



**SNPTEE  
SEMINÁRIO NACIONAL  
DE PRODUÇÃO E  
TRANSMISSÃO DE  
ENERGIA ELÉTRICA**

GPT - 01  
16 a 21 Outubro de 2005  
Curitiba - Paraná

**GRUPO II  
GRUPO DE ESTUDO DE PRODUÇÃO TÉRMICA E FONTES NÃO CONVENCIONAIS - GPT**

**PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM CÉLULAS SOLARES A BASE DE ÓXIDOS DE METAIS DE  
TRANSIÇÃO**

**Marcos Antonio Coelho Berton \* Jeziel Polastro de Oliveira e Wolmer Roque Zanin**

**LACTEC**

**LACTEC**

**COPEL GERAÇÃO**

**RESUMO**

Desde o desenvolvimento por Grätzel et al. das células solares nanocristalinas sensibilizadas por corantes, vários outros eletrodos semicondutores tem sido estudados. Neste trabalho são apresentados os resultados obtidos para uma célula de  $Nb_2O_5$  de configuração similar às células de Grätzel. Filmes de  $Nb_2O_5$  foram depositados sobre vidro condutor eletrônico transparente e sinterizados a  $450^\circ C$  em atmosfera de ar. A sensibilização espectral do filme foi feita utilizando um complexo de rutênio comercial *cis*-bis(isotiocianato)bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilato)-rutênio(II) obtido da Solaronix. As medidas foram realizadas em células fotoeletroquímicas para uma área geométrica ativa de aproximadamente  $4,0 \text{ cm}^2$ . As células foram seladas com silicone a quente e foram realizadas as medidas de potencial de circuito aberto e de fotocorrente, foram determinados o fator de preenchimento (*ff*) e a eficiência sob irradiação de uma lâmpada de retroprojeto de 150W. Os resultados obtidos para as células seladas de  $Nb_2O_5$  a  $470 \text{ W/m}^2$  foram: corrente de curto circuito de  $1,274 \text{ mA/cm}^2$  e potencial de circuito aberto de  $0,477 \text{ V}$ , e um fator de preenchimento de  $ff = 0,47$ , resultando numa eficiência de  $0,61 \%$ .

**PALAVRAS-CHAVES**

Célula Solar Nanocristalina,  $Nb_2O_5$ , Energia Solar, Dye Cells

**1.0 - INTRODUÇÃO**

As células solares baseadas em nanopartículas de  $TiO_2$ , sensibilizadas por corantes, tem sido desenvolvidas por Grätzel e colaboradores<sup>(1)</sup>. Esse novo tipo de célula solar tem sido extensivamente estudado por causa das suas características específicas na conversão da luz em energia elétrica, em contraste às células solares comerciais de semicondutores como o silício. As células solares convencionais convertem a luz em energia elétrica por meio de efeito fotovoltaico que existe nas junções dos semicondutores<sup>(2)</sup>. O semicondutor numa célula solar típica é um monocristal de silício onde ocorrem dois processos simultaneamente: absorção da luz e separação de cargas elétricas. Essas cargas, elétrons e buracos, são formados quando a absorção da luz

\*Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento – LACTEC - Centro Politécnico da UFPr, Jardim das Américas -  
CEP 81531-990 - Curitiba - PR - BRASIL  
Tel.: (041) 361-36266 - Fax: (041) 266-3582 - e-mail: berton@lactec.org.br

excita elétrons no cristal para níveis de energia mais altos. Para evitar recombinação prematura dos elétrons (e buracos) excitados, são utilizados silícios altamente puros. Por esse motivo as células solares convencionais são relativamente caras e o custo da energia gerada por estes dispositivos ainda está relativamente alto no Brasil, ~US\$ 8,70/Wp, o que tem desencorajado de certa forma, a utilização destes dispositivos em escala industrial de produção de eletricidade solar.

Em contraste com os altos custos das células solares convencionais, uma nova e promissora configuração de célula solar tem sido proposta na literatura<sup>(1,3,4)</sup>, criada à partir de materiais de média a baixa pureza, que deveria apresentar uma real possibilidade comercial de conversão de energia solar em energia elétrica. Essa nova configuração é baseada em filmes de óxidos nanoparticulados sensibilizados por complexos de rutênio<sup>(5,6)</sup>. Devido a sua forma relativamente simples de construção, as novas células solares oferecem uma esperança para uma redução significativa no custo da eletricidade solar<sup>(7)</sup>.

Dentro deste contexto, o presente trabalho tem como objetivo apresentar um estudo de desempenho de células solares a base de óxido de nióbio.

## 2.0 – PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DE UMA CÉLULA SOLAR SENSIBILIZADA POR CORANTE

A configuração mais simples de uma célula solar nanocristalina sensibilizada por um corante é composta de um vidro transparente condutor eletrônico recoberto por com pó nanocristalino poroso de um semiconductor de banda proibida larga, moléculas do corante adsorvidas na superfície do semiconductor, um eletrólito contendo um par redox tal como o  $I/I_3^-$  e um contra-eletrodo recoberto por um catalisador. Sob iluminação a célula produz uma voltagem e uma corrente através de uma carga externa conectada aos eletrodos.

A Figura 1 ilustra o mecanismo atualmente aceito de um semiconductor de banda proibida larga fotosensibilizado por um corante adsorvido. A absorção de luz na célula fotoeletroquímica ocorre pelas moléculas do corante e a separação de cargas pela injeção de elétrons do corante ao semiconductor. O fóton incidente é absorvido pela molécula do corante sobre a superfície do semiconductor e, um elétron do estado fundamental molecular  $S^0$  é excitado a um estado excitado maior  $S^*$  (1). O elétron excitado é injetado na banda de condução da partícula do semiconductor deixando a molécula do corante num estado oxidado  $S^+$  (2). O elétron injetado percola através dos poros da estrutura nanocristalina para a camada de oxido condutor transparente do substrato de vidro (anodo) e, finalmente, através de uma carga externa do substrato de vidro para o contra eletrodo (catodo) (3). No contra eletrodo, o elétron é transferido para o triodeto no eletrólito para se converter a iodeto (4), e o ciclo é fechado pela redução do corante oxidado pelo iodeto no eletrólito (5). Devido à posição do nível de energia no sistema, a célula é capaz de produzir uma voltagem entre seus eletrodos. O valor máximo teórico para a fotovoltagem na condição de circuito aberto é determinado pela diferença de potencial entre a banda de condução do semiconductor e o potencial redox do par  $I/I_3^-$  no eletrólito. O funcionamento é regenerativo desde que nenhuma substância química seja consumida nem produzida no ciclo de operação.

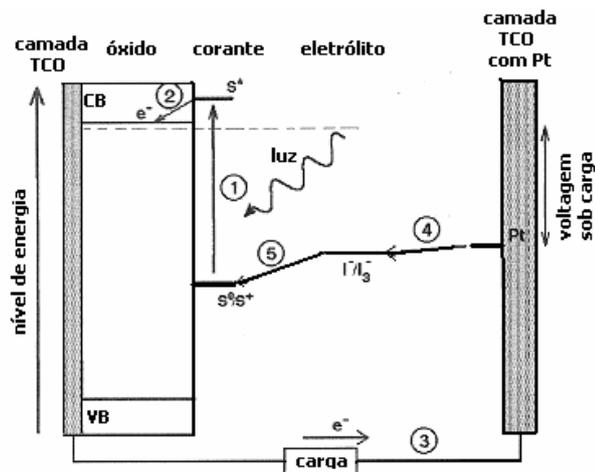


FIGURA 1. Mecanismo de funcionamento de uma célula solar nanoestruturada sensibilizada por corante.

### 3.0 – MATERIAIS E MÉTODO

3.1 – Preparação de filmes semicondutores porosos. O pentóxido de nióbio foi preparado a partir de um complexo amoniacal de nióbio da CBMM(8). Primeiramente foram preparadas suspensões coloidais em solução aquosa acidificada, esta solução foi aplicada sobre os substratos de vidro condutor para obter o anodo da célula. Após a deposição, os filmes foram tratados termicamente a 450°C por 30 minutos para densificação. Os substratos recobertos com filme (anodos) foram imersos em solução  $3,0 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$  do complexo de rutênio por 24 horas para a ancoragem do complexo na superfície dos óxidos. O contra-eletrodo (catodo) foi preparado por deposição de uma camada de platina obtida por *sputtering*. A montagem da célula foi feita sobrepondo ambos, anodo e catodo deixando uma pequena área de aproximadamente de 4 mm de cada lado dos eletrodos para contato elétrico. O eletrólito, uma solução de iodeto/triodeto, foi adicionado na célula por uma extremidade dos eletrodos. O fechamento da célula foi realizado com silicone a quente. Na figura 2 é apresentado um desenho da configuração final de uma célula solar montada no laboratório.

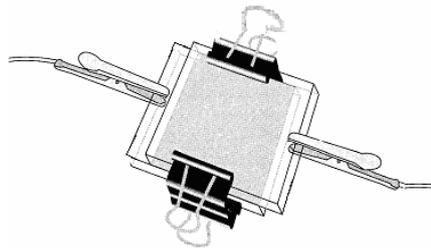


FIGURA 2. Desenho esquemático da montagem de uma célula solar nanocristalina sensibilizada por um corante.

### 4.0 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 4.1 – Caracterização do pó de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Na Figura 3 é apresentado o difratograma do pó de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> utilizado nas células solares em estudo. Uma análise qualitativa do difratograma mostra a presença de picos de difração que correspondem à fase hexagonal do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Nenhuma fase adicional foi identificada. Os picos alargados são um indicativo da formação de partículas nanométricas e a ausência de halo amorfos na faixa de 2θ entre 20-50° indica a formação de partículas cristalinas.

O tamanho dos cristalitos foram determinados pela equação de Scherrer:

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (1)$$

onde D é o tamanho do cristalito em nm,  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação CuK $\alpha$  (0,154 nm),  $\beta$  a largura da reflexão em rad e  $\theta$  é o ângulo de difração. O valor de D foi determinado ser de aproximadamente 7,3 nm.

As fotomicrografias dos pós de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtidos são mostradas na Figura 4. A análise da fotomicrografia do pó de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> indica a presença de aglomerados compostos de partículas não porosas, o qual contribui para uma alta área superficial.

A partir de medidas de área superficial específica por B.E.T. foi encontrado um valor de 149 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. A distribuição de tamanho de poros do pó de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, determinado a partir dos dados de absorção e desorção conduzem a valores médios de diâmetros de poros de 7,5 nm dos aglomerados formados pelas nanopartículas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

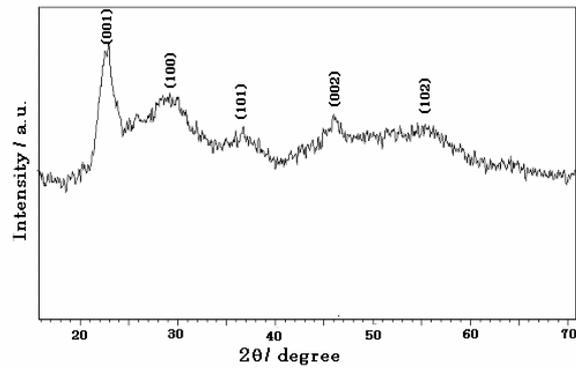


FIGURA 3. Difração de raios-X do pó de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  utilizado na célula solar.

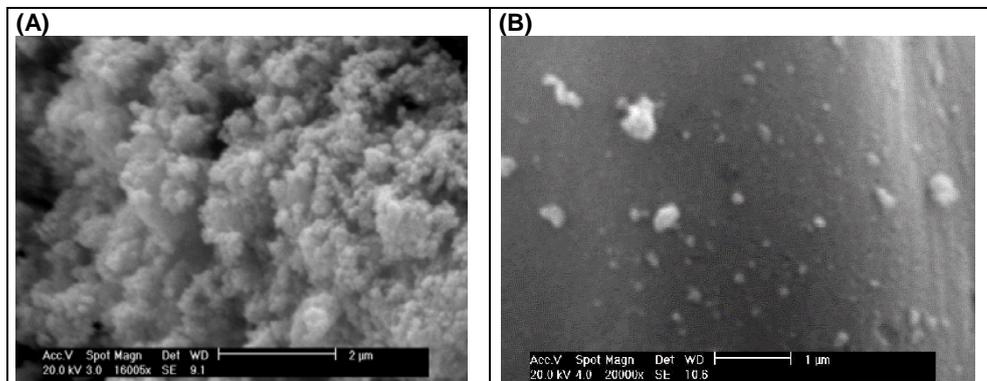


FIGURA 4. Micrografia eletrônica de varredura (MEV) do pó de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  utilizado para fazer as camadas de filmes na célula solar nanocristalina.

#### 4.2 – Medidas elétricas da célula solar nanocristalina

A eficiência de uma célula solar é definida como:

$$\text{Eficiência} = \frac{\text{Potência de Saída}}{\text{Potência de Entrada}} \times 100\% = \frac{I_{\text{máx.}} \cdot V_{\text{máx.}}}{P_{\text{incidente}}} \times 100\% \quad (1)$$

onde  $P_{\text{inc.}}$  é a potência da luz incidente sobre a célula solar nanocristalina sensibilizada (CSNS),  $I_{\text{máx}}$  e  $V_{\text{máx}}$  são os valores de fotocorrente e voltagem, onde o produto de ambos dá a potência máxima da célula, ou seja, o ponto ótimo de funcionamento. Alternativamente, a eficiência pode ser escrita como:

$$\text{Eficiência} = \frac{I_{\text{sc}} \times V_{\text{oc}} \times ff}{P_{\text{incidente}}} \times 100\% \quad (2)$$

onde  $ff$  é o fator de preenchimento, que nos dá uma medida de quão próximo estão os valores  $V_{\text{máx}}$  e  $I_{\text{máx}}$  de  $V_{\text{oc}}$  e  $I_{\text{sc}}$ . Valores típicos de  $ff$  estão entre 0,6 a 0,7. O fator de preenchimento é expresso da seguinte maneira:

$$\text{Fator de preenchimento } (ff) = \frac{I_{m\acute{a}x} \times V_{m\acute{a}x.}}{I_{sc} \times V_{oc}} \quad (3)$$

Entre outros fatores, o desempenho (eficiência e a curva de  $I - V$ ) de uma célula solar depende da distribuição espectral ( $\text{Wm}^{-2}\mu\text{m}^{-1}$ ) e da densidade de potência total ( $\text{Wm}^{-2}$ ), tanto quanto das condições ambientais (principalmente da temperatura). No presente estudo, o simulador solar foi uma lâmpada de retroprojeto de 150 W de potência resultando numa irradiância sobre a célula de  $470 \text{ Wm}^{-2}$ . A aquisição dos dados foi feita utilizando dois eletrômetros programáveis da marca Keithley conectados a um microcomputador. Para obter a curva de  $I - V$  foi conectada uma resistência variável em série com a célula solar. Todas as medidas foram realizadas a uma distância fixa da fonte de iluminação e sempre uma mesma área de trabalho foi exposta utilizando-se uma máscara.

Na figura 5 são apresentados os resultados das curvas de corrente – voltagem ( $I - V$ ) das células solares nanocristalinas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  sensibilizadas por corante a base de complexo de rutênio. Para a célula de  $4,0 \text{ cm}^2$  a fotocorrente de curto circuito,  $i_{sc}$ , foi de  $1,274 \text{ mAcm}^{-2}$ , o potencial de circuito aberto,  $V_{oc}$ , foi de  $0,477 \text{ V}$ , e um fator de preenchimento,  $ff$ , de  $0,47$  e uma eficiência,  $\eta$ , de  $0,61 \%$ .

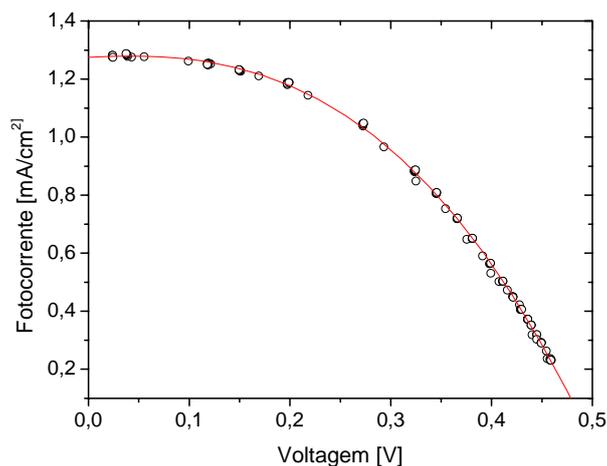


FIGURA 5. Curva de fotocorrente-voltagem para uma célula solar nanocristalina de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  sensibilizada e irradiada com  $470 \text{ W}/\text{m}^2$ .

A eficiência de conversão de energia solar em eletricidade obtida para a célula em estudo foi relativamente baixa, se comparada com os resultados reportados na literatura (9).

Várias podem ter sido as razões para o baixo desempenho da célula, uma vez que nenhuma otimização foi feita na preparação da mesma, assim como na purificação dos materiais utilizados neste trabalho principalmente com relação à purificação do corante a base de rutênio. A deposição de platina no contra-eletrodo foi feita em laboratório pela técnica de *sputtering*, mas a atividade catalítica não foi confirmada por medidas eletroquímicas para verificar se o contra-eletrodo estava limitando a eficiência da célula. O fechamento da célula foi feito com silicone a quente, aquecendo a célula a temperaturas próximas de  $90^\circ\text{C}$ . Isto poderia ter provocado uma degradação parcial, por exemplo, devido ao efeito combinado de água e temperaturas elevadas. É evidente que um estudo sistemático deve ser executado na preparação de células solares nanocristalinas sensibilizadas por corantes. Variações nas propriedades dos componentes da célula tal como a composição do eletrólito, a composição do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e a morfologia do eletrodo de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e a purificação do corante são etapas a serem executadas nos próximos estudos.

## 5.0 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi preparada com sucesso uma célula solar nanocristalina sensibilizada com corante a base de rutênio. A célula foi caracterizada por medidas de corrente-voltagem. A eficiência de conversão de energia foi de 0,61% para uma iluminação de  $470 \text{ Wm}^{-2}$ .

Embora a eficiência da célula tenha sido relativamente baixa, o manuseio dos componentes e montagem da célula nas condições do laboratório foram bem simples, se compararmos com a infra-estrutura e os cuidados que se exigem para a fabricação de células fotovoltaicas.

Os autores acreditam que uma melhora significativa na eficiência da célula em estudo deveria ser alcançada por meio de um cuidado especial na preparação da célula e uma reavaliação dos materiais e métodos utilizados.

## 6.0 REFERÊNCIAS

1. B. O'Regan, M.Grätzel, *Nature* **353**(1991)737.
2. M.A. Green, *Solar Cells, Operating Principles, Technology, and System Applications*, Prentice-Hall, Inc., Englewood Clifs, N.J., (1982) 276 s.
3. C. G. Garcia and N. Y. Murakami Iha. *International Journal of Photoenergy*, **3**(2002)131-135.
4. A. F. Nogueira, M. De Paoli. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **61**(2000)135-141.
5. C. G. Garcia, N. Y. Murakami Iha; R. Argazzi , C. A. Bignozzi. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **115**(1998)239-242.
6. C. G. Garcia, N. Y. Murakami Iha. *Anais do XI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica*, Anais, Maragogi, Alagoas, 1999, 699-702.
7. M. A. C. Berton, C. M. Garcia, O. Baron e K. F. Portella, Célula solar nanocristalina de  $\text{TiO}_2$ : aumento de eficiência e melhoria de desempenho, *Anais do XV CBECIMAT-Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos materiais*, Natal-RN, 2002.
8. Berton, M.A.C., Oliveira, J.P., Baron, O., Santiago, E.I., D'Alkaine, C.V., Synthesis and characterization of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  produced by electrochemically and by combustion reaction. *Metals, Materials and processes*. Índia, 2004. Submetido para publicação.
9. Guo, P., Aegerter, M.A., Ru(II) sensitized  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  solar cell made by the sol-gel process. *Thin Solid Films*, **351** (1999) 290-294.