ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE *QUANTUM DOTS* DE CARBONO MODIFICADOS COM NITROGÊNIO NA FABRICAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR CORANTE.

FABIO ANDRÉ MARTINI (CNPQ), RODOLFO BONOTO ESTEVAM, JAREM RAUL GARCIA (ORIENTADOR), jrgarcia@uepg.br
Universidade Estadual de Ponta Grossa/Ciências exatas e da terra – Departamento de Química

Ciências Exatas e da Terra/Química/Físico Química

Palavras-chave: Dispositivos fotovoltaicos, *quantum dots de carbono (QDC)*, modificação química, DSSC.

Resumo

O presente trabalho teve como objetivo a redução dos custos na fabricação de células solares sensibilizadas por corante, as DSSC. Com a crescente demanda do consumo e geração de energia, estes trabalhos vêm tendo maior frequência, trazendo temas para modificar, baratear custos e reutilizar materiais, atuando também no meio ambiente.

A alternativa trazida por meio deste trabalho é a utilização da energia solar fotovoltaica, tal alternativa é pouco utilizada em nosso país devido ao custo das células de silício já existentes. Buscando uma alternativa de sua utilização e da redução de custo, este estudo propõe a utilização das células solares de dióxido de titânio (TiO_2) sensibilizadas por corante (DSSC), ou células de Grätzel.

Nas DSSC, é proposta a utilização dos QDC, oriundo de grafites de pilhas exauridas, materiais estes que possuem ótimas propriedades óticas e condutoras, e podem ser utilizados nos dispositivos fotovoltaicos como sensibilizadores, material condutor no contraeletrodo que é preparado com o semicondutor de TiO_2.

Introdução

Uma alternativa para a produção de energia, que hoje em dia está muito problemática devido ao uso de combustíveis fósseis, está na fabricação de células solares, com dispositivos fotovoltaicos. O efeito fotovoltaico é a criação de tensão ou corrente elétrica correspondente num material, após a sua exposição à luz. Hoje em dia a maioria dos mesmos é produzida com silício, o que a torna cara, onde o silício fica entre dois eletrodos que se conectam e quando absorvem os fótons da energia solar, proporciona a separação das cargas entre o anodo e catodo gerando uma corrente no sistema [1,2].

Conforme passaram os anos estes dispositivos tiveram diferentes gerações, sendo a geração do silício as de melhor eficiência porém maior custo. Para balancear o custo x eficiência, em 1991 Michael Grätzel e Brian O'Regan estudaram sobre a produção das DSSC. Sendo o anodo (semicondutor) preparado por meio de deposição de uma camada de TiO_2 monocristalinho sob um substrato de vidro condutor transparente, que é sensibilizado por um corante de Rutênio. O contra eletrodo é preparado por meio de deposição de uma fina camada de platina na superfície de um substrato de vidro semelhante. O anodo e contra eletrodo são unidos e selados permitindo a introdução de uma solução de eletrólito contendo íons I_3/I como par redox [1].

O funcionamento da célula se dá com a adsorção do corante na estrutura do TiO_2, onde o dispositivo funciona absorvendo a luz por meio do corante, passando os elétrons do estado fundamental para estado excitado, estes elétrons deixam buracos na estrutura de banda de valência do corante. Os estudos estão relacionados a modificação destes corantes e também na modificação dos QDC, que

são utilizados como por exemplo como agente sensibilizador nas DSSC, material condutor no contraeletrodo preparado juntamente ao TiO_2, aceptor de elétros de heterojunção [3].

Neste trabalho foi proposto a utilização dos QDC produzidos a partir de pilhas de grafite exauridas, um método barato e sustentável, com a posterior dopagem dos mesmos com nitrogênio, estudando suas propriedades e então aplicando este material nas DSSC, para avaliar as propriedades finais da célula

Material e Métodos

MÉTODOS

Os métodos se iniciaram com a limpeza dos grafites, que foram extraídos de pilhas exauridas. Para a preparação dos QDC a técnica utilizada foi a de esfoliação eletroquímica utilizando potenciostato Ivium. As dopagens com nitrogênio foram feitas obtendo as suspensões contendo os QDC, e então submetida em um sistema de refluxo com DMF durante 24 horas a 200°C, onde o produto da reação foi passado por secagem a para remoção do solvente e obtenção do pó para as caracterizações. Para a Etilenodiamina, foi utilizado reações com proporção QDC 40:2 ET, utilizando reator de teflon e forno mufla a 170°C por 3 horas, o produto passou por diálise e aplicação nas QDC sendo adsorvidos no TiO_2. Para a preparação dos dispositivos fotovoltaicos, o modelo proposto foi a proposta adaptada e proposta por Michael Grätzel (1991). A deposição do TiO_2 sobre o substrato de ITO foi feita utilizando metodologia doctor-blade, onde então foram sinterizadas em forno mufla, a 450°C por 20 minutos. Após sinterização a área era delimitada a 1cm². Após este processo os substratos foram imersos em soluções contendo Rodamina B (5.10^{-6} mol/L), DMF e Etilenodiamina durante 24 horas para adsorção.

Para a produção do contra eletrodo foi utilizado metodologia de eletrodeposição de platina utilizando solução de platina ($H_2PtCl_6.6H_2O$) 1.10^{-4} mols/L como precursor em ITO. A partir de então o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo estavam prontos. Para a montagem das células foi gotejado o eletrólito de Iodo/Iodeto em acetonitrila, selando o dispositivo com parafina para delimitação da área a 1cm².

Para as caracterizações dos QDC modificados utilizou-se espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier, preparando uma pastilha de brometo de potássio com o pó obtido após secagem. Utilizou-se espectroscopia de espalhamento Raman para verificação do grau de oxidação. Para a verificação da estabilidade das partículas utilizou-se a técnica de Potencial Zeta. Os mapeamentos e imagens das amostras foram feitas por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura, também foi realizado análises de UV-Vis, Fluorescência, e as análises de fotocorrente foram feitas utilizando potenciostato/galvanostato Autolab adaptado com fotokit de LED neutro com potência de 100 mW cm^{-2}.

Resultados e Discussão

CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

Com o MEV, em todas as proporções de reação com DMF foi possível analisar partículas esféricas, que caracterizam *Nanodots* de Carbono. É possível também visualizar alguns aglomerados de partículas em sítios separados.

Com o AFM foi possível analisar muitos aglomerados de partículas na proporção QDC 2:1 DMF. Também na analise de rugosidade, os menores valores de Ra são os do substrato de muscovita, por ser mais homogênio, seguido pela amostra de QDC 1:1 DMF que possui menor Ra e Rp entre partículas, ou seja, uma menor propensão em formar aglomerados e possivelmente maior estabilidade das

ISSN 1676-0093

partículas. Para a estabilidade das partículas, as proporções QDC 1:1 DMF e QDC 1:2 DMF foram as que apresentaram maior estabilidade devido a formação de cargas superficiais nas partículas, o que comprova então os resultados obtidos por AFM. Com o software utilizado nas imagens do AFM, é possível observar que após a modificação as maiores proporções de DMF resultaram em um aumento de tamanho de partículas e então aumento de estabilidade [4].

CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA

As análises de fluorescência relataram uma banda de emissão em 445 nm que corresponde a cor azul no espectro eletromagnético, foi visualizado um aumento de intensidade para todos os QDC dopados com nitrogênio, e ainda, houve o aparecimento de uma segunda banda na região da radiação ultravioleta em aproximadamente 290 nm. As explicações podem ser devidas a substituição do ácido carboxílico pelo grupo amida devido a dopagem com nitrogênio, e a aparição da banda em 290 nm ainda não é muito certeira.

A espectroscopia UV-Vis mostrou uma transição em 233 nm, característica da transição $\pi \rightarrow \pi^*$ da ligação dupla entre átomos de carbono, e outra banda em 302 nm responsável pela transição $n \rightarrow \pi^*$, das ligações C e O. Um deslocamento desta banda de 233 nm foi observado nas reações QDC 2:1 DMF e QDC 1:2 DMF, que pode indicar diminuição de domínios sp2 presentes na estrutura dos QDC. Já na proporção QDC 1:1 DMF não foi possível esse deslocamento. Os valores de band gap obtidos tiveram pouca variação, porém relataram um maior band gap na proporção QDC 1:2 DMF [5].

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

Com as análises de infravermelho pode-se analisar alguns espectros característicos do óxido de grafeno, como estiramento O-H para ácidos carboxílicos e álcoois, desdobramentos C-O-H, bandas na região β do OG, além de ligações C-O e C=O. O estiramento C=C, que teve uma pequena diferença entre as proporções. Bandas de desdobramento O-H foram observadas, características de ácido carboxílico. Com a modificação esta banda não apareceu, possivelmente devido substituições de –OH por grupos -N $(CH_3)_2$. Uma banda foi observada para partículas modificadas, característica de desdobramentos do grupo -N $(CH_3)_2$. As bandas pouco intensas podem ser atribuídas ao estiramento NCH_2-H. As bandas característica do estiramento C=O, tiveram deslocamentos para números de onda menor para as proporções com DMF, podendo ser possivelmente da ressonância do grupo amida formado após reação de dopagem, pelo aumento do tamanho da ligação C=O quando há ressonância, o que diminui a frequência de vibração [5, 6].

Com a espectroscopia Raman, foi possível visualizar as bandas características em materiais de Carbono, sendo a banda D a banda responsável pelo estiramento dos átomos de carbono e heteroátomos na estrutura, e a banda G, que é característica da respiração do anel aromático. O valor encontrado integrando as áreas foi de $\int D/\int G = 1,18$, muito similar ao valor encontrado após modificação na proporção QDC 1:1 DMF, de $\int D/\int G = 1,17$. Já as proporções QDC 1:2 DMF, um aumento no grau de oxidação foi observado, sendo o resultado $\int D/\int G = 1,24$, indicando um elevado grau de defeitos no material podendo ser heteroátomos e vacâncias na estrutura [7].

CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DAS DSSC

Com a curva i x V foi possível verificar que o QDC realmente agiu como agente sensibilizador nos dispositivos. Realizando a metodologia completa foram

ISSN 1676-0093

feitos os disposivitos, valores de FF acima de 40% representam dispositivos com eficiência aceitável para DSSC, e com a inserção dos QDC houve aumento em 1,7x na eficiência dos dispositivos, e resultaram em dispositivos com FF de 43% e eficiência de 0,57%.

O aumento de eficiência com a inserção dos QDC na DSSC pode ser explicado por diversos fatores, onde 3 hipóteses principais até o momento são descritas. Uma delas é a região de absorção na região UV dos QDC, que estariam agindo como coletor adicional de luz no dispositivo ao longo do espectro. A segunda poderia ser pelos QDC estarem melhorando a separação de cargas que ocorre no dispositivo após excitação do sensibilizador. A terceira é o auxílio que os QDC estariam dando na transferência de elétrons do corante para o TiO_2.

Conclusões

Conforme realizou-se as caracterizações para os QDC modificados, foi possível verificar as bandas características dos grupos de carbono, as bandas principais características dos QDC foram visualizadas nas análises. A banda em 445nm teve aumento de intensidade conforme analisado na Fluorescência, onde também uma nova banda foi observada em 290 nm. A aplicação dos QDC nas DSSC, foi observado o aumento da eficiência dos dispositivos.

Os resultados insatisfatórios obtidos com a Etilenodiamina estão sendo estudados/caracterizados, assim como a montagem dos dispositivos de uma maneira mais controlada, com menor interferência, buscando maiores eficiências e maiores reprodutibilidade, visto que esta seria uma desvantagem no método.

Agradecimentos

Agradeço ao CNPq pelo auxílio financeiro com a bolsa, aos amigos do L-10 que ajudaram nas análises, nos equipamentos e até mesmo montando os dispositivos, sem eles este trabalho não seria possível e seria muito mais difícil.

Referências

[1] SONAI, G. G – JR, M. A. M – NUNES, J. H. B. **Células solares sensibilizadas por corantes naturais: um experimento introdutório sobre energia renovável para alunos de graduação.** Universidade Estadual de Campinas. 2015.

[2] Gratzel, M. **Photovoltaic and photoelectrochemical conversion of solar energy.** Philosophical Transactíons of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, v. 365, n. 1853, p. 993–1005, 2007.

[3] Li, Y.; Hu, Y.; et al. **An electrochemical avenue to green-luminescent graphene quantum dots as potential electron-acceptors for photovoltaics**. Advanced Materials, v. 23, n. 6, p. 776–780, 2011.

[4] Kim, S.; Hwang, S.W.; et al. **Anomalous behaviors of visible luminescence from graphene quantum dots: Interplay between size and shape**. ACS Nano, v. 6, n. 9, p. 8203–8208, 2012.

[5] Liang, H.F.; Smith, C.T.G.; et al. **using photoluminescence spectroscopy †**. Journal of Materials Chemistry C, v. 3, p. 12484–12491, 2015

[6] Tsekouras, G.; Mozer, A.J.; et al. **Enhanced Performance of Dye Sensitized Solar Cells Utilizing Platinum Electrodeposit Counter Electrodes**. Journal of The Electrochemical Society, v. 155, n. 7, p. K124, 2008.

[7] Cançado, L.G.; Jorio, A.; et al. **Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies**. Nano Letters, v. 11, n. 8, p. 3190–3196, 2011