

"CÉLULA SOLAR DE TiO_2 NANO-CRISTALINO SENSIBILIZADO UTILIZANDO ELETRÓLITO POLIMÉRICO SEM SOLVENTE".

Refere-se o presente relatório a uma Patente de Invenção que trata de uma célula solar de TiO_2 nanocristalino sensibilizado empregando eletrólito polimérico sem solvente.

A expansão do mercado de módulos fotovoltaicos para a geração de eletricidade a partir da energia solar, tem crescido nas duas últimas décadas, tendo em vista o aumento no consumo e falhas na distribuição de eletricidade, devido à alta demanda e a diminuição considerável do custo para fabricação, instalação e geração de energia a partir destes dispositivos.

O efeito fotovoltaico para a geração de eletricidade a partir de absorção da luz solar ocorre na interface do material semicondutor dopado com cargas positivas (tipo *p*) e dopado com cargas negativas (tipo *n*). A tecnologia de fabricação de módulos a partir do semicondutor silício (introduzido nas formas: monocristalino, policristalino e amorfo), já é estabelecida, gerando módulos solares com eficiência > 12-15%, rendimento de produção > 90% e estabilidade por 20-30 anos. Entretanto o alto custo de produção dos módulos ainda permanece o maior desafio, impedindo uma maior utilização destes como fonte alternativa de energia.

As células fotoeletroquímicas também geram eletricidade a partir de luz solar com um fun-

cionamento um pouco diferenciado da célula fotovoltaica. Nesta um eletrólito contendo um par redox é disposto entre dois eletrodos, sendo responsável pelo transporte de corrente elétrica dentro da célula. Semicondutores nanocristalinos de óxido de titânio (TiO_2) recobertos com uma monocamada de corante inorgânico têm sido utilizados como eletrodos para a fabricação de uma célula fotoeletroquímica regenerativa usando eletrólitos líquidos. O baixo custo dos materiais utilizados juntamente com a facilidade na fabricação fazem deste tipo de dispositivo um promissor candidato para uma nova geração de células solares.

No início dos anos 90, Grätzel e O'Reagan reportaram que a eficiência e estabilidade de células solares baseadas em TiO_2 nanocristalino sensibilizado por um corante representavam uma alternativa viável às células fotovoltaicas tradicionais.¹ Este tipo de célula fotoeletroquímica é capaz de converter energia luminosa em eletricidade com uma eficiência que excede 10 %.² Desde então, um grande número de pesquisadores tem se dedicado ao entendimento e aperfeiçoamento deste novo veículo de geração de energia, que ficou conhecido como "célula de Grätzel".

O funcionamento é simples: luz solar é absorvida pelo eletrodo composto de TiO_2 depositado em substrato de vidro condutor recoberto por uma monocamada de corante (o complexo, $\text{cis}-[(\text{dcbH}_2)_2\text{Ru}(\text{SCN})_2]$ onde $\text{dcbH}_2 = 4,4'-(\text{CO}_2\text{H})_2-2,2'$ -bipiridina é o que apresenta o melhor desempenho). O corante no estado excitado é então capaz de injetar elétrons na banda de condução do óxido. Este

processo é muito eficiente (rendimento de ~ 100 %) e rápido (da ordem de fentosegundos). Estes elétrons são transportados pelo circuito elétrico gerando eletricidade e atingem o contra-eletrodo (platina depositada sobre vidro condutor), onde reduzem os íons tri-iodeto (I_3^-) presentes no eletrólito líquido (usualmente I_2 e LiI em acetonitrila). Para completar o circuito, o corante é reduzido pelos íons iodeto (I^-) que juntamente com I_3^- formam o eletrólito. Este processo também é eficiente, ~ 100 ns dependendo do potencial aplicado, fazendo com que as perdas por recombinação dos elétrons com o corante oxidado sejam mínimas, gerando uma alta eficiência da célula.³

Entretanto, a utilização de um eletrólito líquido requer uma vedação perfeita do dispositivo a fim de se evitar evaporação do solvente, entrada de umidade e outras impurezas que possam comprometer a estabilidade e durabilidade do dispositivo. Este fato tem sido o responsável pela demora na implantação e comercialização de módulos construídos a partir desta célula, embora testes para a produção em larga escala tenham sido realizados.

Neste trabalho o eletrólito líquido foi substituído por um eletrólito polimérico seco. Este vem sendo testado com sucesso na confecção de baterias secundárias e dispositivos eletrocromáticos⁴⁻⁶ e recentemente foi testado em células fotoeletroquímicas.⁷⁻⁸ O eletrólito polimérico é composto do elastômero poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) (Epichlomer-16, produzido pela Daiso Co.

Ltd. Osaka, Japão) carregado com NaI e I₂. A função do sal é promover a condução iônica e, juntamente com o I₂ formar o par redox requerido para o funcionamento de uma célula fotoeletroquímica.

5 Este eletrólito polimérico teve suas propriedades condutoras e térmicas investigadas⁹. O elastômero contendo 9 % e 0,9 % de NaI (m/m) e I₂, respectivamente, apresenta uma condutividade iônica igual a $1,5 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ (30 °C e umidade relativa menor que 1 ppm)
10 medida por espectroscopia de impedância eletroquímica e estabilidade térmica superior a 200 °C.

A seguir a presente Patente de Invenção será pormenorizadamente descrita com referência aos desenhos abaixo relacionados, nos quais:

15 a figura 1 um esquema dos componentes da célula fotoeletroquímica ora tratada, a qual emprega TiO₂/corante e eletrólito polimérico;

a figura 2 ilustra um gráfico que representa a curva IPCE em função do comprimento de onda para o dispositivo com eletrólito polimérico irradiado SE
20 (-■-) e irradiado EE (-●-);

a figura 3 ilustra um gráfico representativo das curvas corrente-potencial (I-V) para o dispositivo irradiado a diferentes intensidades de luz;

25 a figura 4 ilustra um gráfico da eficiência total do dispositivo, η , em função da intensidade de luz incidente, sendo que o gráfico menor mostra a variação do fator de preenchimento, FF, nas mês-

mas condições; e

a figura 5 ilustra um gráfico que retrata o potencial de circuito aberto, V_{oc} e corrente de curto-circuito, I_{sc} em função da intensidade de luz;

5 De conformidade com o quanto ilustram as figuras acima relacionadas, e em particular no que tange à figura 1, é apresentada a montagem da célula fotoeletroquímica de 1cm^2 de área ativa, onde o eletrólito polimérico foi colocado entre o fotoanodo e o contra-
10 eletrodo.

Na referida figura 1 a estrutura nanocristalina formada por partículas coloidais de TiO_2 (15nm) é indicada pela referência numérica 1; o contra eletrodo é indicado pela referência numérica 2; os nanoporos preenchidos pelo eletrólito polimérico são indicados
15 pela referência numérica 3 e o eletrólito polimérico pela referência numérica 4.

Os filmes de TiO_2 (4 e 8 μm) foram preparados como descrito previamente, consistindo de
20 uma solução aquosa 12 % de partículas coloidais de TiO_2 de 15nm depositadas em um substrato de vidro condutor (Loftec15, resistência $< 15 \Omega/\square$) pelo método de espalhamento utilizando bastão de vidro e aquecido à 450 °C por 30 min. O filme de TiO_2 foi recoberto com uma monocamada do
25 corante *cis*-bis(isotiocianato)bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilato)-rutênio(II) bis-tetrabutilamônio (Johnson & Matthews), pela imersão do eletrodo em uma solução $1,2 \times 10^{-3} \text{mol.L}^{-1}$ de acetonitrila/*t*-butanol (1:1) por 18 h. Poste-

riormente o eletrodo foi lavado com a mistura de solventes e seco em atmosfera seca.

O contra-eletrodo foi preparado a partir da deposição de uma solução $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2PtCl_6 em isopropanol sobre substrato de vidro condutor, este foi aquecido a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ por 20 min.

O eletrólito polimérico é preparado pela evaporação de uma solução de 50 mL do elastômero em acetona, contendo 0,06 e 0,006 g de NaI e I_2 , respectivamente. Parte desta solução ($\sim 400 \text{ }\mu\text{L}$) é gotejada na superfície do filme de TiO_2 previamente sensibilizado com o corante em atmosfera saturada de solvente a 60°C . O solvente é evaporado e o contra-eletrodo é colocado na superfície do filme. Uma pressão é aplicada por um suporte de acrílico, mantendo a integridade mecânica do dispositivo.

A curva IPCE (razão entre o número de elétrons coletados no circuito externo, pelo número de fótons que atingem a superfície do dispositivo) em função do comprimento de onda é mostrada na Figura 2. O dispositivo foi irradiado através da interface eletrólito-eletrodo (irradiação EE) e através da interface substrato-eletrodo (irradiação SE).

As curvas apresentam valores muito próximos, pois os espectros não foram corrigidos devido à absorção de luz pelo contra-eletrodo de platina bem como pelo eletrólito. Isto é uma indicação de que o eletrólito polimérico se distribuiu de forma uniforme por toda a estrutura nanoporosa do óxido semiconductor.

O dispositivo exibe valores de conversão de 51 e 40 % através de irradiação SE e EE, respectivamente, no máximo comprimento de onda de absorção do corante. Estes valores são 20 % menores que a célula fotoeletroquímica análoga utilizando eletrólito líquido. Com a utilização de um filme de espessura de 8 μm , o valor de IPCE subiu para 60%. Estes valores aumentam com a utilização de um contra-eletrodo refletivo e um filme de TiO_2 com espessura maior.

10 As curvas corrente-potencial (I-V) foram obtidas sob várias intensidades de luz (Figura 3) após irradiação do dispositivo por 15-20 min a 100 mWcm^{-2} . Este tempo é necessário para o estabelecimento da fotocorrente, podendo ser atribuído ao tempo requerido pelas cadeias poliméricas para se organizarem dentro da estrutura do semicondutor.

As curvas podem ser modeladas utilizando a seguinte equação para um diodo perfeito:

$$I = I_p - I_0 [\exp(eV_d/\alpha kT) - 1]$$

20
$$V = V_{\text{app}} - IR_s$$

onde, V é a voltagem que passa pelo circuito externo, V_{app} é a voltagem gerada pela célula, R_s , resistência em série, I, corrente que passa pelo circuito externo, I_p e a fotocorrente, I_0 e a corrente de saturação (atribuída a corrente no escuro devido a reação de redução dos íons I_3^- pelos elétrons na banda de condução do TiO_2) e α é o fator de idealidade igual a 2,56. R_s é $\sim 80 \Omega$ e consistente com a condutividade iônica no seio do eletrólito.

As curvas exibem um bom ajuste com a teoria com V independente de I_p até 10 mWcm^{-2} . Para maiores intensidades, I_0 aumenta devido à acumulação de I_2^-/I_3^- nos poros do filme semiconductor. Como consequência, o produto IR_s aumenta, diminuindo V .

Deste modo, com o aumento da intensidade de luz a potência do dispositivo decai, isto pode ser observado na Figura 4, pela diminuição nos valores do fator de preenchimento (FF) e na eficiência total da célula (η). O máximo é obtido quando a célula é irradiada a 10 mWcm^{-2} , igual a 73 e 2,6 %, respectivamente. Quando a intensidade aumenta para 100 mWcm^{-2} , FF e η diminuem para 47 e 1,6 %, respectivamente.

Na célula fotoeletroquímica análoga com eletrólito líquido, R_s é menor que 20Ω devido à alta condutividade iônica do eletrólito ($\sim 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$) e a queda no trabalho executado pela célula é muito pequena.

A Figura 5 mostra o gráfico do potencial de circuito aberto (V_{oc}) e da corrente de curto circuito (I_{sc}) em função da intensidade de luz. A fotocorrente exibe uma dependência linear com a intensidade de luz até 100 mWcm^{-2} . Neste ponto a fotocorrente obtida é igual a $4,2 \text{ mAcm}^{-2}$. O comportamento linear desta indica que não ocorre limitação no transporte de massa dentro dos poros do semiconductor.^{2,10} V_{oc} não varia de forma pronunciada com diferentes níveis de irradiação, este comportamento é esperado para todas as células fotovoltaicas e fotoeletroquímicas. O potencial de circuito aberto aumenta rapidamente após

10 mWcm^{-2} atingindo o valor máximo de 0,82 V.

O alto valor obtido para V_{oc} pode ser atribuído à presença de íons determinantes de potencial (neste caso os íons Na^+) que estão adsorvidos na superfície do óxido ou intercalados na estrutura cristalina do mesmo.¹¹⁻¹³

A substituição ao eletrólito líquido nas células fotoeletroquímicas convencionais de TiO_2 nanocristalino por um eletrólito polimérico apresenta vantagens relacionadas principalmente à confecção e manuseio. O principal inconveniente do uso de eletrólito líquido é a possibilidade de vazamento ou evaporação do solvente e entrada de água e impurezas. Deste modo, se faz necessário a aplicação de um selante, que nem sempre é eficiente e compromete a estabilidade e a vida útil da célula.

O eletrólito polimérico elimina a necessidade do selante e a etapa de vedação do dispositivo, uma vez que este se apresenta como um filme depositado entre os eletrodos, atuando ele mesmo como proteção contra entrada de água e/ou impurezas. Sua utilização permite que o dispositivo seja armazenado durante dias sem que ocorra problema de vazamento. Sua montagem e manuseio são fáceis.

A eficiência obtida quando o dispositivo é irradiado a 10 mWcm^{-2} igual a 2,6% mostra que o mesmo tem potencial para aplicação mesmo dentro de ambientes onde a luminosidade é baixa.

São relacionadas abaixo as re-

ferências bibliográficas consideradas para o presente invento:

1. B. O'Reagan e M. Grätzel, *Nature*, 353 (1991) 373
2. M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry, E. Muller, P. Liska, N. Vlachopoulos e M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (1993) 6382.
3. Y. Tachibana, J. E. Moser, M. Grätzel, D. R. Klug e J. R. Durrant, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 20056.
4. W. H. Meyer, *Adv. Mater.*, 10 (1998) 439.
- 10 5. B. Scrosati e R. J. Neat, in: *Applications of Electroactive Polymers*, ed. B. Scrosati, (Chapman & Hall, London, 1993) p. 182.
6. W. A. Gazotti, G. Casalbore-Miceli, A. Geri e M.-A. De Paoli, *Adv. Mater.* 10 (1998) 60.
- 15 7. A. F. Nogueira, N. Alonso-Vante e M.-A De Paoli, *Synth. Met.*, 105 (1999) 23.
8. A. F. Nogueira, L. Micaroni, W.A. Gazotti e M.-A De Paoli, *Electrochem. Commun.*, 1 (1999) 262.
9. A. F. Nogueira, M. A. S. Spinacé, W. A. Gazotti, E. M. Girotto e M.-A. De Paoli, *Solid State Ionics*, no prelo.
- 20 10. S. Y. Huang, G. Schlichthörl, A. J. Nozik, M. Grätzel e A.J. Frank, *J. Phys. Chem.*, 101 (1997) 2576
11. G. Redmond e D. Fitzmaurice, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 1426.
12. B. Enright, G. Redmond e D. Fitzmaurice, *J. Phys. Chem.*, 25 98 (1994) 6195.
13. Y. Liu, A. Hagfeldt, X-R. Xiao e S-E. Lindquist, *Sol. Energy Mat. Sol Cells*, 55 (1998) 2671.

REIVINDICAÇÕES

1 "CÉLULA SOLAR DE TiO_2 NANO-
CRISTALINO SENSIBILIZADO UTILIZANDO ELETRÓLITO POLIMÉRICO
SEM SOLVENTE", caracterizada pelo fato de compreender a
5 adoção de um eletrólito polimérico seco, o qual é composto
do elastômero poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) (Epi-
chlomer-16), carregado com NaI e I_2 , sendo a função do sal
promover a condução iônica e, juntamente com o I_2 formar o
par redox requerido para o funcionamento de uma célula fo-
10 toeletroquímica.

2. "CÉLULA SOLAR DE TiO_2 NANO-
CRISTALINO SENSIBILIZADO UTILIZANDO ELETRÓLITO POLIMÉRICO
SEM SOLVENTE", segundo o reivindicado em 1, caracterizada
pelo fato de que os filmes de TiO_2 (4 e 8 μm) consistem de
15 uma solução aquosa 12 % de partículas coloidais de TiO_2 de
15 nm depositadas em um substrato de vidro condutor
(Loftec15, resistência $< 15 \Omega/\square$) pelo método de espalhamen-
to utilizando bastão de vidro e aquecido à 450 °C por 30
min; sendo o filme de TiO_2 recoberto com uma monocamada do
20 corante *cis*-bis(isotiocia-nato)bis(2,2'-bipiridil-4,4'-di-
carboxilato)-rutênio(II) bis-tetrabu-tilamônio, pela imer-
são do eletrodo em uma solução $1,2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de acetoni-
trila/*t*-butanol (1:1) por 18 h, sendo que posteriormente o
eletrodo foi lavado com a mistura de solventes e seco em
25 atmosfera seca.

3. "CÉLULA SOLAR DE TiO_2 NANO-
CRISTALINO SENSIBILIZADO UTILIZANDO ELETRÓLITO POLIMÉRICO
SEM SOLVENTE", segundo o reivindicado em 1, caracterizada

pelo fato de que o contra-eletrodo é preparado a partir da deposição de uma solução $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2PtCl_6 em isopropanol sobre substrato de vidro condutor, sendo este aquecido a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ por 20 min.

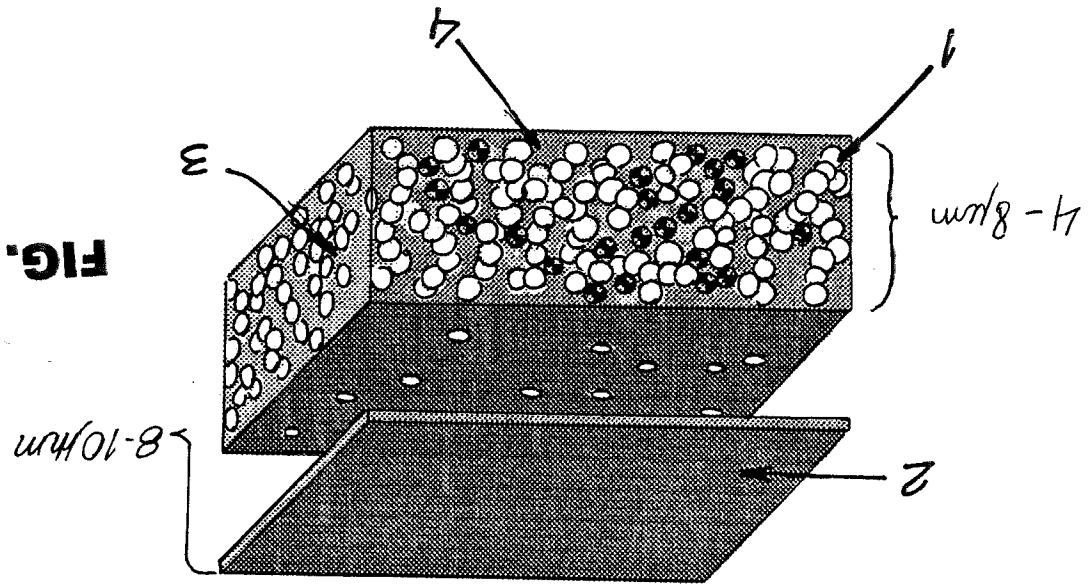
5

4. "CÉLULA SOLAR DE TiO_2 NANO-CRISTALINO SENSIBILIZADO UTILIZANDO ELETRÓLITO POLIMÉRICO SEM SOLVENTE", segundo o reivindicado em 1, caracterizada pelo fato de que o eletrólito polimérico é obtido pela evaporação de uma solução de 50 mL do elastômero em acetona, contendo 0,06 e 0,006 g de NaI e I_2 , respectivamente, sendo que parte desta solução ($\sim 400 \mu\text{L}$) é gotejada na superfície do filme de TiO_2 a 60° C previamente sensibilizado com o corante em atmosfera saturada de solvente; sendo o solvente evaporado e o contra-eletrodo é colocado na superfície do filme; uma pressão é aplicada por um suporte de acrílico, mantendo a integridade mecânica do dispositivo.

10

15

FIG. - 1



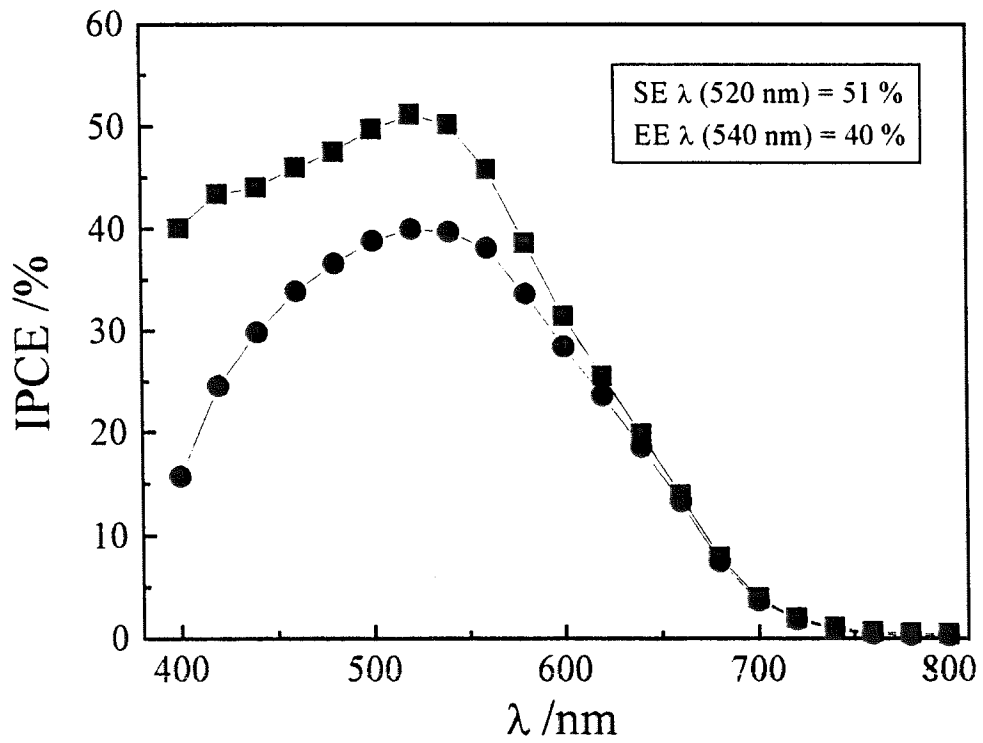


FIG. -2

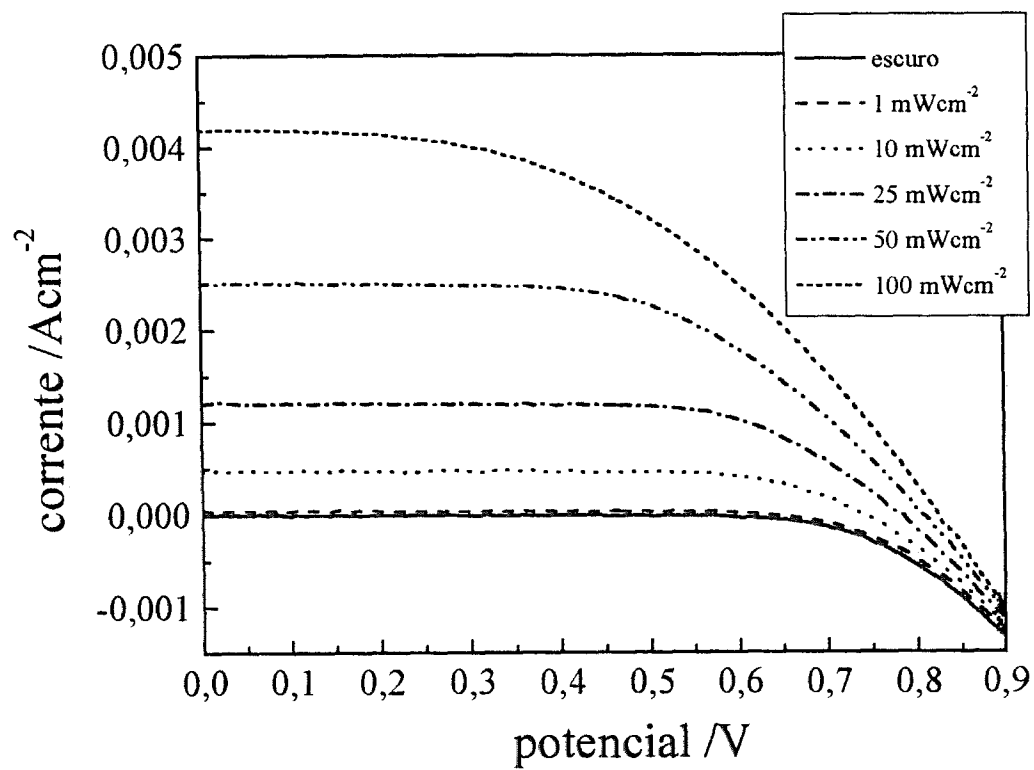


FIG. - 3

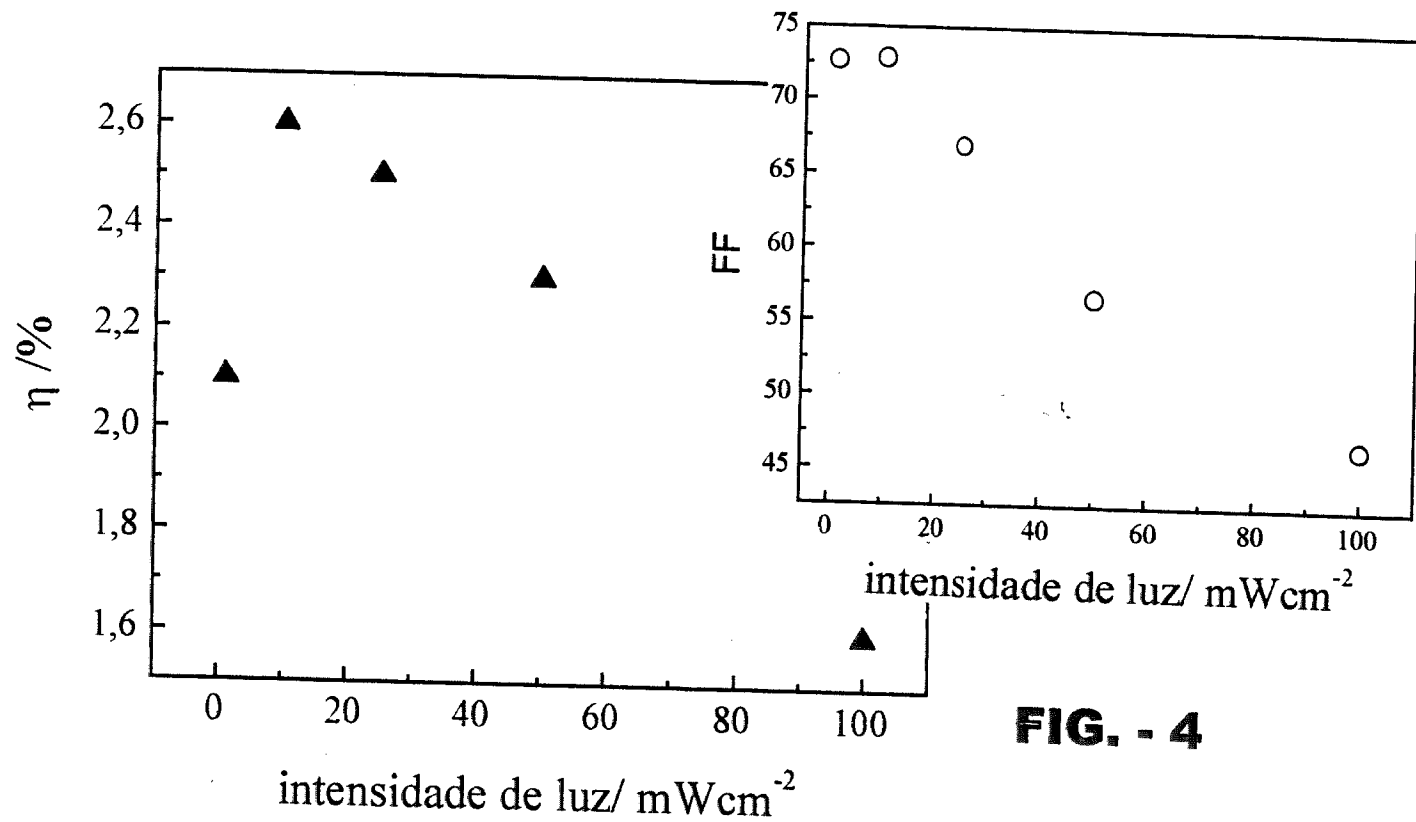


FIG. - 4

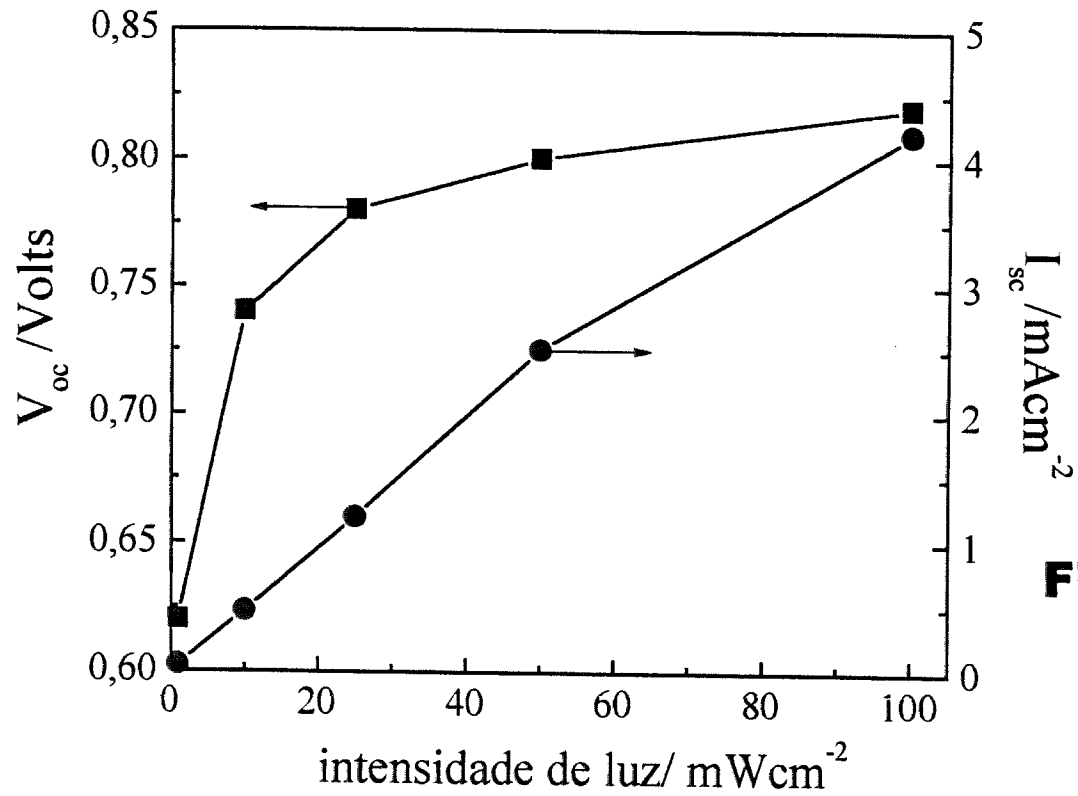


FIG. - 5

RESUMO

"CÉLULA SOLAR DE TiO_2 NANO-CRISTALINO SENSIBILIZADO UTILIZANDO ELETRÓLITO POLIMÉRICO SEM SOLVENTE", caracterizada pelo fato de compreender a
5 adoção de um eletrólito polimérico seco, o qual é composto do elastômero poli(epicloridrina-co-óxido de etileno (Epi-chlomer-16), carregado com NaI e I_2 , sendo a função do sal promover a condução iônica e, juntamente com o I_2 formar o
10 par redox requerido para o funcionamento de uma célula fotoeletroquímica.