

Desenvolvimento de Insumos para Utilização na Fabricação de Células Solares

F.A.Madeira (1); C.G. Fonseca (2); D.S.Franco(3); S.Araújo(4); T.B.Almeida(5); J.R.T.Branco (6);A.S.A.C.Diniz (7) - Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais / Setor de Materiais Ópticos e Eletrônicos

RESUMO

O silício é o material normalmente empregado na construção de células fotovoltaicas, que convertem a luz solar em energia elétrica. Para que o silício seja usado com este fim, ele deve possuir impurezas com limites baixíssimos, da ordem de ppba (parte por bilhão atômico).

Após dezenas de tentativas, constatou-se que somente os métodos químicos podem levar a uma pureza tão grande. O processo de purificação do silício inclui as etapas: redução do quartzo em silício metalúrgico; a cloração do silício; a purificação dos clorosilanos gerados e a produção do silício hiperpuro pela redução dos clorosilanos. O presente trabalho prevê o desenvolvimento das primeiras etapas de cloração do silício metalúrgico e purificação dos clorosilanos com alto rendimento, pureza e um custo competitivo, pela aplicação de técnicas ambientalmente seguras.

PALAVRAS-CHAVES

Clorosilanos, energia solar, conversão fotovoltaica, silício, cloração.

rior a 20 anos, podendo serem usadas em qualquer parte do mundo, mesmo com baixa ensolação (DEE, 1998).

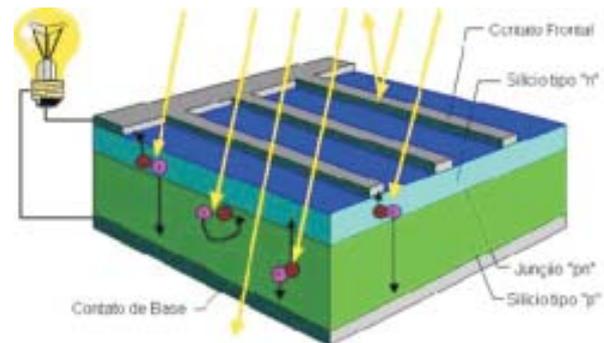


FIGURA1 - Esquema de uma célula fotovoltaica

O semicondutor mais usado é o silício. Seus átomos se caracterizam por possuírem quatro elétrons de ligação que se ligam aos vizinhos, formando uma rede cristalina. Ao adicionarem-se átomos com cinco elétrons de ligação, como o fósforo, por exemplo, haverá um elétron em excesso que não poderá ser emparelhado e que ficará "sobrando", fracamente ligado a seu átomo de origem. Isto faz com que, com pouca energia térmica, este elétron se livre, indo para a banda de condução. Diz-se assim, que o fósforo é um dopante doador de elétrons e denomina-se dopante n ou impureza n.

Se, por outro lado, introduzem-se átomos com apenas três elétrons de ligação, como é o caso do boro, haverá uma falta de um elétron para satisfazer as ligações com os átomos de silício da rede. Esta falta de elétron é denominada buraco ou lacuna e ocorre que, com pouca energia térmica, um elétron de um sítio vizinho pode passar a esta posição, fazendo com que o buraco se desloque. Diz-se portanto, que o boro é um aceitador de elétrons ou um dopante p.

Se, partindo de um silício puro, forem introduzidos átomos de boro em uma metade e de fósforo na outra, será formado o que se chama junção pn. O que ocorre nesta junção é que elétrons livres do lado n passam ao lado p onde encontram os buracos que os capturam; isto faz com que haja um acúmulo de elétrons no lado p, tornando-o negativamente carregado e uma redução de elétrons do lado n, que o torna eletricamente positivo. Estas cargas aprisionadas dão origem a um campo elétrico permanente que dificulta a passagem de mais elétrons do lado n para o lado

INTRODUÇÃO

Nos ritmos atuais de consumo, as reservas de petróleo e gás natural poderão se esgotar num tempo variável nas próximas décadas. Toda esta conjuntura aponta para que, dentro em breve, a humanidade irá ter uma séria crise energética nas mãos (DEE, 1998).

A energia solar é uma fonte de energia com potencial suficiente para suprir as necessidades da humanidade, sobretudo por ser uma fonte de energia limpa e gratuita que a natureza oferece, constituindo-se na forma mais promissora das energias não convencionais.

Com o desenvolvimento do programa espacial, as células fotovoltaicas construídas à base de silício tiveram um rápido desenvolvimento. Devido a segurança e longa vida útil, tornaram-se a principal escolha na alimentação dos satélites. No início dos anos 70, com a crise do petróleo, fez com que o mundo começasse a investir mais em energia renovável, em particular a fotovoltaica.

Células fotovoltaicas são dispositivos que convertem a radiação solar em energia elétrica. A energia elétrica produzida, na forma de corrente contínua, pode ser convertida em corrente alternada ou ser armazenada em baterias para uso futuro. Não contêm partes móveis, são ambientalmente corretas e apresentam desempenho supe-

p; este processo alcança um equilíbrio quando o campo elétrico forma uma barreira capaz de barrar os elétrons livres remanescentes no lado n.

Se uma junção pn for exposta a fótons com energia maior que o gap, ocorrerá a geração de pares elétron-lacuna; se isto acontecer na região onde o campo elétrico é diferente de zero, as cargas serão aceleradas, gerando assim, uma corrente através da junção; este deslocamento de cargas dá origem a uma diferença de potencial ao qual chamamos de Efeito Fotovoltaico. Se as duas extremidades do "pedaço" de silício forem conectadas por um fio, haverá uma circulação de elétrons. Esta é a base do funcionamento das células fotovoltaicas.

O material mais amplamente usado para realizar a conversão é o silício nas formas amorfa, poli e monocristalina. A produção do silício para essa finalidade envolve a reação entre o silício grau metalúrgico e o cloreto de hidrogênio anidro leva à formação dos clorosilanos, na primeira etapa. Desde 1999, o CETEC, através de recursos da CEMIG/ANEEL, vem desenvolvendo um projeto de pesquisa para a produção de células fotovoltaicas de baixo custo pela rota clorosilanos (MADEIRA, 2002).

Foram investigadas as condições operacionais (pressão, temperatura, composição química, granulometria, etc.) para a obtenção de clorosilanos com alto rendimento. Estes foram separados e purificados, com ênfase para o triclorosilano (SiHCl_3) e tetracloreto de silício, por destilação fracionada. Técnicas auxiliares de purificação foram investigadas, tais como a ultrafiltração, a fotocloração e quelação, entre outras. Estes materiais foram caracterizados quimicamente e posteriormente reduzidos a silício hiper puro.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As células fotovoltaicas já são utilizadas desde a metade do século passado para algumas aplicações específicas, tais como suprimento de energia para satélites e alguns equipamentos eletrônicos. Nas últimas décadas sua utilização para fins gerais tem aumentado consideravelmente. Os painéis montados com células solares têm grandes aplicações em regiões remotas, onde não há linhas de transmissão de energia elétrica convencional, ou para sistemas portáteis. A disseminação do uso dessa tecnologia para uma quantidade maior de usuários esbarra no custo elevado dos painéis e ainda na pouca eficiência de conversão de energia. No mundo inteiro, vários grupos de pesquisa têm se dedicado ao desenvolvimento de tecnologias capazes de baratear o custo das células solares e melhorar a eficiência das mesmas. A eficiência, que nos primórdios da tecnologia era de 4% da radiação solar incidente, alcança hoje até 22 ou 24% em células produzidas nos laboratórios, enquanto que os painéis solares produzidos industrialmente pos-

suem eficiências de 12 a 17,5% (Green, 1998). Afim de baixar estes custos, as lâminas monocristalinas de silício vêm paulatinamente sendo substituídas por lâminas policristalinas produzidas por solidificação ou por deposição química de vapor (CVD) de filmes delgados de silício sobre substratos diversos. Em 1998 30% dos painéis solares já eram fabricados com células policristalinas (Green, 1999).

Historicamente, os americanos, optaram pelo processo iodossilanos, e os alemães, por outro lado, pelo processo clorosilanos (processo Siemens) como intermediário para a purificação do silício. O processo clorosilanos prevaleceu como o processo mais viável técnica e economicamente, sendo o predominante atualmente (MADEIRA, 2001).

Depois, outros países industrializados como Japão, a extinta URSS, França, etc., optaram pela tecnologia "clorosilanos" ou derivações dessa, utilizando-se de intercâmbios técnico-financeiros com países detentores dessa tecnologia e/ou de seus próprios centros de pesquisas (MADEIRA, 2001).

METODOLOGIA

A fim de se obter o silício hiper puro necessário para confecção de células fotovoltaicas, faz-se necessária a purificação do silício grau metalúrgico. Isso se dá através da cloração do silício obtendo, utilizando controle de fluxo e temperatura, os clorosilanos que são, posteriormente, purificados e então reduzidos obtendo novamente o silício.

Síntese do Cloreto de Hidrogênio

O cloreto de hidrogênio pode ser obtido pelo aquecimento do ácido clorídrico concentrado, sob agitação, e se car este ácido adicionando lentamente ácido sulfúrico. A temperatura máxima permitida para o aquecimento (set-point) é de 100°C. A fim de controlar a temperatura foi utilizado termopar tipo J e controlador proporcional + integral + derivativo - PID. Este método foi escolhido entre os métodos encontrados na literatura por ser economicamente viável, apresentar bons rendimentos e possuir baixa periculosidade e gerar cloreto de hidrogênio com baixa umidade e alta pureza.

Síntese dos Clorosilanos

A síntese dos clorosilanos, com ênfase no triclorosilano é realizada através da reação entre o silício e o cloreto de hidrogênio a 350°C. Para controlar a temperatura da reação também foi utilizado um sensor termopar tipo J com controlador proporcional+integral+derivativo - PID. Com isso obtem-se uma mistura de clorosilanos com a seguinte composição: 70% triclorosilano (SiHCl_3); 5% diclorosilano (SiH_2Cl_2); 5% clorosilano (SiH_3Cl) e 20% tetracloreto de silício (SiCl_4).

Algumas características físico-químicas dos insumos utilizados no presente trabalho são importantes para a compreensão do processo, a saber:

TABELA 1
Propriedades Físico-químicas dos clorosilanos

Insumos	p.e.(°C)	p.f.(°C)	d (g/cm ³)
SiH ₃ Cl	-30.4	-118.0	1.145
SiH ₂ Cl ₂	8.3	-122.0	1.42
SiHCl ₃	31.8	-128.2	1.3313
SiCl ₄	56.8	-38.8	1.48

Fonte: *Encyclopedia of Chemical Technology*, 1981

Obtenção do Triclorosilano

O triclorosilano, como outros clorosilanos, é produzido pela reação direta do cloreto de hidrogênio gasoso com silício metálico em um reator aquecido. Este processo produz o triclorosilano e o tetracloreto de silício. O tetracloreto de silício produzido, entretanto, pode ser minimizado pelo controle das propriedades e temperatura da reação (OTHMER, 1981).

Obtenção do Tetracloreto de Silício

A produção de tetracloreto de silício, SiCl₄, tem lugar num reator aquecido a 400°C. Para o controle de temperatura desta reação também utilizou-se termopares tipo K e um controlador PID com quatro entradas. O reator é preenchido com silício metalúrgico com granulometria média de 15mm, para que se formem canais entre os interstícios do empacotamento para a passagem dos gases. Este reator conta com um sistema de aquecimento resistivo, que faz com que a temperatura da carga presente no reator atinja a temperatura mínima onde a reação tem início, bem como mantém a temperatura após o início da reação.

O gás reagente é o cloro gasoso. O fluxo desse gás é controlado ainda na saída do cilindro por uma válvula reguladora de pressão, donde ele segue por tubulação até o medidor de fluxo.

Purificação dos Clorosilanos

Devido ao seu baixo ponto de ebulição (32°C), o triclorosilano é purificado por destilação fracionada (VERLAGS, 1985).

Para remover impurezas como os cloretos de cálcio, alumínio, titânio, cobre, magnésio, ferro, boro e fósforo, o triclorosilano pode ser tratado com agentes complexantes como o ácido tioglicólico, β-naftilamina e sais de ácido etilenodiaminotetraacético. Um produto extremamente puro é obtido pela extração com CH₃CN. Outros métodos de purificação incluem a adsorção de impurezas em colunas de sílica ativada, carbono ativado, troca iônica, esponja de titânio ou por tratamento com acetais ou sais hidratados que causam a hidrólise parcial das impurezas (VERLAGS, 1985).

RESULTADOS

Controle de Processo:

Cloração do Silício

Para o controle de temperatura desta unidade foram utilizados:

- 1 controlador do tipo PID com 4 entradas para termopares tipo K.
- 1 Reator de Cloração composto de 2 partes independentes, temperatura de 400°C:

Purificação de Clorosilanos

Nesta unidade foram montados equipamentos de aquecimento, por destilação fracionada, composto por duas unidades de destilação fracionada.

- Manta de Aquecimento - Alimentação 220V - 2Ø - Potência:750W
- Reator de Cloração - Alimentação 220V - 3Ø

Análise Química do Silício Metalúrgico

TABELA 2
Análise de impurezas metálicas no silício e no quartzo por plasma

	Si 3/8"ppm	Si 1/4" ppm	Quartzo 1/4"ppm	Quartzo 1/2"ppm
Al	8,00	9,00	0,57	0,45
Ar	0,20	0,20	0,20	0,20
B	0,05	0,09	0,02	0,02
Ca	24,00	0,12	0,27	0,33
Fe	71,00	0,57	0,38	0,36
Mg	0,02	1,40	0,03	0,06
Na	0,48	0,62	0,49	0,28
P	0,48	0,58	0,10	0,10
Ti	1,40	2,00	0,02	0,02

Síntese do Cloreto de Hidrogênio:

Um método para a dosagem da vazão do cloreto de hidrogênio de considerável precisão, barato e que se adapte ao processo de cloração do silício metálico em uma escala de produção laboratorial, teve que ser desenvolvido, para que esta atividade, quando viesse a ser realizada, mantivesse o foco na cloração do silício em si, e não se desviasse para problemas paralelos que provavelmente ocorreriam no desenvolvimento do método de mensura da vazão.

Optou-se por realizar a produção controlada do cloreto, pois suas principais vantagens são o baixíssimo custo, a sua precisão mesmo se tratando de uma baixa vazão, a facilidade de adequá-lo a um sistema de reação química laboratorial e a sua menor periculosidade, já que não existe nenhuma alta pressão e grandes volumes como a de um cilindro de gás.

Síntese do Triclorosilano

O triclorosilano foi obtido pela reação entre cloreto de hidrogênio e silício grau metalúrgico em um reator aquecido a 350°C. O triclorosilano é obtido na forma gasosa e resfriado e recolhido na forma líquida.

Purificação

No sistema de purificação a mistura condensada e retirada do balão de condensação é transferida para o balão de destilação. Normalmente a mistura condensada estará acondicionada em garrafas e guardadas em freezer aguardando que o processo de destilação tenha lugar.

A coluna de fracionamento tem a função de condensar os vapores menos voláteis pelo resfriamento com o ar atmosférico, fazendo-os retornar ao balão.

O condensado recolhido no balão é vertido para uma garrafa com tampa de rosca e paredes grossas, ou outro recipiente limpo e resistente. O material deve ser guardado em freezer com temperatura abaixo dos 10°C negativos.

DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

O maior interesse neste projeto é não apenas obter o silício com alto grau de pureza como também obtê-lo com baixo custo. O silício hiper puro é comercializado a U\$120,00/Kg enquanto que o silício obtido no processo obtido nesta unidade alcança um valor de U\$83,00/Kg, o que o torna competitivo, permitindo que o processo desenvolvido ganhe mercado. Além disso, vários processos estão sendo feitos para se trabalhar com tecnologia de vanguarda tais como os filmes finos, o que será refletido em um custo ainda menor no produto final.

Um resultado importante foi a determinação do método de obtenção do cloreto de hidrogênio tendo em vista que este gás não é produzido no Brasil e seu alto valor agregado. Através de sua síntese, pode-se dar início à reação de cloração.

A reação de cloração aparentemente foi realizada com sucesso, obtendo produto em uma quantidade acima da esperada.

Em um cálculo inicial, foi considerado que, em uma solução tendo 33% em volume de cloreto de hidrogênio, ainda haveria, ao final da reação uma faixa de 18 a 13% de cloreto dissolvido na solução. Contudo, ao final da reação foi obtido uma quantidade muito maior de produto que a prevista nos cálculos iniciais, o que pode indicar que a reação, tal como foi realizada, obteve uma extração muito maior de cloreto de hidrogênio que a considerada anteriormente, o que foi determinado por titulação da solução ácida restante.

BIBLIOGRAFIA

- DEE, 1998 DEE, <http://lge.dee.uc.pt/projectos/licenciatura/1998-99/mafo/mafo5.html>, 1998
- GREEN, 1999 Green, M.; Hansen, J. - Limiting Efficiency of Bulk and Thin Film Silicon Solar Cell in the Presence of Surface Recombination - Prog. In Photovoltaics 7, 327-330, 1999.
- MADEIRA, 2001 MADEIRA, Fernando Antônio; Produção de Silício para Fabricação de Células Fotovoltaicas; 2001; 5pg.; Consulta Prévia de Projeto;
- SDO/CETEC; 2001.
- OTHMER, 1981 OTHMER, Donald Frederick; Kirk, Raymond Eller, Encyclopedia of Chemical Technology 3ª Edição, Wiley Interscience, 1981, Nova Iorque; pg. 827 a 842; pg. 881 a 886; pg. 995 a 996.
- VERLAGS, 1985 VERLAGS, GESELLSCHAFT, VCH; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª Edição, Weinheim (Federal Republic of Germany), 1985, pg.5-7; pg. 722-724.