

CÉLULAS FOTOVOLTAICAS DE TiO₂ SENSIBILIZADAS COM CORANTE

Elissando Rocha da Silva – elissando.silva@ufabc.edu.br

Universidade Federal do ABC, Centro de Engenharia, Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas

Célio A. M. Borges – celiob@gmail.com

Universidade Federal do Piauí, Departamento de Física

Resumo. As células solares de TiO₂/corante são alternativas promissoras para o desenvolvimento de uma nova geração de dispositivos fotovoltaicos. Estas células resultam de uma combinação de materiais, um eletrodo transparente revestido com um filme poroso de partículas nanocrystalinas de TiO₂ sensibilizadas com corante, um eletrólito contendo um par redox adequado e um contra-eletrodo revestido com carbono. Utilizam-se complexos bipyridínicos de Rutênio como corantes fotossensibilizadores. O desempenho da célula na conversão de luz em eletricidade depende dos níveis de energia do semicondutor e do corante, e da cinética dos processos de transferência de elétrons na interface do semicondutor/eletrólito.

Palavras-chave: energia solar fotovoltaicas, células eletroquímicas, TiO₂

1. INTRODUÇÃO

As células fotoeletroquímicas constituem uma maneira de conversão de energia solar em eletricidade, pois são sistemas heterogêneos que exploram o efeito fotovoltaico, transformando radiação solar em energia elétrica e ou química. Entre elas, as células solares de TiO₂/corante são alternativas promissoras para uma nova geração de dispositivos fotovoltaicos. Este artigo analisa a influência de cada um dos materiais que constituem as células fotovoltaicas de TiO₂/corante no processo de conversão de energia, com ênfase nos resultados obtidos no experimento para células solares de Grätzel preparadas com um eletrólito líquido. Este trabalho reproduz o experimento realizado por Grätzel, medindo-se os principais parâmetros de uma célula eletroquímica, analisa os resultados e as dificuldades em se obter eficiências mais elevadas de conversão de radiação solar em energia elétrica. A seção 2 apresenta as principais características técnicas das células fotovoltaicas de TiO₂, a seção 3 apresenta a montagem de uma célula de Grätzel, a seção 4 os resultados obtidos e na seção 5, as considerações finais (Pereira, 2006; Olivati, 2000, Nogueira, 2001).

2. CÉLULAS FOTOVOLTAICA DE TiO₂ NANOCRISTALINO SENSIBILIZADO

As células fotoeletroquímicas constituem uma maneira de conversão de energia solar em eletricidade. São sistemas heterogêneos que exploram o efeito fotovoltaico, transformando radiação solar em energia elétrica e/ou química. Os semicondutores devem apresentar banda de absorção larga capaz de absorver luz do espectro solar. Desse modo, os semicondutores que apresentam E_g entre 1,1 e 1,7 eV (elétron-volt) são mais adequados para um processo de conversão eficiente. A absorção de luz por materiais semicondutores produz pares elétrons-buraco que podem ser facilmente separados e, sob determinadas condições, podem atingir a superfície do semicondutor promovendo reações químicas na interface eletrodo/eletrólito (Nogueira, 2001).

A energia é armazenada no sistema quando elétrons e buracos fotogerados atingem a superfície do eletrodo e produzem reações químicas nas células. Quando a reação no anodo é exatamente igual à reação no catodo e não ocorre alteração na composição química do eletrólito, o processo global é a conversão de energia solar em eletricidade. Os processos de operação assemelham-se com os processos fotovoltaicos e é definido como célula fotoeletroquímica regenerativa (Nogueira, 2001).

2.1 Células solares regenerativas de TiO₂/corante

As células solares regenerativas consistem de um filme de óxido semicondutor do tipo n nanoparticulado sensibilizado por um corante, depositado sobre um substrato condutor opticamente transparente. A montagem do dispositivo é finalizada com um eletrólito contendo um par redox e um contra-eletrodo, originando um dispositivo tipo “sanduíche”, figura 1 (Freitas, 2005). As propriedades de seus componentes podem influenciar os processos das reações e, conseqüentemente, o desempenho da célula. O desempenho da conversão da célula depende das propriedades eletroquímicas e óticas do corante, do par redox, do solvente utilizado na preparação do eletrólito e das propriedades eletroquímicas do contra-eletrodo (Longo et al., 2003).

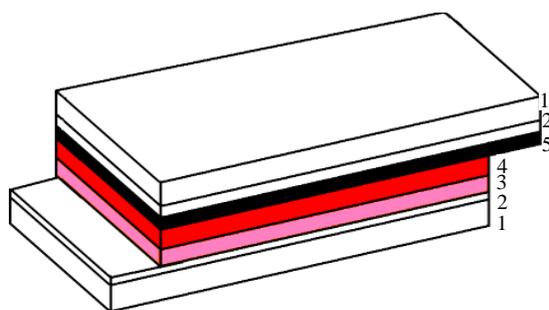


Figura 1 – Substrato de vidro (1), camada condutora de óxido dopado tipo-n (2), filme de semiconductor de tipo-n sensibilizado por corante (3), eletrólito contendo o par redox (4), filme de carbono (5).

Com incidência de luz, o corante absorve fótons, os elétrons são excitados a um estado com energia maior que o fundo da banda de condução do TiO_2 e injetados na banda de condução do óxido. Os portadores de cargas (elétrons) se difundem pelo filme nanoestruturado até o circuito externo. Com a perda do elétron no estado excitado, o corante decai para o estado fundamental em sua forma oxidada. O corante é então reduzido por um par redox presente no eletrólito. O par redox, por sua vez, é regenerado no contra-eletrodo, dando à célula um caráter regenerativo (Longo et al., 2003).

O processo de transferência ou injeção de elétrons do corante no estado excitado na banda de condução/estados de superfícies do óxido é muito eficiente e rápido. O rendimento do processo é aproximadamente 100%) e a rapidez é da ordem de fentosegundos. A difusão de elétrons no seio do material até o substrato coletor ocorre com pequena perda de energia. O processo de regeneração, redução do corante oxidado pelo mediador na solução é muito rápido (aproximadamente 10^{-7} segundos) dependendo do potencial aplicado, minimizando as perdas por recombinação dos elétrons com o corante oxidado (Tachibana, et al, 1996).

2.2. Física das células de TiO_2 /corante e características importantes

A morfologia do filme de TiO_2 tem um papel crucial sobre o desempenho das células eletroquímicas. De modo geral, esse filme deve apresentar grande área superficial, para permitir que uma grande quantidade de moléculas do corante seja adsorvida em sua superfície. Também é necessário um grau adequado de porosidade, que permita que o eletrólito se distribua por toda a extensão do filme semiconductor. O TiO_2 é um semiconductor que apresenta banda de absorção larga, aproximadamente 3,2 eV (Freitas, 2005).

O corante representa um dos elementos chave da célula. Um corante ideal para ser aplicado em células solares regenerativas deverá absorver toda a luz com comprimento de onda inferior a 920 nm, deve possuir grupos carboxilados ou fosfanados que permitam o estabelecimento de uma ligação química com as partículas do óxido semiconductor. Sob excitação luminosa, o corante deve injetar elétrons na banda de condução do semiconductor com rendimento quântico igual à unidade (Grätzel, 2003) e ainda ter um nível energético de estado um pouco acima de energia do fundo da banda de condução do óxido. O potencial redox ser suficientemente alto para que o seu estado oxidado possa ser regenerado pelo par redox presente no eletrólito e ser estável (por aproximadamente 10^8 ciclos), o que corresponderia a uns 20 anos sob irradiação natural (Grätzel et al., 2004).

O par redox presente no eletrólito é de importância crucial para o funcionamento das células solares sensibilizadas com corante, pois deve transportar carga entre o foto-eletrodo e o contra-eletrodo durante o processo de regeneração do corante. O corante oxidado deve ser reduzido pelo par redox presente no eletrólito o mais rápido possível. A escolha do par redox deve levar em consideração o potencial redox do corante para permitir sua regeneração de maneira eficiente, ser reversível e, não apresentar absorção significativa de luz na mesma região espectral do corante. O solvente do eletrólito deve permitir uma rápida difusão das espécies sem que haja dessorção do corante na superfície do óxido e, ainda, ser quimicamente inerte na faixa de potenciais em que a célula opera (Nogueira, 2005).

Outro material essencial para o funcionamento das células solares sensibilizadas é o contra-eletrodo, onde acontece a regeneração do par redox. O contra-eletrodo deve possuir baixa resistência a transferência de carga, altas correntes de troca para a redução da forma oxidada do par redox e apresentar estabilidade química e eletroquímica no meio do eletrólito (Nogueira, 2005).

A luz absorvida pelo corante excita um elétron para dentro da camada de TiO_2 , num processo que possui semelhanças com a fotossíntese. O elétron excitado completa o circuito através da carga elétrica externa e do eletrólito (Silva, 2006). Os elétrons que estão no nível de valência do corante podem ser excitados e injetados na banda de condução do TiO_2 . Nesse processo ocorre o surgimento de buracos nas moléculas do corante, que são preenchidos muito rapidamente (na escala de fentosegundos), por íons de iodo que estão no eletrólito. Os íons de iodo se juntam ao preencherem os buracos do corante e são convertidos na superfície nanoporosa. O processo inverso ocorre no eletrodo positivo, quando este recebe elétrons que completam o ciclo através do circuito externo (Agnaldo, 2006).

O corante excitado fica energeticamente apto a transferir um elétron para a superfície condutora formada pelo óxido de titânio. O corante oxidado é então regenerado pelos átomos de Iodo negativamente carregados, completando assim o ciclo. A diferença de potencial criada entre os dois eletrodos gera uma corrente elétrica que pode ser

aproveitada para acionar aparelhos elétricos (Padetec, 2007). O papel do corante consiste em agir como uma bomba molecular do elétron absorve luz visível, bombeia os elétrons no semicondutor, aceita elétrons do par redox na solução, e então repete o ciclo (Longo et al., 2003).

3. PRODUÇÃO DO FILME DE TiO_2 E MONTAGEM DA CÉLULA SOLAR DE “GRÄTZEL”

As células foram confeccionadas nos laboratórios do Centro de Ciências da Natureza da Universidade Federal do Piauí (CCN-UFPI), em junho de 2007. A preparação da pasta de TiO_2 e aplicação da mesma no substrato de ITO (índium tin oxide) e o eletrólito foram preparados no Laboratório de Analítica e Físico-Química. A montagem e a caracterização óptica foram realizadas no Laboratório de Ótica e de Física Moderna.

Antes de iniciar a montagem dos dispositivos, os substratos de ITO foram fervidos em acetona para a remoção de gorduras, em seguida passaram por uma hidrofilição básica. Na hidrofilição foi usado o hidróxido de amônia (NH_4OH), água deionizada (Milli-Q) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , 10% concentrado) nas proporções, 1 : 5 : 1, respectivamente. Na etapa seguinte foram aquecidos a 76 °C durante 10 minutos e, a seguir, foram lavados em bastante água Milli-Q e secados em hidrogênio.

A metodologia utilizada segue o procedimento detalhado por Grätzel com algumas modificações. A preparação da pasta de TiO_2 utilizou-se de uma suspensão aquosa de partículas coloidais de TiO_2 comercial disponível e preparada a partir da adição incremental de solução de ácido acético (dissolvido em água Milli-Q, pH 3,6), produzindo uma pasta uniforme. Parte dessa solução foi depositada no substrato de vidro condutor transparente dopado com ITO e espalhado com um bastão de vidro. A solução tem resistividade de 20 a 30 Ω/cm^2 aproximadamente (o lado condutor é determinado através da medida da resistência) (Grätzel, 1998).

Uma fita adesiva de aproximadamente 50 μm de espessura (Scotch Magic Tape da 3M) foi colocada previamente sobre o lado condutor do substrato para controlar a espessura dos filmes, figura 2. A pasta de TiO_2 foi colocada utilizando-se um bastão de vidro e com um movimento horizontal rápido da haste revestindo a placa com uma camada uniforme das nanopartículas de TiO_2 . Os filmes foram secados a temperatura ambiente por 10 minutos, depois aquecido a 450 °C por 40 minutos. Os filmes preparados de acordo com este procedimento apresentam espessura de aproximadamente 4 μm (Grätzel et al., 1998). O tratamento térmico produz contatos eletrônicos entre as partículas e a sustentação e entre todas as partículas do filme. Este tratamento elimina a contaminação por resíduos dos compostos orgânicos existentes no TiO_2 usados para preparar o filme (Longo et al., 2003).

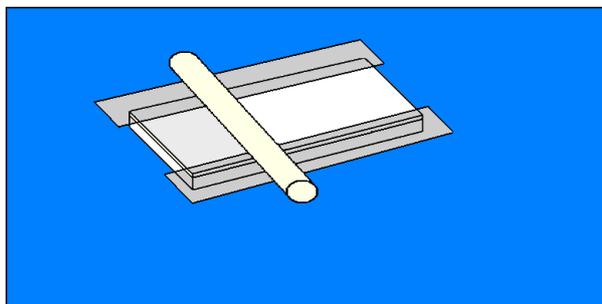


Figura 2 – Espalhamento do TiO_2 com um bastão de vidro sobre a camada de ITO.

O filme poroso do semicondutor nanocristalino de TiO_2 consiste em uma grande coleção de partículas interconectadas, depositadas na superfície condutora de um eletrodo transparente. O filme age como uma sustentação de elevada área de superfície e como uma membrana porosa para difusão do par redox. A elevada área de superfície do filme de TiO_2 tem um papel fundamental visando: (i) aumentar o desempenho de conversão de energia da célula, (ii) garantir a regeneração do corante oxidado, e (iii) permitir a penetração do eletrólito que contem o par redox, o transporte eficaz de espécies eletroativas por difusão e de elétrons injetados (Longo et al., 2003).

Os filmes de TiO_2 foram sensibilizados com corante (difenil carbazone), pela imersão em uma solução do complexo em etanol durante uma hora. Para tal foi dissolvido 0,5 g de difenil carbazone em 50 ml de etanol. Nos eletrodos contrários ou contra-eletrodos foi aplicado uma camada fina de carbono sobre o lado condutor do substrato, através da fuligem de uma vela, colocando-os no alto da chama. Não se utilizou fita adesiva para esse procedimento, sendo a superfície inteira um catalisador revestido, para a reação de regeneração do triiodeto a iodeto.

Na preparação do eletrólito líquido utilizou-se 4,15 g de iodeto de potássio dissolvido em 50 ml de etileno glicol livre de água, e 0,31g de Iodo em etileno glicol também livre de água. O contra-eletrodo com a camada de carbono, foi colocado sobre o filme de TiO_2 , previamente sensibilizado com corante, de maneira que os eletrodos ficassem defasados, mantendo a integridade mecânica do dispositivo e fixados com dois cliques nas suas laterais. O eletrólito líquido foi colocado próximo a defasagem de modo que ocorresse a penetração no dispositivo. Para isso, gotejou-se parte da solução do eletrólito (duas gotas) sobre a superfície do filme de TiO_2 . No total foram preparados 5 dispositivos do tipo célula de “Grätzel” com eletrólito líquido. Os resultados apresentados neste artigo correspondem aos dispositivos que apresentaram maior eficiência de conversão elétrica.

4. RESULTADOS OBTIDOS

A morfologia e estrutura dos filmes de TiO_2 dependem muito do método experimental utilizado na sua preparação. Embora tenha sido usado o mesmo tipo de fita adesiva como espaçador para a deposição da camada de TiO_2 em todos os substratos, verificou-se por inspeção visual algumas falhas nas películas. Esses defeitos podem ser atribuídos em parte à própria técnica de deposição, considerando que o espalhamento foi realizado com um bastão numa extensão de $3,4 \text{ cm}^2$. A estrutura dos filmes depende também do tempo de secagem após o espalhamento da solução coloidal. O melhor resultado obtido foi para o tempo de secagem 10 minutos (temperatura ambiente). Para tempos inferiores observa-se que após a retirada da fita adesiva, a solução espalha-se pelas bordas mascadas pela fita. Para tempos de secagem superiores a retirada da fita adesiva provoca falhas na estrutura dos filmes como, por exemplo, rachaduras e bordas quebradiças, comprometendo assim a estrutura dos mesmos.

A separação dos portadores de carga é um processo controlado pela cinética na interface semicondutor/eletrolito. A comparação das células confeccionadas neste trabalho com outros resultados da literatura devem ser feitas com extrema cautela, pois as áreas ativas dos dispositivos costumam variar muito (geralmente menores que 1 cm^2), muitas vezes nem são descritas na literatura. No entanto, é difícil comparar a eficiência das células quando esse parâmetro não é considerado, sendo que as melhores eficiências são rotineiramente obtidas com menor área ativas das células, mesmo que todos os componentes sejam mantidos constantes. Também não foram consideradas algumas condições padrão para caracterização de dispositivos fotovoltaico como, por exemplo, irradiância (1000 W/m^2) e temperatura (25°C).

Para os dispositivos preparados com os filmes de TiO_2 são apresentadas as curvas características corrente-tensão elétrica (I-V) sobre irradiância de 160 e 340 W/m^2 . A figura 3 fornece informações do comportamento da célula e foram determinadas com o auxílio de uma resistência variável, medindo-se a corrente e a tensão da célula sob iluminação.

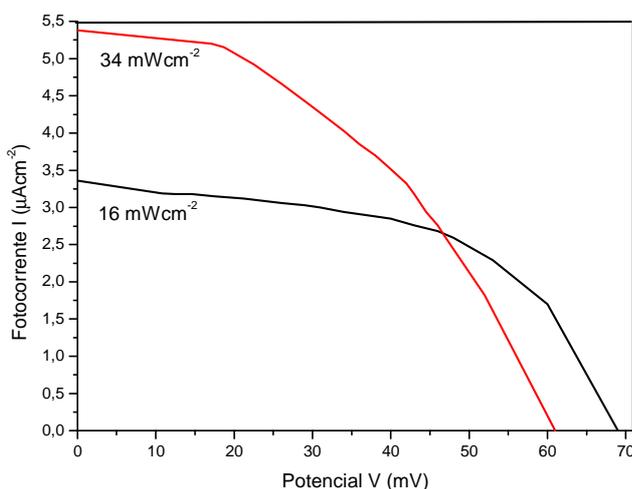


Figura 3- Curva característica corrente-tensão elétrica para a célula de TiO_2 com eletrólito líquido.

Os valores de I_{SC} (corrente de curto-circuito) obtidos são muitos baixos comparados aos relatados na literatura para uma célula fotoeletroquímica análoga utilizando eletrólito líquido. Os baixos valores da fotocorrente podem ser atribuídos a alta resistência da célula. Através das curvas obtidas é possível verificar que sob intensidade de irradiância mais baixa elas se aproximam do comportamento ideal. O formato da curva I-V para células de Grätzel pode ser dependente da intensidade de irradiância porque o fluxo de elétrons através do filme de óxido nanoestruturado também depende deste fator. No entanto, é possível que os desvios de linearidade se devam à limitação do transporte iônico no seio do semicondutor.

A comparação dos resultados obtidos, para uma mesma célula sob irradiação de 160 e 340 W/m^2 mostra que sob irradiação de 340 W/m^2 ela apresenta maior fotocorrente. No entanto, o formato da curva I-V, ou seja, o decaimento da curva revela que o dispositivo sob irradiação mais elevada, a fotocorrente decai mais rapidamente. Nessas condições, mais moléculas do corante são excitadas, ou seja, ocorre um aumento na densidade de elétrons no filme de TiO_2 . O transporte de íons entre os eletrodos não é rápido o suficiente para regenerar todas as moléculas do corante. Entretanto, em condições de baixa luminosidade, a cinética dos processos ligada ao transporte de elétrons é rápida o suficiente para regenerar o corante oxidado.

Na tabela 1 são apresentados os parâmetros obtidos a partir das curvas I-V para a célula sob diferentes intensidades de luz. Os dados mostram que para intensidades mais elevadas o rendimento da célula é menor. Enquanto que a corrente de curto-circuito e o potencial de circuito aberto aumentam com o aumento da intensidade luminosa incidente sobre a célula.

Tabela 1, parâmetros da célula: corrente de curto-circuito (I_{sc}), potencial de circuito aberto (V_{oc}), potência máxima ($P_{m\acute{a}x}$), potência teórica (P_{teo}), fator de preenchimento (Fill factor, FF) e fator de eficiências de energia (η).

Irradiação ($mW\ cm^{-2}$)	I_{sc} ($\mu A\ cm^{-2}$)	V_{oc} (mV)	η (%)	$P_{m\acute{a}x}$ (μW)	P_{teo} (μW)	FF
16	3,36	75	0,08	0,422	0,855	0,49
34	5,30	60	0,04	0,478	1,080	0,44

As figuras 3 e 4 apresentam o gráfico da potência da célula em função da voltagem para os dois níveis de radiação solar. Pode-se observar que a potência aumenta até atingir o valor máximo de 422,4 nW para condição de irradiância $160\ W/m^2$ e 478,8 para irradiância de $340\ W/m^2$ e que depois desses valores decai com o aumento da voltagem.

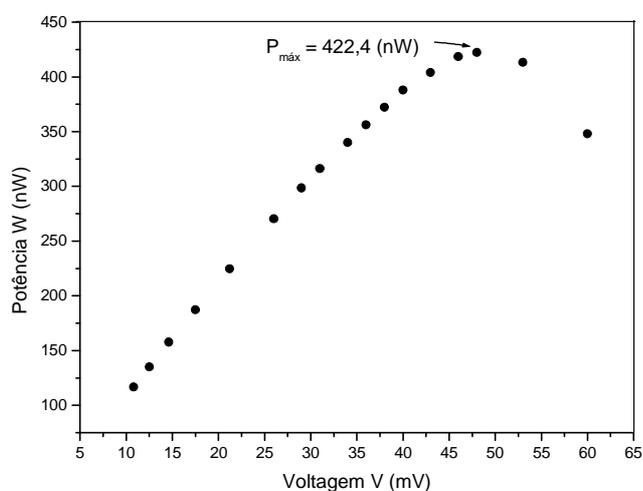


Figura 3- Curvas potência em função do potencial sob intensidade de luz $160\ W/m^2$.

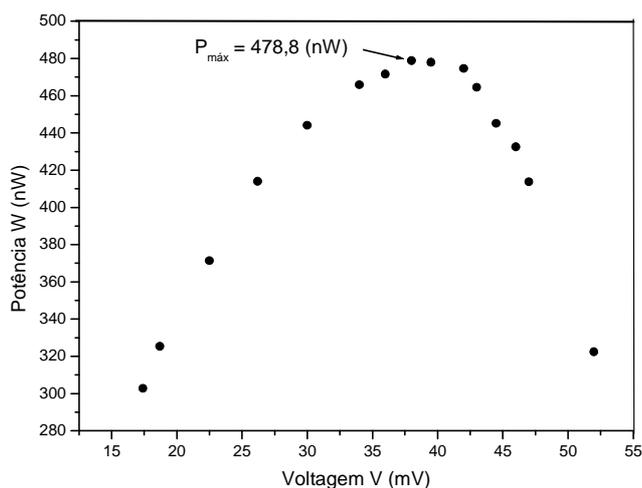


Figura 4- Curvas potência em função do potencial sob intensidade de luz $340\ W/m^2$.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com o presente estudo foi possível medir os principais parâmetros de uma célula eletroquímica. A baixa eficiência do dispositivo pode ser atribuída à alta resistência interna da célula, dos contatos elétricos, dos métodos de preparação e, resistência do eletrólito à passagem das espécies eletroativas.

De modo geral, conclui-se que as células solares regenerativas apresentam melhores resultados em condições de baixa luminosidade. Esse dispositivo é particularmente atrativo devido ao baixo custo de fabricação. Apresenta uma desvantagem quanto à solução líquida, pois esta requer uma vedação perfeita do dispositivo, para evitar a possibilidade de evaporação de solventes, entrada de água e/ou impurezas.

Os resultados obtidos para a eficiência de conversão de energia das células de TiO_2 /corante e eletrólito líquido foram baixos e acreditamos que seja necessário aperfeiçoar as condições de preparação para melhorar o desempenho e a eficiência total dos dispositivos.

Agradecimentos

Agradeço à colaboração dos professores Federico B. M. Trigo e João M. L. Moreira da Universidade Federal do ABC (UFABC) pela revisão do artigo. Agradeço também à colaboração dos professores Jose M. E. Matos e Angel Alberto Hidalgo da Universidade Federal do Piauí (UFPI) pela colaboração na produção das células eletroquímicas.

REFERÊNCIAS

- Agnaldo J.S. Bastos J.B.V.; Cressoni J.C. e Viswanathan G.M., 2006. Células solares de TiO_2 sensibilizado por corante, Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 28, n. 1, pp. 77 – 84.
- Freitas, J. N., 2005. Módulos de células de TiO_2 /corante e eletrólito polimérico. Dissertação de mestrado, IQ, UNICAMP, Campinas.
- Grätzel, M. Smestad, G. P. 1998. Demonstrating Electron Transfer and Nanotechnology: A natural Dye-Sensitized Nanocrystalline Energy Converter, Journal of Chemical Education, Vol. 75 n 6,
- Grätzel, M., Dye-sensitized solar cells, J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. 4, pp. 145–153.
- Grätzel, M. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2004, pp. 164, 3.
- Longo, C. PAOLI, M. A., 2003. Dye-Sensitized Solar Cells: A Successful Combination of Materials, J. Braz. Chem. Soc, v.14 n.6, PP 889-901.
- Nogueira, A. F., 2001 Células Solares de “Grätzel” com Eletrólito Polimérico. Tese de Doutorado, IQ, UNICAMP, Campinas.
- Nogueira, V. C., 2005. Otimização do eletrólito polimérico baseado no complexo poli (epicloridrina-co-óxido de etileno) com NaI/I_2 para células solares de TiO_2 / corante. Dissertação de mestrado, IQ, UNICAMP, Campinas.
- Olivati, C. A., 2000. Efeito fotovoltaico e fotocondutividade em dispositivos poliméricos. Dissertação de Mestrado, IFSC, USP, São Carlos.
- Padetec. 2007. Desenvolvimento de Células Fotovoltaicas usando Corantes de Plantas Nativas do Brasil. Disponível em <<http://www.padetec.ufc.br>> acesso em 10 março de 2007.
- Pereira, R. M., 2006. Caracterização óptica e elétrica de materiais fotocondutores e fotorrefrativos. Dissertação de mestrado, IF, UNICAMP, Campinas.
- Silva, A. J. G., 2006. Investimento de Empresas de Petróleo em Energia Fotovoltaica. Dissertação de mestrado, UFRJ, Rio de Janeiro.
- Tachibana, Y. Moser J. E. Graetzel M. Klug, D. R. Durrant J. R. 196. Subpicosecond Interfacial Charge Separation in Dye-Sensitized Nanocrystalline Titanium Dioxide Films, *J. Phys. Chem*, 100, 20056-20062
- Padetec. 2007. Desenvolvimento de Células Fotovoltaicas usando Corantes de Plantas Nativas do Brasil. Disponível em <<http://www.padetec.ufc.br>> acesso em 10 março de 2007.

PHOTOVOLTAIC CELLS USING SENSITIZED NANOPOROUS TiO_2

Abstract. Photoelectrochemical cells are a promising alternative for a new generation of photocells. The one based on sensitized nanoporous TiO_2 electrode and using a complex ruthenium bipyridinic material is studied in this work. The behavior under different intensity of light and the performance of this photoelectrochemical cell is discussed. The overall energy conversion efficiency obtained was not high, and it was found that it depends on the energy levels of the semiconductor material, and on the electron transfer kinetics in the semiconductor-electrolyte interface.