

## OBTENÇÃO DE TITANATOS DE ALCALINOS TERROSOS APLICÁVEIS À CÉLULAS SOLARES DE ESTADO SÓLIDO

TATIANE STRELOW LILGE<sup>1</sup>; CRISTIANE WIENKE RAUBACH RATMANN<sup>2</sup>;  
SÉRGIO DA SILVA CAVA<sup>2</sup>; PEDRO LOVATO GOMES JARDIM<sup>2</sup>; MÁRIO LÚCIO MOREIRA<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas – [tatianelilge@gmail.com](mailto:tatianelilge@gmail.com)

<sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas – [cricawr@gmail.com](mailto:cricawr@gmail.com); [sergiocava@gmail.com](mailto:sergiocava@gmail.com);  
[pedro.lovato@ufrgs.br](mailto:pedro.lovato@ufrgs.br)

<sup>3</sup>Universidade Federal de Pelotas – [mlucio3001@gmail.com](mailto:mlucio3001@gmail.com)

### 1. INTRODUÇÃO

A energia solar fotovoltaica é uma das fontes de energia renováveis que despertaram maior interesse nos últimos anos. A produção de energia elétrica através da captação da radiação proveniente do sol é basicamente feita através de células solares. Estas células têm seu funcionamento fundamentado no efeito fotovoltaico. O composto semicondutor mais usado em células solares é o silício, que pode chegar a 25% de eficiência (ZHAO et al., 2001) porém sua construção demanda muitos custos. A busca por melhorias no processo de fabricação e eficiência das células têm despertado interesse em diversos estudos, onde destacam-se as células solares sensibilizadas por corante (*DSSC – Dye sensitized solar cell*), tendo como resultados mais motivadores, os eletrodos semicondutores feitos de filmes de  $TiO_2$  porosos, alcançando uma eficiência de aproximadamente 12,3% (YELLA et al., 2011).

Uma das desvantagens em se usar corantes é que o líquido tem risco de vazamento ou até mesmo evaporação devido à temperatura de operação da célula, prejudicando sua eficiência e funcionamento. Uma das soluções para o corante seria a substituição por eletrólitos sólidos. A classe de materiais do tipo perovskitas tem ganhado espaço em trabalhos envolvendo células solares (OKAMOTO; SUZUKI, 2014) e até mesmo substituindo corantes comumente usados em *DSSCs*, devido à absorção de luz na região visível e alta geração de fotocorrente. Algumas perovskitas semicondutoras possuem um *gap* de energia próximo do  $TiO_2$  e ainda esse valor pode ser otimizado com dopagens. Como é conhecido da literatura, as propriedades ópticas desse tipo de material podem ser potencializadas quando sintetizado pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas (HAM) (MOREIRA et al., 2008).

Nesse âmbito, nosso trabalho é direcionado em obter compostos de titanatos de alcalinos terrosos, mais precisamente Titanato de Bário e Titanato de Cálcio, utilizando o método HAM, onde é possível obter compostos usando rotas de síntese com baixas temperaturas e tempos relativamente curtos. Futuramente esses compostos vão ser testados em células solares, na substituição do corante.

O Titanato de Bário ( $BaTiO_3$  ou BTO) é uma perovskita ferroelétrica, de alta constante dielétrica "*k*" e cristaliza na estrutura tetragonal  $P4mm$  à temperaturas de 120 °C e acima desse valor de temperatura sofre uma transformação estrutural para cúbica  $Pm3m$ . BTO é um semicondutor com um *band gap* de aproximadamente 3.2 - 3.5 eV e um dos desafios para se trabalhar com este tipo de composto é controlar o tamanho do grão, pois suas partículas são de ordem nanométrica.

O Titanato de Cálcio ( $CaTiO_3$  ou CTO) é uma perovskita semicondutora que apresenta um *gap* de energia em torno de 3.6 eV e pode ter fase estrutural

ortorrômbica, cúbica, monoclinica ou tetragonal, dependendo das condições de cristalização (ALI; YASHIMA, 2005). A fase ortorrômbica pertencente ao grupo espacial *Pbmn* é a mais encontrada para esse composto.

## 2. METODOLOGIA

A metodologia pode ser dividida em duas etapas importantes: a síntese dos pós de BTO e CTO e a caracterização desses pós. Tanto para a preparação do Titanato de Bário como para o Titanato de Cálcio foram mantidas as mesmas concentrações de reagentes e foram feitas soluções usando dois precursores de Titânio diferentes, com isso, nossas amostras foram nomeadas como BTO-ISO; BTO-OXI; CTO-ISO E CTO-OXI.

Para a preparação da solução precursora de BTO, em um copo de teflon foi adicionado 0.01 mols de Cloreto de Bário ( $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ /Sigma Aldrich, 99%) que foram dissolvidas em 25ml de água destilada. Essa solução é mantida sob agitação em uma placa de aquecimento. Após alguns minutos, acrescentou-se 0.01 mols do precursor de Titânio (Isopropóxido de Titânio –  $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ /Sigma Aldrich, 97% ; Oxissulfato de Titânio –  $TiOSO_4$ /Sigma Aldrich, 99,99%) e 25ml de água destilada. Quando a solução ficou homogênea, adicionou-se 6M de Hidróxido de Potássio (KOH/Synth, 85%) que foi dissolvido em 50ml de água destilada. Desde o início do preparo, manteve-se a solução sob fluxo de  $N_2$ , para inibir a formação de carbonatos. A solução é introduzida no micro-ondas durante 20 minutos com uma temperatura de 140 °C. Após, finalizado o processo de síntese, a amostra é lavada diversas vezes em uma centrífuga até atingir o pH 7, para então ser feita a secagem dos pós na estufa.

A obtenção dos pós de CTO é feita de maneira similar ao BTO, e para ilustrar esse processo, a figura 01 apresenta um esquema da síntese. A síntese descrita acima foi realizado nos laboratórios do Grupo de Crescimento de Cristais Avançados e Fotônica - CCAF.

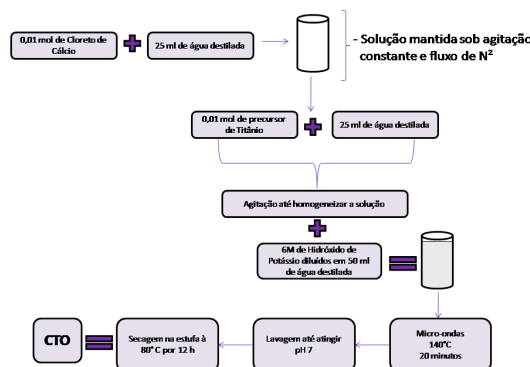


Figura 01: Esquema da síntese de CTO.

Para caracterizar a formação de fases dos pós de BTO e CTO utilizou-se a técnica de Difração de Raio-X, em um Difrátômetro de Raio-X *Bruker, D8 advance* e para analisar a morfologia das estruturas foi feita a Microscopia Eletrônica de Varredura, em um microscópio eletrônico de varredura *Jed, JSM – 6610 LV*, com microsonda de EDS. A técnica de Espectroscopia de absorção de luz UV-Visível, que opera entre os comprimentos de onda de 200 nm a 800 nm, foi usada para avaliar o *band gap* óptico das amostras. As caracterizações foram realizadas nos laboratórios do CEME-Sul vinculado a Furg em Rio Grande.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para a identificação das fases estruturais, a figura 02 apresenta os difratogramas de Raios-X das amostras de Titanato de Bário e Titanato de Cálcio. Os picos de difração para a amostra de BTO-ISO foram identificados como sendo correspondente a fase tetragonal do grupo espacial  $P4mm$ , de acordo com a ficha 5-626. Nessa mesma amostra foi identificada uma fase secundária de Carbonato de Bário ( $BaCO_3$ ) pertencente à ficha 45-1471. Para a amostra de BTO-OXI também foi encontrada a fase tetragonal, porém a formação de Sulfato de Bário ( $BaSO_4$ ), indexado pela ficha 24-1035 foi muito expressiva. Para o Titanato de Cálcio, os picos de difração da amostra de CTO-ISO revelaram uma fase ortorrômbica de grupo espacial  $Pnma$  da ficha 22-153, sem mostrar nenhuma fase adicional. Nenhuma fase secundária foi registrada para a amostra CTO-OXI, porém sua fase foi identificada como cúbica correspondente à ficha 8-92.

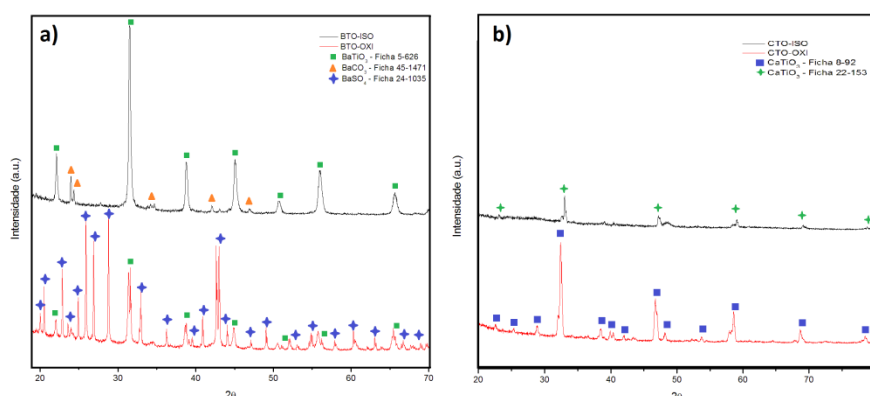


Figura 02- Difratogramas de Raios-X das amostras (a)BTO e (b) CTO.

A morfologia das estruturas BTO e CTO é apresentada na figura 03, através da microscopia eletrônica de Varredura (MEV).

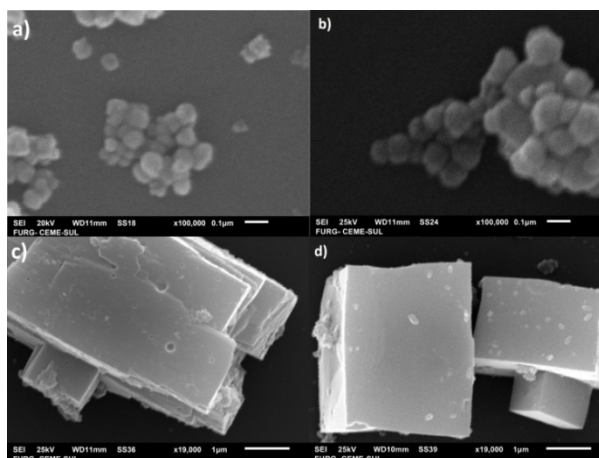


Figura 03: Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras de (a)BTO-ISO, (b) BTO-OXI, (c) CTO-ISO e (d) CTO-OXI.

Através das imagens de MEV é possível visualizar que as partículas de BTO se organizam em esferas de ordem nanométrica, enquanto CTO se formam em cubos. As morfologias das amostras de CTO corroboram com os padrões de difração apresentados na figura 2b, sendo possível visualizar que a amostra CTO-ISO se organiza em placas formando pseudo cubos, diferente da organização do CTO-OXI.

A tabela 01 mostra os valores experimentais obtidos para o *gap* de energia óptico das amostras de BTO e CTO, através da técnica de Espectroscopia de absorção de luz UV-Visível.

Amostra	Precursor de Ti	Valor de Regressão Linear	Gap de energia experimental
BTO-ISO	Isopropóxido de Ti	0.999	3 eV
BTO-OXI	Oxisulfato de Ti	0.999	2.9 eV
CTO-ISO	Isopropóxido de Ti	0.999	3.3 eV
CTO-OXI	Oxisulfato de Ti	0.997	2.7 eV

Tabela 01 – Valores experimentais do gap de energia para as amostras de BTO e CTO, variando o precursor de Titânio.

Os valores obtidos na quarta coluna da tabela 01 são coerentes com os resultados reportados na literatura, porém com valores mais baixos de *gap* de energia, que pode ser atribuído ao grau de ordenamento estrutural e a fases adicionais que contribuem para a formação de estados intermediários.

#### 4. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados apresentados na seção anterior foi possível identificar a fase estrutural e a morfologia das amostras e com isso avaliar a influência do precursor de Titânio. Foram obtidas nanopartículas de BTO, porém seu preparo na síntese precisará ser otimizado, para evitar formação de fases adicionais. O uso de oxisulfato de Titânio na amostra de CTO revelou resultados interessantes, principalmente pela sua fase cúbica, pouco citada na literatura e seu baixo valor de *gap* óptico, que pode ser muito atraente para o propósito de células solares.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ZHAO, J.; WANG, A.H.; GREEN, M.A. 24.5% efficiency PERT silicon solar cells on SEH MCZ substrates and cell performance on other SEH CZ and FZ substrates. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, Amsterdam, v.66, n.1-4, p.27-36, 2011.

YELLA, A.; LEE, H.W.; TSAO, H.N.; YI, C.; CHANDIRAN, A.K.; NAZEERUDDIN, M.K.; DIAU, E.W.G.; YEH, C.Y.; ZAKEERUDDIN, S.M.; GRÄTZEL, M. Porphyrin-Sensitized Solar Cells with Cobalt (II/III)-Based Redox Electrolyte Exceed 12 Percent Efficiency. **Science**, v.334, n.6056, p.629-634, 2011.

OKAMOTO, Y.; SUZUKI, Y. Perovskite-type SrTiO<sub>3</sub>, CaTiO<sub>3</sub> and BaTiO<sub>3</sub> porous film electrodes for dye-sensitized solar cells. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, Ibaraki, v.122, n.8, p.728-731, 2014.

MOREIRA, M. L.; GURGEL, M. F. C.; MAMBRINI, G. P.; LEITE, E. R.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Photoluminescence of barium titanate and barium zirconate in multilayer disordered thin films at room temperature. **Journal of Physical Chemistry A**, São Paulo, v.112, n.38, p.8938-8942, 2008

ALI, R.; YASHIMA, M. Space group and crystal structure of the Perovskite CaTiO<sub>3</sub> from 296 to 1720K. **Journal of Solid State Chemistry**, Yokohama, v. 178, p.2867-2872, 2005.