

## FOTOELETRODO PARA CÉLULA SOLAR DE ESTADO SÓLIDO

NATAN MENDES CASERO<sup>1</sup>; FÁBIO CALCAGNO RIEMKE<sup>2</sup>; MARIO LUCIO MOREIRA<sup>3</sup>; CRISTIANE RAUBACH RATMANN<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas – [natan.casero@hotmail.com](mailto:natan.casero@hotmail.com)

<sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas – [fabio.riemke@gmail.com](mailto:fabio.riemke@gmail.com)

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

<sup>4</sup>Universidade federal de Pelotas – [cricawr@gmail.com](mailto:cricawr@gmail.com)

### 1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda por energia renovável tornou a tecnologia de células solares como uma das extensas áreas de pesquisa hoje em dia, segundo NWANYA (2012). Desde que foi inserido como principal semicondutor na década de 1950, o silício tem sido o material dominante na construção de diodos e módulos fotovoltaicos, de acordo com SHAH (1999). Contudo, os óxidos metálicos também são atraentes para estes dispositivos, visto que eles são abundantes, baratos e não são tóxicos. A perovskita cubica titanato de estrôncio (STO) tem sido utilizada como fotoeletrodo de DSSC (célula solar sensibilizada por corante), porém sua eficiência ainda é muito baixa como reportado por OKAMOTO (2014). Tendo em vista este problema, sistemas core@shell com Sulfeto de Zinco (ZnS) foram estabelecidos para melhorar as propriedades ópticas e estruturais do STO.

O titanato de estrôncio é um óxido tipo-perovskita. Esses materiais apresentam estrutura  $ABO_3$ , sendo A um cátion conhecido como modificador de rede e B um cátion metálico designado como formador de rede. O STO puro é um semicondutor com band gap tipicamente direto da ordem de 3.2eV de acordo com MOREIRA (2010). O sulfeto de zinco por sua vez é um importante semicondutor com band gap direto da ordem de 3.7eV (FLORES, 2010) e tem atraído interesse por sua variedade de aplicações, tais como revestimento óptico, sensores ópticos, transporte eletrônico, conversão de energia entre outros relatados por WANG; LIU (2012).

O método utilizado para síntese do STO e ZnS foi o hidrotérmico assistido por micro-ondas (HAM). As reações hidrotérmicas vêm apontando grandes vantagens na obtenção de cerâmicas avançadas conforme reportado por MOREIRA (2010), a síntese pelo método HAM tem grandes vantagens como redução de custos, maior cinética de cristalização, melhor qualidade de produção e ainda possui um aquecimento mais homogêneo o que minimiza consideravelmente o gradiente de temperatura.

As células solares comumente comercializadas, e que apresentam maior rendimento de conversão de energia, utilizam como material básico o silício. Por se tratar de um material semicondutor, o processo básico de conversão de energia ocorre quando um fóton de luz que incide na superfície provoca a geração de um par elétron buraco eletrônico, FEITOSA (2011). Porém, essas células são tipicamente sensibilizadas por corante orgânico, o que torna sua duração limitada, visto que há uma acentuada degradação no corante. Com o intuito de aumentar a vida deste equipamento, substituímos o corante por um material inorgânico, no caso o ZnS na superfície do STO realizará esta função.

## 2. METODOLOGIA

Foram realizadas sínteses do STO utilizando o método HAM. Uma solução foi preparada com 1mmol de isopropóxido de titânio, 1mmol de cloreto de estrôncio e 3mmol de hidróxido de potássio todos dissolvidos em 100ml de H<sub>2</sub>O destilada e após agitação e homogeneização da solução, a mesma foi transferida a célula reacional que foi levada ao sistema microondas operando a 2,45GHz com potência máxima de 800W. O Processo HAM foi realizado a 140°C por 30 min e a solução resultante foi lavada por centrifugação à 3600 rpm com água destilada por diversas vezes até se obter uma solução neutra (pH = 7), após isso colocou-se a amostra para secar a uma temperatura aproximada de 80 graus por 24h. O procedimento experimental para a etapa de recobrimento do STO com o ZnS foi realizado de acordo com os trabalhos recentes de Raubach e Flores. Primeiramente foi disperso em solução de H<sub>2</sub>O destilada 3mmols de STO em 50mL H<sub>2</sub>O obtido na etapa anterior. Essa solução foi ultrassonicada por 10 min, para auxiliar na homogeneização do pó no solvente. Posteriormente, separadamente, outra solução foi preparada através da dissolução de 6mmols de touréia em 25mL de H<sub>2</sub>O destilada e em uma terceira solução, dissolveu-se 3mmols de acetato de zinco em 25mL H<sub>2</sub>O destilada. Sob agitação, as 3 soluções foram misturadas e transferidas para a célula reacional a 140°C por 30min. O material resultante foi novamente seco em estufa por 24 h. Com a intenção de variar a quantidade de ZnS na superfície, repetimos o recobrimento anterior substituindo o STO por STO@ZnS, com a intenção de dobrar a cobertura.

Após a síntese do composto, foi realizada a montagem de uma célula solar, conforme figura 1. O fotoeletrodo é composto por um vidro, onde em uma de suas faces há um filme condutor (FTO), neste filme foi depositado o composto STO@ZnS e STO@ZnS@ZnS. O método utilizado para a deposição do filme foi o doctor blade, conforme utilizado por GULARTE (2016), em seguida o composto foi sinterizado no substrato a 600°C por 60min. O contra eletrodo também é composto por um filme de FTO, e neste foi depositado carbono. O espaçador tem a função de impedir que os dois eletrodos entrem em contato e é constituído de uma película de retroprojeto, cuja espessura está compreendida entre [25,50]µm. Para completar o selamento da célula foi utilizada uma cola epóxi. Após pronta, foi exposta ao sol e submetida a análises.

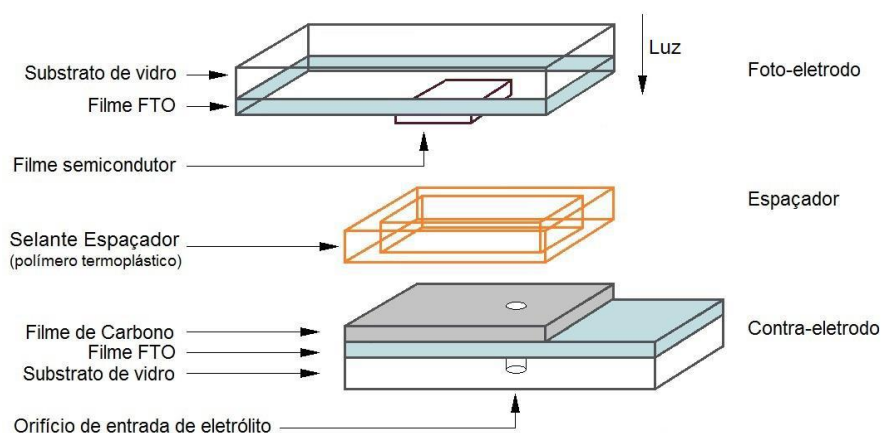


Figura 1: Ilustração das componentes que constituem uma célula solar.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O padrão de difração de raio X está presente na figura 2, onde comparando com a ficha PDF 35-734, vemos que a fase obtida para o STO puro foi a cubica, e ainda pelo estreitamento dos picos, vemos que houve uma boa cristalização da amostra. Porém, ainda há picos não identificados nas amostras recobertas indicando a formação de uma segunda fase, que, possivelmente é  $\text{SrCO}_3$ .

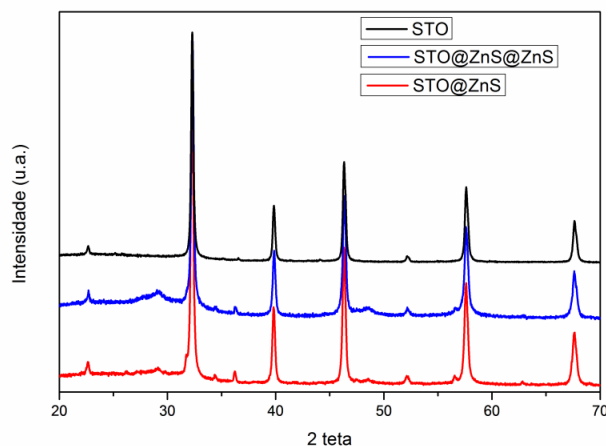


Figura 2: Difratoograma das amostras de STO, STO@ZnS e STO@ZnS@ZnS

A análise morfológica foi realizada através da microscopia eletrônica de varredura (MEV), onde observamos pela figura 3 que em todos os casos a forma do composto aproxima-se de esférico de dimensões nanométricas. Contudo, ainda é inconclusivo pelo MEV verificar se houve recobrimento com ZnS. Para verificar os modos vibracionais do material, será realizada a técnica de espectroscopia Raman.

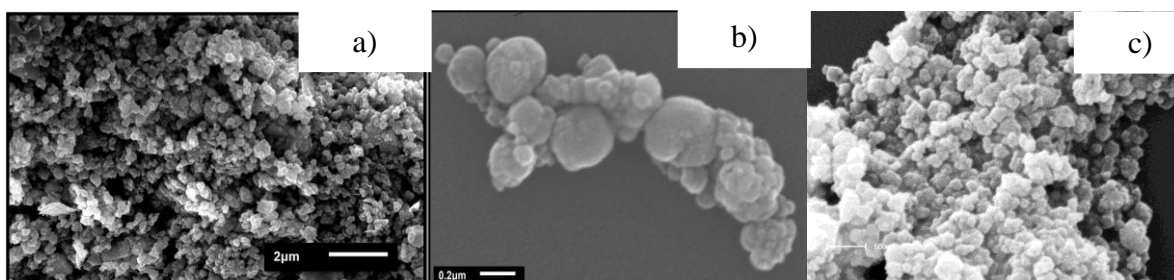


Figura 3: Microscopia eletrônica de varredura das amostras de a) STO@ZnS b) STO e c) STO@ZnS@ZnS

Foram realizadas medidas elétricas nas células. Um pré-teste foi executado colocando as células no sol e aferindo a tensão de circuito aberto e a corrente na ocasião, onde para a célula com STO@ZnS obteve-se ~163mV e para com STO@ZnS@ZnS obteve-se ~380mV. Em seguida curvas de  $I$  vs  $V$  (corrente por tensão de circuito aberto) foram medidas, porém por problemas técnicos com a célula com apenas um recobrimento, pode-se aferir a curva apenas para a célula com STO@ZnS@ZnS. Notamos pela figura 4a analisando a curva no escuro, que Quando incidimos uma luz cuja potência é aproximadamente  $1000\text{W/m}^2$ , notamos um comportamento característico de uma célula solar, porém ainda há uma baixa corrente e tensão de circuito aberto.

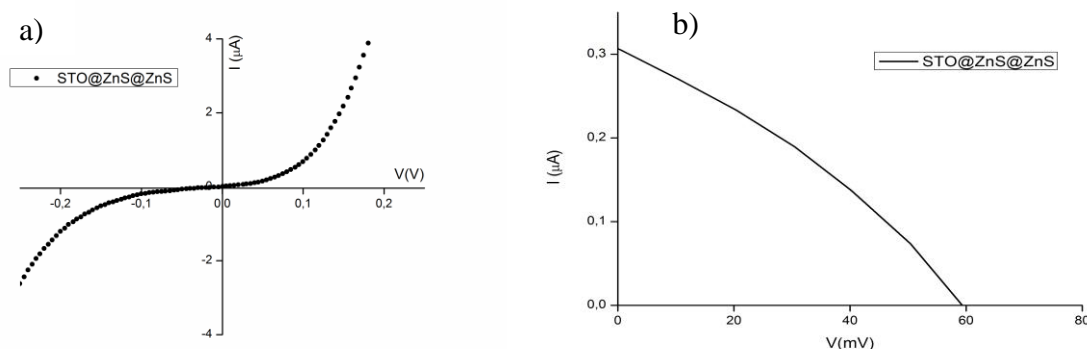


Figura 4: Curvas de  $I \times V$  a) no escuro b) e com iluminação.

#### 4. CONCLUSÕES

A partir dos resultados prévios analisados, é notório que o material é promissor na área de célula solar. Otimizações serão realizadas, bem como novos testes em células para verificar a reprodutibilidade. Ainda serão realizadas também novas caracterizações, para uma compreensão melhor das propriedades e do potencial do material. Contudo, atribui-se a baixa corrente pelo fato do eletrólito utilizado ter sido produzido em laboratório e não ter sua eficiência testada.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

NWANYA, A. C. et al. Jathropha curcas and citrus aurantium leaves dye extract for use in dye sensitized solar cell with  $\text{TiO}_2$  films. **Int. J. Electrochem. Sci.** v.7, p. 11219-11235, 2012.

SHAH, Arvind et al. Photovoltaic technology: the case for thin-film solar cells. **science**, v. 285, n. 5428, p. 692-698, 1999.

OKAMOTO, Yuji; SUZUKI, Yoshikazu. Perovskite-type  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{CaTiO}_3$  and  $\text{BaTiO}_3$  porous film electrodes for dye-sensitized solar cells. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 122, n. 1428, p. 728-731, 2014.

VAN BENTHEM, K.; ELSÄSSER, C.; FRENCH, R. H. Bulk electronic structure of  $\text{SrTiO}_3$ : experiment and theory. **Journal of Applied Physics**, v. 90, n. 12, p. 6156-6164, 2001.

WANG, Rongming; LIU, Wei. Synthesis and characterization of  $\text{ZnS}$  tetrapods and  $\text{ZnO/ZnS}$  heterostructures. **Thin Solid Films**, v. 522, p. 40-44, 2012.

EITOSA, A. D. V. **Estudo de Novos Corantes Naturais Fotoexcitáveis como Sensibilizadores em Células Solares**. 2011. 112f. Dissertação (Mestrado Acadêmico em Ciências Físicas Aplicadas), Universidade Estadual do Ceará, Fortaleza.

FLORES, Efracio Mamani et al. Optical and structural investigation of  $\text{ZnO@ZnS}$  core-shell nanostructures. **Materials Chemistry and Physics**, v. 173, p. 347-354, 2016.