

SINTESE DE TITANATO DE BARIO DOPADO COM COBALTO PARA UTILIZAÇÃO EM CELULAS FOTOVOLTAICAS

MAICON NOLASCO PEDROTTI¹; CRISTIANE RAUBACH RATMANN²; SÉRGIO
DA SILVA CAVA³

¹Universidade Federal de Pelotas 1 – maiconpedrotti@gmail.com1

²Universidade Federal de Pelotas – cricawr@gmail.com 2

³Universidade Federal de Pelotas – sergiocava@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

A energia elétrica no cotidiano das pessoas é fundamental. Ela está presente nas mais variadas atividades, sendo inevitável a sua contribuição. A dependência da energia proveniente de combustíveis fósseis, que esta atrelada a matriz energética regente, causa sérios problemas ambientais. Segundo a ANEEL, há várias formas de obtenção da energia elétrica por meio de fontes renováveis, mas a solar é a mais eficaz. As construções básicas das células são constituídas em dois semicondutores, com polaridades opostas que geram carga elétrica quando exposta à radiação solar e que são divididas em quatro formas: células solares de primeira, segunda, terceira e quarta geração. Células solares de primeira geração são baseadas na junção $p - n$, onde uma parcela tem excedente de íons positivos (p) e outra parcela tem excedente de íons negativos (n) (FERNANDES, 2016). Nas células solares de segunda geração, não há a junção $p - n$ e possuem valores mais baixos de fluxo de elétrons. As células de terceira geração implicam a criação de multifótons com a possibilidade de aliar eficiência e baixo custo. É constituída basicamente por células orgânicas e sensibilizadas por corante (FERNANDES 2016; SOUZA, 2014; HAGFELDT et al., 2010). A célula de quarta geração, designada como célula solar híbrida, foi pensada e concebida para reduzir custo de processamento. As *perovskitas* são na sua maioria óxidos (ABO_3) e fluoretos (ABF_3). Elas possuem como propriedade a ferroeletricidade, que é a característica principal das pesquisas com *perovskita* (GOMES, 2015). No trabalho foi utilizado a *perovskita* titanato de bário ($BaTiO_3$) dopado com cobalto para diminuir o *band gap* e obter melhor fluxo de elétrons.

2. METODOLOGIA

Na metodologia, foram realizadas sínteses de três amostras, sendo a dopagem do titanato de bário com cobalto de 0%, 2% e 4%.



Figura 1 – Fluxograma de execução das fases da síntese
Fonte: Autor.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Difração de Raios-X

Os difratogramas dos pós obtidos de BaTiO_3 dopado com 0%, 2% e 4% de Co obtidos estão ilustrados na Figura 2. E os resultados indicam uma estrutura simples de *perovskita* cúbica, de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS No. 31-174. Ao contrário dos resultados relatados na literatura (ZHU, 2009; HRENIK, 2002; BIGLAR et al., 2017), não se observou *perovskita* tetragonal. A fase BaTiO_3 cúbica, com picos em 38° e 45° pode ser diferenciada da fase BaTiO_3 tetragonal. Além disso, de não há sobreposição de picos a $44,8^\circ$ e $45,4^\circ$, o que normalmente ocorre para a fase tetragonal, conforme relatado na literatura.

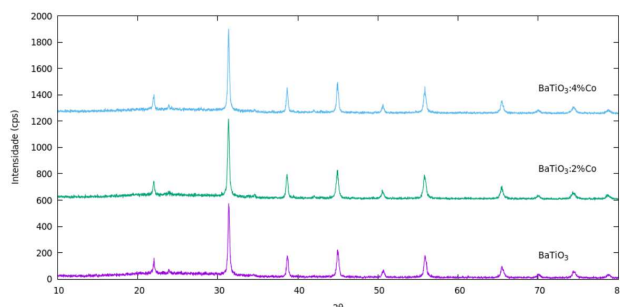


Figura 2 – Caracterização de Raios-X
Fonte: Autor.

3.2 Caracterização por Espectroscopia Raman

O pico 700cm^{-1} , conforme ilustra a Figura 3, está relacionado ao modo óptico longitudinal de maior frequência, além da maior intensidade da banda em comparação com as demais bandas tetragonais para nanopartículas e isso pode estar relacionado a defeitos do Ba^{2+} na rede BaTiO_3 . Os picos em 500 e 290cm^{-1} são atribuídos ao modo TO fundamental da simetria A_1 , compreendendo a principal diferença nos espectros Raman entre as fases tetragonal e ortorrômbica de BaTiO_3 (MOREIRA, 2008). A assimetria no pico a 500cm^{-1} sugere a existência de modos associados à fase tetragonal. Em geral, todas as amostras de BaTiO_3 com diferentes concentrações de Co, exibem comportamento ferromagnético (MOREIRA, 2008; CAMPOS-PADILHA, 2015). O pico 674cm^{-1} , no qual o BaTiO_3 foi dopado com 4% de Co, apresentou um deslocamento em relação aos outros picos. Algum efeito pode ter sido ocasionado no processo de síntese do composto. E também não consta na literatura este efeito presente no Raman.

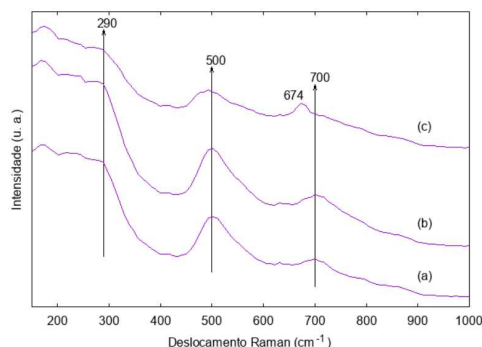


Figura 3 – Espectro Raman das amostras de BaTiO₃ sintetizadas com dopagem de 0%, 2% e 4% de Co.

Fonte: Autor.

3.3 Caracterização elétrica das células fotovoltaicas

Conforme a Figura 4, a célula BaTiO₃ com 0% de Co apresentou valor negativo de corrente elétrica. Isto ocorreu pelo fato desta célula fornecer valores positivos de corrente elétrica ao potenciostato. Como consequência, ela manifestou um comportamento de elemento passivo, no qual mesmo tendo iluminação absorveu corrente elétrica e não forneceu fotocorrente. Nas células de BaTiO₃ dopadas com Co, respostas de fotocorrentes foram obtidas. Foram aferidos valores aproximados de 0,260μA e 0,022mV na dopagem de 2% de Co no BaTiO₃. Com 4% de Co, foram obtidos valores de 0,299μA e 0,037mV. Pelas análises destas duas células que resultaram correntes elétricas para o potenciostato, os valores passaram do quarto para o primeiro quadrante. Também, com a concentração maior de cobalto e, o fato dele possuir os principais estados de oxidação, que são +2 e +3, torna o Co vantajoso em ocupar o espaço do Ti (MESQUITA, 2010; CAMPOS et al., 2015). Portanto, as respostas dos parâmetros de corrente-tensão (I-V) contrastaram com a literatura (CAMPOS et al., 2015).

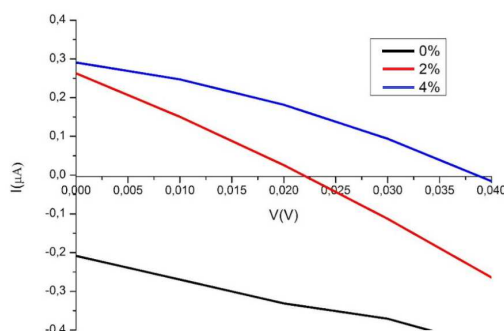


Figura 5 – Células solares coradas.

Fonte: Autor

4. CONCLUSÕES

Os picos são correspondentes à fase BaTiO₃ para as 3 amostras analisadas. Isto demonstra que a fase BaTiO₃ foi obtida com sucesso pelo método hidrotérmico assistido por microondas e, que o cobalto adicionado com 2 e 4% estão muito provavelmente em solução sólida no titanato de bário. O resultado de RAMAN foi o que se destacou entre as análises. Isto ocorreu pelo fato da ocorrência do pico 674cm⁻¹ - BaTiO₃ dopado com 4% de Co, apresentou um deslocamento em relação aos outros picos. A resposta da fotocorrente foi melhor com 2% e 4% de Co, conforme a Figura 5. Portanto, a adição de Co foi fundamental para a geração de corrente elétrica.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANEEL.EnergiaSolar.<http://www2.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/energia_solar/3_2.html. Acesso em: 19 de fev. 2017.

BIGLAR, Mojtaba; GROMADA, Magdalena; STACHOWICZ, Feliks; TRZEPIE-CIŃSKI Tomasz. **Synthesis of Barium Titanate Piezoelectric Ceramics for Multilayer Actuators (MLAs)**. Institute of Power Engineering, Ceramic Department CEREL, Research Institute, ul. Techniczna 1, 36 - 040, Poland, 2017.

CAMPOS-PADILHA, L.; DIAZ-DROGUETT, D.E.; LAVIN, R., FUENTES S. **Synthesis and structural analysis of Co-doped BaTiO₃**. Journal of Molecular Structure 1099, 502 – 509, 2015.

COSTA, Heitor Scalabrini, **Por que a energia solar não deslancha no Brasil**. <<http://www.cartacapital.com.br/blogs/outras-palavras/por-que-a-energia-solar-nao-deslancha-no-brasil-3402.html>>. Acesso em: 12 de fevereiro de 2017.
CULLITY, B.D.; STOCK, S.R. **Elements of X-Ray Diffraction**. 3th ed. Pearson New International Edition, p. 654, 2014.

FERNANDES, Silvia Leticia. Desenvolvimento de Células Solares de Perovskita Baseadas em Filmes de Óxidos Nanoestruturados. 2016. 132 f. Dissertação (Doutorado no Instituto de Química - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, São Paulo.

HAGFELDT, Anders; BOSCHLOO, Gerrit; SUN, Licheng; KLOO, Lars; PETERSSON, Henrik. **Dye-Sensitized Solar Cells**. American Chemical Society, 2010, v. 110, n. 11, p. 69, out. 2010.

HRENIK, D.; ŁUKOWIAK, E; MARUSZEWSKI, K; PAZIK, R.; STREK, W. Structure, spectroscopy and dielectric properties of BaTiO₃:Eu³⁺ nanocrystallites prepared by the sol-gel method. Materials Science, Vol. 20, No. 1, 2002.

MOREIRA, M. L.; MAMBRINI, G. P.; VOLANTI, D. P.; LEITE, E. R.; ORLANDI, M. O.; PIZANI, P. S.; MASTELARO, V. R.; PAIVA-SANTOS, C. O.; LONGO, E. and VARELA, J. A. **Hydrothermal Microwave: A New Route to Obtain Photoluminescent Crystalline BaTiO₃ Nanoparticles**. Chemistry of Materials, Washington, v. 20, n. 16, p. 5381 - 5387, 2008.

SOUZA, Antônio Paulo Santos. **Desenvolvimento de Células Solares Fotoeletroquímicas Utilizando Nanopartículas de TiO₂ e Nanotubos de Titanatos Fotosensibilizados pela Mesoporfirina**. 2014. 93 f. Dissertação (Mestrado no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Ceará, Ceará.

ZHU, Kongjun; QIU, Jinhao; KAJIYOSHI Koji; TAKAI, Masayuki; YANAGISAWA, Kazumichi. **Effect of washing of barium titanate powders synthesized by hydrothermal method on their sinterability and piezoelectric properties**. Ceramics International, 35, 1947 – 1951, 2009.