

MONTAGEM E CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULA SOLAR SENSIBILIZADA POR CORANTE COM CAMADA DO POLÍMERO SEMICONDUTOR POLY(9,9-N-DI-OCTYLFLUORENYL-2,7-DIYL)

Thiago Franchi Pereira da Silva – thiago.franchi@ufvjm.edu.br

Gabriel Antunes de Souza

Paulo Alliprandi Filho

Micheli de Souza Bernardes

João Pedro de Oliveira Nunes

Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri – UFVJM Campus Janaúba

4.1 Materiais e tecnologias de células para conversão fotovoltaica

Resumo. O acesso e a capacidade de produção de energia são elementos fundamentais para o desenvolvimento de uma sociedade. Isso fez com que o homem buscasse meios de gerar energia, aliando suas demandas e necessidades. Com o desenvolvimento da ciência foi possível explorar a natureza de forma cada vez mais eficiente, um exemplo é o surgimento das células fotovoltaicas, capazes de gerar energia a partir da radiação solar. A tecnologia das células fotovoltaicas teve um rápido avanço desde o seu início. Atualmente utilizam-se combinações de materiais nanométricos com diferentes propriedades, possibilitando ampliação no espectro de absorção da radiação. Porém, ainda há a necessidade de melhor compreensão quanto à transição das cargas geradas entre as diferentes camadas do dispositivo. Dessa forma, este trabalho faz um estudo quanto a aplicação de novos materiais e novas formas de montagem de uma célula fotovoltaica. Para isso, introduziu-se uma camada do polímero semiconductor Poly(9,9-n-di-octylfluorenyl-2,7-diyl) (PFO) em uma célula solar sensibilizada por corante. Devido às características semicondutoras do polímero, foi necessário analisar e determinar a melhor forma de deposição, assim optou-se por colocar ranhuras de polytetrafluoroethylene (PTFE) sobre um substrato para posterior deposição do polímero condutor por deep coating. Em seguida, realizou-se tratamento térmico para explorar as propriedades de cristal-líquido do polímero, contribuindo para a ampliação de absorção do PFO. Para a deposição do filme fino de dióxido de titânio, utilizou-se a técnica doctor blanding. Utilizando-se um espectrofotômetro e um circuito eletrônico, foi possível extrair o espectro de absorção do PFO e a curva característica da célula fotovoltaica proposta. Os resultados mostraram que o dispositivo apresentou comportamento fotovoltaico, sendo possível determinar seus parâmetros elétricos, demonstrando que a célula solar foi capaz de transferir potência para a carga.

Palavras-chave: Células Fotovoltaicas, Polímeros Semicondutores, Célula Solar Sensibilizada por Corante.

1. INTRODUÇÃO

O efeito fotovoltaico foi observado pela primeira vez em 1839 por Edmond Becquerel, que percebeu o aparecimento de uma diferença de potencial entre placas metálicas mergulhadas em um eletrólito sob iluminação (Bredas, Durrant, 2009). Em 1954 nos laboratórios Bell, foi produzida a primeira célula solar comercial, que consistia de silício cristalino dopado com gálio e lítio, criando-se uma junção p – n, onde a camada n doa elétrons para a camada p, com a formação de um movimento ordenado das cargas, consequentemente, obtendo-se uma corrente elétrica. Posteriormente, foram construídas células solares empregando outros materiais, permitindo aumentar a eficiência de conversão para valores próximos de 6% (Bredas, Durrant, 2009).

A partir de 1958, ainda com certa resistência, a Administração Nacional de Aeronáutica e Espaço dos Estados Unidos da América (do inglês *National Aeronautics and Space Administration* - NASA) utilizou pela primeira vez um sistema fotovoltaico, na Vanguard I, mas apenas como sistema de *back up*. No entanto, devido a um problema no sistema de baterias, o sistema fotovoltaico precisou entrar em operação e foi capaz de manter o satélite ativo por 8 anos, superando qualquer expectativa (Richardson, 2018). A partir de tal demonstração, houve um substancial aumento nas pesquisas voltadas para a melhoria da eficiência e confecção destes dispositivos (Thomazi, 2016).

No mundo, desde então, houve um considerável avanço tecnológico, gerando significativo aumento na demanda por energia (Lu *et al.*, 2015; Thomazi, 2016; Conti, 2019). Para suprir esta necessidade crescente, utilizou-se em larga escala os recursos naturais fósseis (petróleo e carvão), sendo eles não renováveis e com elevado impacto para o meio ambiente, o que trouxe significativos problemas geopolíticos, econômicos e ambientais (Lu *et al.*, 2015; Conti, 2019).

Contudo, com o aumento da demanda energética, houve também, uma procura por alternativas de energia que utilizassem de fontes renováveis e com baixo impacto ambiental (Thomazi, 2016). Dentre todas as fontes de energia existentes, a fotovoltaica foi a que teve maior expansão em potência instalada nos últimos 15 anos, com um crescimento médio anual de 40% (*Fraunhofer Institute For Solar Energy Systems*, 2019).

Nessa conjuntura, um ponto interessante entre os muitos fatores que contribuem para essa expansão é apontado em um relatório do *Fraunhofer Institute*: “a cada vez que a produção de módulos dobra, o preço cai em 24%, ou seja, quanto mais cresce a potência instalada, mais cai o preço e mais cresce o número de instalações” (*Fraunhofer Institute For Solar Energy Systems*, 2019).

Diante disso, nos atuais dispositivos fotovoltaicos em desenvolvimento, um fator crucial na baixa performance é a mobilidade das cargas no limite das camadas ativas e a eficiência da absorção de radiação solar (Meng et. al., 2018). Justifica-se então a busca por novas arquiteturas que possibilitem a confecção de células solares que aumentem a mobilidade das cargas e eficiência de absorção. Assim, foi feito um estudo do polímero semiconductor poly(9,9-di-n-octylfluorenyl-2,7-diyil) (PFO), onde observou-se um ganho no seu espectro de absorção quando depositado sobre uma camada de moléculas de polytetrafluoroethylene (PTFE) ordenadas a partir de um tratamento térmico. Neste contexto, o presente trabalho propõe a montagem de um dispositivo fotovoltaico sobre uma camada de PTFE e PFO, com o intuito de estudar a combinação desta com outra camada semicondutora, observando os efeitos de sua aplicação em dispositivos fotovoltaicos.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 POLY(9,9-N-DI-OCTYLFLUORENYL-2,7-DIYL)

O poly(9,9-n-di-octylfluorenyl-2,7-diyil) ou PFO é um semiconductor orgânico de estado sólido à temperatura ambiente que possui um band gap de 2,89 eV (Faria, 2011). Ele possui características de cristal-líquido com fase nemática a uma temperatura entre 160 e 300°C. Tal especificidade permite que, através de técnicas experimentais laboratoriais, se altere as características espectroscópicas de sua molécula (Lucas *et al.*, 2020). Na Fig. 1(A) temos a conformação química da molécula de PFO.

Os materiais cristal-líquido (CL), possuem grau de ordem molecular intermediário, entre a ordem orientacional e posicional dos sólidos cristalinos e a desordem dos líquidos e gases. As fases de transição (mesofases) dos CL's são diversas, sendo as principais a fase nemática e a esmética. Na Fig. 1(B) temos um esquema ilustrativo do aparecimento das diferentes fases em CL's em função da variação da temperatura, onde, na fase esmética, as moléculas se ordenam em camadas sobrepostas e na fase nemática as moléculas possuem ordenamento paralelo de longo alcance (Bechtold, 2005).

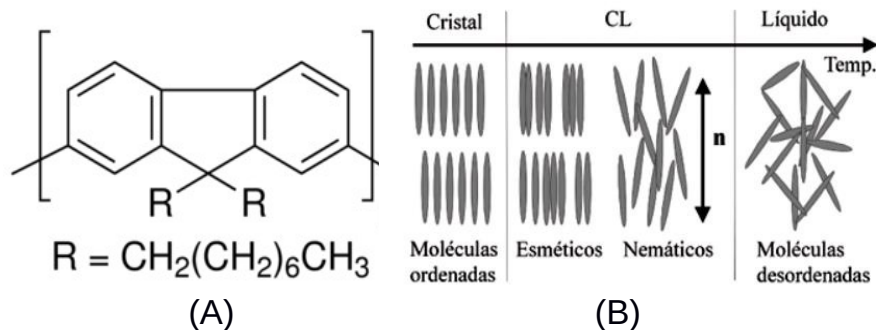


Figura 1 – (A) Estrutura química do PFO (Fonte: Merck, 2021); (B) Evolução das fases em razão da temperatura nos líquidos-cristalinos (Fonte: Bechtold,2005).

2.2 DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO₂)

O dióxido de titânio (TiO₂) é um material muito utilizado em pesquisas devido suas diversas propriedades físicas e químicas. Ele é um óxido semiconductor de alta fotossensibilidade, elevada área superficial, boa fotoestabilidade, baixo custo, dentre outros. Ele é transparente à luz visível e possui um *bandgap* de (~3,2 eV) quando comparado aos outros óxidos que também são utilizados para aplicações em células solares, como ZnO e SnO₂ (Agnaldo et. al., 2006).

O TiO₂ pode ser encontrado em diferentes fases, sendo elas: anatase, rutilo e bruquita. Neste trabalho foi utilizado o TiO₂ P90 da Evonik, que corresponde a uma mistura de nanopartículas de dióxido de titânio composta por 99% de TiO₂ na fase anatase. O diâmetro médio das nanopartículas de TiO₂ nessa composição é de 14 nm e ele possui uma área superficial de ~90 m²/g (Silva, 2015). Sua elevada área superficial é fundamental para aplicações em células solares, pois é através da interface que ocorre a troca de elétrons entre as camadas da fotocélula.

2.3 MONTAGEM DA CSSC

Inicialmente, realizou-se a limpeza do substrato de vidro coberto pela camada condutora de óxido de estanho dopado com flúor (FTO, da sigla em inglês *fluorine-doped tin oxide*) por estimulação ultrassônica em solução contendo água destilada e acetona por 20 minutos a 40 kHz.

Em seguida, iniciou-se a etapa de deposição da camada de PTFE no substrato. Para isso, aqueceu-se uma das superfícies do PTFE e posteriormente atritada, arrastando-a, de forma única e unidirecional na face condutora do substrato de FTO. A Fig. 2 apresenta a técnica de deposição do polytetrafluoroethylene sobre o substrato de FTO.

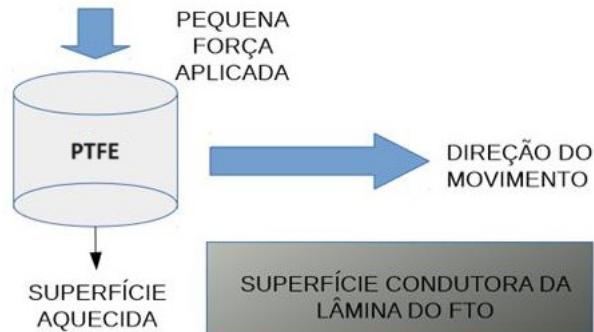


Figura 2 – Técnica de deposição do polytetrafluoroethylene sobre o substrato de FTO. (Fonte: Elaboração Própria).

Logo após, realizou-se a deposição da camada de PFO no substrato de FTO. Para isso, utilizou-se a técnica de *deep coating* (Oliveira, 2005), onde o PFO é diluído em clorofórmio a uma concentração de 2,5 g/L, sendo o substrato de FTO submerso na solução por 10 minutos e conduzido à secagem a uma temperatura de 200°C durante 40 minutos. A Fig. 3 apresenta a técnica de *deep coating* utilizada para a deposição do polímero.

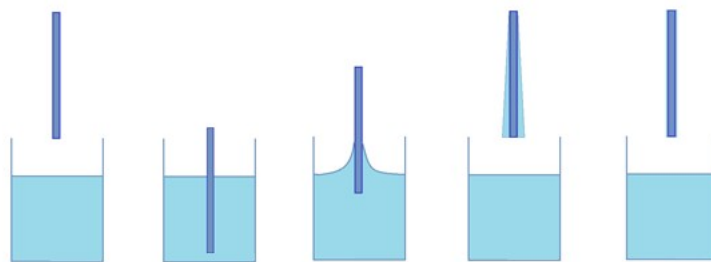


Figura 3 – Técnica de *deep coating* utilizada para a deposição do polímero sobre o substrato de FTO. (Fonte: Nadetech Innovations, 2017).

Em seguida, realizou-se a preparação da pasta de TiO_2 para deposição, macerando-se a mistura de ácido acético, do tensoativo e água destilada em uma proporção 1:1:1, até a obtenção de uma solução de consistência pastosa.

Os filmes foram depositados sobre o substrato de FTO utilizando-se a técnica *doctor blanding* (Dias, Souza; 2008) que consiste em controlar a espessura do filme na deposição utilizando fitas de fixação e um bastão de vidro para espalhamento da solução sobre o substrato. Após a deposição, o substrato foi levado para tratamento térmico a 200°C por 40 minutos. A Fig. 4 apresenta o filme de TiO_2 depositado através da técnica *doctor blanding*.

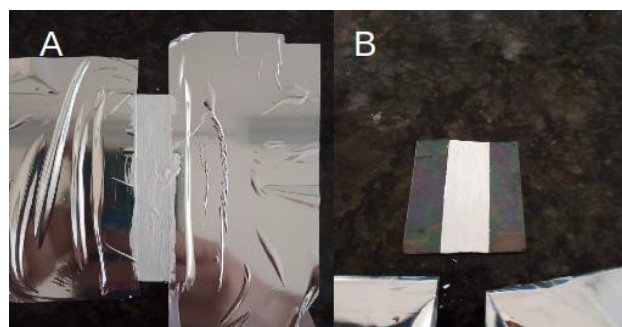


Figura 4 – Filme de TiO_2 depositado através da técnica *doctor blanding*.: (A) Fitas adesivas para delimitar a espessura e a área para deposição do filme; (B) Aspecto do filme depositado após a retirada das fitas. (Fonte: Elaboração Própria).

Os filmes de TiO_2 foram sensibilizados utilizando-se a betalaína (corante da beterraba). Para isso, o substrato foi submerso na solução do corante durante 24 horas (Alves, 2019). A Fig. 5 apresenta as etapas da sensibilização.

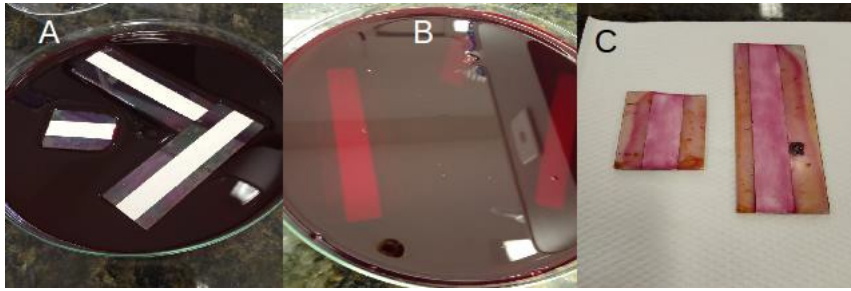


Figura 5 – Etapas do processo de sensibilização: (A) – Substratos dispostos no recipiente; (B) – Substratos submersos no corante; (C) – Aspecto do filme após a sensibilização. (Fonte: Elaboração Própria).

Para a montagem do dispositivo fotovoltaico, realizou-se a raspagem das extremidades da camada de TiO_2 e limitação da região ativa da fotocélula utilizando-se fita adesiva transparente, limitando assim a região de transferência de elétrons entre as camadas geradoras de elétrons e o contra eletrodo. Após a deposição do eletrólito sobre o filme de TiO_2 sensibilizado pelo corante fixou-se o contra eletrodo (FTO). A Fig. 6 mostra o dispositivo fotovoltaico montado.

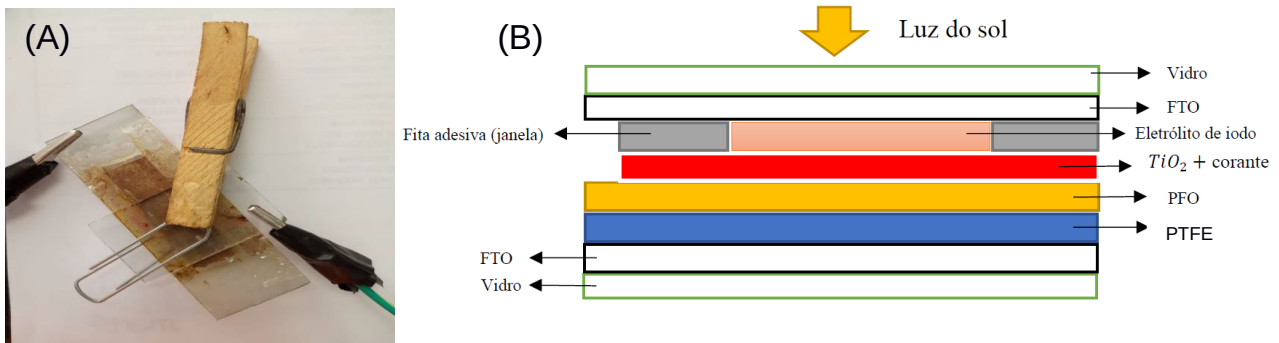


Figura 6 – (A) Dispositivo fotovoltaico; (B) Esquema da montagem da célula fotovoltaica PFO/ TiO_2 . (Fonte: Elaboração Própria).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Primeiramente, avaliou-se o comportamento do PFO sobre o espectro da luz visível. Na Fig. 7 temos o espectro de absorção do PFO em diferentes condições. A linha preta representa o espectro de fundo da amostra que é composta pelo substrato de quartzo com o PTFE. A linha azul consiste na absorção do PFO sobre o substrato de quartzo sem as ranhuras de PTFE. Já a linha vermelha pontilhada é o espectro de absorção do PFO sobre as ranhuras do PTFE. Assim, pode-se observar que a técnica de empregar ranhuras unidirecionais no substrato para posterior deposição do PFO se mostrou efetiva, pois houve um significativo aumento na absorção da energia luminosa como também da região do espectro, variando entre 350 e 435 nm aproximadamente. A característica da ampliação da região de absorção é de grande importância, pois assim o PFO atuará em um espectro de luz diferente do TiO_2 ($\approx 388 \text{ nm}$) (Sequeira, 2012).

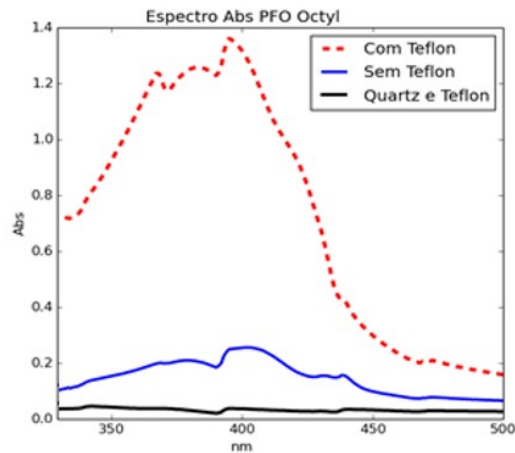


Figura 7 – Espectro de absorção do PFO em diferentes condições. (Fonte: Elaboração Própria).

Para a caracterização elétrica do dispositivo utilizou-se uma carga variável, medindo-se a corrente e a tensão do circuito. A Fig. 8 traz a curva da fotocorrente (μA) em função da tensão (mV) sob irradiância de 24 W/m^2 utilizando-se uma lâmpada Philips HPI-T Plus de 400W. Nela, tem-se os dados experimentais, a função de ajuste dada pela Eq. (1) e a transferência de potência do dispositivo (Costa, 2010). Desta forma, foi possível verificar que o dispositivo apresentou comportamento de célula fotovoltaica, na qual a curva corrente *versus* tensão teve um declive gradual, apontando sua capacidade de transferir potência para a carga variável.

$$I = I_0 - I_0 \left[\exp \left(\frac{V}{N_s A V_t} - 1 \right) \right] \quad (1)$$

Equação 1 – Equação para a corrente de diodo utilizada para comparação, na qual: I - corrente do diodo (A); I_0 - corrente de difusão (A); V - tensão de saída do módulo (V); N_s - Número de células em série que constituem o módulo fotovoltaico; A - Fator de idealidade do diodo (adimensional); V_t - tensão térmica (V).

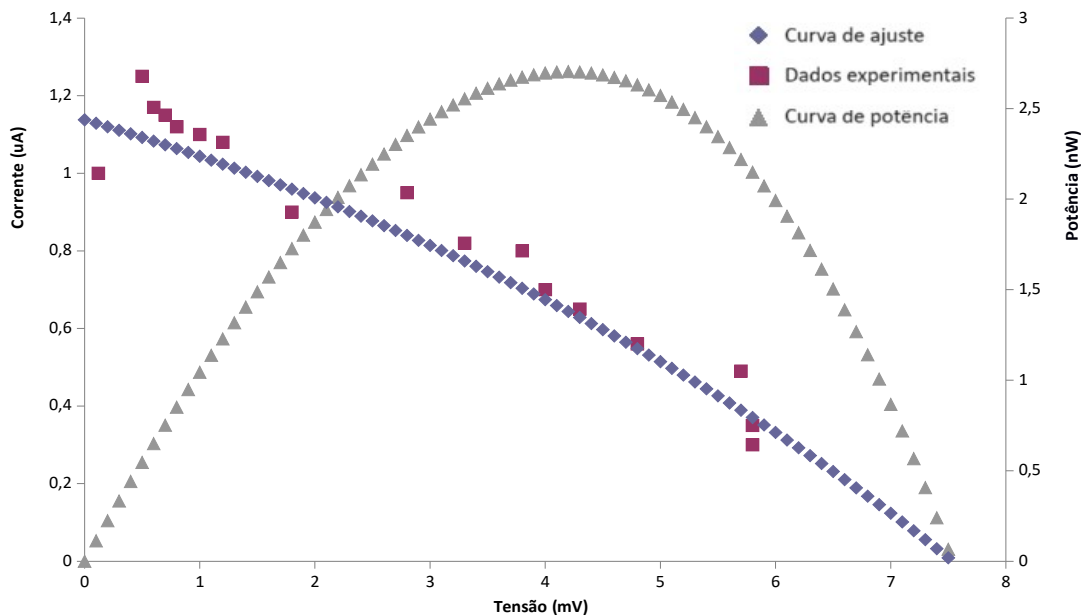


Figura 8 – Curva característica I x V e a curva de transferência de potência do dispositivo. (Fonte: Elaboração Própria).

Através da análise do gráfico da Fig. 8 foi possível obter os seguintes parâmetros: corrente de curto-circuito (I_{SC}); tensão de circuito aberto (V_{OC}); máxima potência (P_{max}); corrente de máxima potência (I_{max}); tensão de máxima potência (V_{max}); fator de preenchimento (FF); rendimento (η); resistência em série (R_s); resistência *shunt* (R_{sh}). A Tab. 1 apresenta todos os parâmetros obtidos do dispositivo fotovoltaico através da análise da curva corrente-tensão.

Tabela 1 - Parâmetros da célula fotovoltaica PFO/TiO₂.

PARÂMETRO	VALOR
I_{sc}	1,14 μ A
V_{oc}	7,50 mV
P_{max}	2,70 nW
I_{max}	0,64 μ A
V_{max}	4,20 mV
FF	0,32
η	0,45 %
R_s	4,49 $k\Omega$
Irradiância	24 W/m ²
T	25 °C
R_{sh}	22,55 $k\Omega$

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O estudo mostrou que foi possível obter uma célula solar sensibilizada por corante natural com o uso do polímero PFO, sendo possível determinar seus principais parâmetros de funcionamento. Além disso, foi possível observar que o valor de R_{sh} foi cinco vezes maior que de R_s , demonstrando efetivo funcionamento da célula fotovoltaica, mostrando que o dispositivo foi capaz de gerar uma tensão e mantê-la para valores crescentes de resistência, permitindo assim a transferência de potência da fonte para a carga.

Ademais, o baixo valor de rendimento, assim como outras características apresentadas, mostraram que há a necessidade do aprimoramento das características do material, dos contatos elétricos e da melhor compreensão das transições entre as camadas da célula. Portanto, essas características podem ser otimizadas a partir da utilização de técnicas que controlem melhor o ambiente de preparação da amostra e de um estudo de engenharia de interfaces, na perspectiva de otimizar a interação e, conseqüentemente, a transição entre as camadas.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri – UFVJM, *Campus Janaúba/MG* pela infraestrutura e apoio financeiro para a realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- Blasques, L. C. M., Vale, S. B., Pinho, J. T., 2007. Sistema Solar Fotovoltaico para Geração de Eletricidade na Estação Científica Ferreira Penna do Museu Paraense Emílio Goeldi, Caxiuaná – Pará, I CBENS - I Congresso Brasileiro de Energia Solar, Fortaleza.
- Agualdo J. S. et al. Células solares de TiO₂ sensibilizado por corante. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, Maceió, v. 28, n. 1, p. 77-84, 13 dez. 2005.
- Alves, B. M. M.. Células Solares Sensibilizadas Por Corantes Naturais. 2019. 68 f. Monografia (Graduação) Curso de Bacharelado Interdisciplinar em Ciência e Tecnologia, UFVJM – Janaúba.
- Bechtold, I. H.. Cristais líquidos: um sistema complexo de simples aplicação. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, [S.L.], v. 27, n. 3, p. 333-342, set. 2005. FapUNIFESP (SciELO).
- Bredas, J., Durrant, J. R.. Organic Photovoltaics. *Accounts Of Chemical Research*, London, v. 42, n. 11, p.1689-1690, 11 nov. 2009.
- Costa, W. T. D. Modelagem, estimação de parâmetros e método MPPT para módulos fotovoltaicos. Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória. 2010.
- Dias, T., Souza, D. P. F.. Placas cerâmicas obtidas por colagem de fita. *Matéria* (Rio de Janeiro), [S.L.], v. 13, n. 3, p. 448-461, set. 2008. FapUNIFESP (SciELO).
- Faria, G. C.. Structure and dynamics of poly(9,9-dioctylfluoren-2,7-diyl-co-benzothiadiazole)(F8BT) and correlations with its electrical properties. 2011. 188 f. Tese de Doutorado, USP, São Carlos, 2011.
- Fraunhofer Institute For Solar Energy Systems (Alemanha) (Org.). Photovoltaics Report. Freiburg: Fraunhofer Institute For Solar Energy Systems, 2019. 48 p. Acesso em: 07 out. 2019.
- Laura, G. A.. Pasta de TiO₂ para uso em Células Solares Fotovoltaicas. 2017. 53 f. Monografia (Especialização) - Curso de Engenharia Elétrica, Instituto de Física e Química, Unifei, Itajubá, 2017.
- Lu, L. et al. Recent Advances in Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells. *Chemical Reviews*, [s.l.], v. 115, n. 23, p.12666-12731, 7 ago. 2015. American Chemical Society (ACS).
- Lucas, F. E. et al. Unraveling the Morphology and Macroscopic Alignment of Poly(9,9-di-n-octylfluorenyl-2,7-diyl) for Enhanced Polarized Emission. *ACS Applied Polymer Materials*, [S.L.], v. 2, n. 12, p. 5406-5413, 6 nov. 2020. American Chemical Society (ACS).
- Meng, L. et al. Organic and solution-processed tandem solar cells with 17.3% efficiency. *Science*, [s.l.], v. 361, n. 6407, p.1094-1098, 9 ago. 2018. American Association for the Advancement of Science (AAAS).

- Oliveira, A. R. M., Zarbin, A. J. G.. Um procedimento simples e barato para a construção de um equipamento. Química Nova, [S.L.], v. 28, n. 1, p. 141-144, fev. 2005. FapUNIFESP (SciELO).
- Richardson, L.. The History of Solar Energy. 2018. Disponível em: <<https://news.energysage.com/the-history-and-invention-of-solar-panel-technology/>>.
- Silva, T. F. P. Aplicação de nanoestruturas de carbono em células solares orgânicas e inorgânicas. 2015. 87 f. Tese de Doutorado – Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação, Universidade Estadual de Campinas. 2015.
- Thomazi, F.. Fabricação e Caracterização de Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos Utilizando Dióxido de Titânio Nanoestruturado. 2016. 149 f. Tese de Doutorado, Setor de Tecnologia, UFPR, Curitiba, 2016.

ASSEMBLY AND CHARACTERIZATION OF DYE-SENSITIZED SOLAR CELL WITH POLY(9,9-N-DI-OCTYLFLUORENYL-2,7-DIYL) SEMICONDUCTOR POLYMER LAYER

Abstract. Access and energy production capacity are fundamental elements for the development of a society. This made man look for ways to generate energy, combining his demands and needs. With the development of science, it has been possible to explore nature in an increasingly efficient way, an example is the emergence of photovoltaic cells, capable of generating energy from solar radiation. Photovoltaic cell technology has seen rapid advancement since its inception. Currently, combinations of nanometric materials with different properties are used, enabling an increase in the radiation absorption spectrum. However, there is still a need for better understanding regarding the transition of charges generated between the different layers of the device. Therefore, this work makes a study of the application of new materials and new ways of assembling a photovoltaic cell. To achieve this, a layer of the semiconductor polymer Poly(9,9-n-di-octylfluorenyl-2,7-diyl) (PFO) was introduced into a dye-sensitized solar cell. Due to the semiconductor characteristics of the polymer, it was necessary to analyze and determine the best way of deposition, so it was decided to place polytetrafluoroethylene (PTFE) grooves on a substrate for subsequent deposition of the conductive polymer by deep coating. Next, heat treatment was carried out to explore the liquid-crystal properties of the polymer, contributing to the expansion of PFO absorption. For the deposition of the thin film of titanium dioxide, the doctor blanding technique was used. Using a spectrophotometer and an electronic circuit, it was possible to extract the absorption spectrum of the PFO and the characteristic curve of the proposed photovoltaic cell. The results showed that the device presented photovoltaic behavior, making it possible to determine its electrical parameters, demonstrating that the solar cell was capable of transferring power to the load.

Keywords: Photovoltaic Cells, Semiconductor Polymers, Dye-Sensitized Solar Cell.