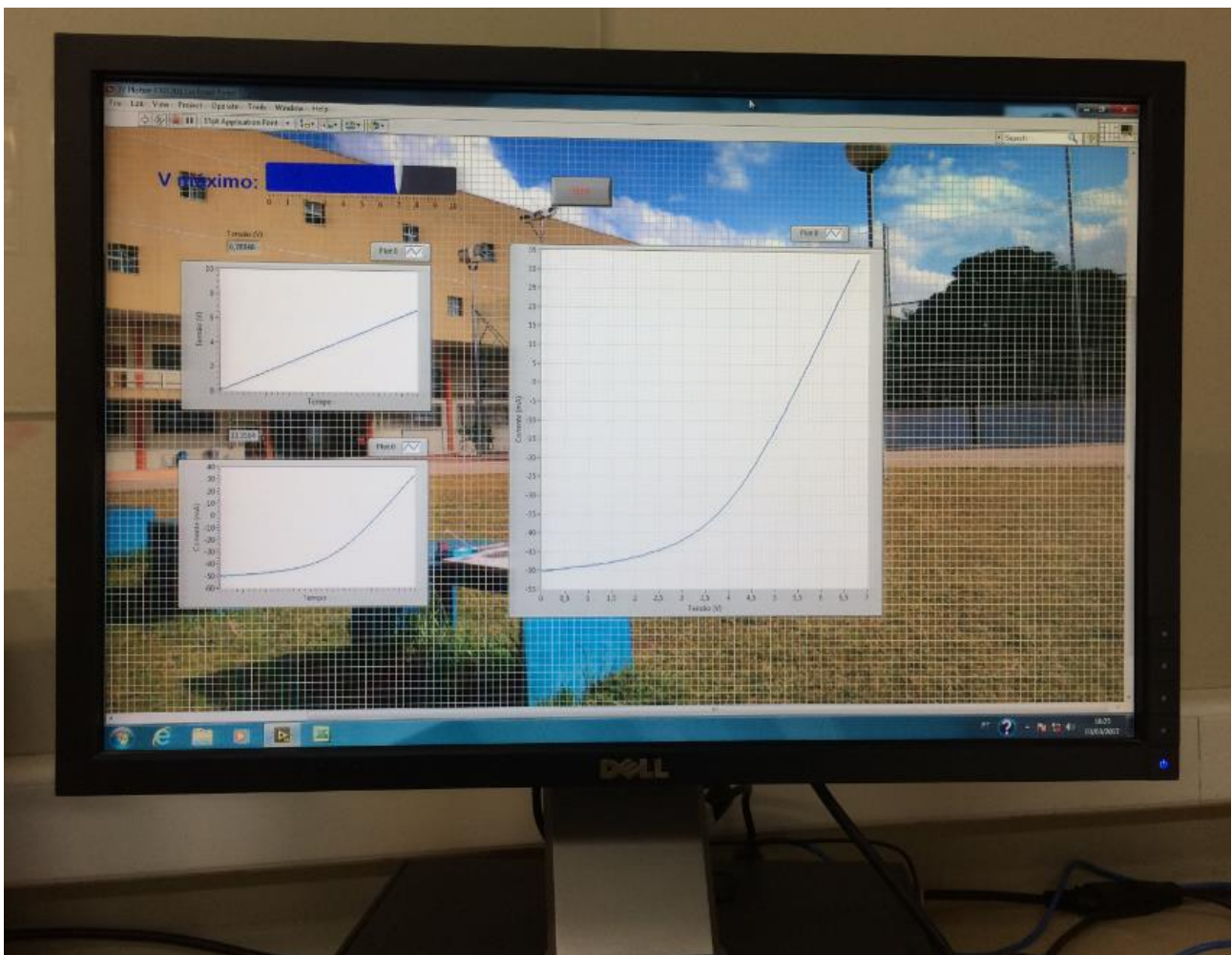
Pino	Descrição	Função
3	Saída digital PWM 3. Frequência de 500 Hz.	Gerar a rampa de tensão.
A0	Entrada analógica 0. Resolução de 10 bits.	Adquirir o valor da tensão aplicada sobre o DUT.
A1	Entrada analógica 1. Resolução de 10 bits.	Adquirir o valor da corrente medida no DUT.

Fonte: Próprio autor.

Optou-se pela utilização do LabView para a implementação do software de controle do sistema DAQ devido à sua versatilidade, utilizando uma linguagem gráfica de programação (mais intuitiva) que permite uma programação baseada em blocos de comandos (Diagrama de blocos) juntamente com a criação de uma

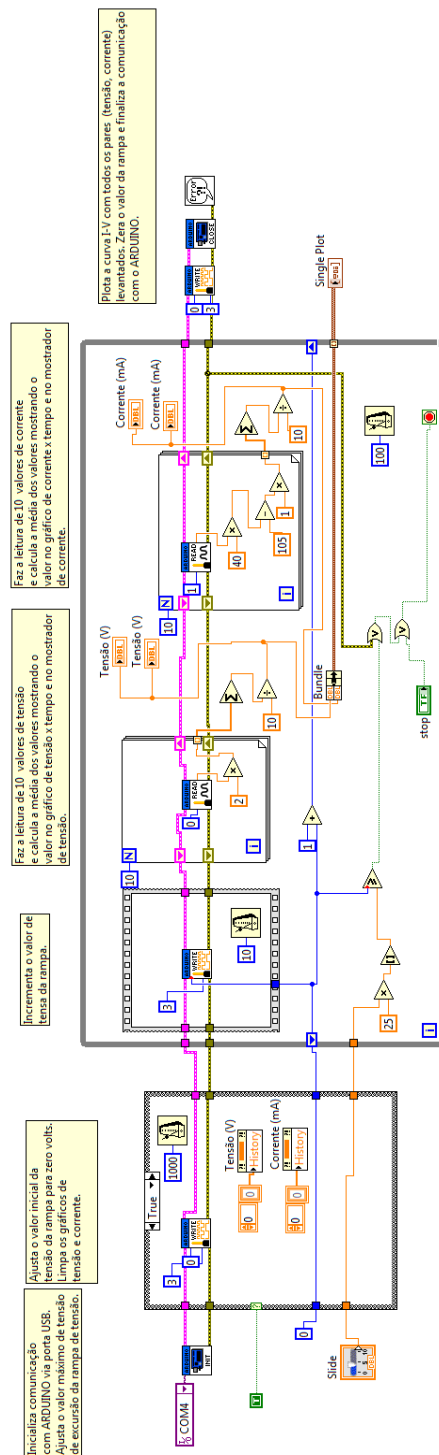
interface gráfica para operacionalização do aplicativo desenvolvido (Painel Frontal). A Figura 30 mostra o painel frontal elaborado com LabView em que é possível ajustar o valor máximo de tensão a ser aplicado sobre o dispositivo a ser testado: DUT (*device under test*). A Figura 31 apresenta o diagrama de blocos, também elaborado em LabView, em que se pode verificar as portas (entradas e saídas) selecionadas no ARDUINO (de acordo com a Tabela 8), tanto para gerar o sinal da rampa de tensão quanto para fazer as leituras de tensão e correntes sobre o DUT.

Figura 30: Painel frontal elaborado com LabView para ajuste de tensão máxima a ser aplicada sobre a célula e visualização da curva característica I-V.



Fonte: Próprio autor.

Figura 31: Diagrama de blocos elaborado com LabView mostrando a sequência lógica de programação usada para gerar o aplicativo Plotter I-V.

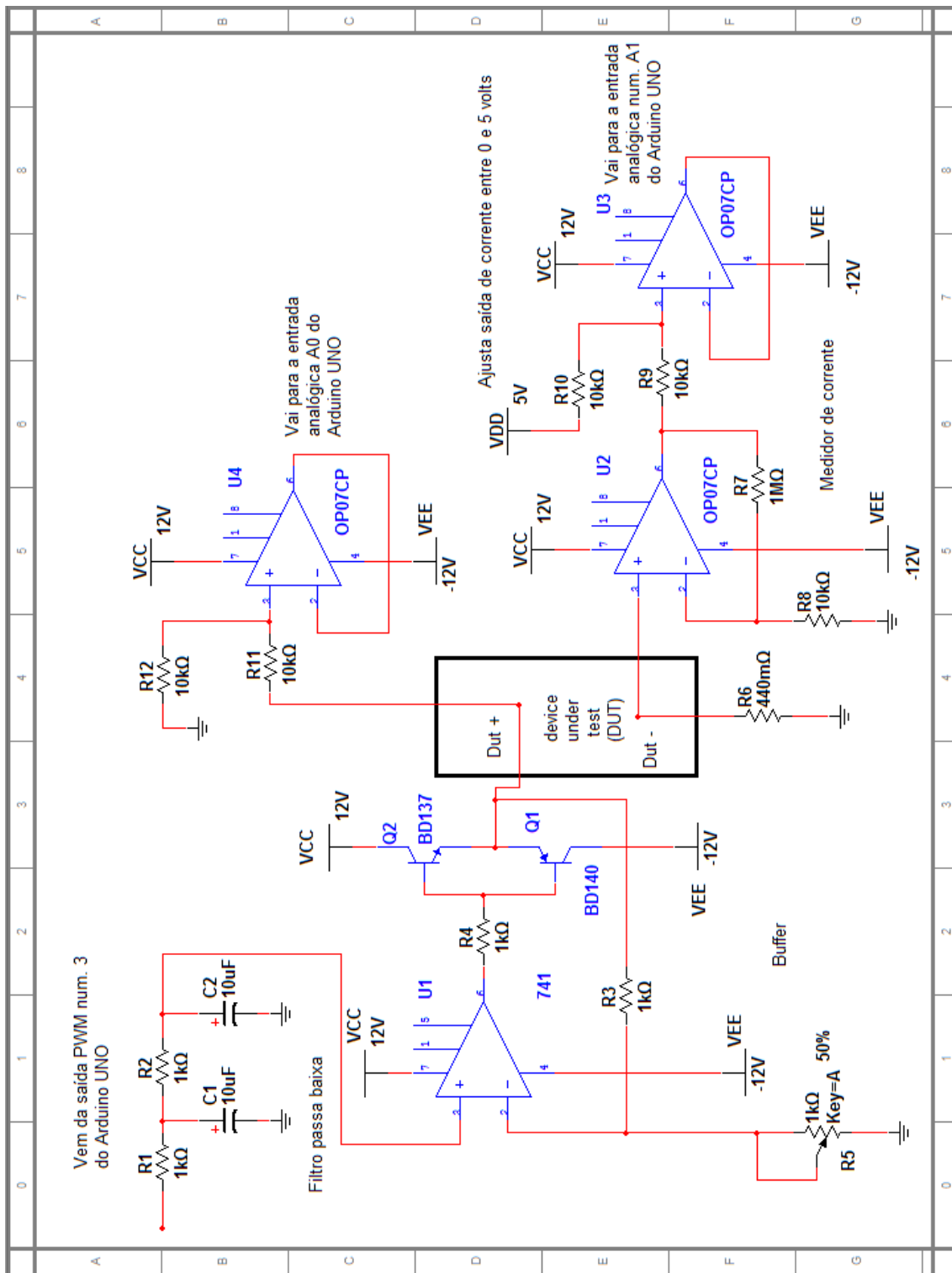


Fonte: Próprio autor.

A Figura 32 apresenta o projeto eletrônico do circuito de interface necessário para condicionar os valores de tensão e corrente exigidos pelo projeto à faixa de medição do ARDUINO (0 a 5 volts). Neste circuito o filtro

passa-baixa de 2ª ordem, conectado ao pino 3, tem a função de converter o valor PWM no seu respectivo valor contínuo (conversor Digital-Analógico). Tem-se assim, na saída deste filtro, um valor de tensão analógico ajustável. Na sequência, foi montado um circuito Buffer utilizando-se um amplificador operacional 741 juntamente com 2 transistores BD 137 e BD 140. Este circuito Buffer é necessário para fornecer os níveis de tensão (0 a 10 volts) e corrente (± 100 mA) exigidos pelo projeto. O circuito medidor de corrente é formado pelos amplificadores operacionais indicados na Figura 32 como U2 e U3. O amplificador U2 utiliza um circuito shunt formado por um resistor de $440\text{ m}\Omega$ em série com o DUT para amostrar o valor da corrente. O valor medido é então amplificado num circuito amplificador tipo não-inversor por um fator de 100 vezes que, em seguida, é conectado à entrada não-inversora (3) do amplificador U3. Este último está configurado como um circuito somador não-inversor e foi projetado para ajustar a faixa de medição de corrente de entrada (± 100 mA) para a faixa de trabalho do ARDUINO, que é de 0 a 5 volts. O amplificador operacional indicado na Figura 32 como U4 também está configurado como um circuito somador com um ganho igual à 0,5 e é responsável por ajustar a faixa de tensão da rampa (0 a 10 volts) à faixa do ARDUINO (0 a 5 volts).

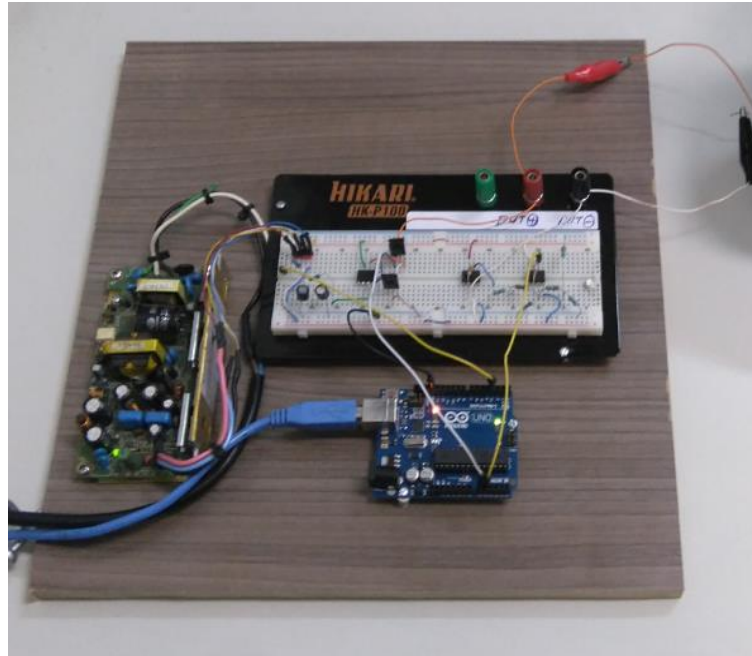
Figura 32: Circuito eletrônico usado para condicionamento dos sinais.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 33 apresenta a imagem do protótipo construído para a validação de dados.

Figura 33: Protótipo I-V Plotter montado.



Fonte: Próprio autor.

Para a validação dos dados adquiridos, foram comparadas medições sob diferentes níveis de irradiações utilizando o protótipo apresentado na Figura 33 e uma unidade de levantamento de curvas características I-V profissional (*source meter unit*) SMU modelo KEITHLEY 2400. O simulador solar modelo SUN 2000, ABET TECHNOLOGIES, foi utilizado para gerar o nível de irradiação solar necessária, conforme Tabela 9.

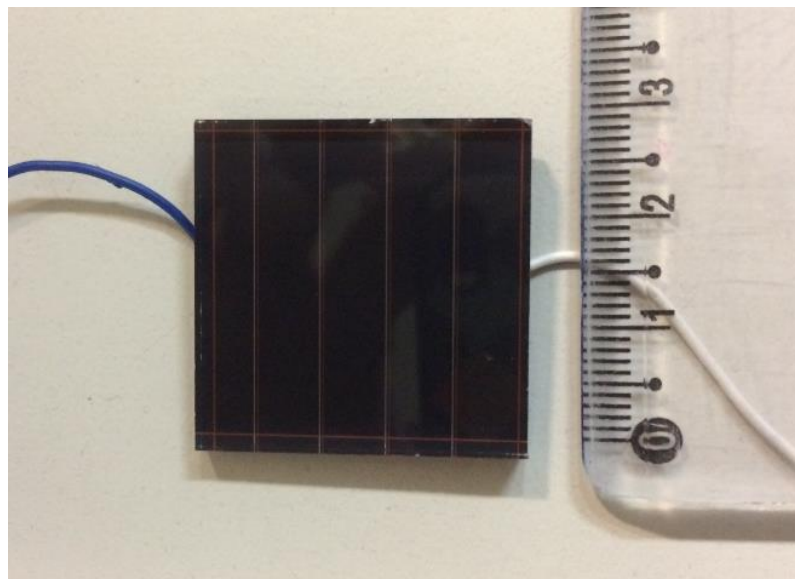
Tabela 9: Níveis de irradiação utilizados para a obtenção das curvas I-V.

Nível de irradiação	Corrente (A)	% AM 1.5G (1 SUN)
N-1	6,65	1
N-2	6,00	0,9
N-3	5,50	0,83
N-4	5,00	0,75

Fonte: Próprio autor.

A Figura 34 mostra a célula utilizada para comparação das medidas entre o protótipo sugerido neste trabalho e a unidade SMU profissional (*source meter unit*) KEITHLEY 2400. Este módulo foi escolhido por apresentar uma pequena área ativa (9 cm²) podendo assim ser uniformemente iluminado pelo simulador solar ABET 2000. Os valores de referência (irradiação AM 1.5) obtidos para este módulo foram $V_{OC} = 3,35$ V e $I_{SC} = 15,58$ mA.

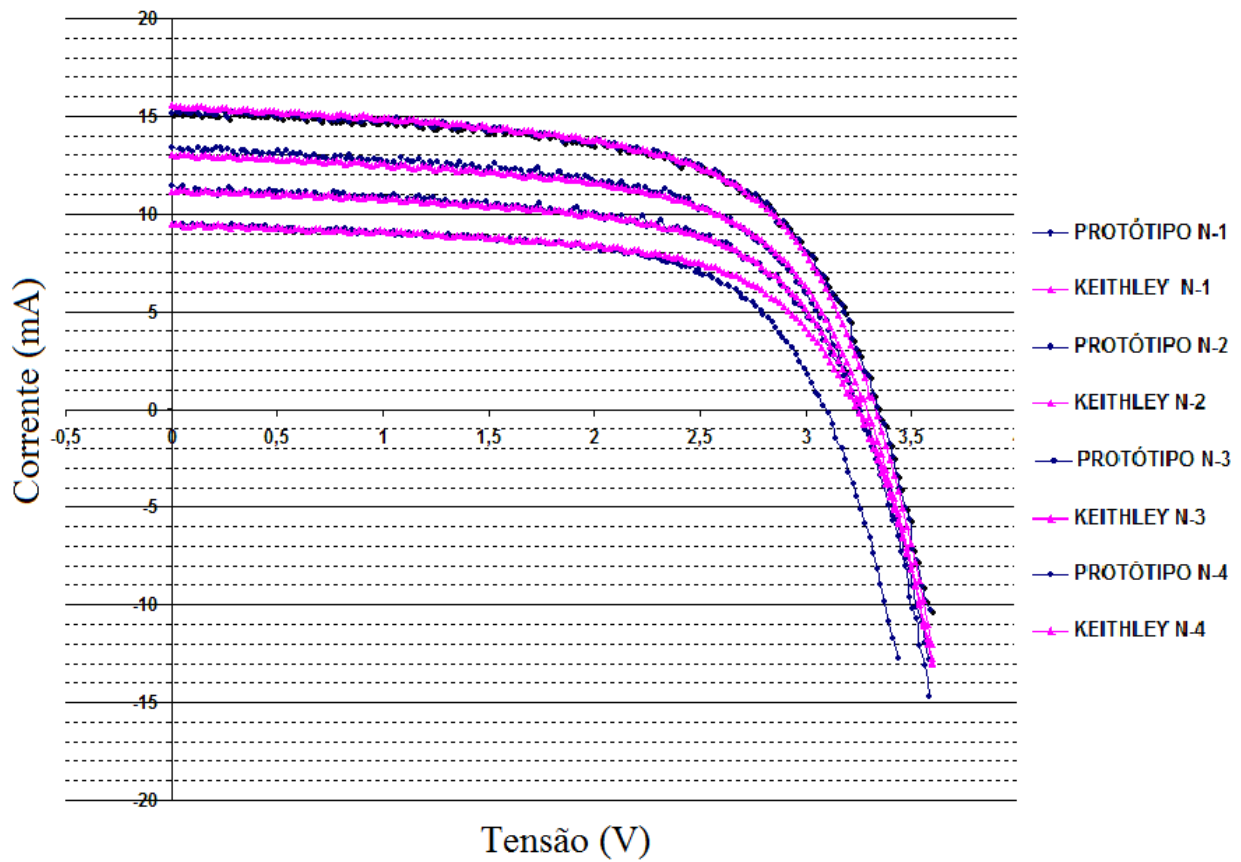
Figura 34: Módulo fotovoltaico de silício usado como referência.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 35 apresenta os gráficos obtidos para validação do protótipo. Percebe-se que as excursões das curvas adquiridas com ambos os equipamentos são equivalentes até o nível de irradiação N-3 (83% do valor de referência AM 1.5).

Figura 35: Curvas I-V obtidas pela unidade SMU KEITLHEY 2400 e pelo protótipo I-V Plotter para comparação, de acordo com dados da Tabela 9.



Fonte: Próprio autor.

A Tabela 10 apresenta os valores dos parâmetros obtidos para ambos os equipamentos. Percebe-se que o erro relativo entre as medidas foi inferior a 3 %, validando assim a utilização do protótipo proposto para a aplicação neste trabalho.

Tabela 10: Valores dos parâmetros obtidos para o nível de irradiação N-1 (1 SUN).

Parâmetro	Protótipo	Keithley 2400	Desvio relat. (%)
V_{oc} (V)	3,34	3,34	0
I_{sc} (mA)	15,26	15,58	2,05
V_{Pmax} (V)	2,57	2,57	0
I_{Pmax} (mA)	12,21	12,11	0,83
MPP (mW)	31,38	31,15	0,74
FF (%)	61,57	59,80	2,96
PCE (%)	3,92	3,89	0,77

Fonte: Próprio autor.

4.2.3. Planejamento experimental

Levando-se em consideração o modelo de análise da vida útil de células fotovoltaicas proposto por De Bettignies et al. (2006) e seguindo protocolos estipulados por Reese et al. (2011), células OSC foram mantidas em três fornos da marca Mondial, modelo FR-10, cujo valor médio da temperatura de cada forno foi ajustado manualmente para 70º, 85º e 100º (Figura 36). Para a realização deste ajuste foi utilizado um termômetro culinário com precisão de $\pm 0,1$ °C, cuja haste de inox substituída por fios condutores, a fim de possibilitar a medição das temperaturas na parte traseira do vidro usado como sustentador das células (Figura 37 e Figura 38). O número réplicas escolhido para o estudo foi três sendo que três células também foram deixadas na temperatura ambiente, perfazendo um total de doze células para análise. Cada célula foi grudada com fita crepe numa plataforma de vidro para minimizar a influência de esforços mecânicos (Figura 36). Os parâmetros elétricos de todas as células foram monitorados por um período de 1008 horas (42 dias). As células foram retiradas periodicamente apenas para a caracterização e inspeção visual de possíveis ocorrências relacionadas à degradação. A periodicidade para a caracterização foi semanalmente (REESE et al., 2011). Todas as células foram inseridas e retiradas dos respectivos fornos ao mesmo tempo. Para a caracterização de cada célula, foram levantadas, no mínimo três curvas I-V, com intervalo de cinco minutos entre cada. As curvas foram então comparadas entre si para verificar a estabilidade dos parâmetros que, segundo Reese et al. (2011) devem estar numa faixa inferior à 3% para aceitação das medidas. A fim de garantir uma uniformidade de irradiação sobre as OSC analisadas, uma pequena célula de silício foi mantida sob o porta amostra tendo sua corrente de curto circuito monitorada por um multímetro digital marca Minipa, modelo ET-1400. Desta forma, possíveis variações na corrente indicada pelo multímetro exigiram ajustes manuais na altura da haste que separa o porta amostras das lâmpadas.

Figura 36: Fornos com arranjo de ajuste de temperatura usados para degradação de células OSC.



Fonte: Próprio autor.

Figura 37: Adaptação realizada na haste do termômetro culinário para controle da temperatura interna do forno.



Fonte: Próprio autor.

Figura 38: Detalhe do termômetro utilizado para controle da temperatura interna dos fornos.



Fonte: Próprio autor.

5. Resultados e discussões

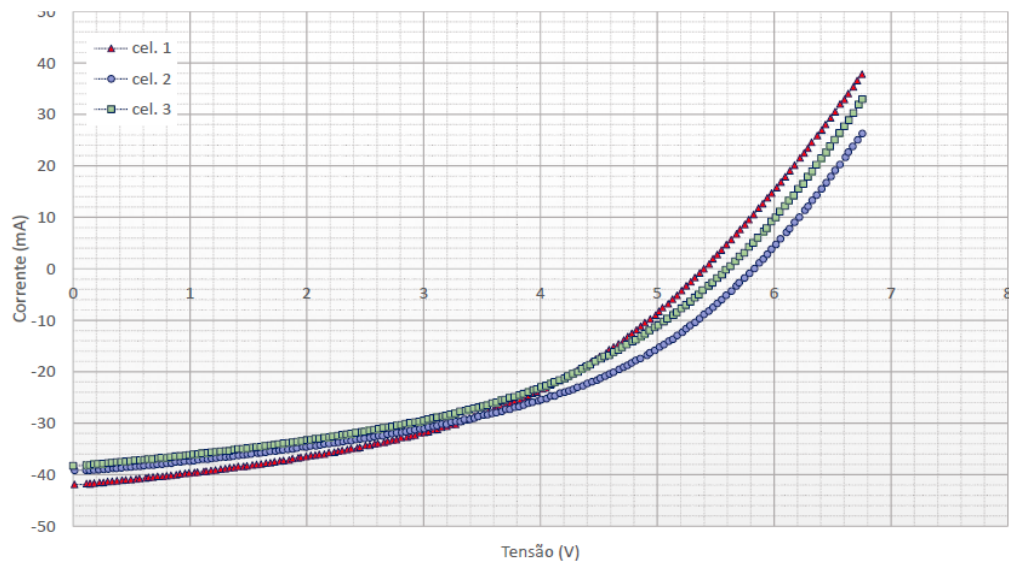
5.1. Caracterização das células pré-degradação térmica

Foi realizada uma pré-caracterização das células utilizadas neste trabalho a fim de se obter as curvas de referência para comparação ao longo do processo de degradação por temperatura. Além disso, partindo-se do pressuposto de que o lote de células recebido é formado por células com as mesmas especificações, tais curvas serviram também para estimar a variabilidade no lote estudado. A Tabela 1 apresenta os parâmetros obtidos para cada célula. A média da corrente de curto circuito I_{sc} das foi de 39,64 mA, que está muito próximo ao valor esperado de 40 mA (Figura 39, Figura 40, Figura 41 e Figura 42). O valor da eficiência (*power conversion efficiency*) PCE para a célula indicada na tabela como TA2 equivale a apenas 67% do valor esperado (2%) devido ao baixo valor de V_{oc} apresentado por esta célula. Essa discrepância pode ser vista no gráfico da Figura 42. O baixo valor do desvio padrão apresentado para os parâmetros V_{oc} (0,40 V), I_{sc} (2,88 mA) e PCE (0,3 %) permite considerar como homogêneo o conjunto de células analisadas.

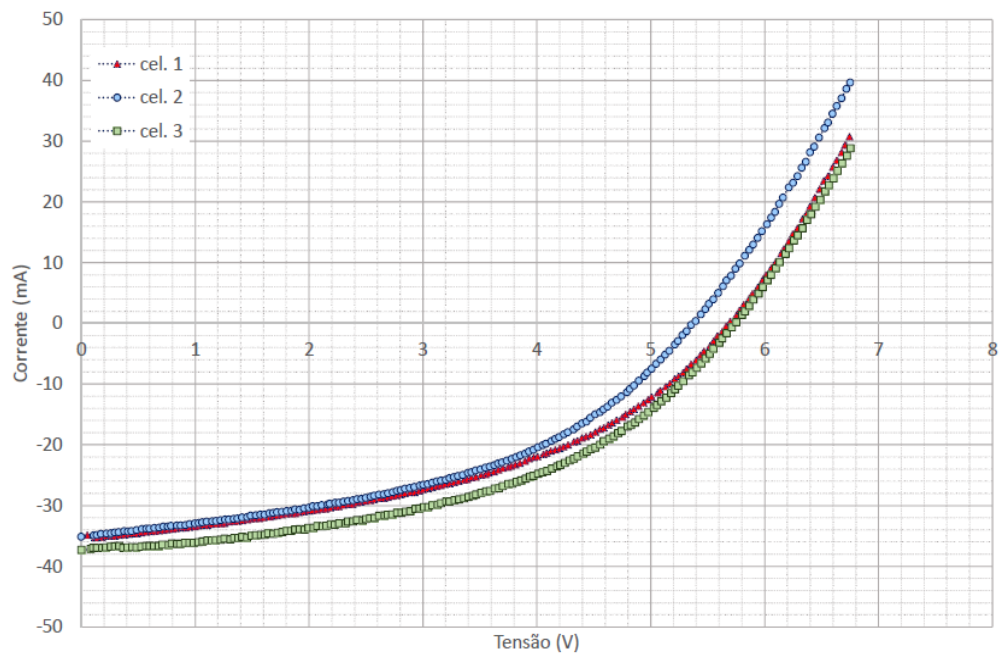
Tabela 11: Resultados dos parâmetros obtidos na pré-caracterização das OSC estudadas.

Temp.	cel. n°	Ident.	V_{oc} (V)	I_{sc} (mA)	MPP (mW)	FF	PCE (%)
70 °C	cel. 1	701	5,40	41,75	98,97	0,44	1,98
	cel. 2	702	5,83	39,11	102,22	0,45	2,04
	cel. 3	703	5,60	39,13	94,10	0,44	1,88
85 °C	cel. 1	851	5,68	35,11	88,66	0,44	1,77
	cel. 2	852	5,37	34,86	84,65	0,45	1,69
	cel. 3	853	5,75	37,10	100,08	0,47	2,00
100 °C	cel. 1	1001	5,70	42,21	125,99	0,52	2,52
	cel. 2	1002	5,42	43,06	115,16	0,49	2,30
	cel. 3	1003	5,74	41,90	130,02	0,54	2,60
temp. ambiente	cel. 1	TA1	5,29	40,66	90,22	0,42	1,80
	cel. 2	TA2	4,35	41,62	66,91	0,37	1,34
	cel. 3	TA3	5,74	41,03	104,83	0,45	2,10

Fonte: Próprio autor.

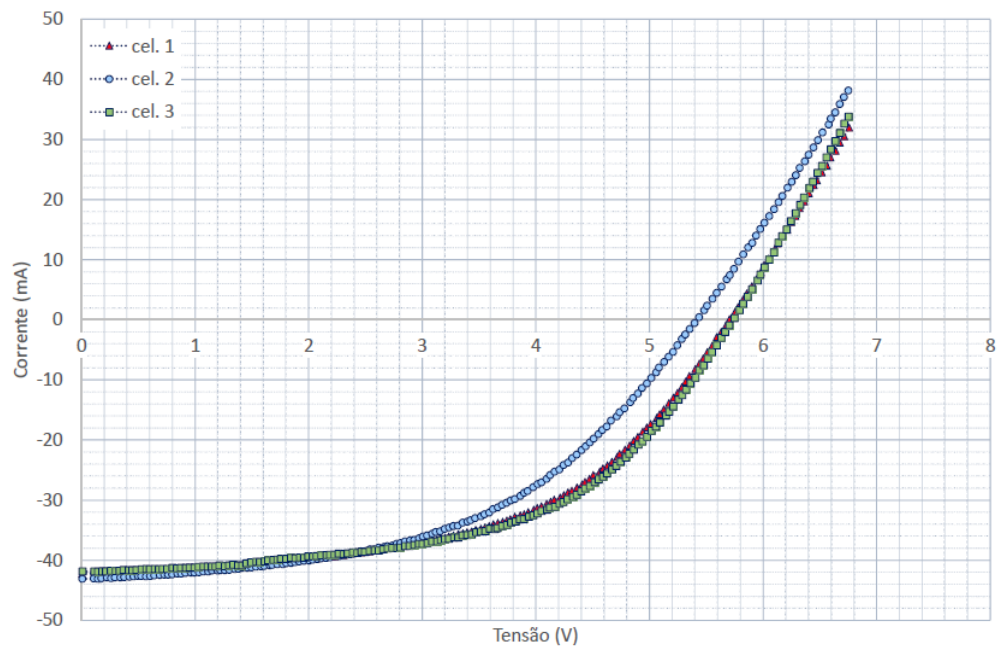
Figura 39: Pré-caracterização das células a serem degradadas a 70° C.

Fonte: Próprio autor.

Figura 40: Pré-caracterização das células a serem degradadas a 85° C.

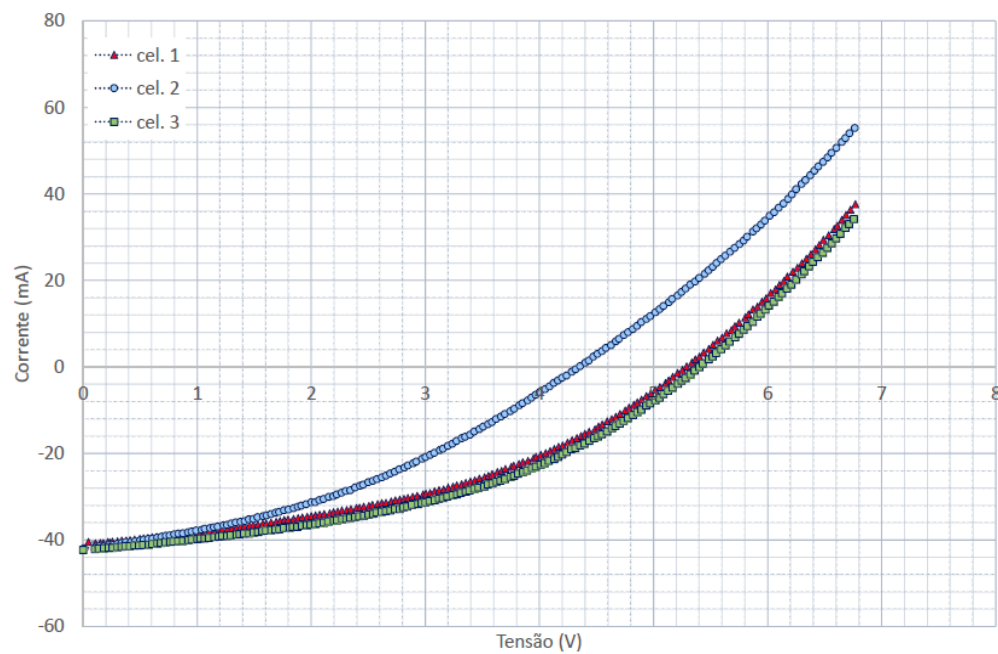
Fonte: Próprio autor.

Figura 41: Pré-caracterização das células a serem degradadas a 100° C.



Fonte: Próprio autor.

Figura 42: Pré-caracterização das células a serem deixadas na temperatura ambiente para referência.



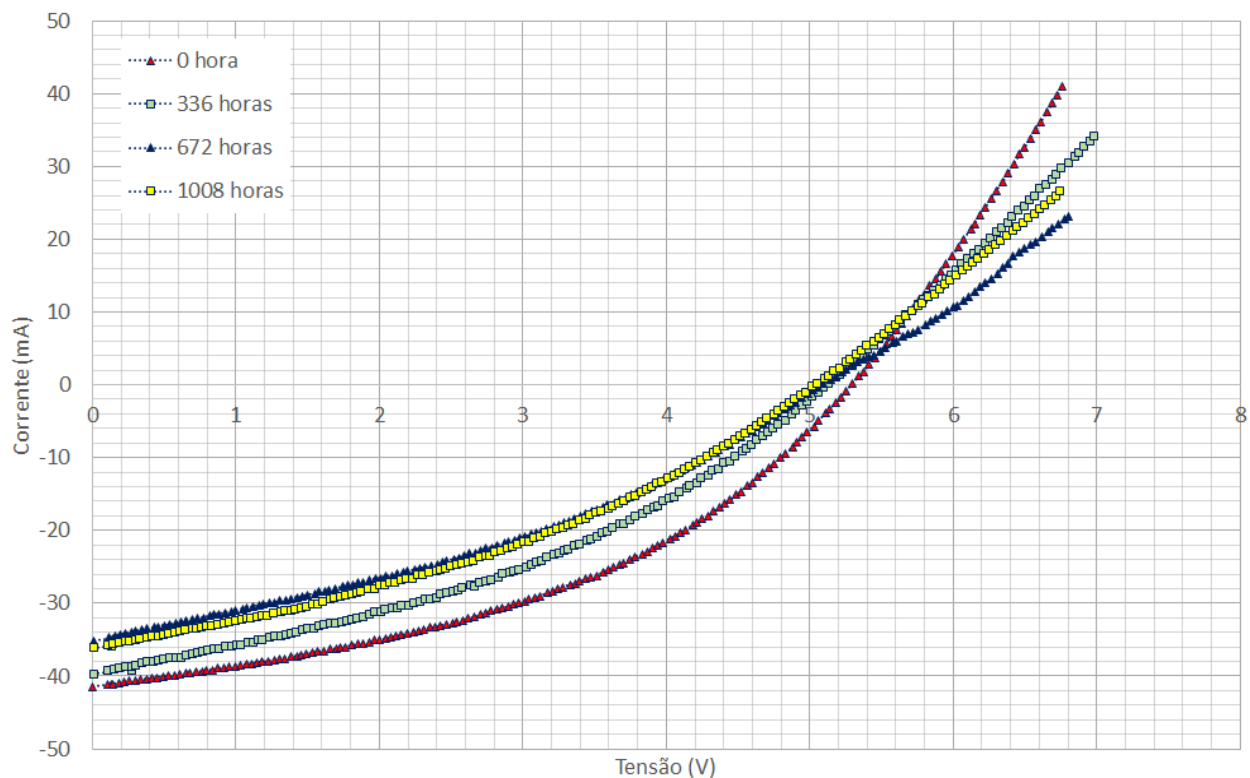
Fonte: Próprio autor.

5.2. Degradação por temperatura

5.2.1. Células à temperatura ambiente ($\sim 26^\circ \text{C}$)

As células TA1, TA2 e TA3 foram mantidas à temperatura ambiente ($\sim 26^\circ \text{C}$). A Figura 43, Figura 44 e Figura 45 apresenta as curvas I-V das células TA1, TA2 e TA3 respectivamente, obtidas após decorridos os períodos de 0, 336, 672 e 1008 horas de degradação. A Tabela 12, Tabela 13 e Tabela 14 apresentam os valores dos parâmetros elétricos obtidos para as células TA1, TA2 e TA3 respectivamente. A análise dos dados levantados revela uma variação tanto no parâmetro eficiência (*power conversion efficiency*) PCE das três células analisadas quanto no parâmetro corrente de curto circuito (*short circuit current*) I_{sc} ao longo das 1008 horas de inspeção, o que sugere um comportamento instável que pode estar relacionado com um outro mecanismo de degradação, como por exemplo aquele causado pela exposição das células à luz para caracterização (degradação fotoquímica e fotolítica).

Figura 43: Curvas I-V, célula OPV TA1, ao longo de 1008 horas de degradação.

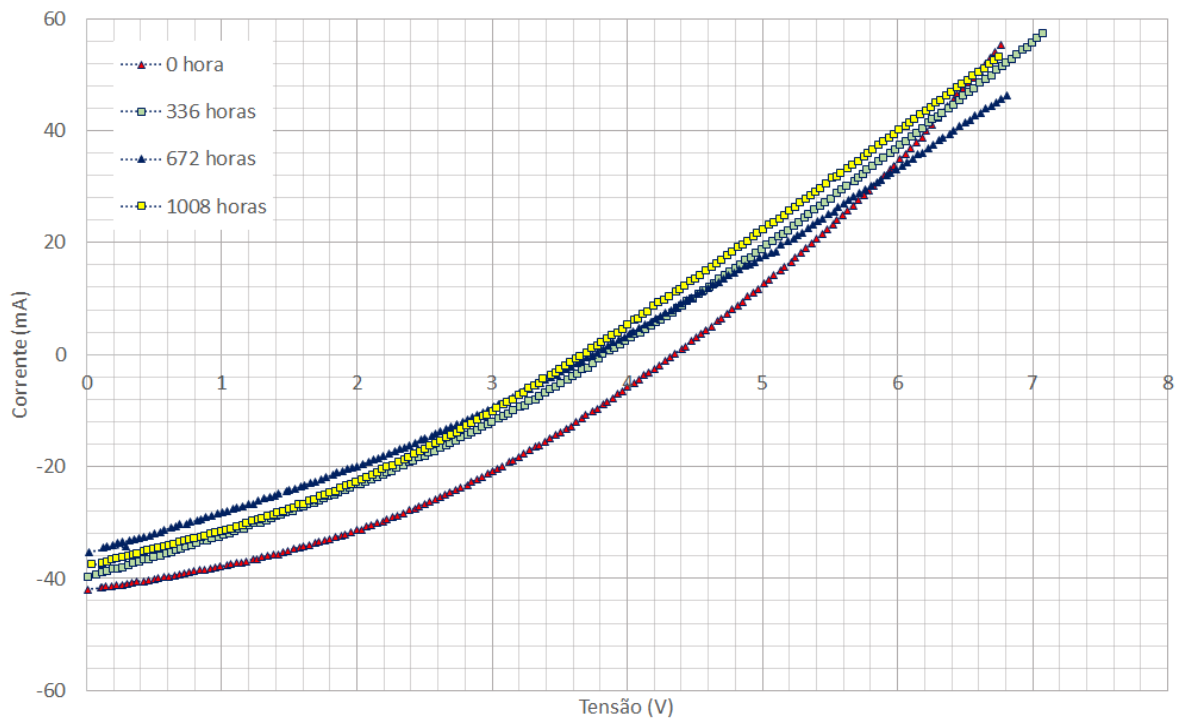


Fonte: Próprio autor.

Tabela 12: Evolução dos parâmetros de desempenho da célula 1, temperatura ambiente.

	V_{oc} (V)	I_{sc} (mA)	MPP (mW)	FF	PCE (%)	Δ PCE (%)	Δ I_{sc} (%)
0 hora	5,29	40,66	90,22	0,42	1,80		
336 horas	5,13	39,13	75,52	0,38	1,51	16,29	3,76
672 horas	5,10	34,41	63,07	0,36	1,26	30,09	15,37
1008 horas	5,05	35,67	65,31	0,36	1,31	27,61	12,27

Fonte: Próprio autor.

Figura 44: Curvas I-V, célula OPV TA2, ao longo de 1008 horas de degradação.

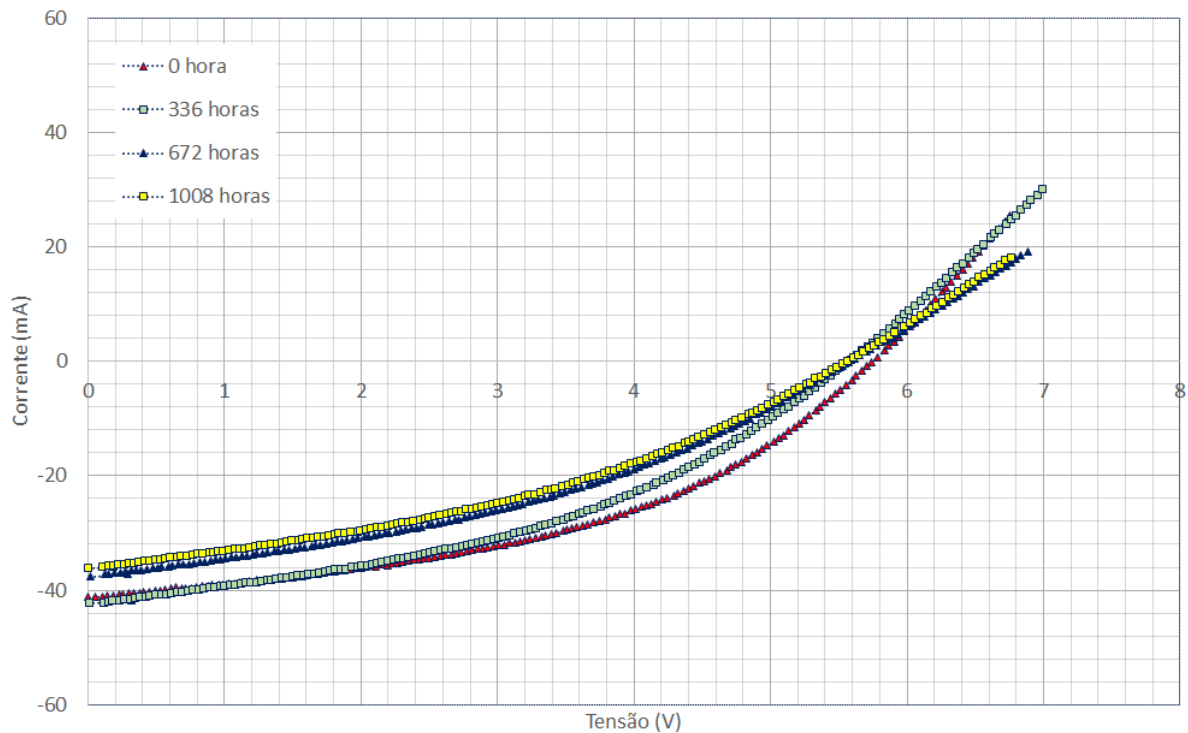
Fonte: Próprio autor.

Tabela 13: Evolução dos parâmetros de desempenho da célula 2, temperatura ambiente.

	V_{oc} (V)	I_{sc} (mA)	MPP (mW)	FF	PCE (%)	Δ PCE (%)	Δ I_{sc} (%)
0 hora	4,36	41,62	66,91	0,37	1,34		
336 horas	3,74	38,09	41,59	0,29	0,83	37,85	8,50
672 horas	3,74	34,04	39,91	0,31	0,80	40,35	18,21
1008 horas	3,65	37,00	45,40	0,34	0,91	32,15	11,10

Fonte: Próprio autor.

Figura 45: Curvas I-V, célula OPV TA3, ao longo de 1008 horas de degradação.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 14: Evolução dos parâmetros de desempenho da célula 3, temperatura ambiente.

	V_{oc} (V)	I_{sc} (mA)	MPP (mW)	FF	PCE (%)	Δ PCE (%)	Δ I_{sc} (%)
0 hora	5,74	41,03	104,83	0,45	2,10		
336 horas	5,59	41,96	96,43	0,41	1,93	8,01	2,28
672 horas	5,57	37,02	80,05	0,39	1,60	23,64	9,77
1008 horas	5,56	35,76	76,12	0,38	1,52	27,39	12,83

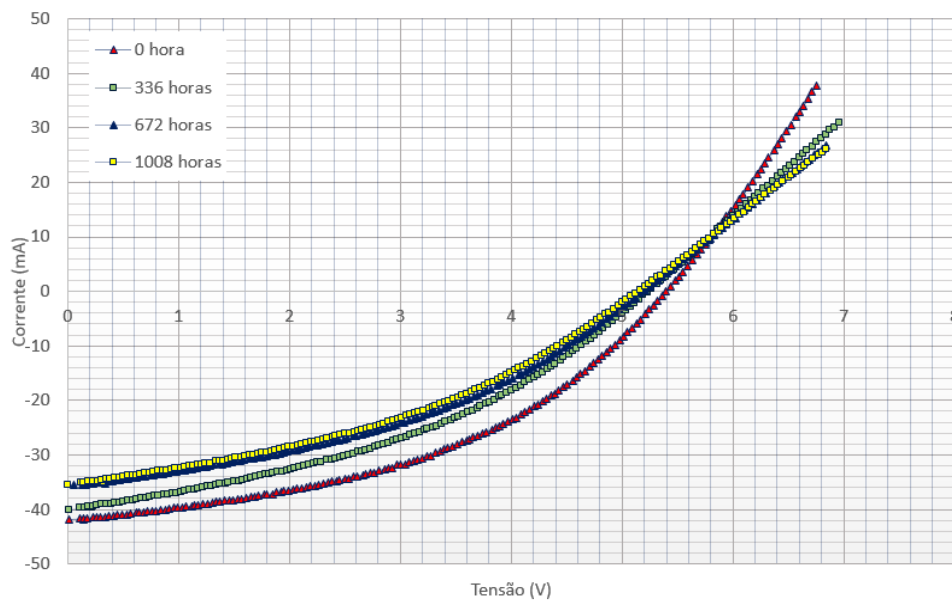
Fonte: Próprio autor.

5.2.2. Células degradadas a 70° C

As células 701, 702 e 703 ficaram expostas à temperatura de 70° C. A Figura 46, Figura 47 e Figura 48 apresenta as curvas I-V das células 701, 702 e 703 respectivamente, obtidas após decorridos os períodos de 0, 336, 672 e 1008 horas de degradação. A Tabela 15, Tabela 16 e Tabela 17 apresenta os valores dos parâmetros elétricos obtidos para as células 701, 702 e 703 respectivamente. Analisando-se a evolução do parâmetro eficiência (*power conversion efficiency*) PCE da célula OPV 701 verifica-se pela Tabela 15 que a degradação foi de 25,81 % já na quarta semana de inspeção da célula (672 horas). Entretanto, considerando-se o parâmetro I_{sc} desta célula, o valor de degradação foi 16,06 %, atingido em 1008 horas de degradação, satisfazendo assim o critério de análise para célula de longa vida útil proposto por De Bettignies et al. (2006).

O valor praticamente uniforme dos parâmetros fator de preenchimento (*fill factor*) FF (0,40) e tensão de circuito aberto V_{oc} (média: 5,23 volts), aliado à diminuição da corrente de curto circuito (*short circuit current*) I_{sc} durante o processo de degradação, revelam um aumento da resistência em série do circuito (Figura 46). Este comportamento sugere mudanças morfológicas ocasionadas termicamente (e. g. degradação do material das camadas, delaminação entre camadas).

Figura 46: Curvas I-V, célula OPV 701, ao longo de 1008 horas de degradação.



Fonte: Próprio autor.

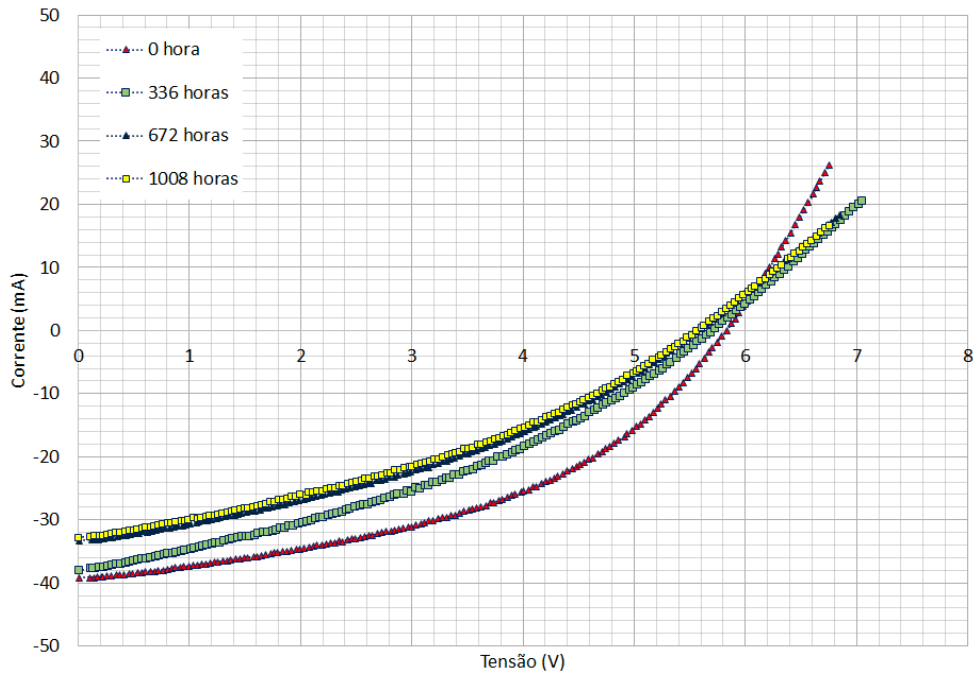
Tabela 15: Evolução dos parâmetros de desempenho da célula 1, 70° C.

	V_{oc} (V)	I_{sc} (mA)	MPP (mW)	FF	PCE (%)	Δ PCE (%)	Δ I_{sc} (%)
0 hora	5,40	41,75	98,97	0,44	1,98		
336 horas	5,33	39,78	83,79	0,40	1,68	15,34	4,73
672 horas	5,20	35,34	73,42	0,40	1,47	25,81	15,37
1008 horas	5,17	35,05	70,15	0,39	1,40	29,12	16,06

Fonte: Próprio autor.

Como esperado, a célula OPV 702 apresentou um comportamento análogo à célula OPV 701, mostrando um desempenho de corrente de curto circuito I_{sc} ligeiramente inferior. De acordo com a Tabela 16 nota-se que esta célula apresentou uma degradação de 23,33 % do parâmetro PCE logo na segunda semana de análise. Já se considerando o parâmetro I_{sc} , o valor de 16,76 % de degradação foi atingido em 1008 horas, o que também sugere uma célula de longa vida útil. Novamente percebe-se uma uniformidade nos parâmetros FF e V_{oc} com uma degradação crescente do parâmetro I_{sc} ao longo do período de estudo, conforme mostrado na Figura 47, fato que também sugere um aumento da resistência série nesta célula.

Figura 47: Curvas I-V, célula OPV 702, ao longo de 1008 horas de degradação.



Fonte: Próprio autor.

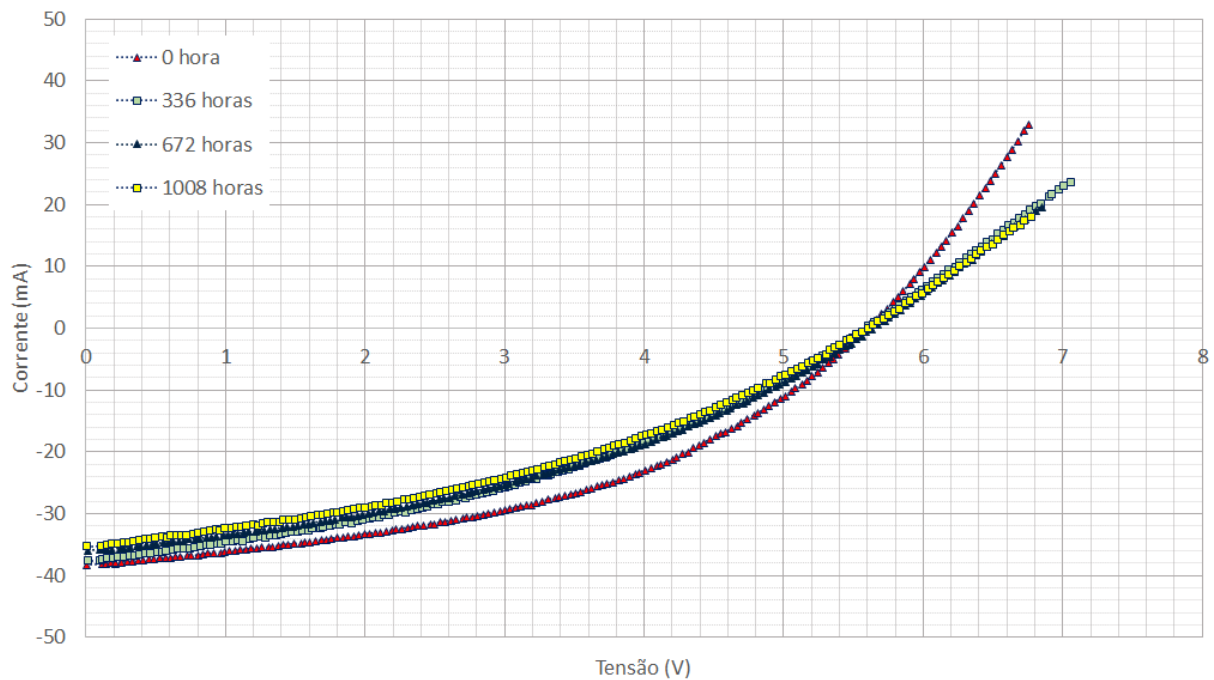
Tabela 16: Evolução dos parâmetros de desempenho da célula 2, 70° C.

	V_{oc} (V)	I_{sc} (mA)	MPP (mW)	FF	PCE (%)	Δ PCE (%)	ΔI_{sc} (%)
0 hora	5,83	39,11	102,22	0,45	2,04		
336 horas	5,73	38,94	78,37	0,35	1,57	23,33	0,45
672 horas	5,56	33,06	68,56	0,37	1,37	32,92	15,47
1008 horas	5,56	32,56	65,95	0,36	1,32	35,48	16,76

Fonte: Próprio autor.

A célula OPV 703 apresentou um comportamento semelhante às duas células anteriores, com uma degradação de 21,39 % do parâmetro PCE e 8,14 % de I_{sc} em 1008 horas de inspeção (Tabela 17). Entretanto a variação da corrente I_{sc} nesta célula foi significativamente inferior às anteriores sugerindo que o processo de degradação nesta célula não causou grandes mudanças morfológicas nesta célula. (Figura 48)

Figura 48: Curvas I-V, célula OPV 703, ao longo de 1008 horas de degradação.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 17: Evolução dos parâmetros de desempenho da célula 3, 70° C.

	V_{oc} (V)	I_{sc} (mA)	MPP (mW)	FF	PCE (%)	Δ PCE (%)	Δ I_{sc} (%)
0 hora	5,59	39,13	94,10	0,44	1,88		
336 horas	5,63	39,06	84,80	0,39	1,70	9,89	2,43
672 horas	5,63	35,72	77,99	0,39	1,56	17,12	6,33
1008 horas	5,60	35,03	73,97	0,38	1,48	21,39	8,14

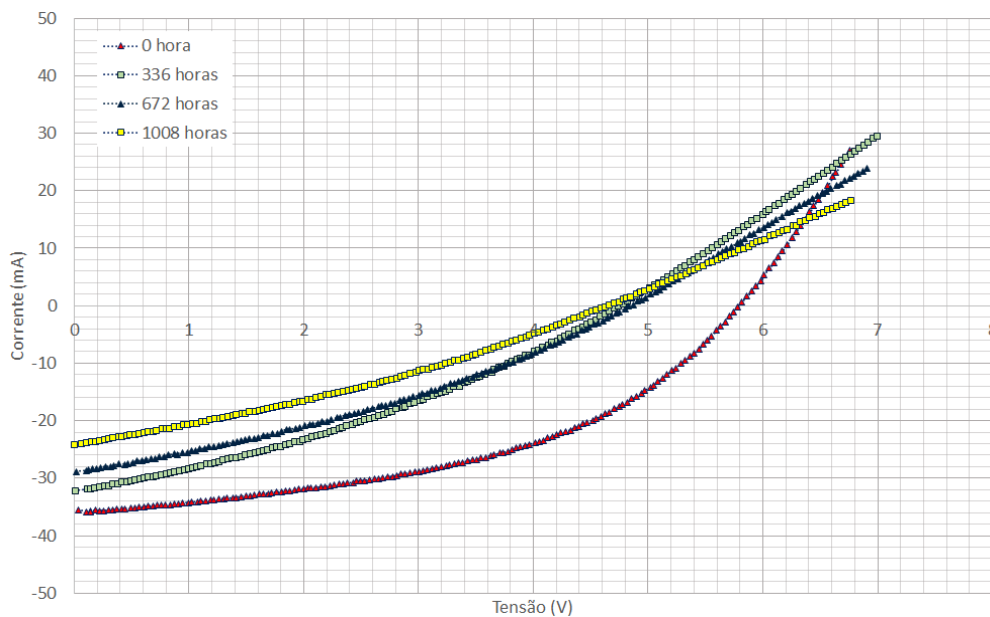
Fonte: Próprio autor.

Pode-se concluir que as três células submetidas a testes acelerados com temperatura de 70° C apresentaram comportamento análogo e que, embora não tenham atingido um valor satisfatório para o parâmetro eficiência (PCE) durante as 6 semanas de análise, os dados de degradação de corrente de curto circuito (I_{sc}) atenderam aos critérios de células de longa vida útil estabelecidos por De Bettignies et al. (2006). As curvas I-V levantadas para estas células sugerem que o processo de degradação ocorrido tenha sido basicamente de natureza química, como relatado por Reese et al. (2011).

5.2.3. Células degradadas a 85° C

As células 851, 852 e 853 ficaram expostas à temperatura de 85° C. A Figura 49, Figura 50 e Figura 51 apresentam as curvas I-V das células 851, 852 e 853 respectivamente, obtidas após decorridos os períodos de 0, 336, 672 e 1008 horas de degradação. A Tabela 18, Tabela 19 e Tabela 20 apresentam os valores dos parâmetros elétricos obtidos para as células 851, 852 e 853 respectivamente. Diferentemente das células degradadas a 70° C, essas células apresentaram uma significativa diminuição do parâmetro V_{oc} após o início do processo de degradação (16,7% em média) conforme dados apresentados na Tabela 18. Este fato está de acordo com o exposto por Kininger (2003) em que afirma que o parâmetro V_{oc} é extremamente dependente da temperatura. A célula OPV 851 apresentou uma degradação de 42,62 % do parâmetro PCE logo na segunda semana de inspeção, embora tenha apresentado 9,36 % de degradação do parâmetro I_{sc} neste mesmo período. De acordo com a Tabela 18, o parâmetro I_{sc} apresenta um valor satisfatório até a sexta semana de inspeção (19,22 %). Analisando-se o parâmetro FF mostrado na Tabela 18, percebe-se uma grande diferença nos valores apresentados antes e após o início do período de inspeção (0,44 e 0,34 respectivamente, conforme Tabela 18). Essa diferença está mostrada na Figura 49. A variação no parâmetro FF sugere a ocorrência de grande processo de degradação térmica para esta temperatura.

Figura 49: Curvas I-V, célula OPV 851, ao longo de 1008 horas de degradação.



Fonte: Próprio autor.

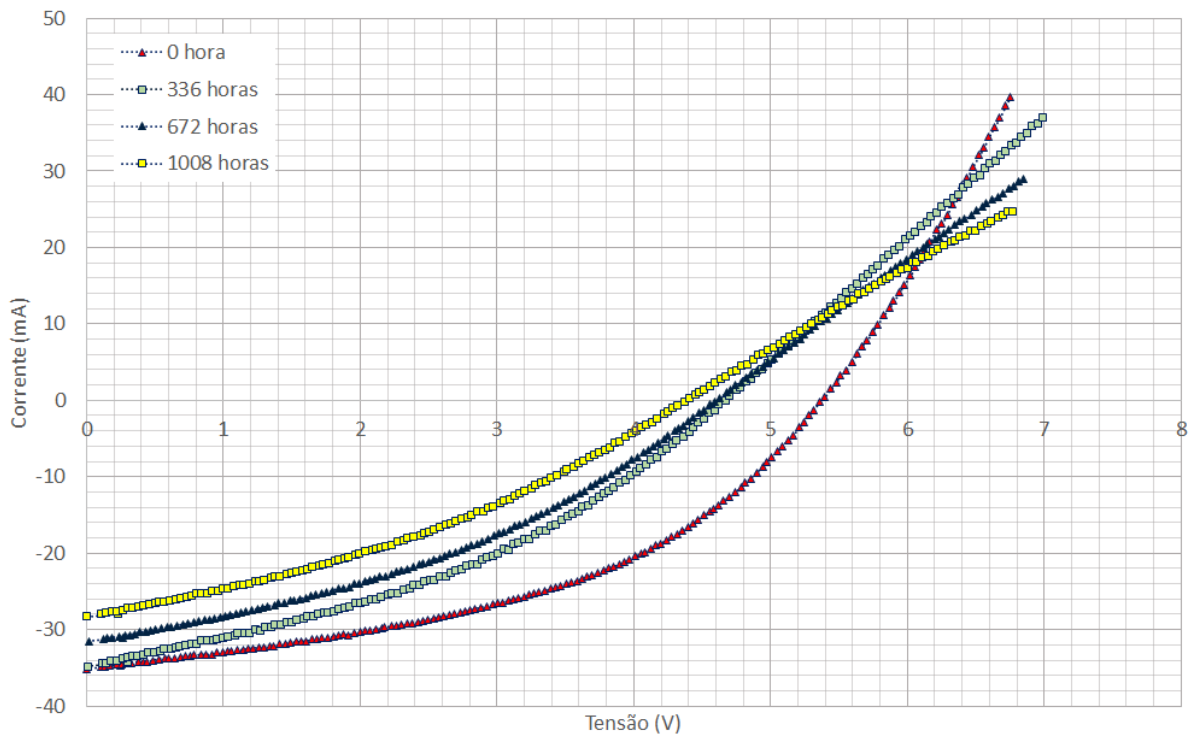
Tabela 18: Evolução dos parâmetros de desempenho da célula 1, 85° C.

	V_{oc} (V)	I_{sc} (mA)	MPP (mW)	FF	PCE (%)	Δ PCE (%)	ΔI_{sc} (%)
0 hora	5,70	35,11	88,66	0,44	1,77		
336 horas	4,74	31,82	50,87	0,34	1,02	42,62	9,36
672 horas	4,83	28,36	47,41	0,35	0,95	46,52	19,22
1008 horas	4,66	23,76	35,56	0,32	0,71	59,89	32,33

Fonte: Próprio autor.

A célula OPV 852 apresentou um comportamento análogo ao da célula 851, com degradação de 27,86 % do parâmetro PCE na segunda semana de inspeção. Entretanto, considerando-se o parâmetro I_{sc} , esta célula apresentou um desempenho no limite aceitável (20% conforme Tabela 19) durante as seis semanas de análise. Novamente o parâmetro FF apresentou variação o que sugere um processo de degradação acelerado.

Figura 50: Curvas I-V, célula OPV 852, ao longo de 1008 horas de degradação.



Fonte: Próprio autor.

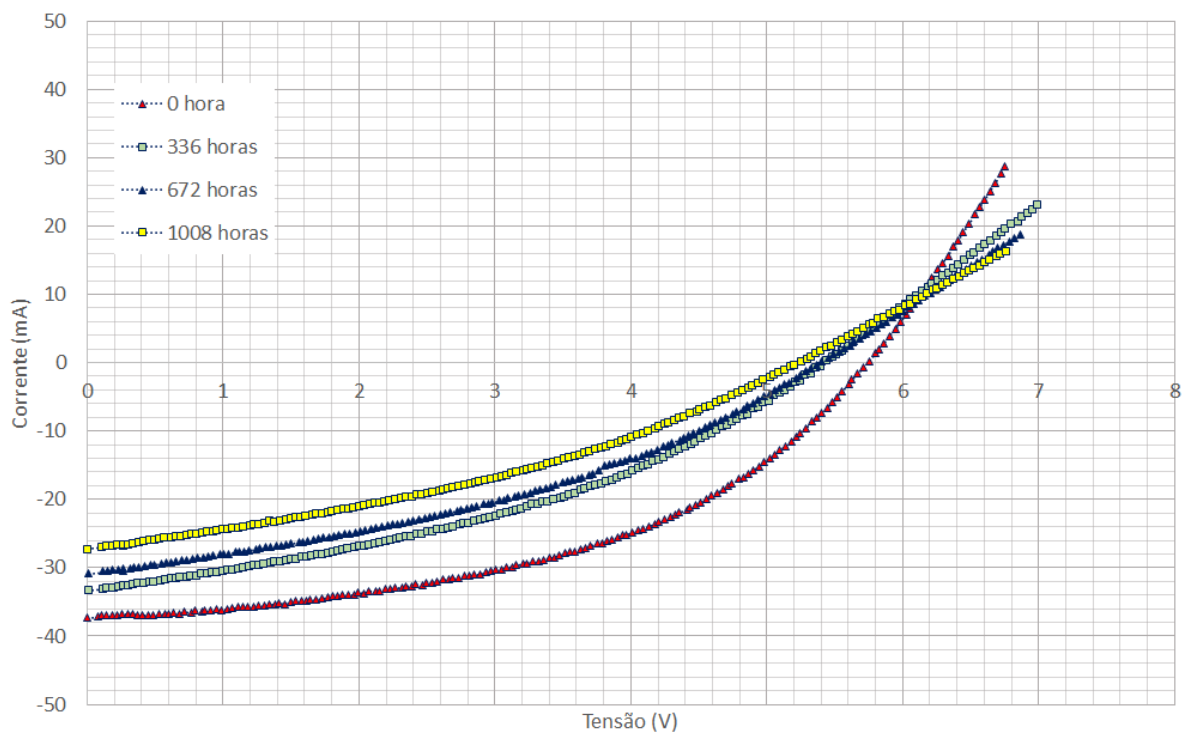
Tabela 19: Evolução dos parâmetros de desempenho da célula 2, 85° C.

	V_{oc} (V)	I_{sc} (mA)	MPP (mW)	FF	PCE (%)	Δ PCE (%)	ΔI_{sc} (%)
0 hora	5,36	34,86	84,65	0,45	1,69		
336 horas	4,67	34,33	61,07	0,38	1,22	27,86	1,51
672 horas	4,59	31,04	53,61	0,38	1,07	36,68	10,96
1008 horas	4,37	27,87	43,05	0,35	0,86	49,15	20,00

Fonte: Próprio autor.

O comportamento da célula OPV 853 foi análogo às anteriores com grande degradação dos parâmetros PCE (49,46 %) e ISC (27,57 %) durante as seis semanas de estudos, conforme pode ser visto na Tabela 20. Diferentemente das anteriores, a regularidade das curvas I-V apresentadas na Figura 51 confirma uma maior uniformidade no parâmetro FF desta célula.

Figura 51: Curvas I-V, célula OPV 853, ao longo de 1008 horas de degradação.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 20: Evolução dos parâmetros de desempenho da célula 3, 85° C.

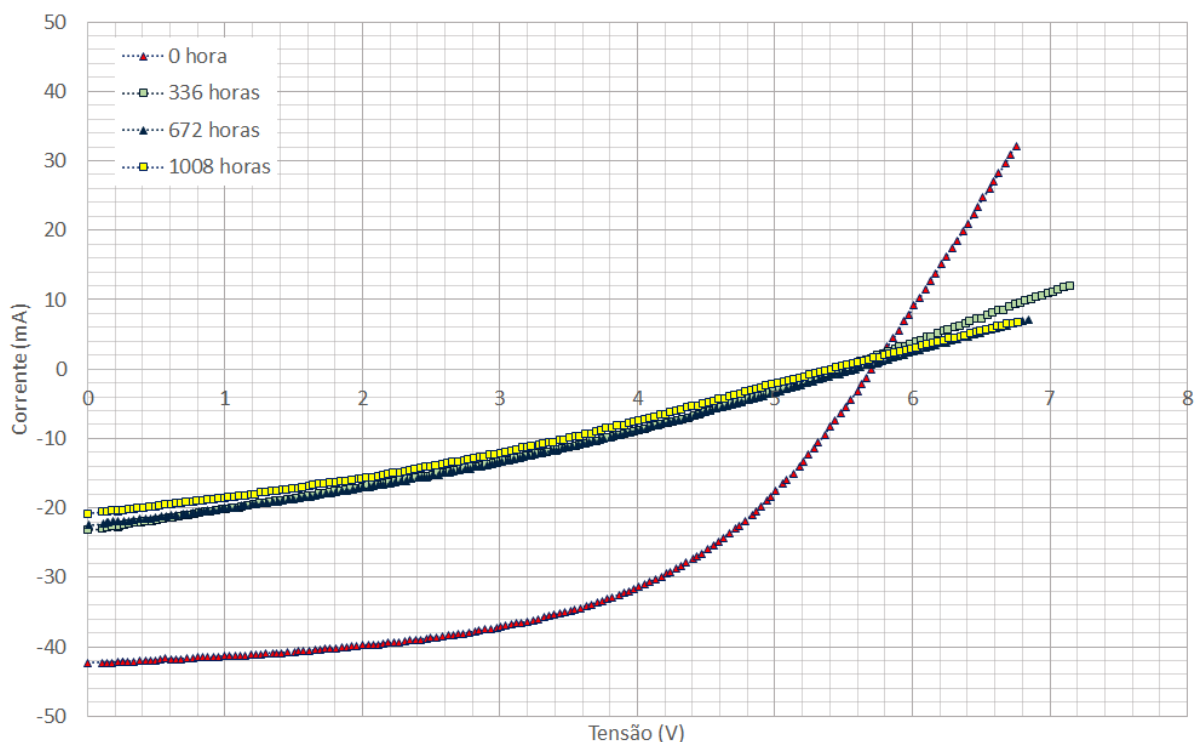
	V_{oc} (V)	I_{sc} (mA)	MPP (mW)	FF	PCE (%)	Δ PCE (%)	ΔI_{sc} (%)
0 hora	5,75	37,10	100,08	0,47	2,00		
336 horas	5,48	34,54	74,22	0,39	1,48	25,84	6,89
672 horas	5,40	30,38	62,08	0,38	1,24	37,97	18,11
1008 horas	5,25	26,87	50,59	0,36	1,01	49,46	27,57

Fonte: Próprio autor.

5.2.4. Células degradadas a 100° C

As células 1001, 1002 e 1003 ficaram expostas à temperatura de 100° C. As Figura 52, Figura 53 e Figura 54 apresentam as curvas I-V das células 1001, 1002 e 1003 respectivamente, obtidas após decorridos os períodos de 0, 336, 672 e 1008 horas de degradação. A Tabela 21, Tabela 22 e Tabela 23 apresenta os valores dos parâmetros elétricos obtidos para as células 1001, 1002 e 1003 respectivamente. Para as três células analisadas, percebe-se uma variação do parâmetro V_{oc} acompanhado de uma grande variação da corrente I_{sc} após o início do processo de degradação o que sugere um processo de degradação altamente acelerado, que pode ser visivelmente comprovado pela rápida formação de bolhas nestas células, conforme apresentado na Figura 55.

Figura 52: Curvas I-V, célula OPV 1001, ao longo de 1008 horas de degradação.



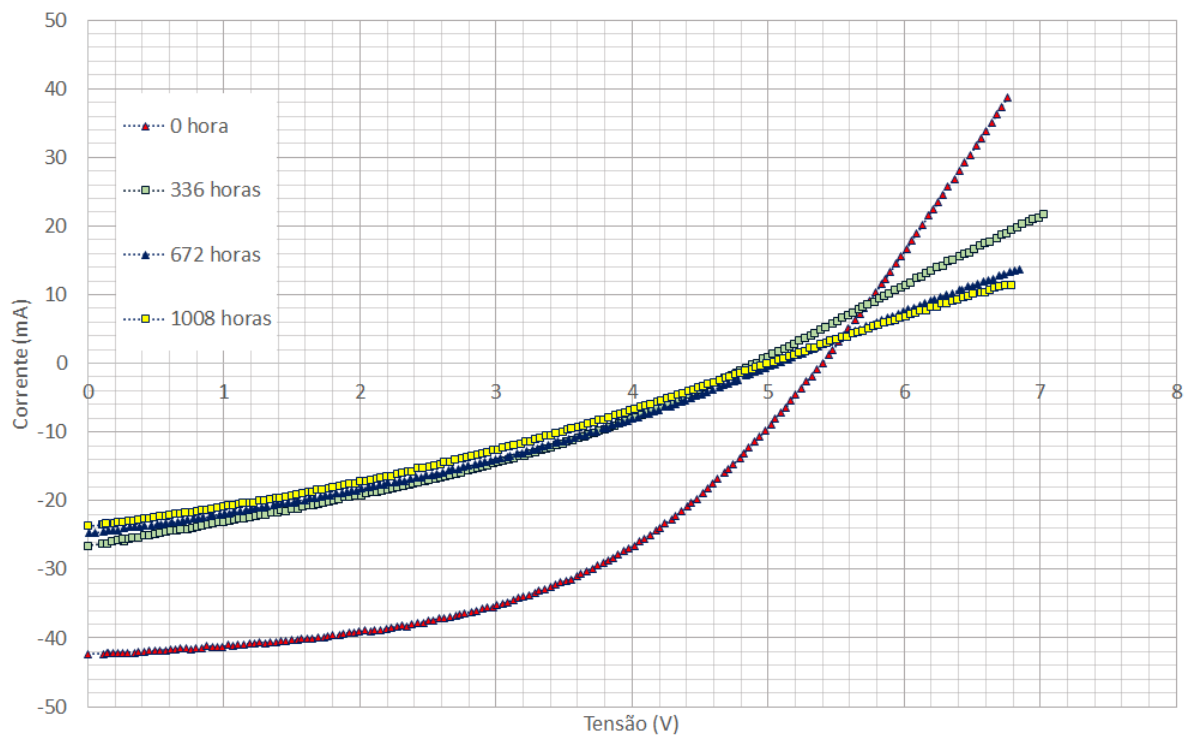
Fonte: Próprio autor.

Tabela 21: Evolução dos parâmetros de desempenho da célula 1, 100° C.

	V_{oc} (V)	I_{sc} (mA)	MPP (mW)	FF	PCE (%)	Δ PCE (%)	Δ I_{sc} (%)
0 hora	5,70	42,21	5,70	0,52	2,52		
336 horas	5,47	22,81	5,47	0,32	0,80	68,18	45,96
672 horas	5,59	22,03	5,59	0,33	0,81	67,95	47,81
1008 horas	5,41	20,51	5,41	0,33	0,72	71,25	51,41

Fonte: Próprio autor.

Figura 53: Curvas I-V, célula OPV 1002, ao longo de 1008 horas de degradação.



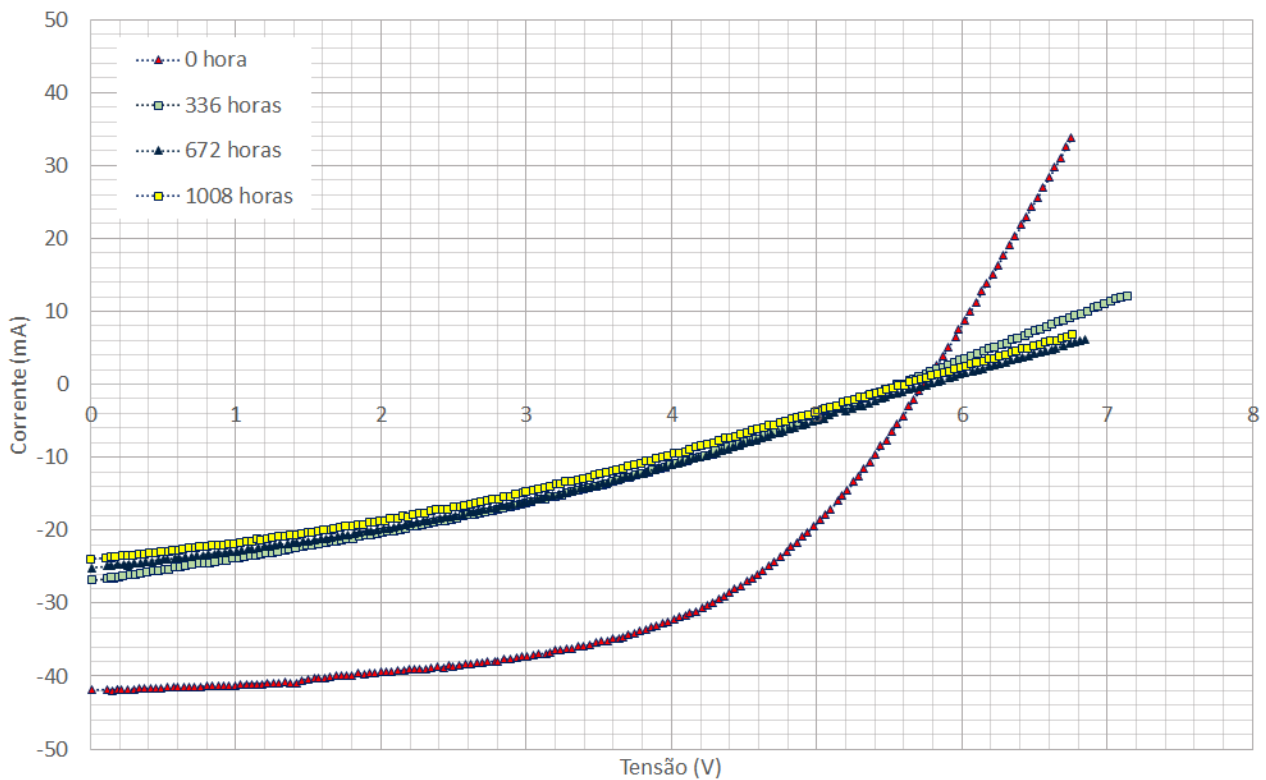
Fonte: Próprio autor.

Tabela 22: Evolução dos parâmetros de desempenho da célula 2, 100° C.

	V_{oc} (V)	I_{sc} (mA)	MPP (mW)	FF	PCE (%)	Δ PCE (%)	Δ I_{sc} (%)
0 hora	5,44	43,06	115,16	0,49	2,30		
336 horas	4,88	26,32	43,36	0,34	0,87	62,34	38,87
672 horas	5,05	24,34	42,19	0,34	0,84	63,36	43,48
1008 horas	4,99	23,39	38,15	0,33	0,76	66,87	45,68

Fonte: Próprio autor.

Figura 54: Curvas I-V, célula OPV 1003, ao longo de 1008 horas de degradação.



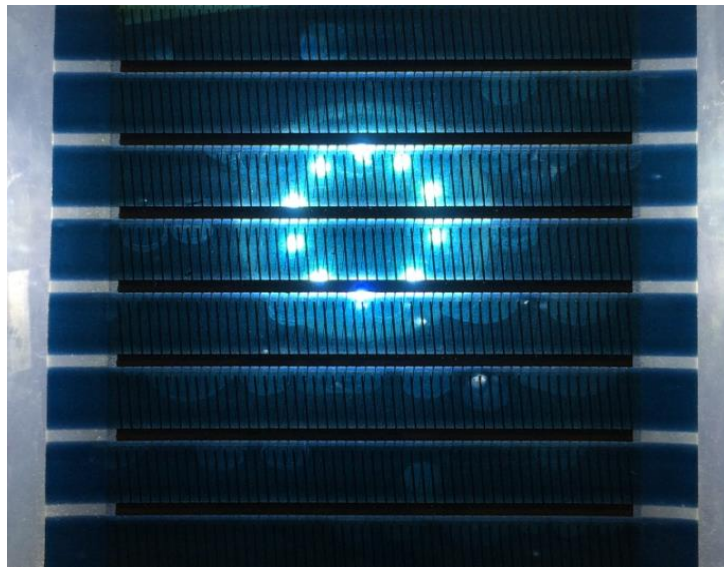
Fonte: Próprio autor.

Tabela 23: Evolução dos parâmetros de desempenho da célula 3, 100° C.

	V_{oc} (V)	I_{sc} (mA)	MPP (mW)	FF	PCE (%)	Δ PCE (%)	Δ I_{sc} (%)
0 hora	5,75	41,90	130,02	0,54	2,60		
336 horas	5,55	26,52	49,44	0,34	0,99	61,97	36,71
672 horas	5,75	24,75	48,44	0,34	0,97	62,75	40,91
1008 horas	5,61	23,74	44,58	0,34	0,89	65,71	43,35

Fonte: Próprio autor.

Figura 55: Formação de bolhas durante o processo de degradação de células submetidas à degradação à 100° C.



Fonte: Próprio autor.

6. Conclusões

Células fotovoltaicas orgânicas (*organic solar cells*) OSC são dispositivos eletrônicos recentes, ainda tentando se consolidar no mercado. Devido às características peculiares desta tecnologia (uso de polímeros em sua constituição) que as tornam sujeitas a maiores mecanismos de degradação que a tecnologia de dispositivos fotovoltaicos inorgânicos, é fundamental a busca de normas próprias para caracterização e avaliação dos seus parâmetros de desempenho. O desenvolvimento deste trabalho seguiu protocolos pré-estabelecidos para testes de OSC e os resultados obtidos mostraram que a temperatura é um fator com grande influência nas características de desempenho das células. Como esperado, o teste acelerado de degradação por temperatura realizado mostrou que as células degradadas a 70° C degradaram mais lentamente que as submetidas às temperaturas de 85° e 100° C. Entretanto, o trabalho também revelou que, considerando-se o parâmetro eficiência (*power conversion efficiency*) PCE das células analisadas, nem mesmo as OSC submetidas à temperatura de 70° C atenderam às expectativas de desempenho para 1008 horas de estudo pois, no caso das três células analisadas, apenas uma (OPV 703) obteve um percentual de degradação inferior à 20%. Outra revelação importante refere-se à rapidez de degradação das células submetidas à temperatura de 85° C com uma acentuada diminuição do parâmetro V_{oc} , comprometendo a utilização de tais células em condições ambientais em áreas com temperatura mais elevadas. Já células submetidas a degradação à 100° C degradaram rapidamente e apresentaram mudanças morfológicas visíveis, com a formação e crescimento de bolhas ao longo do processo.

De uma maneira geral, conclui-se com este trabalho que o lote de células analisados não cumpriu as expectativas para um teste acelerado de degradação ao longo de 1008 horas (42 dias) seguindo o protocolo sugerido pela ISOS-D-2 para as temperaturas de 70, 85 e 100° C.

Trabalhos futuros

1. Avaliar a influência do tempo de resfriamento na recuperação dos parâmetros de desempenho de células fotovoltaicas poliméricas.
2. Avaliar a influência do tempo de incidência de iluminação nos parâmetros de desempenho de células fotovoltaicas poliméricas.
3. Medição dos parâmetros de desempenho de células fotovoltaicas poliméricas após 42 dias (1008 horas) de degradação ininterrupta por temperatura.
4. Estudo *outdoor* da degradação de células fotovoltaicas poliméricas. (Local: Cachoeiro de Itapemirim – ES).

7. Referências bibliográficas

ANEEL. **Energia solar**. Atlas. 2 ed., 2003. Disponível em

< [http://www2.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/03-energia_solar\(3\).pdf](http://www2.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/03-energia_solar(3).pdf)>. Acesso em 21 Jul. 2016, 12:00 h.

ANEEL. **Informações gerenciais**. Boletim 4º trimestre 2016. Disponível em < <http://www.aneel.gov.br/documents/656877/14854008/Boletim+de+Informa%C3%A7%C3%B5es+Gerenciais+4%C2%BA+trimestre+de+2016/2cc14375-3e1c-9dfe-f6a6-a5a1fd69f021>>. Acesso em 21 Jul. 2016, 11:30 h.

ANEEL. **Geração distribuída**. Resumo por tipo de geração. Disponível em < http://www2.aneel.gov.br/scg/gd/GD_Fonte.asp>. Acesso em 21 Jul. 2016, 11:00 h.

BOYLESTAD, R. L. **Introductory circuit analysis**. Prentice Hall. 10ª ed., 2010.

BUNDGAARD, E. **Plasticphotovoltaics**. DTU Energy. Disponível em <<http://plasticphotovoltaics.org/lc/lc-polymersolarcells.html>>. Acesso em 03 Ago. 2016, 15:00 h.

CALLISTER JR., W. D., RETHWISCH, D. G. **Materials science and engineering. An introduction**. 8 ed. 2010.

CARLÉ, J. E. **DTU Energy**. Disponível em < <http://plasticphotovoltaics.org/lc/lc-materials/lc-conjugated.html>> Acesso em: 02 fev. 2017.

CIDADELED. **Net**. Disponível em < <http://www.cidadeled.com/temperatura-da-cor>>. Acesso em Nov. 2016, 18:30 h.

DAM, H. F.; LARSEN-OLSEN, T. T. **Plasticphotovoltaics**. DTU Energy. <<http://plasticphotovoltaics.org/lc/lc-polymersolarcells/lc-layer.html>>. Acesso em 03 Ago. 2016, 16:45 h.

DAM, H. F.; LARSEN-OLSEN, T. T. **Plasticphotovoltaics**. DTU Energy. Disponível em <<http://plasticphotovoltaics.org/lc/characterization/lc-measure.html>>. Acesso em 16 Set. 2016, 14:30 h.

DE BETTIGNIES, R et al. Accelerated lifetime measurements of P3HT: PCBM solar cells. **Synthetic Metals**. 156, 7-8, 510-513, Abr. 5, 2006. ISSN: 03796779.

GEVORGYAN, S et al. Baselines for Lifetime of Organic Solar Cells. **Advanced Energy Materials**. Jan. 1, 2016. ISSN: 16146840.

GUPTA, D; MUKHOPADHYAY, S; NARAYAN, K. Fill factor in organic solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**. 94, 8, 1309-1313, Aug. 1, 2010. ISSN: 09270248.

HÖSEL, M. **Plasticphotovoltaics**. DTU Energy. Disponível em <<http://plasticphotovoltaics.org/lc/lc-fabrication/lc-r2r.html>>. Acesso em 03 Ago. 2016, 14:00 h.

HOSEL, M; et al. Fast inline roll-to-roll printing for Indium-Tin-Oxide-free polymer solar cells using Automatic Registration. **Energy Technology**. 2013, 102-107, ISSN: 21944288.

- JORGENSEN, M. et al. Stability of Polymer Solar Cells. **Advanced Materials**. 2012, 24, 580-612
- KININGER, F. **Photovoltaic systems technology**. Universität Kassel. 2003.
- KREBS, F. C. **Stability and Degradation of Organic and Polymer Solar Cells**. Wiley, 2012.
- KREBS, F; SYLVESTER-HVID, K; JORGENSEN, M. A self-calibrating led-based solar test platform. **Progress in photovoltaics**. 19, 1, 97-112, ISSN: 10627995.
- LUQUE, A.; HEGEDUS, S. **Handbook of photovoltaic science and engineering**. 2. ed. Wiley. 2011.
- MADSEN, M. V. et al. Worldwide outdoor round robin study of organic photovoltaic devices and modules. **Solar Energy Materials & Solar Cells**. 130, 281-290.
- MADSEN, M. V. **Plasticphotovoltaics**. DTU Energy. Disponível em < <http://plasticphotovoltaics.org/lc/lc-degradation/lc-whydegrade.html>>. Acesso em 09 jul. 2016, 10:00 h.
- MADSEN, M. V. Why polymer solar cells. **DTU Energy**. < <http://plasticphotovoltaics.org/lc/lc-polymersolarcells/lc-pol-why.html> > Acesso em: 07 fev. 2017.
- MARTINEZ, N. E. The embodied energy parameter. **Plasticphotovoltaics**. DTU Energy. Disponível em <<http://plasticphotovoltaics.org/lc/lc-deployment/lc-lca.html>>. Acesso em 25 Jan. 2017.
- MATEKER, W et al. Minimal long-term intrinsic degradation observed in a polymer solar cell illuminated in an oxygen-free environment. **Chemistry of Materials**. 27, 2, 404-407, Jan. 1, 2015. ISSN: 15205002.
- NORDÉN, B.; KRUTMEIJER, E. **The Nobel Prize in chemistry, 2000: conductive polymers**. 2000.
- NUNZI, J. Organic photovoltaic materials and devices. **Comptes rendus physique** 3. 523-542. 2002. ISSN: 16310705.
- REESE, M. O. et al. Consensus stability testing protocols for organic photovoltaic materials and devices. **Solar Energy Materials & Solar Cells**. 95, 1253-1267
- RIZZO, A; et al. Application of Photocurrent Model on Polymer Solar Cells Under Forward Bias Stress. **IEEE Journal of Photovoltaics**. PP, 99, Sept. 16, 2016. ISSN: 21563381.
- SILVA, J. C. M. et al. Plataforma portátil e de baixo custo para a aquisição da curva característica de células solares fotovoltaicas. In: 22º CBECiMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Novembro, 2016, Natal, RN. **Anais 22º CBECiMat**, p. 9455-9465 Disponível em < <http://www.cbecimat.com.br/anais/PDF/417-009.pdf> > Acesso em 30 jan. 2017.
- SONDERGAARD, R. **DTU Energy**. <<http://plasticphotovoltaics.org/lc/lc-degradation/lc-physical/lc-morph-stab.html>> Acesso em: 07 fev. 2017.
- TROISI, S. **Excitonic processes in multifunctional organic semiconductors for application in organic light-emitting transistor**. Disponível em < http://amsdottorato.unibo.it/5733/1/tesi_-Troisi.pdf >. Acesso em 21 Jul. 2016, 12:30 h.
- KASSEL UNIVERSITÄT. Photovoltaic Systems Technology. 2003

VISHOTS. **Net**. Disponível em < <http://vishots.com/getting-started-with-the-labview-interface-for-arduino>>. Acesso em Nov. 2016, 18:30 h.