

Desenvolvimento de filmes finos para o gerenciamento de fótons em células solares

Maria Eduarda Brossi¹, Marcelo Kioshi Hirata², Jilian Nei de Freitas²

mebrossi@cti.gov.br, mkhirata@cti.gov.br, jnfreitas@cti.gov.br

**¹Faculdade de Engenharia Química
Pontifícia Universidade Católica de Campinas – Campinas – SP**

**²Divisão de Nano, Microssistemas e Materiais – DINAM
CTI/MCTI Renato Archer – Campinas/SP**

Abstract. This research involved the use of different materials in the fabrication of dye-sensitized solar cells. Semiconductor films based on TiO₂ and Nb/Ta oxides; the commercial dyes N719, N749, and N3; and four rare-earth complexes: two europium complexes and two terbium complexes, were investigated. The efficiency of solar cells containing different compositions was evaluated, but further studies will be required to enable a successful application of these materials.

Resumo. Esta pesquisa envolveu a utilização de diferentes materiais na confecção de células solares sensibilizadas por corante. Foram investigados filmes semicondutores baseados em TiO₂ e em óxidos de Nb/Ta; os corantes comerciais N719, N749 e N3; e quatro complexos de terras raras: dois complexos de európio e dois complexos de térbio. A eficiência das células solares contendo diferentes composições foi avaliada, sendo observada a necessidade de mais estudos para viabilizar a aplicação desses materiais.

Introdução

A Energia Fotovoltaica está crescendo no Brasil: esta fonte de energia representava quase 21% da matriz elétrica brasileira ao final do ano de 2024, segundo a Associação Brasileira de Energia Solar Fotovoltaica (ABSOLAR). O território brasileiro possui diversas vantagens para a utilização de energia solar, devido à extensa área e aos elevados níveis de incidência solar ao longo do ano, além de possuir grandes reservas de silício, que atualmente é a principal matéria prima dos painéis solares. Desta forma, a produção de energia solar superou 50 gigawatts de capacidade instalada.

As placas solares são compostas por ligações de diversas células fotovoltaicas, as quais convertem a energia da luz solar em energia elétrica pelo efeito fotovoltaico. O principal tipo de painéis solares atualmente comercializados são os de silício (monocristalino ou policristalino).

O aumento da demanda pela energia solar faz com que sejam necessários novos estudos e o desenvolvimento de novos dispositivos, com custo reduzido. A nova geração de fotovoltaicos utiliza tecnologias de filmes finos sensibilizados por corantes, as DSSCs (do Inglês “Dye-Sensitized Solar Cells”), também conhecidas por células de Grätzel, as quais são constituídas por um corante que absorve a luz solar e injeta elétrons em um semicondutor, no caso o TiO_2 . Os elétrons transferidos geram uma corrente elétrica, o corante oxidado é regenerado por um eletrólito contendo íons de iodeto e triiodeto, e este é regenerado pelo fechamento do circuito com um contraeletrodo de Pt ^[1].

Os elementos európio (Eu) e térbio (Tb) pertencem ao grupo das chamadas terras raras, que englobam os lantanídeos e apresentam propriedades eletrônicas singulares devido à configuração dos orbitais 4f parcialmente preenchidos. Esses elementos, quando isolados, não possuem aplicações diretas muito expressivas; entretanto, ao formarem complexos de coordenação com diferentes ligantes orgânicos ou inorgânicos, adquirem estabilidade química e revelam características ópticas de grande interesse ^[2].

Este trabalho de iniciação científica tem como objetivo estudar as DSSCs através do uso de diferentes materiais, como óxidos de nióbio/tântalo como alternativa ao TiO_2 , e complexos de terras raras, com a finalidade de melhorar as eficiências dos dispositivos através de um melhor aproveitamento do espectro solar.

Materiais e Métodos

A montagem das DSSCs foi realizada a partir de substratos de vidro contendo em uma das superfícies uma camada de óxido de estanho dopado com flúor (FTO), sobre os quais depositada uma pasta de TiO_2 , adicionado um corante fotossensível e, na superfície contrária, ou seja, o lado do vidro, foi depositado um filme fino dos complexos de terras raras. Para o fechamento da célula foi utilizado um eletrólito líquido padrão e um contra eletrodo de platina.

Substrato

Foi utilizado o vidro com FTO (*TCO10-10, SOLARONIX*) para a confecção das células solares. O substrato foi cortado nas dimensões de 1,5 cm x 2,0 cm, para a preparação de células com área ativa de 0,25 cm² [3].

A limpeza do vidro foi realizada com detergente neutro (EXTRAN – MA02, 3%), acetona (99,7% - PA), álcool isopropílico (99,9% - PA) e água deionizada. Cada banho de solvente foi colocado em ultrassom por 30 minutos. Após a limpeza, a secagem foi feita com jato de nitrogênio [4].

Pasta de TiO₂

A pasta de TiO₂ foi preparada com os seguintes materiais: TiO₂ (*EVONIK – Aeroxide TiO₂ P25*), o qual foi macerado junto ao polietilenoglicol (*Merk - PEG - 2000*), acetilacetona (*Merk – 99,0 %*), TitonX-100 (*Sigma-Aldrich*) e água deionizada. A pasta foi preparada usando um quarto da receita do artigo de 1992 [5]: foram adicionados a um almofariz 3 g de TiO₂, 1,2 g de PEG-2000, 100 µL de acetilacetona e 4 mL de água deionizada. Esses materiais foram macerados por 25 minutos. Após este tempo, adicionou-se 50 µL de Triton-X 100 e 1 mL de água deionizada, e a mistura foi macerada por mais 5 minutos.

Para comparação, também foram realizados testes utilizando uma pasta comercial de TiO₂ (*Sigma-Aldrich – Titania paste active opaque*). Ambas forneceram resultados positivos, porém optou-se pelo uso da pasta comercial para montagem das células apresentadas neste trabalho.

Pasta de Nb/Ta

O filme de óxido de nióbio e tântalo foi preparado com os seguintes reagentes: um óxido misto de Nb/Ta na forma em pó foi fornecido pelo professor Cleonilson Mafra Barbosa, do Instituto Federal do Rio Grande do Norte. Este material foi misturado com polietilenoglicol (*Merk - PEG - 2000*), água deionizada e TitonX-100 (*Sigma-Aldrich*). Porém a deposição dessa pasta no substrato não foi eficiente, uma vez que o filme formado não ficou homogêneo e não aderiu adequadamente ao substrato de FTO.

Desta forma, para a preparação dos filmes finos foi utilizada uma pasta de Nb₂O₅/Ta₂O₅ preparada pela pesquisadora Andreia de Moraes, da seguinte forma: dispersão de 1 g do material em ácido acético (1 mL), terpineol (3 mL), etilcelulose (400 mg) e isopropanol (30 mL). A pasta foi concentrada em um rotaevaporador à 50°C. Este material, após ser depositado, resultou em filmes com aparência uniforme e com boa aderência ao substrato.

Deposição do filme de Óxidos.

O filme de TiO₂ comercial (*EVONIK – Aeroxide TiO₂ P25*) e de Nb/Ta foram depositados através da técnica *doctor blading*. Neste método, a espessura do filme formado é afetada pela quantidade de fitas adicionadas à borda do substrato durante o processo de deposição, de modo a delimitar a área em que a pasta será depositada.

Tratamento Térmico

O tratamento térmico tem a função de retirar as substâncias orgânicas no filme depositado, e, após a remoção deste material, o filme torna-se poroso, proporcionando o aumento da área superficial para que o corante possa se ancorar. Para realizar este tratamento, uma mufla (FTR-1100) foi utilizada. As amostras foram colocadas no centro do forno, o qual foi programado com primeiro patamar em 400 °C com permanência de 30 minutos, e como segundo patamar 500 °C durante 30 minutos. Contudo, durante os experimentos, foi observado que a mufla atingia temperaturas com uma diferença de 50 °C abaixo de sua programação. Assim, a temperatura de fato aplicada durante o primeiro patamar foi de 350 °C, e a do segundo, 450 °C.

O tratamento térmico para a pasta de Nb/Ta foi realizado da mesma maneira que o anterior, porém com a seguinte programação: primeiro patamar em 450 °C por 30 minutos, e o segundo patamar em 500 °C por 5 horas.

Corantes

Os três corantes utilizados neste estudo são complexos de rutênio, suas variações são: o N749, também chamado de Black Dye (Tris(N,N,N-tributil-1-butanaminium)[[2,2'-bipyridina]-4,4',4''-tricarboxilato(3-)-N1,N1',N1'']tris(tiocianato-N)hidrogenorutenato; o N719 ((cis-ditiocianato-bis (2,2'-bipiridina-4,4'-ácido dicarboxílico) rutênio (II)) di-tetrabutil-amônio)) e o N3 ((isotiocianato-bis (4,4'- ácido dicarboxílico 2,2'- bipiridina)-2- rutênio (II)). As estruturas destes corantes podem ser visualizadas na Figura 1.

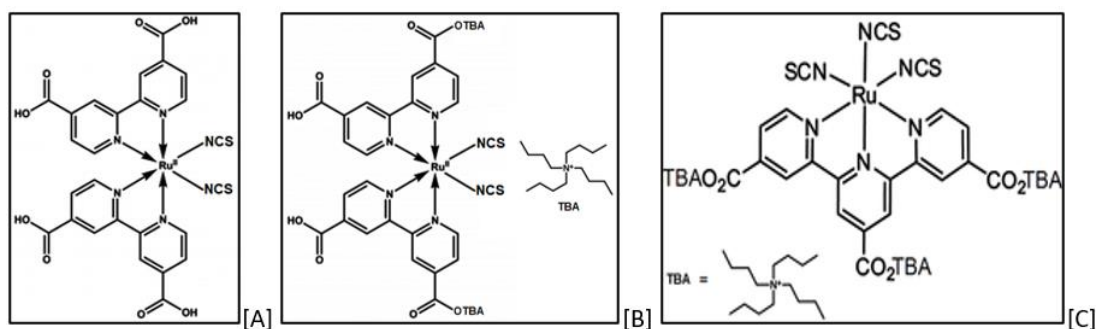


Figura 1 - Corantes de Rutênio: (A) N3; (B) N719; (C) N749.

Os corantes mencionados são comercializados na forma de pó fino. Desta forma, foi preparada uma solução de 0,25 mmol/L em etanol (99,7%) para cada um deles. Para isto utilizou-se um balão volumétrico de 50 ml coberto com papel alumínio, uma vez que, os corantes são fotossensíveis e se degradam com a presença de luz. O balão foi levado ao ultrassom por 15 minutos para que o material pudesse dissolver por completo.

Após a preparação das soluções, os substratos com os filmes de TiO₂ foram colocados em uma chapa aquecida à 60 °C, e em seguida, guardados em uma placa de Petri encapada por fita preta, imersos na solução do corante. As amostras permaneceram imersas na solução por, no mínimo, 18 horas para que o corante pudesse ser adsorvido à superfície do TiO₂.

Posteriormente ao período mínimo, foi utilizada uma pinça para retirar os filmes sensibilizados, junto de uma pipeta com etanol, para a realização da lavagem, desta forma reduzindo a quantidade de solução excedente nas amostras.

Complexos de terras raras

Foram utilizados quatro complexos de terras raras neste estudo, contendo Európio ou Térbio, contendo dois tipos de ligantes diferentes cada. O Európio A era formado por $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{tpo})_2]$ (Figura 2), e o Térbio A era composto por $\text{Na}[\text{Tb}(\text{acac})_4]$, ambos fornecidos pelo professor Fernando Sigoli do Instituto de Química da Universidade de Campinas (Unicamp). O Európio B formado por $[\text{Eu}(\text{Tpy})(\text{DPA})(\text{H}_2\text{O})_2]$ e o Térbio B $[\text{Tb}(\text{Tpy})(\text{DPA})(\text{H}_2\text{O})_2]$, fornecidos pela professora Raquel Aparecida Domingues, da Unifesp, campus São José dos Campos.

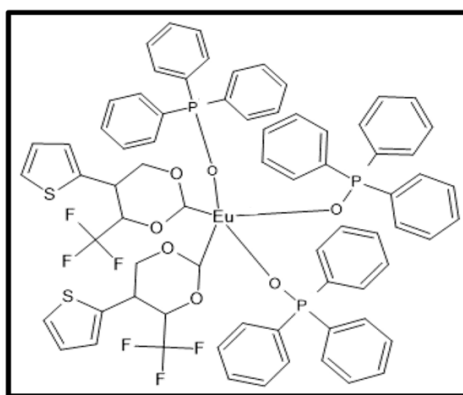


Figura 2 – Estrutura do complexo de Európio A.

A dispersão destes materiais foi realizada com uma concentração de 0,5 mg/ml. Para a solução do Európio A foi utilizado etanol como solvente, enquanto para os outros três complexos utilizou-se dimetilformamida (DMF) como solvente ^[6].

As soluções de Európio B, e Térbio A e B, apresentaram baixos índices de luminescência, desta forma não foi possível aplicá-los nos dispositivos. O complexo de Európio A apresentou luminescência adequada (Figura 3), então foi adicionado um filme deste material à célula solar com o intuito de aumentar sua eficiência, usando o fenômeno de conversão descendente de energia.



Figura 3 – Complexo de Európio A sem e com iluminação UV.

Montagem das Células Solares

A montagem das DSSCs foi realizada em uma sala escura para prevenir a degradação dos materiais fotossensíveis. Após a retirada do corante, com o auxílio de uma pipeta foram depositadas 3 gotas do complexo Európio A sobre a superfície não condutora do substrato transparente de vidro com FTO (lado do vidro), e esperou-se que o material secasse por completo. Sobre o filme de TiO_2 sensibilizado com o corante de rutênio previamente depositado sobre o lado do FTO, utilizou-se como espaçador um filme de policloreto de vinila (PVC), para delimitar a área de deposição do eletrólito. Foram adicionadas duas gotas do eletrólito líquido contendo o par redox iodeto/triiodeto sobre a área delimitada e, a seguir, utilizado um contra eletrodo de platina para o fechamento da célula. Duas presilhas foram colocadas nas laterais do dispositivo para evitar o vazamento do eletrólito.

Resultados e Discussão

Análises do filme de TiO_2

Para a análise de espessura e rugosidade dos filmes dos óxidos depositados pela técnica de *doctor blading* foi utilizado um perfilômetro *BRUKER - Dektak-Xt*. De acordo com a literatura, para aplicação nas DSSCs os filmes devem ser homogêneos e possuir uma espessura de 8 a 12 μm ^[1].

A pasta produzida no laboratório demonstrou espessuras maiores (15 μm) e níveis de rugosidade elevados (2,5 μm) em comparação à pasta comercial, quando utilizada a mesma quantidade de fitas. A pasta comercial depositada com duas fitas possui a menor espessura (11 μm) e rugosidade (1 μm). Já o filme de de Nb/Ta apresentou menor espessura (3,7 μm) e rugosidade (500 nm), porém homogêneo e com menos rachaduras (Figura 4).

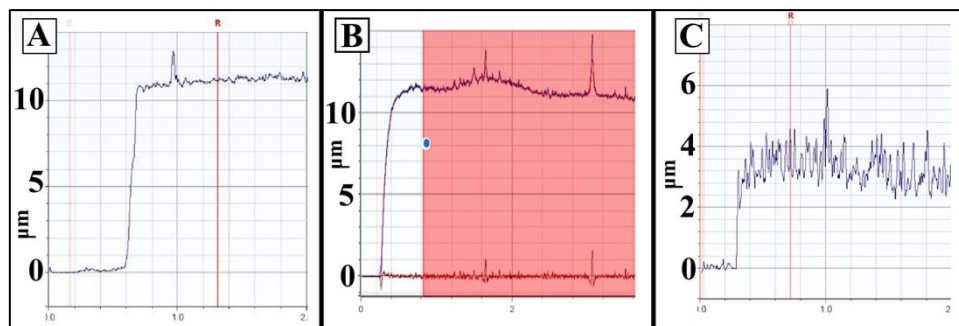


Figura 4- (A) – Perfil do filme de TiO_2 com pasta preparada no laboratório; (B) – TiO_2 comercial; (C) – Filme do óxido de Nb/Ta

Os filmes foram inspecionados em microscópio ótico, com o intuito de observar as imperfeições, utilizando-se luz refletida e transmitida. Desta forma, pequenas rachaduras e elevações foram vistas nos filmes. O TiO_2 comercial (Figura 5) apresenta um filme com maiores irregularidades, com pequenas rachaduras e elevações em alguns

pontos, enquanto o filme do óxido de Nb/Ta apresentou uniformidade e poucas imperfeições.

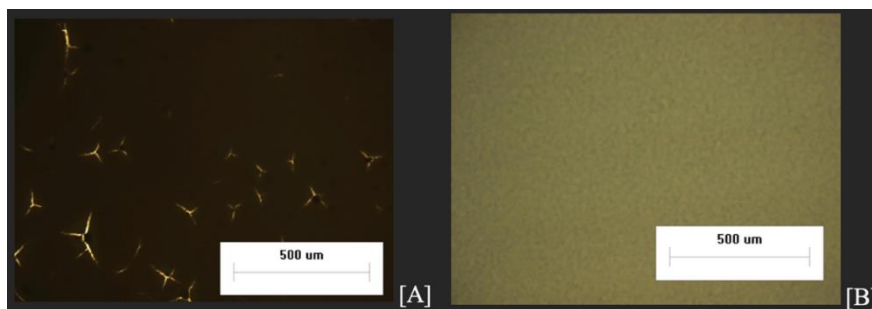


Figura 5 – (A) Filme de TiO_2 comercial analisado por Transmitância; (B) Filme de óxido de Nb/Ta analisado no modo Refletância.

Espectroscopia na região UV-Vis

Através de medidas de absorvância foi possível comparar as diferenças entre os complexos de terras raras. Em solução, o Európio A apresentou absorção em comprimentos de ondas similares ao Európio B, com máximo em aproximadamente 290 nm. Porém em filme fino, o comprimento de onda do Európio A altera-se para valores maiores, com máximo aproximando-se de 350 nm (Figura 6).

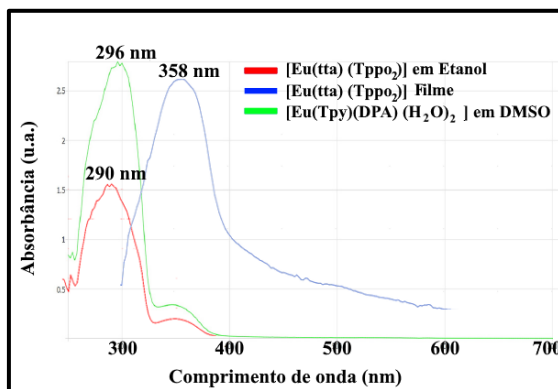


Figura 6- Espectros de absorvância dos complexos de Európio

As análises de excitação apresentaram os seguintes valores: em solução, o complexo Európio A apresentou máximos em 380 nm e 286 nm, e o complexo Európio B apresentou máximos em 352 nm e 268 nm. Já o Európio A na forma de filme fino apresenta máximo em 364 nm. Os máximos de emissão de ambos os materiais estão bem próximos, tanto para as soluções quanto para o filme, com máximo em comprimentos de onda na faixa de 612 a 615 nm (Figura 7), característico da emissão do íon európio (III).

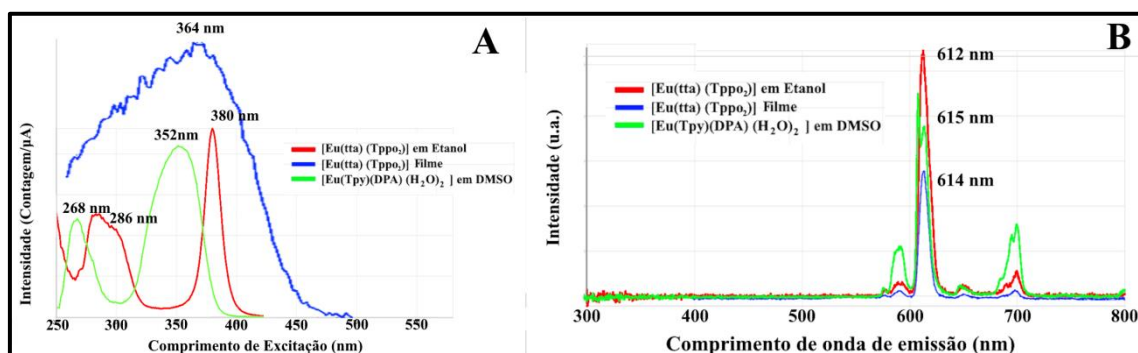


Figura 7 – (A) espectro de excitação e (B) espectro de emissão dos complexos de Európio.

Em solução, o Tértio A apresentou máximo de absorvância em 312 nm, enquanto o Tértio B, em 278 nm (Figura 8). Isto também ocorreu nos dados de excitação, em que se obteve os valores de 325 nm e 281 nm respectivamente. O espectro de emissão de ambos apresentou comprimento de onda máximo em torno de 545 nm (Figura 9). Já na forma de filme, esses complexos não apresentaram luminescência mensurável.

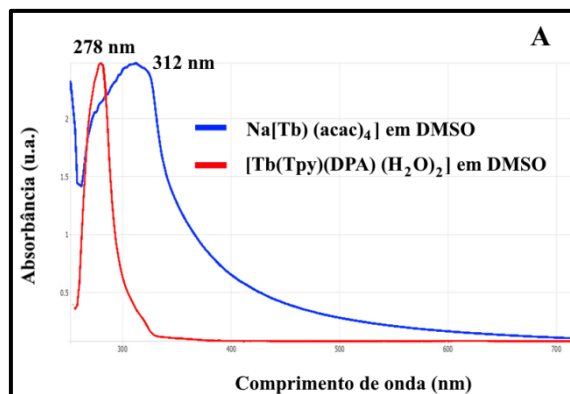


Figura 8 – (A) Espectro de absorção dos complexos de Tértio.

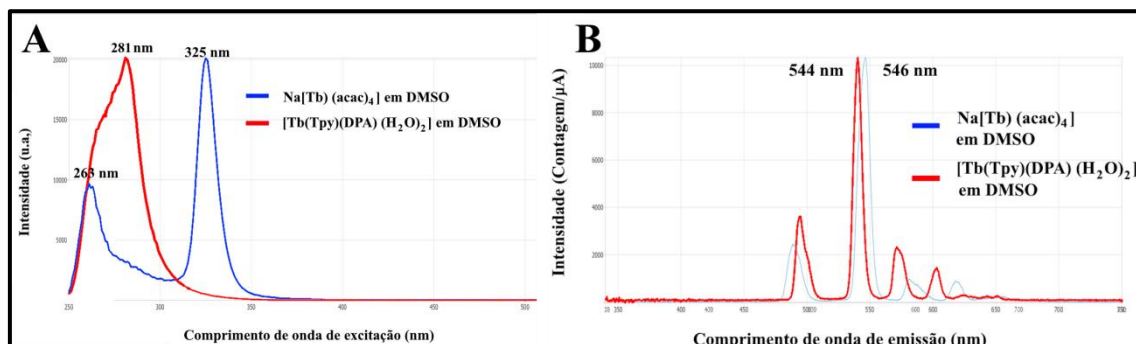


Figura 9 – (A) Espectro de excitação e (B) Espectro de emissão dos complexos de Tértio.

Os materiais que apresentaram baixa intensidade de emissão de luz não foram aplicados nas células fotovoltaicas.

Os corantes N719, N749 e N3 também foram analisados no espectrofotômetro. Cada uma das soluções foi diluída 3 vezes para a obtenção dos parâmetros de absorção. O N719 apresentou máximos de absorção em ~310, 380 e 520 nm, enquanto o N749 apresentou máximos de absorção em ~330, 430 e 630 nm, e o N3 apresentou os máximos em 315, 388 e 532 nm (Figura 10).

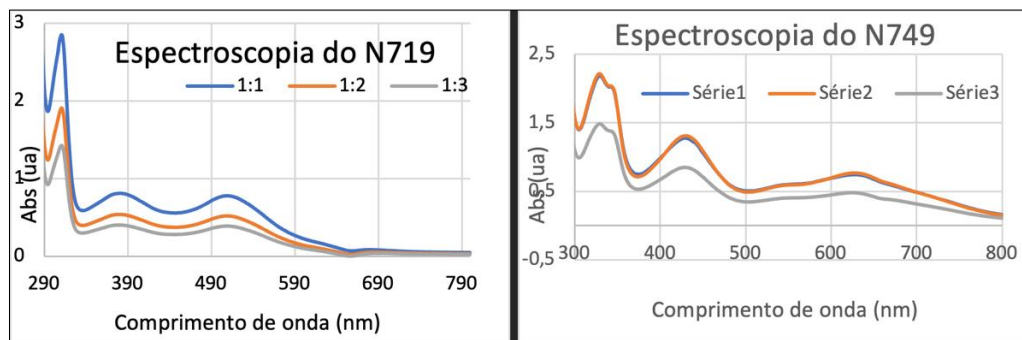


Figura 10 – Espectros de Absorção dos complexos de Rutênio.

Caracterização das DSSCs

As células solares foram avaliadas através das medidas das curvas de corrente *versus* tensão sob irradiação de um simulador solar. A partir dessas curvas foi determinado o potencial do circuito aberto (V_{oc} – potencial medido quando a corrente é igual a zero), e a corrente de curto-circuito (I_{sc} – corrente medida quando o potencial é zero). Com estes valores foram calculados a potência máxima teórica (P_{th}) que a célula poderia obter.

A potência máxima (P_{max}) atingida pelo dispositivo foi calculada pelo produto do potencial quando a potência é máxima (V_{mpp}) e da corrente quando a potência é máxima (I_{mpp}). Com estes parâmetros o fator de preenchimento (*fill factor*, FF – razão da potência máxima pela potência teórica) (Equação 1) foi calculado. O valor de FF pode variar de 0 a 1, demonstrando a proximidade da curva obtida com a ideal.

$$FF = \frac{I_{mpp} \cdot V_{mpp}}{I_{sc} \cdot V_{oc}} \therefore FF = \frac{P_{max}}{P_{th}}$$

Equação 1 – Cálculo do fator de preenchimento.

A eficiência da célula foi calculada pela razão da potência máxima pelo produto da irradiância (100 mW/cm^2) com a área ativa do dispositivo, multiplicado por 100, desta forma sendo obtido em porcentagem (Equação 2).

$$\eta = \frac{I_{mpp} \cdot V_{mpp}}{\text{Irradiance} \cdot A} \cdot 100\% \therefore \eta = \frac{P_{max}}{\text{Irradiance} \cdot A} \cdot 100\%$$

Equação 2 – Cálculo da eficiência da célula solar.

Os parâmetros extraídos das medidas de células com diferentes métodos de preparo estão listados na Tabela 1. As seguintes composições foram investigadas: (i) célula preparada com a pasta comercial de TiO_2 e o corante N719; (ii) célula preparada com a pasta comercial e o corante N749; (iii) célula preparada com a pasta comercial, o corante N3 e um filme do Európio A. Não foi possível extrair medidas das células

preparadas com a pasta do óxido de Nb/Ta, uma vez que este material apresentou uma capacidade de adsorção de corante muito baixa.

Tabela 1 – Médias dos parâmetros de caracterização das células solares

	Jsc [mA/cm²]	Voc [V]	FF	n [%]
Média N3	3,53	0,64	0,11	0,58
Desvio Padrão N3	2,02	0,25	0,42	0,78
Média N719	7,71	0,70	0,62	3,36
Desvio Padrão N719	0,30	0,01	0,04	0,30
Média N749	2,57	0,49	0,42	0,84
Desvio Padrão N749	1,46	0,27	0,24	0,50

Conclusão

Foram utilizadas diferentes pastas para a preparação do filme mesoporoso. A pasta de óxido de Nb/Ta apresentou baixa capacidade de adsorção de corante e, portanto, não levou a células solares com parâmetros mensuráveis. Das células preparadas com a pasta comercial de TiO₂ e diferentes corantes, as melhores eficiências foram obtidas com o corante N719. Paralelamente, quatro complexos de terras raras contendo Eu ou Tb foram estudados, porém apenas o Európio A foi utilizado como filme no dispositivo, pois os outros três materiais apresentaram baixa intensidade de luminescência na forma de filme, com isto não puderam ser utilizados nas células solares.

As DSSCs montadas com a pasta de TiO₂ comercial, o corante N3 e um filme de Európio A apresentaram uma eficiência média de 3%. Acredita-se que este resultado poderia ter sido melhor, uma vez que a lâmpada do simulador solar utilizado (LumiSun™-50) emite em um espectro reduzido (de 400 a 1000 nm, Figura 11), e este espectro não abrange os comprimentos de onda do máximo de absorção dos complexos de terras raras usados neste trabalho.

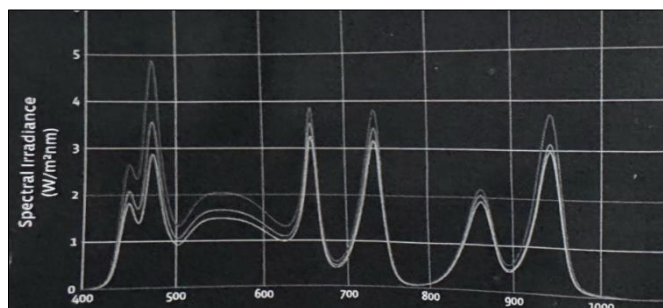


Figura 11 – Espectro da lâmpada do simulador solar

Referências Bibliográficas

- [1] GRÄTZEL, M.; O'REGAN, B. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*; Oct 24, 1991; 353, 6346; Research Library pg. 737. 1991.
- [2] COTTON, F. A.; WILKINSON, G.; MURILLO, C. A.; BOCHMANN, M. *Advanced Inorganic Chemistry*. 6th ed. New York: Wiley-Interscience, 1999.
- [3] CATEL, Z. N. Desenvolvimento de células fotovoltaicas de terceira geração empregando nanotecnologia. 2024. [jicc-2024-paper-15.pdf](#)
- [4] HIRATA, M. K. Desenvolvimento e caracterização de módulo solar de células de TiO₂/corante com eletrólito gel. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 2015.
- [5] NAZEERUDDIN, M. K.; KAY, A.; HUMPBRY-BAKER, R.; MILLER, E.; LISKA, P.; VLACHOPOULOS, N.; GRÄTZEL, M. Conversion of Light to Electricity by cis-XzBis(2,2'-bipyridyl 4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) Charge-Transfer Sensitizers (X = C1-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on Nanocrystalline TiO₂ Electrodes, *J. Am. Chem. Soc.* 115, 6382-6390. 1993.
- [6] NETO, D. M. G. Preparação de filmes finos luminescentes por spray para integração em dispositivos optoeletrônicos. Jornada de Iniciação Científica do CTI Renato Archer – JICC, 2016.