

CÉLULAS NÃO CONVENCIONAIS DE TiO₂ DOPADO COM ÉRBIO

P. C. Ribeiro^{1a*}, R. D. Campos^{1b}, A. S. Oliveira^{1c}, R. Wellen^{2a}, V. C. S. Diniz^{3a},
A. C. F. M. da Costa^{3b}

^{1a,b,c} Departamento de Engenharia de Energias Renováveis, Universidade
Federal da Paraíba, Cidade Universitária, s/n, CEP. 58051-900, Castelo
Branco, João Pessoa - PB

^{2a} Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal da Paraíba,
Cidade Universitária, s/n, CEP. 58051-900, Castelo Branco, João Pessoa - PB

^{3a,b} Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de
Campina Grande, Av. Aprígio Veloso, 882, CEP. 58429-140, Bodocongó,
Campina Grande - PB

e-mail*: pollyana@cear.ufpb.edu.br

RESUMO. *A tecnologia utilizada nas células solares de TiO₂ encontra-se em constante aperfeiçoamento, novas configurações vêm sendo desenvolvidas, visando maior praticidade e conduzindo a um aumento da eficiência dos dispositivos fotovoltaicos. Este trabalho propõe uma nova tecnologia para a produção de células solares visando investigar um melhor aproveitamento do espectro solar a partir da dopagem do TiO₂ com érbio (Er³⁺) sendo comprovado pela conversão energética. O sistema Ti_{0,9}Er_{0,1}O₂ foi obtido pelo método Pechini. As nanopartículas possuem tamanho de cristalito de 65,30 nm e área superficial de 118,48 m²/g. Essas características são essenciais para a formação do filme que será depositado no substrato de vidro condutor que constituirá o fotoeletrodo da célula. A outra face da célula constitui o contraeletrodo de platina. A célula terá as faces seladas por um termoplástico e, por último, será introduzido o eletrólito, e assim serão avaliadas eletricamente através da eficiência energética e confrontada com a literatura.*

Palavras-chave: TiO₂, nanopartículas, método Pechini, células solares, conversão energética.

INTRODUÇÃO

Dentre as energias renováveis mais conhecidas, a energia solar se destaca por ser facilmente explorável, abundante, adaptável a pequenos

sistemas isolados da rede, de baixo impacto ambiental, não apresenta ruído ou poluição durante seu uso e apresenta a possibilidade de integração com edificações⁽¹⁾. Essa fonte de energia se divide em duas formas de aproveitamento: o aproveitamento do calor solar para geração de energia térmica e posteriormente energia elétrica e o aproveitamento dos fótons presentes na radiação solar. Por ser uma conversão de energia direta, a energia solar fotovoltaica é mais interessante, e por sua vez se divide em três gerações, ordenada de acordo com o seu desenvolvimento ao longo do tempo.

As células solares sensibilizadas por corante, também conhecidas por DSSCs (do inglês *Dye-Sensitised Solar Cells*) ou células não convencionais, fazem parte da terceira geração de células solares, juntamente com as células orgânicas, e seu processo de conversão de energia é baseado na transição de níveis de energia (HOMO/LUMO) de um corante, que por sua vez excita um semicondutor que cederá elétrons para o circuito ao qual a célula está conectada ⁽²⁾. Dentro dessa classe de células, destacam-se as que usam o dióxido de titânio (TiO₂) como semicondutor.

Atualmente existe interesse considerável e crescente na comunidade científica pelo TiO₂, que é um óxido metálico semicondutor deficitário tipo n, anfótero e polimórfico. O interesse pelo TiO₂ se deve pelo fato de ser um material de intercalação, ou seja, possuem vazios em sua rede cristalina e, após a inserção de íons na estrutura, suas propriedades ópticas e estrutural são alteradas. Apresentam fotoatividade e estabilidade na maioria dos ambientes químicos ^(3,4), além de ser facilmente sintetizado por vários métodos de síntese química e possuem boa aderência que facilita a deposição no substrato condutor para a formação de filmes finos ⁽⁵⁾.

A possibilidade de melhorar propriedades físicas e químicas em materiais nanométricos tem um forte impacto em uma variedade de tecnologias, incluindo a energia fotovoltaica. Uma das importantes áreas de pesquisa em nanomateriais para energia fotovoltaica envolve a conversão espectral, que permiti uma maior eficiência nas células solares através da expansão da absorção de luz na região do visível ou estendê-la à região espectral de sobretons (*near infrared* - NIR) ⁽⁶⁾. Um dos métodos para alterar a conversão espectral é através do mecanismo *up-conversion*. O conceito de *up-conversion* se baseia em processos ópticos não lineares anti-Stokes que convertem dois

ou mais fótons de baixa energia para a produção de um fóton de energia mais elevado ^(7,8).

A vantagem de utilizar filmes finos de TiO₂ nas células solares é seu custo reduzido, já que há redução da quantidade de material necessária para a produção e não há necessidade de processos de purificação de alto grau dos materiais usados ⁽⁹⁾. A desvantagem está relacionada com a sua estrutura eletrônica de *band gap* situado entre 3,0-3,2 eV, que é excelente catalisador na região do ultravioleta próxima, porém pode ser transparente na região do visível e apresenta baixas conversões de energia nesta região do espectro ⁽⁵⁾. Neste sentido, a sensitização dos filmes de TiO₂ com os corantes permitem o aproveitamento de parte do espectro na região do visível, mas durante a atuação da conversão energética existem perdas de energia eletromagnética e elétrica, que ocasionam a diminuição da eficiência, que por sua vez limita a efetividade da conversão energética.

Assim sendo, o presente trabalho faz-se relevante em combinar o efeito do íon de lantanídeo, érbio (Er³⁺) com o TiO₂ através da dopagem usando o método Pechini visando um maior aproveitamento da absorção de luz na região do visível ou estendê-la a região espectral de sobretons através do mecanismo up-conversion. Assim como otimizar as características ideais de deposição dos filmes finos a partir técnica *drain coating* para a montagem das células solares não convencionais, que sejam de baixo custo, de fácil construção e com bom desempenho no rendimento de conversão de energia luminosa em energia elétrica em comparação aos reportados na literatura.

MATERIAIS E MÉTODOS

Metodologia para fabricação das células

Utilizou-se o método Pechini para obter as nanopartículas de dióxido de titânio dopado com érbio de acordo com a metodologia proposta por ^(10,11).

A partir do material obtido na síntese, preparou-se uma pasta (solução) misturando-o com etilenoglicol e agitando por 1h seguido de sonificação também por 1h. Paralelamente os substratos foram limpos por sonificação em água destilada e detergente, depois com acetona e por último etanol. O substrato (TCO22-7) então é delimitado por fita adesiva, em seguida a pasta é

depositada pelo método *drain coating* e depois posta para secar por 24h em dessecador. Posteriormente, a fita adesiva é retirada e o substrato é calcinado em forno mufla a 450°C, enquanto o corante foi dissolvido em etanol, sendo o substrato imerso no corante por 24h após a calcinação, e depois lavado com água destilada.

Os contraeletrodos foram produzidos a partir da deposição de Platisol em um substrato (TCO22-7) por meio da técnica de *stencil*, e calcinados a 450°C. O selante (Meltonix 1170-60) foi cortado e posto sobre o eletrodo, enquanto o contraeletrodo pronto foi aquecido a 115°C. Nesse ponto, o eletrólito foi gotejado no eletrodo e a célula foi então selada, estando assim prontas para serem submetidas à caracterização elétrica em ambiente com incidência solar.

Caracterizações

As análises estruturais por difração de raios X (DRX) do sistema $Ti_{0,9}Er_{0,1}O_2$ foram feitas usando um difratômetro de raios X SHIMADZU (modelo XRD 6000) utilizando-se fonte de radiação monocromática Cu-K α de $\lambda = 1,54^\circ$, com tensão de 40 kV e uma corrente de 30 mA.

A análise textural foi executada em analisador da Quantachrome modelo Nova 3200e. A medida de área superficial e as isotermas de adsorção/dessorção das amostras foram realizadas pelo método de adsorção de nitrogênio/hélio desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET). Anteriormente, a obtenção das isotermas, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento sob vácuo à temperatura de 200°C por 6 horas com massa de aproximadamente 2 gramas. Para determinar o tamanho médio de partículas (diâmetro esférico equivalente) por meio da Eq. A.

$$D_{BET} = \frac{6}{S_{BET} \cdot \rho} \quad (A)$$

Onde D_{BET} é o diâmetro médio equivalente em nanômetros, S_{BET} é a área superficial determinada pelo método BET ($m^2 \cdot g^{-1}$), ρ é densidade teórica ($g \cdot cm^{-3}$) e 6 é um fator calculado experimentalmente e adotado para partículas de formato consideradas esféricas. A densidade teórica utilizada foi $3,9 g \cdot cm^{-3}$, obtida pela ficha cristalográfica para a fase anatásio (88-1172). O volume de

poro e o diâmetro de poro foram determinados pela teoria desenvolvida por Brunauer, Joyner e Halenda (BJH).

As análises morfológicas do sistema $Ti_{0,9}Er_{0,1}O_2$ foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura, modelo SuperScan SS500 (Shimadzu).

Para verificar o desempenho da célula solar, foi montado de maneira experimental, utilizando o sol como fonte de iluminação para a caracterização elétrica, nos horários de maiores irradiâncias (11:00 à 13:00h). Para caracterização elétrica, a célula foi colocada em paralelo com uma década resistiva de alta precisão com seis décadas de resistência, da marca Minipa e modelo MDR-611 e dois multímetros (um funcionando como amperímetro e outro como voltímetro), o diagrama esquemático de medição encontra-se na Figura 1. O sistema de aquisição consiste de um piranômetro para medição do valor da irradiância que durante o experimento não houve alteração significativa mantendo aproximadamente o valor de $1,149 \text{ W.m}^{-2}$. Os valores de corrente foram convertidos em densidade de corrente, necessária para o cálculo da eficiência e foi calculada utilizando a área da célula solar que foi de $6,25 \text{ cm}^2$.

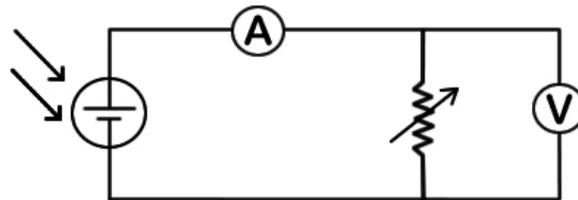


Figura 1 - Diagrama esquemático da medição

O parâmetro mais importante na caracterização de uma célula solar é sem dúvida a sua eficiência (η). A eficiência é a relação entre a máxima potência e a potência de luz irradiada. É possível observar através da Equação (B) que a eficiência é a razão entre a potência produzida pela célula multiplicação do fator de preenchimento (FF), com tensão de circuito aberto (V_{ca}) e com corrente de curto-circuito (J_{cc}) que incide sobre a potência incidente (P_i).

$$\eta = \frac{FF \cdot V_{ca} \cdot J_{cc}}{P_{incidente}} \quad (B)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figuras 2 (a, b e c), ilustram os difratogramas de raios X da amostra obtida pelo método Pechini.

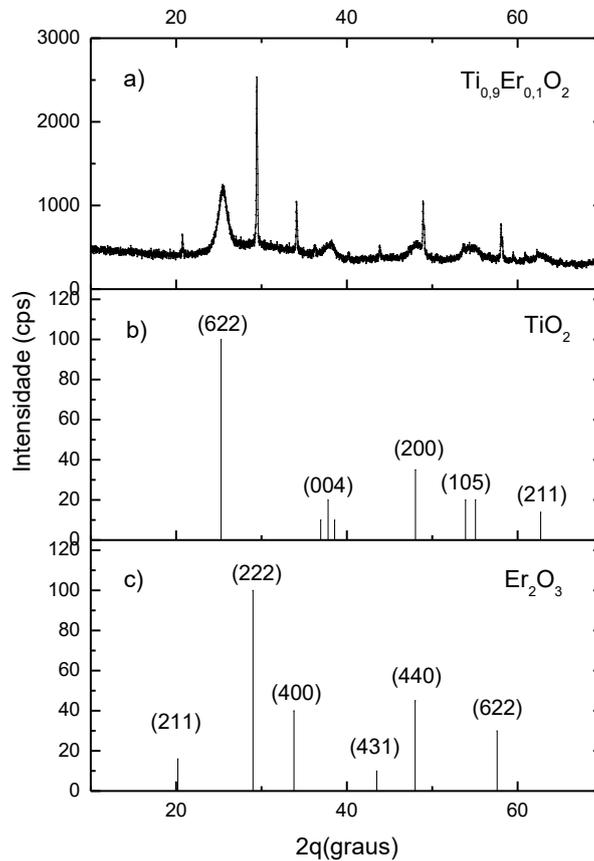


Figura 2 - Difratogramas de raios X do sistema $Ti_{0.9}Er_{0.1}O_2$ calcinados a 500 °C por 1 hora obtidos método Pechini.

As curvas de difração de raios X exibem a presença dos picos principais característicos da estrutura do TiO_2 , evidenciada pelo aparecimento do pico principal $2\theta = 25,2^\circ$, conforme ficha cristalográfica JCPDS 21-1272. Todos os difratogramas evidenciaram picos com boa intensidade e largura basal para todas as reflexões, revelando que o material sintetizado é cristalino e com características nanoestruturais com tamanho de cristalito de 65,30 nm. Pode-se observar que a amostra obtida, apresentou a fase majoritária do anatásio do TiO_2 , com a presença de picos característicos de fases segregadas do Er_2O_3 que foi identificada pela ficha padrão JCPDS 08-0050. A presença de

nanopartículas é fundamental para a obtenção de boas propriedades de superfície de absorção de corante e que constitui o fotoeletrodo da célula.

As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ para o sistema $Ti_{0,9}Er_{0,1}O_2$ obtidas pelo método Pechini está ilustrada na Figura 3, como resultado da caracterização textural. A linha tracejada na cor preta representa a adsorção (condensação de líquido nos poros) e a outra linha tracejada na cor vermelha representa dessorção (evaporação de líquidos nos poros).

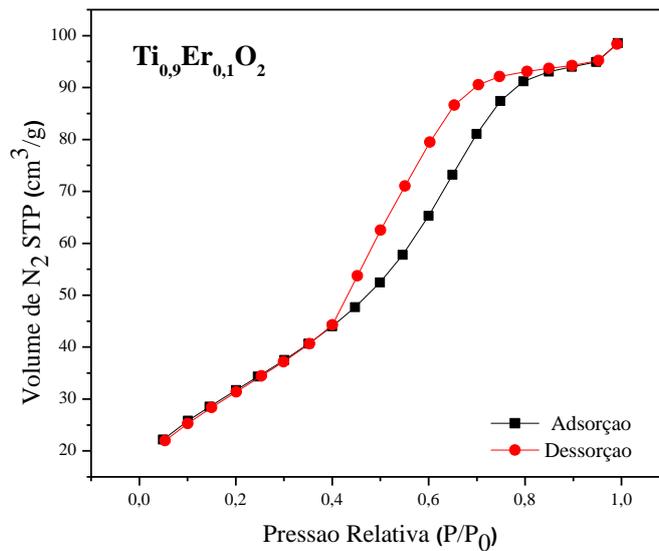


Figura 3 - Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio das nanopartículas do sistema $Ti_{0,9}Er_{0,1}O_2$ obtidas pelo método Pechini.

A amostra $Ti_{0,9}Er_{0,1}O_2$ apresentou característica de materiais mesoporos com estruturas de superfícies com perfil da curva isoterma de adsorção, que de acordo com a classificação da IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry ⁽¹²⁾, se enquadram no tipo IV, sugerindo uma característica mesoporosa dos materiais (poros com raios variando de 10 a 250 Å). Analisando também a forma de histerese que corresponde a diferentes geometrias de poros, pode-se observar que são representadas por loop de histerese tipo H3 (que constitui a formação de poros com formato de cunha, cones ou placas paralelas), e também estão associadas a histerese tipo H2 (poros cilíndricos abertos e fechados com estrangulações, morfologia tipo garrafa), ou seja, as nanopartículas do sistema $Ti_{0,9}Er_{0,1}O_2$ apresentaram poros de diversos formatos e tamanhos.

Na Tabela I encontram-se os valores de área superficial específica (S_{BET}), tamanho de partícula (D_{BET}), volume do poro (V_p), raio do poro (R_p), relação entre o tamanho de partícula e o tamanho de cristalito (T_c) e o volume adsorvido de N_2 , referente ao sistema $Ti_{0,9}Er_{0,1}O_2$ obtida pelo método Pechini.

Tabela I - Valores de área superficial específica, tamanho de partícula, volume e diâmetro de poro para o sistema $Ti_{0,9}Er_{0,1}O_2$ obtida pelo método Pechini.

Amostra	Área superficial (S_{BET}) (m^2g^{-1})	Tamanho de partícula (D_{BET}) (nm)	Volume do poro (V_p) (cm^3/g)	Raio do poro (R_p) (Å)	D_{BET}/T_c^*
$Ti_{0,9}Er_{0,1}O_2$	118,48	12,98	0,151	17,122	0,198

* T_c = Tamanho de cristalito.

Para células solares, é requerido que os poros das nanopartículas sejam suficientemente grandes e acessíveis às moléculas do corante, de modo que permita a sua ativação necessária ao movimento dentro dos poros, para que a reação suceda com alta atividade, com isso, é possível absorver mais a luz visível, que conseqüentemente maior será conversão energética. No trabalho foi encontrado um alto valor da área superficial de $118,48 m^2g^{-1}$, sugerindo que terá um papel fundamental para avaliação da caracterização elétrica. A área superficial do TiO_2 puro obtido pelo método Pechini é de $63,73 m^2g^{-1}$, então observa-se que a presença do érbio favoreceu o aumento da mesma.

O valor elevado da área superficial de $118,48 m^2g^{-1}$ está de acordo com o tamanho de partícula encontrado de 12,98 nm. Correlacionando o volume de poros (que são os vazios entre os aglomerados das nanopartículas, que formam a sua estrutura) com o seu respectivo volume adsorvido de N_2 de $98,56 cm^3/g$. Isto provavelmente está relacionado com a porosidade das nanopartículas, ou seja, quanto maior a porosidade maior é o volume de N_2 adsorvido, confirmando assim o valor de volume de poros obtido de $0,151 cm^3/g$. Conseqüentemente, nesta mesma ordem, têm-se os valores dos raios dos poros, que foi de 17,12 Å, ou seja, quanto maior for maior o volume respectivo associado. Logo, isto corrobora aos formatos dos poros obtidos pelas nanopartículas, que segundo a histerese apresenta geometrias mais

variadas, e inclusive a de poros fechados, o que dificulta o processo de adsorção/dessorção, levando possivelmente a uma menor porosidade.

Ainda se observou na Tabela I, mediante os valores da relação tamanho de partícula/tamanho de cristalito (D_{BET}/T_C), que para a nanopartícula obtida esta relação foi menor que 1, ou seja, são constituídos por partículas muito pequenas (nanométricas e monocristalinas). Sabe-se que quanto mais próximo de 1 for esta relação, mais sugere que o tamanho de partícula é próximo do tamanho do cristal, indicando desta maneira que a partícula tende a ser monocristalina.

Na Figura 4, observam-se os pontos de densidade de corrente e tensão coletados sob a radiação solar natural. Os valores de corrente foram convertidos em densidade de corrente, necessária para o cálculo da eficiência e foi calculada utilizando a área da célula solar que foi de $6,25 \text{ cm}^2$.

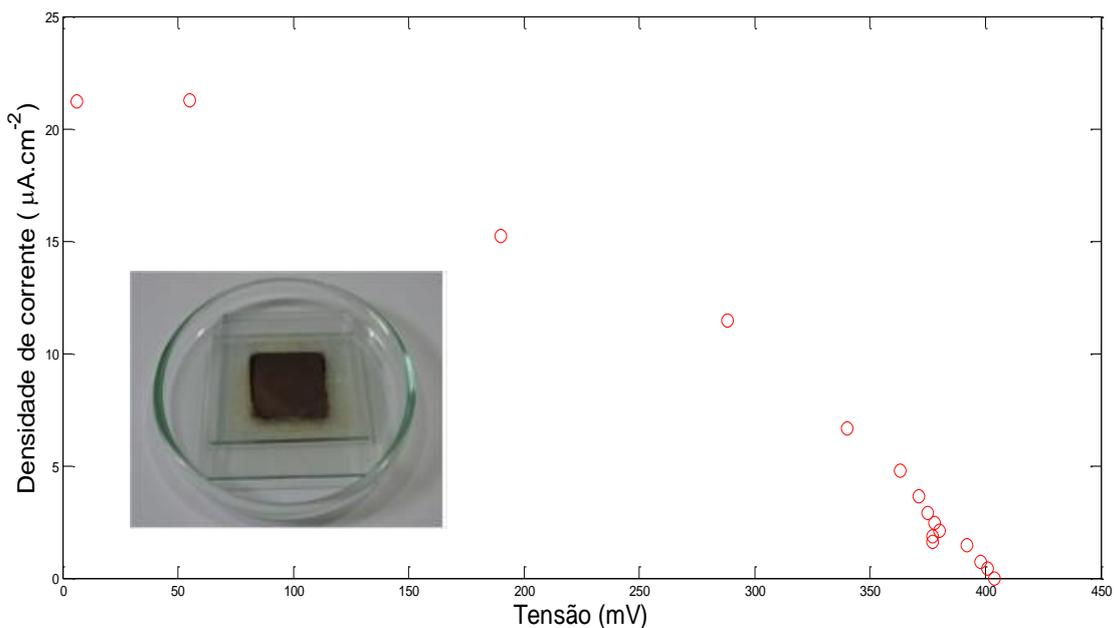


Figura 4 – Curva característica densidades de correntes e tensões medidas experimentalmente.

A partir da curva característica foi determinada a eficiência através da Equação B. A eficiência encontrada é $\eta = 3,21 \%$. Este valor quando comparado com outras células solares de mesmo tamanho e espessura demonstra resultados compatíveis. Bella et al., 2015 encontraram uma eficiência na célula de TiO_2 de $2,1 \%$ ⁽¹³⁾. Cho e Yoon, 2013 encontraram uma eficiência na célula de TiO_2 de $1,78 \%$ ⁽¹⁴⁾. Sendo assim, é possível afirmar que a dopagem com

érbio do TiO_2 pode está contribuindo para aumentar a conversão energética, confirmado pelo valor da eficiência encontrado no trabalho.

CONCLUSOES

Este trabalho apresenta uma nova metodologia para a produção de células solares não convencionais de TiO_2 dopada com érbio, conhecidas como células de terceira geração. O sistema $Ti_{0,9}Er_{0,1}O_2$ foi sintetizado pelo método Pechini de forma relativamente simples tornando um método viável, reprodutivo e eficiente para obtenção de partículas cristalinas, nanométricas com tamanho de cristalito de 65,30 nm e mesoporosas com área superficial de 118,48 m^2/g que são fundamentais para se ter uma melhor acomodação e absorção do corante. A caracterização elétrica das células foi verificada experimentalmente a partir da curva característica de corrente e tensão elétrica e apresentou o mesmo perfil das curvas padrões de células solares de silício. A curva resultante permitiu determinar o valor da eficiência da célula de 3,21 %, o que é bastante promissor para as células solares de área reduzida.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro por meio do Projeto Universal 458367/2014-1.

REFERENCIAS

- (1) COSTA, S. V. Construção de Células Solares Sensibilizadas por Corante a partir de Nanoestruturas de ZnO obtidas por Método Hidrotermal. 2011, 100p. Dissertação (Mestrado em Energia) - Universidade Federal do ABC Santo Andre, São Paulo.
- (2) SONAI G.G., MELO M.A., NUNES J.H.B., MEGIATTO J.D., NOGUEIRA A.F. Células solares sensibilizadas por corantes naturais: um experimento introdutório sobre energia renovável para alunos de graduação. Quim. Nova, v. 38, n. 10, p.1357-1365, 2015.

- (3) MOHAMMADI, M.R., LOUCA, R.R.M., FRAY, D.J., WELLAND, M.E. Dye-sensitized solar cells based on a single layer deposition of TiO₂ from a new formulation paste and their photovoltaic performance. *Solar Energy*, v. 86, p. 2654-2664, 2012.
- (4) MUNIZ, E.C.; GOES, M.S, SILVA, J. J., VARELA, J. A. JOANNI, E. PARRA, R., BUENO, P. R. Synthesis and characterization of mesoporous TiO₂ nanostructured films prepared by a modified sol–gel method for application in dye solar cells. *Ceramics International*, v. 37, p. 1017-1024, 2011.
- (5) TRIPATHI, A. K.; MATHPAL, M. C., KUMAR, P. SINGH, M.K., MISHRA, S.K., SRIVASTAVA, R.K., CHUNG J.S., VERMA, G., AHMAD, M.M., AGARWAL, A. Synthesis based structural and optical behavior of anatase TiO₂ nanoparticles. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 23, p. 136-143, 2014.
- (6) SARK, V., WILD, J., JATIN, K.R., ANDRIES, M., RUUD, E.I.S. Upconversion in solar cells. *Nanoscale Research Letters* v. 8, p. 81-91, 2013.
- (7) YU J, YANG Y, FAN R, ZANG H, LI L, WEI L, SHI Y, PAN K, FU H. Er³⁺ and Yb³⁺ co-doped TiO_{2-x}F_x up-conversion luminescence powder as a light scattering layer with enhanced performance in dye sensitized solar cells. *Journal of Power Sources* v. 243, p. 436-443, 2013.
- (8) MAO X, YAN B, WANG J, SHEN J. Up-conversion fluorescence characteristics and of Er³⁺-doped TiO₂ thin films. *Vacuum* v.102, p. 38-42, 2014.
- (9) AGNALDO, J. S., Bastos, J.B.V., Cressoni, J.C., Viswanathan, G.M. Células Solares de TiO₂ sensibilizado por corante. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 28, n. 1, p. 77-84, 2006.
- (10) PECHINI, M.P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. *Us Patent* 3.330.697, July 11, 1967.
- (11) RIBEIRO P.C. Avaliação da relação ácido cítrico/cátions metálicos na estrutura e morfologia de nanopós de TiO₂ sintetizado pelo método Pechini para uso como fotocatalisador, 2011, 104p. Tese de Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Campina Grande (UFPB), Campina Grande-PB.
- (12) SING, K.S.W., EVERETT, D.H., HAUL, R.A.W., MOSCOU, L., PIEROTT, R.A., ROUQUEROL, J., SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for

gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. Pure & Applied Chemical, v. 57, p. 603-619, 1985.

(13) BELLA, F., PIERRE S. L., CASTELLINO M., BIANCO S., BONGIOVANNI R. Performance and stability improvements for dye - sensitized solar cells. Journal of Power Sources, v. 283, p. 195-203, 2015.

(14) CHO, S. H.; YOON, Y. J. Multi-layer TiO₂ films prepared by aerosol deposition method for dye-sensitized solar cells.. Thin Solid Films, v. 547, p. 91-94, 2013.

UNCONVENTIONAL CELLS OF TiO₂ DOPED WITH ERBIUM

ABSTRACT. *The technology used in TiO₂ solar cells is in constant improvement, new configurations have been developed, aiming practicality and leading to efficiency increase of photovoltaic devices. This paper proposes a new technology for the production of solar cells in order to investigate a better utilization of solar spectrum of TiO₂ doped with erbium (Er³⁺), proven by energetic conversion. The Ti_{0,9}Er_{0,1}O₂ system was obtained by Pechini method. Nanoparticles have a crystallite size 65.30 nm and surface area 118.48 m²/g. These characteristics are essential for the formation of the film to be deposited on the conductive glass substrate constituting the cell's photoelectrode. The other side of the cell is the platinum counter electrode. The cell will have the faces sealed by a thermoplastic and, finally the electrolyte will be inserted, then they will be electrically evaluated through energy efficiency and confronted with the literature data base.*

Key words: TiO₂, nanoparticles, Pechini method, solar cells, energetic conversion