

EXATAS E DA TERRA

CÉLULAS FOTOELETROQUÍMICAS COM ESTRUTURA HÍBRIDA: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ELETROQUÍMICA

NOVAIS, Vinicius

Estudante do Curso de Engenharia Química – ILATIT – UNILA

E-mail: vinicius.novais@aluno.unila.edu.br

MARCHESI, Luís Fernando Q. Pereira

Docente/pesquisador – UTFPR

E-mail: luismarchesi@utfpr.edu.br

SOUSA GÓES, Marcio

Docente/pesquisador – CICN/ILACVN – UNILA

E-mail: marcio.goes@unila.edu.br

1 Introdução

As atividades até o presente momento estiveram centradas em duas etapas: (i) estado da arte sobre os mecanismos de funcionamento, a evolução e desafios das células solares com estruturas do tipo perovskitas e convencionais, e (ii) prática: montagem de dispositivos convencionais com o propósito de adotar uma metodologia experimental adequada e medidas eletroquímicas com três eletrodos das células solares à base de óxido de zinco dopado com európio.

2 Metodologia

Foram preparados filmes porosos a partir de pós de ZnO dopado com Eu^{3+} variando a porcentagem do dopante e temperatura de tratamento térmico (REIS, 2015). Os filmes foram produzidos utilizando polietilenoglicol e surfactante não iônicos (Triton X). Esses filmes foram depositados sobre um substrato, placa de vidro recoberta com óxido de estanho dopado com flúor (FTO, sigla em inglês para *Fluorine Tin Oxide*), e tratados termicamente a 450°C por 30 minutos. Posteriormente, foram realizadas medidas eletroquímicas (voltametria cíclica (VC) e espectroscopia de impedância (EIS)) na configuração de três eletrodos: Ag/AgCl (KCl, 3M) (como eletrodo de referência), fio de platina (como contra eletrodo) e fio de Prata (como eletrodo de trabalho) no eletrólito par redox ($\text{I}^{-}/\text{I}_3^{-}$) (Iodolyte AN-50, Solaronix). Para realizar as medidas com dois eletrodos, após o estágio de calcinação, os filmes resultantes foram sensibilizados com o corante N719 (cis-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)-ruthenium(II)bis-tetrabutylammonium). Em seguida, realizou-se a montagem utilizando um FTO com uma camada de platina como contra eletrodo, e inserida a solução eletrólito entre o filme e a camada de platina. Essas medidas foram realizadas no potenciostato PGSTAT-30 com módulo de análise de frequência (FRA, sigla em inglês) (AUTOLAB-METROHM).

3 Fundamentação teórica

As CSSCs são constituídas por um óxido semicondutor poroso com um corante adsorvido em sua superfície, um contra eletrodo e entre eles um eletrólito (par redox I^-/I_3^-). O corante tem a função de absorver os fótons provenientes da luz solar, que excita o seu elétron do orbital preenchido de mais alta energia (HOMO, sigla em inglês) para o orbital vazio de mais baixa energia (LUMO, sigla em inglês). Em seguida, o corante transfere esse elétron para a banda de condução do semicondutor, que posteriormente é conduzido ao circuito externo. As diferentes constantes de velocidades para extração dos elétrons (difusão) e recombinação ocasionam nessa separação de cargas. O eletrólito tem a função de regenerar o elétron perdido do corante. O elétron conduzido ao circuito externo retorna pelo contra eletrodo aonde regenera o corante. Durante mecanismo cinético nas CSSCs a mais significativa perda de elétron no processo de conversão dos fótons em corrente elétrica é a recombinação dos elétrons durante a difusão no semicondutor com os buracos no eletrólito (I_3^-) (GÓES, 2010, p. 29-32).

Diferentemente das CSSCs, a arquitetura de uma CSP funciona com uma camada de perovskita (absorvedora), sendo esta colocada entre uma camada de um transportador de elétrons (normalmente TiO_2), e uma camada transportadora de buracos (usualmente $CuSCN$ ou Spiro-OMeTAD). Sobre a camada do transportador de buracos é colocado um contra eletrodo como Au ou Pt. O aspecto mais marcante desses dispositivos é sua elevada tensão de circuito aberto, sendo essa, a tensão máxima que uma célula pode gerar. Nas células fotoeletroquímicas convencionais, uma parte dos fótons de mais baixa energia são absorvidos, mas não possuem energia suficiente para elevar um elétron de sua banda de valência para banda de condução, devido ao grande tamanho de sua banda de GAP, que é a distância entre os orbitais HOMO e LUMO. A Perovskita $CH_3NH_3PbI_3$ possui uma banda de GAP de 1,5 eV, muito menor que a do TiO_2 (comumente usado nas CSSCs) de 3,4 eV (SNAITH et al, 2013). Entretanto, problemas relacionados a sua estabilidade precisam ser otimizadas para uma aplicação efetiva do dispositivo. Quando exposta a humidade, oxigênio, radiação UV e temperatura a longo prazo, as CSPs podem se degradar. Além disso, na literatura são relatados dispositivos com áreas muito pequenas, em torno de $0,1\text{ cm}^2$, devido à dificuldade da produção de grandes filmes contínuos e uniformes de Perovskitas. A falta de uniformidade na camada da Perovskita leva a significativas perdas de eficiência, que dificulta a implementação e produção em larga escala de dispositivos com esse tipo de tecnologia. (YANG et al, 2015).

O mecanismo para deposição da Perovskita e formação dos filmes são fatores primordiais para a eficiência desse tipo de célula visto que a formação de um filme irregular dificulta a absorção de luz bem como um caminho de desvio para a recombinação de cargas. O método da deposição de solução em uma etapa é a técnica mais popular devido a sua simplicidade. Se baseia na dissolução de uma mistura de BX_2 (sendo $B = Pb$ ou Sn e $X = Cl, Br$ ou I) e CH_3NH_3X , ambos em pó, utilizando um solvente orgânico como DMSO (Dimetilsulfóxido) que é então depositada sobre o condutor de elétrons e em seguida passa por um tratamento térmico. (CUI et al, 2015, p.2). A montagem da célula se dará na etapa subsequente desse trabalho.

4 Resultados

A espectroscopia de impedância é uma poderosa ferramenta que permite analisar as reações eletroquímicas nas interfaces dos dispositivos solares. Na Figura 1 tem-se os espectros obtidos por meio desta técnica, com três eletrodos, para filmes de ZnO contendo distintas porcentagens molares de Eu^{3+} tratados termicamente. A resistência total do sistema montado está associada a intersecção das curvas plotadas com o eixo real da curva de impedância. Os resultados (Figura 1) evidenciam que há uma relação entre a temperatura e a porcentagem de Európio no semiconductor, com a resistência de transferência de carga (R_{ct}), sendo esta, favorecida por maiores concentrações do dopante e menores temperaturas. O que poderá promover melhores correntes durante o processo de conversão de energia.

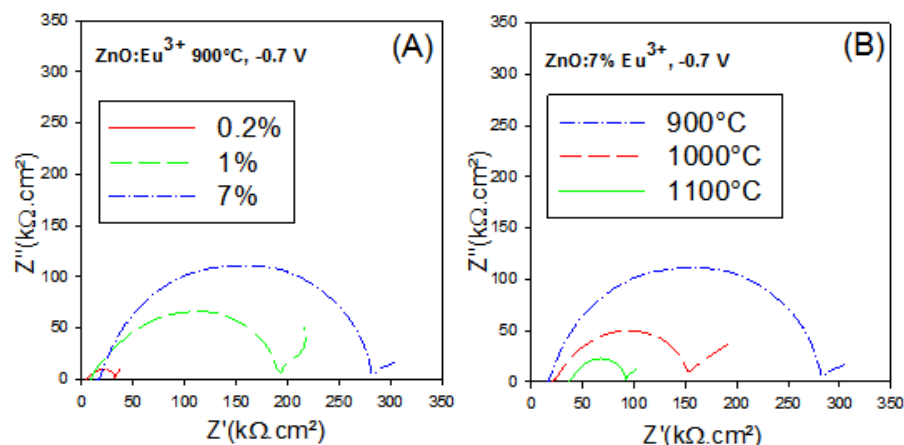


Figura 1. Espectro de Impedância obtido da medida, no escuro, em $-0.7V$, de filmes de ZnO dopados com Európio em diferentes proporções e temperaturas de tratamento térmico.

Foram realizadas medidas com dois eletrodos nas células que sofreram tratamento térmico a $900^{\circ}C$. Os valores observados foram de densidade corrente de $36,7 \mu A/cm^2$, potencial de circuito aberto de $0,53 V$ e fator de preenchimento de $0,42$. A eficiência é a

relação entre o potencial máximo (P_{\max}) da célula solar e a energia da radiação incidente. O presente resultado dá uma eficiência bastante baixa. Relacionamos essa eficiência a corrente ter sido bastante pequena. De fato, o dispositivo mostrou-se bastante instável durante as medidas e todo o processo de preparo dos filmes (maximizar a espessura), a montagem e as medidas tem sido o foco de otimização nessa etapa.

5 Conclusões

Os filmes com a mesma quantidade dopantes preparados em temperatura mais “baixa” (900 °C) apresentaram maior R_{ct} . O promoveria uma diminuição no processo de recombinação na interface semicondutor/eletrólito. Nesse sentido espera-se que dispositivos preparados com os pós, nessas condições, apresentem melhor desempenho em relação aos pós preparados em temperaturas maiores, em função do aumento na densidade de corrente.

6 Agradecimentos

V.N. agradece a bolsa de Iniciação Científica PIBIC-UNILA. Ao Grupo de pesquisa em Química de Materiais – GPQM, UFSJ, São João del Rei/MG, colaboradores nesse trabalho. Em especial ao [Rafael Vieira Perrella](#), Patrícia M. dos Reis e ao Prof. Jefferson L. Ferrari. Ao Grupo de pesquisa e Desenvolvimento de Baterias (PTI) pela cooperação e parceria. Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq. Universal. Processo: 446320/2014-5)

7 Referências bibliográficas

- SNAITH, Henry J. Perovskites: The Emergence of a New Era for Low-Cost, High-Efficiency Solar Cells. **J. Phys. Chem. Lett.** [s.l.], v. 4, n. 21, p.3623-3630, 7 nov. 2013. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jz4020162>.
- YANG, Mengjin et al. Square-Centimeter Solution-Processed Planar CH₃NH₃PbI₃Perovskite Solar Cells with Efficiency Exceeding 15%. **Adv. Mater.**, [s.l.], v. 27, n. 41, p.6363-6370, 28 set. 2015. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201502586>.
- GÓES, Marcio de Sousa. **Análise de Nanoestruturas Por Espectroscopia de Impedância Para Células Fotoelétróquímicas**. 134 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Estadual Paulista (UNESP), Araraquara, 2010.
- CUI, Jin et al. Recent progress in efficient hybrid lead halide perovskite solar cells. **Science And Technology Of Advanced Materials**, [s.l.], v. 16, n. 3, p.1-14, 20 jun. 2015. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1088/1468-6996/16/3/036004>.
- REIS, P.M. dos, et al., Photoluminescent and structural properties of ZnO containing Eu³⁺ using PEG as precursor. **Journal of Luminescence**, vol.167, p. 197-203, 2015.