

FILMES DE TiO_2 SOBRE FTO COM APLICAÇÃO EM CÉLULAS FOTOELETROQUÍMICAS E FOTOVOLTAICAS.

ELIZA PORTUGAL¹; LUCAS H. AYRES¹; CÉSAR O. AVELLANEDA.¹

¹CDTec, Universidade Federal de Pelotas, CEP 96010-00, Pelotas, RS, Brasil –
eliza_portugal@hotmail.com

¹CDTec, Universidade Federal de Pelotas, CEP 96010-00, Pelotas, RS, –
lucasholzayres@gmail.com

¹CDTec, Universidade Federal de Pelotas, CEP 96010-00, Pelotas, RS, Brasil –
cesaravellaneda@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, as principais formas de produção de energia ainda se baseiam na queima de derivados de petróleo ou de carvão e na produção de eletricidade com as usinas hidrelétricas, termoelétricas ou nucleares. Todas essas fontes de energia, no entanto, são geradoras de grandes problemas ambientais.

A busca de energias alternativas tem sido a maior preocupação da modernidade, que com o avanço tecnológico demanda um grande volume energético.

A produção de energia elétrica por células fotovoltaicas vem se destacando como alternativa viável para substituir em parte as fontes listadas acima, uma vez que gera poucos resíduos, originados somente no momento da produção e no posterior descarte dos dispositivos. Os painéis solares, onde as células são montadas, podem ser instalados nos mais variados locais, como telhados de casas e prédios, lugares onde não existe rede elétrica, etc.

A conversão de luz em energia química ou energia elétrica pode ser entendida como um processo de transferência energética. A absorção dos fótons provoca a excitação dos elétrons em alguns materiais, promovendo-os a estados mais energéticos, posteriormente, à energia absorvida pode ser coletada por um circuito externo ou emitida por processos térmicos ou luminosos [1,2]

Em 1991, Grätzel e O'Reagan apresentaram uma célula solar utilizando um eletrodo de TiO_2 sensibilizado com uma monocamada de um complexo de rutênio, com eficiência de conversão energética próxima de 10%. Atualmente, as células solares sensibilizadas por corante (DSSC), também conhecidas como células de Grätzel, conseguem eficiência de cerca de 11% para áreas menores que $0,2\text{ cm}^2$ com eletrólito líquido.

Células Solares de TiO_2 Sensibilizados por Corante

Atualmente os dispositivos fotovoltaicos têm sido dominados por células sólidas feitas de silício. A busca por uma nova geração de células fotovoltaicas ganhou força a partir da necessidade de custos mais baixos de fabricação, advinda de alta eficiência de conversão energética estar associada a altos custos de fabricação. Assim, as células de Grätzel (DSSC) ganham destaque pela facilidade de produção em escala, baixo custo e ganhos crescentes de eficiência com o desenvolvimento das pesquisas [1,2].

A maioria das células fotoeletroquímicas e dispositivos fotovoltaicos são baseados no óxido semicondutor TiO_2 . O interesse por esse material vem do fato deste ser estável na maioria dos ambientes químicos, além de ser facilmente sintetizado por várias rotas.

As células de TiO_2 nanocristalino sensibilizado por corante são constituídas por um eletrodo de nanopartículas de TiO_2 depositado sobre a superfície de um substrato condutor com um corante sensibilizador adsorvido. Quando irradiado, o processo de injeção de elétrons ocorre antes do decaimento do estado excitado.

Os elétrons são então transportados até o substrato condutor e posteriormente coletados por um circuito externo. O corante é reduzido pelos íons I^- , enquanto no contra-eletrodo de Pt íons I_3^- também são reduzidos. O sistema opera como uma célula regenerativa que converte luz em eletricidade, esquema de funcionamento apresentado na Figura 1.

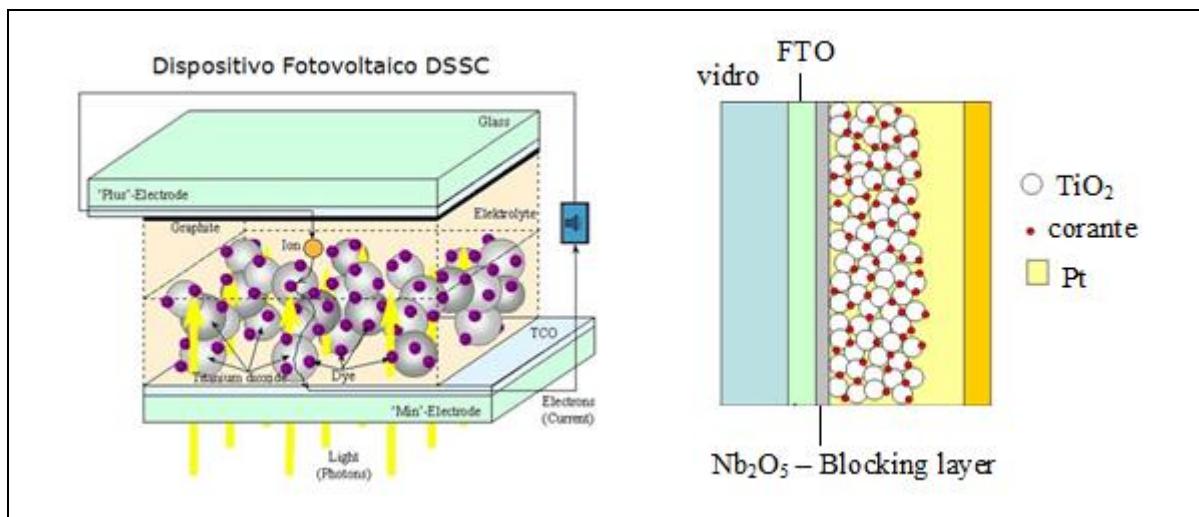


Figura 1- Representação esquemática e reações envolvidas no processo de conversão de energia de uma célula fotoeletroquímica de TiO_2 sensibilizada por corante e célula fotoeletroquímica com Nb_2O_5 como blocking layer.

Os parâmetros analisados para DSSC são análogos aos empregados em células fotovoltaicas. Os valores de avaliação dos dispositivos são obtidos através de curvas de corrente-potencial (I-V) com determinação de parâmetros como corrente de curto-círcuito (I_{SC}), potencial de circuito aberto (V_{OC}), potência máxima ($P_{máx}$), corrente elétrica de ponto máximo ($I_{máx}$) e potencial de ponto máximo ($V_{máx}$).

A potência teórica (P_t) gerada pelo dispositivo é calculada através do produto da corrente de curto circuito (I_{SC}) com o potencial de circuito aberto (V_{OC}). Já a potência real máxima ($P_{máx}$) gerada é calculada através do produto da corrente de ponto máximo ($I_{máx}$) pelo potencial de ponto máximo $V_{máx}$.

A eficiência de conversão de energia luminosa em energia elétrica (η) para uma DSSC é definida como a potência máxima ($P_{máx}$) dividida pela potência de irradiação incidente, levando em consideração a área do dispositivo.

2. METODOLOGIA

Preparo da pasta de TiO_2 a partir do óxido comercial da Degussa (P25)

A preparação da suspensão coloidal de TiO_2 foi realizada de acordo com o procedimento usado no Hahn-Meitner Institut em Berlin, Alemanha.

A pasta coloidal foi preparada pela mistura de 3g de TiO_2 (Degussa P25) e 1,2g de PEG 20.000 (que evita rachaduras no filme durante o aquecimento) com 5 mL de água destilada e 100 μ L de acetilacetona (que impede a formação de aglomerados). A mistura é feita com um aparelho chamado TURAX por aproximadamente 15 minutos. Finalmente 50 μ L do tensoativo Triton-X (que facilita o espalhamento da pasta sobre o substrato), são lentamente adicionados à mistura. A mistura prossegue por mais 5 minutos. A pasta é armazenada em

recipiente bem fechado e sob proteção da luz. Adiciona-se um agitador magnético e a pasta é agitada cerca de 40 minutos antes da sua utilização [3].

Preparação do filme de TiO_2

Os fotoeletrodos são compostos por um substrato condutor transparente revestido pelo óxido semicondutor TiO_2 nanoestruturado.

Para preparação dos filmes do óxido foi utilizada a pasta TiO_2 pelo método *doctor blading* em um vidro recoberto com um substrato condutor transparente FTO (SnO_2 dopado com flúor). Antes do recobrimento dos substratos de vidro condutor FTO com as dispersões de TiO_2 , estes são lavados com detergente e depois imersos em isopropanol por 15 min. em banho de ultra-som para a sua limpeza. Com o auxílio de um multímetro, determina-se o lado condutor do substrato. Fitas adesivas (Scotch Magic Tape 3M/Espessura: 50 μm) foram colocadas previamente sobre o substrato condutor paralelamente a aproximadamente 1cm de distância para controlar a espessura dos filmes. Após secos receberam tratamento térmico de 450°C por 30 minutos com velocidade de aquecimento de 10 °C por minuto em forno EDG modelo 3000.

Sensibilização do filme pelo corante

Foi utilizado o corante $\text{RuL}_2(\text{NCS})_2$ da Solaronix, onde $\text{L} = 2,2'$ -bipiridina-4,4'-ácido dicarboxílico. Os filmes de TiO_2 foram recobertos com uma monocamada do corante pela imersão durante 18 horas em solução $1,2 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} do corante em etanol. Posteriormente os eletrodos foram lavados com o respectivo solvente e deixados secar em atmosfera ambiente no escuro.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Curvas I-V são obtidas pelo monitoramento da corrente observada pela aplicação de um potencial (positivo ou negativo) ao eletrodo de trabalho (filme semicondutor poroso). O máximo valor de corrente que uma DSSC pode gerar sem aplicação de potencial ($V_{ap} = 0 \text{ V}$), caracteriza a condição de curto-círcito e é denominada corrente de curto-círcito (I_{sc}), sendo proporcional à quantidade de luz incidente no dispositivo. Com a aplicação de um potencial ao filme semicondutor poroso pode-se modular a posição relativa do nível de Fermi do semicondutor. Com a aplicação de um potencial negativo o potencial do (quasi) nível de Fermi aumenta e se aproxima ou mesmo excede o potencial da borda da banda de condução e dos estados superficiais do semicondutor, aumentando a população eletrônica destes estados. Desta forma há o aumento na probabilidade de recombinação dos portadores de carga majoritários (elétrons) à medida que o potencial aplicado aumenta. Ao ocorrer o aumento na velocidade de recombinação dos portadores de carga há o aumento no valor da corrente de recombinação ou de escuro (I_0), com sentido oposto à I_{sc} . Quando o equilíbrio é atingido entre I_0 e I_{sc} , ocorre a total recombinação dos portadores de carga fotogerados e estas duas correntes se igualam. Esta é a condição de circuito aberto e o potencial no qual se estabelece é denominado potencial de circuito aberto (V_{oc}) [4].

Na Figura 2 é apresentada a curva de I vs V de células solares com eletrólito polimérico para as intensidade de 100 e 10 mW/cm^2 . Os parâmetros avaliados para o dispositivo estão listados na tabela 1. De acordo com a Tabela 1 podemos observar que a um incremento nos valores de V_{oc} para uma intensidade de 10

mW/ cm² e um valor de 2,7% de eficiência comparada com filme de TiO₂ sem blocking layer que o valor obtido foi de 2,4 %.

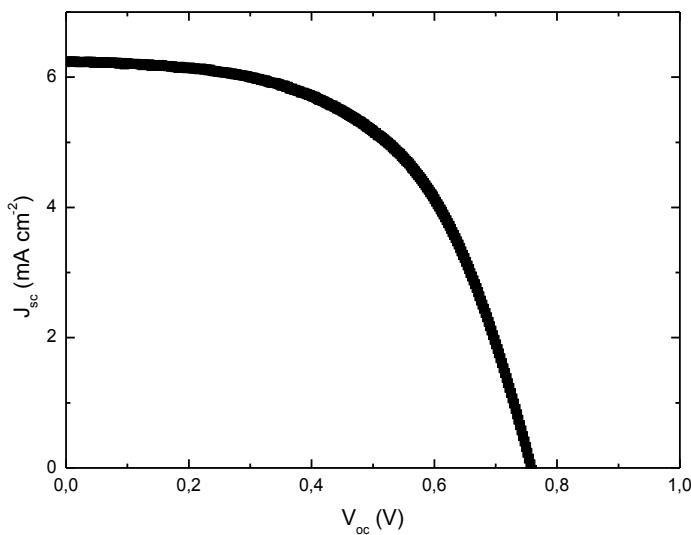


Figura 1. Curvas I -V da célula solar de TiO₂ P25 sob 10 mW/cm².

Tabela 1.

	I _{sc}	V _{oc}	FF	η %
10	5,3	0,75	0,66	2,7
100	5,3	0,68	0,67	2,6

4. CONCLUSÕES

Foram preparados filmes de TiO₂ nanoestruturados utilizando a técnica de *doctor blading*. Foi realizado estudos de eficiência para a intensidade de 100 e 10 mW/cm² sendo que a melhor resposta foi para a célula com uma intensidade de 10 mW/cm² obtendo-se uma eficiência de 2,7% um valor ligeiramente maior a célula fotovoltaica sem camada bloqueante que apresentou um valor de 2,4 %.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Graetzel, M., Nature 414, 338 (2001)
- [2] O'Regan, B., Graetzel, M., Nature 353, 737 (1991)
- [3] Joo, B, Kim, K, Lee, D. K, Kim, H.G, Kim, B.S, J. Elech Soc Tech. V.2, 68 (2011)
- [4] Ana Flavia Nogueira, Tese de Doutorado, Instituto de Química, Unicamp, 2001.
- [5] Freitas F.E, Dissertação de mestrado, Instituto de Química Unicamp 2009.