PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES FOTOSSENSIBILIZADAS COM PORFIRINAS

Daiane Göttert (PIBIC/CNPq/UEPG), Eder Carlos Ferreira de Souza, e-mail: souza.eder@gmail.com

Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Química

1.06.02.00-3 Química Inorgânica; 1.06.02.06-2 Físico-Química Inorgânica.

Palavras-chave: células solares, dióxido de titânio, sensibilizadas com corantes.

Resumo

Atualmente a produção de energia é obtida as partir de fontes derivados do carvão ou de petróleo, acarretando em diversos impactos ambientais, portanto aumenta a necessidade de métodos para obtenção de energia de maneira eficiente, menos agressivas para o meio ambiente, sustentáveis e renováveis, como caso da energia solar. Para tanto, no presente trabalho, foi realizado o estudo para converter energia solar em eletricidade, por meio de semicondutores, neste caso utilizado o dióxido de Titânio (TiO2). A fase cristalina deste, mais adequada para a aplicação em células solares é a anatase, pois possui uma faixa de absorção de luz mais próxima da região do visível, além da sua alta capacidade de transporte de elétrons. Esta fase cristalina do TiO_2 foi obtida por meio da síntese sol-gel. Os óxidos obtidos foram caracterizados morfológica e estruturalmente. Os eletrodos de TiO_2 foram confeccionados e em seguida fotosensibilizadas por corante, utilizando porfirinas na forma de base livre e porfirinas metaladas e posteriormente caracterizadas suas propriedades óticas e elétricas.

Introdução

A sociedade atual é dependente das fontes de energia, a qual em sua maioria é obtida por meio de fontes não renováveis, como o petróleo, que contribui consideravelmente para impactos ambientais. Dessa forma o estudo para obtenção de fontes energéticas menos prejudiciais é empregado.

As células solares são dispositivos que utilizam um semicondutor sensibilizado com um corante que deve apresentar absortividade na região visível do espectro. A escolha do TiO_2 como semicondutor é devido a vantagens que ele apresenta como: baixo custo, amplamente disponível, possui baixa toxicidade, biocompatível, entre outras. Este óxido apresenta três fases cristalinas ou polimorfos: anatase, rutilo e bruquita. A fase cristalina mais adequada para a aplicação em células solares é a anatase, pois possui uma faixa de absorção de luz mais próxima da região do visível, além da sua alta capacidade de transporte de elétrons. Outro fator necessário para o TiO_2 é apresentar uma elevada área superficial. Dois métodos principais permitem obter materiais nanométricos com elevada área superficial. A primeira parte-se de compostos elementares (átomos e moléculas) e crescem-se as partículas até tamanho desejado. Na segunda metodologia, parte-se de um material grosseiro e por meio de moagem obtém-se partículas de menor tamanho.

As células solares sensibilizadas utilizam um corante para absorção de luz na região do visível e transferência de elétrons do corante no estado excitado para um semicondutor, o que gera corrente elétrica.

Diante disso, o presente trabalho buscou desenvolver o estudo de novos componentes para células solares, de custo reduzido, com eficiência adequada para aplicações em dispositivos solares, utilizando porfirinas na forma base livre e metaladas, preparadas pelo grupo de pesquisa da professora Jaqueline Ap. Marques da UEPG, para fotossensibilizar o TiO_2 preparado como filme espesso e suas propriedades óticas foram caracterizadas por Refletância de UV-Vis.

Materiais e Métodos

Inicialmente foi realizada a preparação do TiO_2 nanoestruturado, utilizando o método sol-gel, para isso foi utilizado isopropóxido de titânio, ácido acético, hidróxido de amônio, sob agitação. Após a obtenção do TiO_2 na forma de pó, a amostra foi submetida a tratamento térmico para formar a fase cristalina de interesse.

Uma segunda metodologia para obtenção de TiO_2 nanométrico foi utilizada. Partiu-se de um material de partida de TiO_2 e por meio de moagem em moinho de bolas em diferentes tempos obteve-se um material com maior área superficial que o material de partida.

As amostras de TiO_2 preparadas foram caracterizadas pelas técnicas de difratometria de raios X (DRX), picnometria de hélio para determinar a densidade real, microscopia eletrônica de varredura (FEG-MEV), determinação da área superficial específica por fisiossorção de nitrogênio e aplicação do modelo BET (Braunauer, Emmet e Teller). Para comparação das propriedades do material sintetizado foi utilizado o TiO_2 nanométrico adquirido da empresa Sigma-Aldrich.

Os eletrodos foram preparados pelo método “tape casting” que se baseia na deposição de uma suspensão de TiO_2 sobre uma lâmina de vidro para formar um filme com espessura homogênea. Em seguida os filmes de TiO_2 foram tratados termicamente.

Os eletrodos foram fotossensibilizados em solução de corante orgânico, as porfirinas e as amostras foram nomeadas como CoTEMPP, CoTNTPP, PdTEMPP, e TNTPP. Os filmes de TiO_2 foram imersos nas soluções de corante por 24 horas em recipiente fechado. Após o tempo de adsorção, o solvente foi evaporado à temperatura ambiente e as propriedades óticas foram analisadas por meio de espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Vis.

Resultados e Discussão

Para obtenção do TiO_2 com elevada área superficial, foi realizado a síntese utilizando o método sol-gel. A síntese consiste no preparo e manipulação controlada de suspensões coloidais, resultando na agregação linear de partículas primárias, através da alteração das condições físico-químicas da suspensão.

Após a obtenção do TiO_2 amorfo, o material foi tratado termicamente em diferentes temperaturas. Foi realizada a caracterização das amostras obtidas e comparado com os dados obtidos nas análises realizadas para o TiO_2 nanométrico comercial, material este que possui propriedades satisfatórias na utilização em células solares, sendo amplamente empregado, no entanto seu custo é superior ao utilizado nesta síntese. Foi também estudada a obtenção de partículas nanométricas, pela moagem de óxidos micrométricos comerciais. Foi analisado as alterações no tamanho médio das partículas do TiO_2 comercial submetido ao processo de moagem, comparando os dados obtidos com o TiO_2 nanométrico comercial.

A identificação das fases cristalinas do material foi realizada por difratometria de raios X (DRX). A partir dos dados obtidos para as amostras preparadas por sol-gel e tratadas termicamente em diferentes temperaturas foi verificado a transição da fase amorfa para as fases anatase e rutilo. Em 500 °C a fase apresenta-se mais cristalina com picos mais estreitos e com perfis bem definidos superior a esta observa-se a cristalização da fase rutilo. Assim, para os demais procedimentos utilizou-se a temperatura de 500 °C para tratar as amostras de TiO_2 para a confecção dos eletrodos para célula solar.

A partir dos picos do DRX foi possível determinar os parâmetros de cela da estrutura cristalina dos sólidos sintetizados, comprovando que a estrutura formada apresenta volume de cela unitária semelhante ao do material nanométrico comercial e parâmetros a e c caracterizando uma estrutura tetragonal.

Através do DRX também foi possível avaliar o crescimento do tamanho de cristalito (menor parte do cristal e das partículas nanométricas) e evolução da cristalização do TiO_2 preparado pelo método sol-gel, pela medida da largura (FWHM) dos picos e aplicando-se a equação de Scherrer. Observou-se que com o aumento da temperatura de tratamento térmico ocorreu uma diminuição da largura dos picos de DRX, o que corresponde a um crescimento do tamanho dos cristalitos e aumento da cristalinidade do material. Comparando-se o tamanho do cristalito da amostra tratada a 500 °C com o TiO_2 nanométrico comercial, observa-se que os tamanhos são similares e menores que 25 nm, como indicado no rótulo do material comercial. A fase rutilo aumenta de proporção com o aumento da temperatura acima de 800 °C é predominante na amostra.

Com o processo de moagem do TiO_2 micrométrico, observou-se um alargamento dos picos de difração de raios X, indicando uma diminuição do tamanho dos cristalitos. Entretanto, o valor dos tamanhos ainda é bem alto em relação aos obtidos pelo método sol-gel necessitando maior tempo de moagem.

A determinação da área superficial das amostras foi realizada pelo método de adsorção de nitrogênio que consiste na adsorção física de moléculas de gás sobre uma superfície sólida, para medição de área superficial específica de um material pelo modelo teórico desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET). A partir dos resultados observou-se que quando TiO_2 amorfo foi submetido a 500 °C ocorreu uma diminuição da sua área superficial, quando comparado ao TiO_2 nanométrico comercial. A área observada é aproximadamente metade do valor indicando partículas maiores. Através dos valores obtidos na técnica foi possível calcular o diâmetro esférico equivalente, e assim determinar o tamanho médio das partículas ($D = 6000/ (S_{BET} \times \rho)$ sendo ρ a densidade teórica utilizada de 3,9 g/cm^3. Os valores obtidos foram coerentes aos obtidos através da equação de Scherrer, confirmando a eficiência das técnicas na determinação de tamanhos médios de partículas. Conforme os valores apresentados na tabela abaixo:

Na realização da análise de BET com as amostras do TiO_2 comercial moído, notou-se um aumento da área superficial, quando TiO_2 grosso passa por um processo de moagem mostrando que este processamento é efetivo para diminuição do tamanho da partícula da amostra.

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada por FEG-MEV e foi possível identificar o tamanho médio de partículas adequado para as aplicações desejadas e a amostra incialmente aglomerada com tratamento térmico apresentam espalhamento e forma definida. As amostras em 500 °C apresentam tamanho de partículas médias nanométricas apropriadas para aplicação nas células solares.

Para preparação dos filmes, as amostras de TiO_2 foram homogeneizadas e depositado sobre lâminas de vidro com auxílio de uma espátula, o tamanho e altura dos filmes foi delimitado por uma fita adesiva a fim de obter uma espessura homogênea. Após seca a amostra foi submetida a tratamento térmico e o mesmo procedimento foi realizado utilizando o TiO_2 nanométrico comercial.

Após a sinterização foi realizada a imersão dos filmes na solução de corante em recipiente fechado para evaporação lenta do solvente por 24 horas, em seguida foi lavado o eletrodo e seco a temperatura ambiente por 30 minutos. As amostras fotossensibilizadas foram caracterizadas por espectroscopia na região do UV-Vis, utilizando o espectrofotômetro nas regiões de 200 a 800 nm.

A dispersão das partículas da amostra preparada pelo método sol-gel sobre as lâminas de vidro influencia na absorção do corante e está diretamente relacionada com a eficiência da célula solar, uma vez que pode contribuir para a adsorção do fotossensibilizador ser de maneira homogênea, como o tamanho médio de partículas é superior a do TiO_2 nanométrico comercial (25 nm), aglomerados de maior tamanho diminuem a área de contato do filme com o fotossensibilizador. Com isso, foi possível verificar que houve variação na intensidade de absorção de luz nas células preparadas com TiO_2 sol-gel pois, quanto maior a reflectância menor a quantidade de corante absorvido pelo filme. Entretanto todas as amostras apresentaram as bandas características da porfirina correspondente e absorvem em uma ampla região do espectro visível importante para eficiência de células solares.

Conclusões

Foi possível verificar grandes vantagens de se utilizar o processo sol-gel para obtenção de materiais à base de TiO_2 com potencial aplicação em células solares, pois a obtenção por um processo relativamente simples e de baixo custo quando comparada com outros métodos. Também se empregou uma baixa temperatura para sintetizar estes materiais, com pureza e homogeneidade para obtenção de filmes à base de TiO_2. As análises óticas apresentaram absorção de luz na região do visível com as bandas características das porfirinas que podem ser importantes para aplicação em células solares. As análises elétricas das células (fotocorrente) serão realizadas em trabalhos futuros para comprovar a eficiência dos filmes produzidos.

Agradecimentos

Pós-Doutorando Edson Cezar Grzebielucka, C-LABMU/PROPESP, CAPES, Fundação Araucária.

Referências

1. AGNALDO, J.S.; BASTOS, J.B.V.; CRESSONI, J.C.; VISWANATHAN, G.M. TiO_2 dye sensitized solar cells. Rev. Bras. De Ensino de Física, 28 (1), p. 77-84, 2006.
2. GONÇALVES, R.A. Preparação e caracterização de células solares fotossensibilizadas com TBMPP E ZnTMAPP. 2015. p.61. Monografia de conclusão de curso. Universidade Estadual de Ponta Grossa, Paraná.
3. CALLISTER, W. D. Materials Science and Engineering: An introduction. 7th. EUA, 2006, p. 832.