

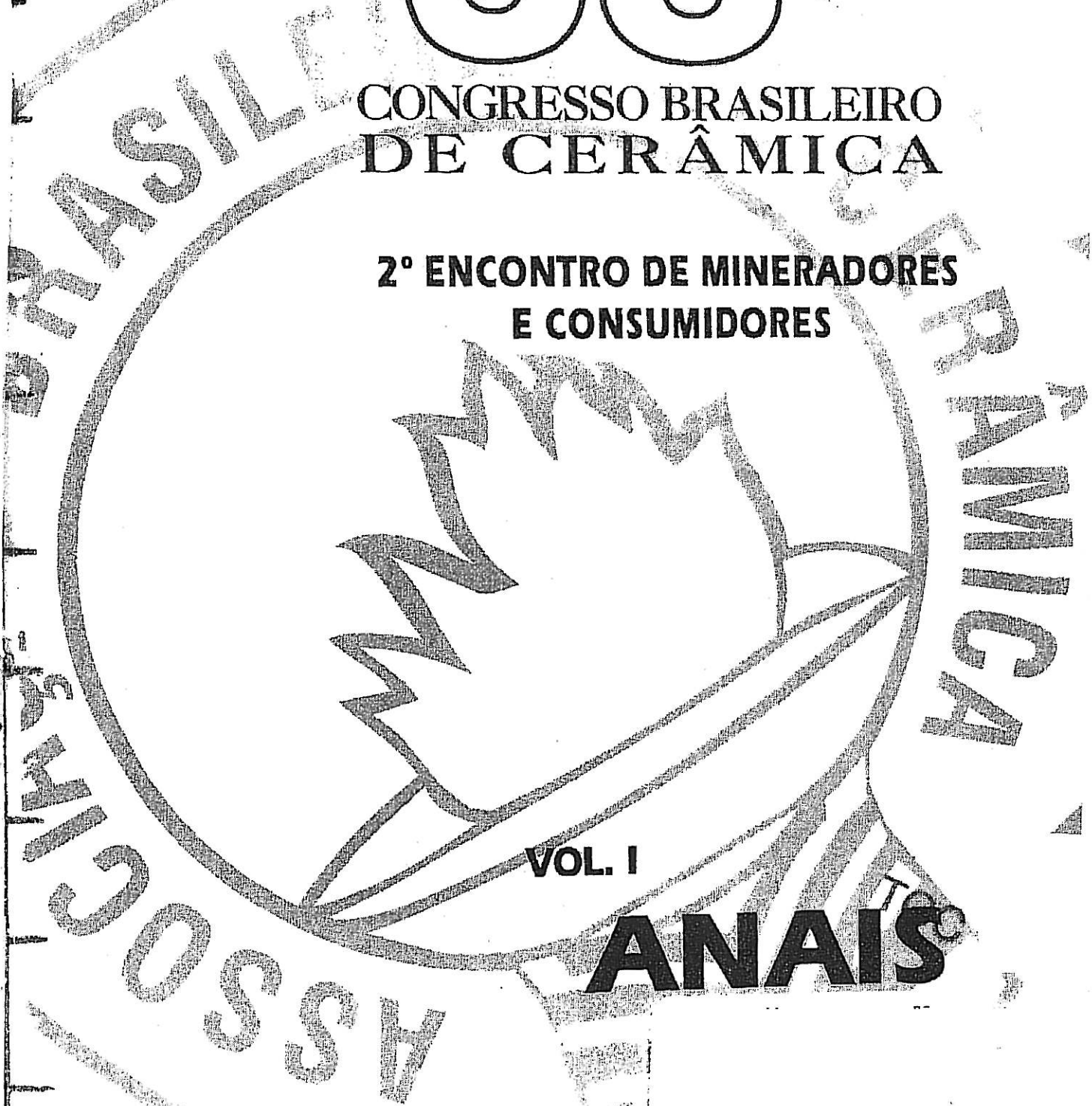
38^o

CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA

2^o ENCONTRO DE MINERADORES E CONSUMIDORES

VOL. I

ANAIIS



COMPORTAMENTO FOTOELETROQUÍMICO DE FILMES SOL-GEL DE TiO_2 E Nb_2O_5

D. de Albuquerque Barros Filho
M.A. Mâcedo
A.O. Florentino
M.A. Aegerter

Departamento de Física e Ciência dos Materiais
Instituto de Física e Química de São Carlos
Universidade de São Paulo

Caixa Postal 369,
13560-970, São Carlos (SP)

Resumo

Várias são as aplicações de filmes sol-gel na área de físico-química. Dentre estas, destacam-se: efeito fotoelétrico, electrocromismo, suportes catalíticos, proteção anticorrosiva de substratos, etc. Neste artigo, mostra-se que filmes sol-gel coloidais de TiO_2 e Nb_2O_5 apresentam efeito fotoelétrico quando iluminados por uma luz ultravioleta de comprimento de onda menor que 400 nm. Realizou-se a caracterização eletroquímica dos filmes bem como o espectro de ação. Por enquanto, os filmes de TiO_2 apresentam uma resposta cerca de 20 vezes maior que a do Nb_2O_5 .

PHOTOELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF TiO_2 AND Nb_2O_5 SOL-GEL FILMS.

Abstract

There are many applications of sol-gel films in physical-chemistry such as photoelectrical effect, electrochromism, catalysis support, substrate protection against corrosion and so on. In this preliminary study, it is showed that sol-gel films of colloidal TiO_2 e Nb_2O_5 present photoelectrical effect when illuminated in the UV region ($\lambda \leq 400$ nm). Electro and photoelectrochemical properties are presented as well as the action spectra. Up to now, the electrical response of TiO_2 films is about 20 times higher than Nb_2O_5 film.

1 - INTRODUÇÃO

A quantidade de energia que chega à superfície da Terra excede o consumo mundial por um fator de 10.000. Embora várias técnicas estejam sendo usadas e desenvolvidas, para a utilização em larga escala ainda existem inúmeras barreiras no aproveitamento da energia solar. Uma das tecnologias em rápido crescimento é a conversão da energia solar por dispositivos fotovoltaicos (FV).

A operação de uma célula solar FV baseia-se na geração de uma voltagem ou corrente elétrica através da absorção de luz num material ou na combinação de materiais (1,2,3). Em uma célula fotovoltaica convencional do tipo p-n fabricada com Si, o semicondutor exerce duas funções ao mesmo tempo; uma é a absorção da luz solar incidente e a outra a condução dos portadores de cargas produzidas pelo sol. Assim, para se ter uma boa eficiência, os fótons têm que ser absorvidos perto da junção p-n para evitar a recombinação dos elétrons e buracos durante a difusão. A concentração dos defeitos no semicondutor deve ser pequena, requerendo um alto grau de pureza do material que acarreta um alto custo.

Nos últimos anos foi desenvolvido um novo conceito de fabricação de células solares FV baseado na sensibilização de uma membrana fina de cerâmica semicondutora por complexos de metais de transição (4). O sistema desenvolvido consiste de uma camada de partículas ultrafinas de TiO_2 (~ 15nm), sinterizadas a baixa temperatura e recobertas por uma monocamada de um cromóforo que permite o deslocamento do espectro de absorção do UV do semicondutor (TiO_2) para a região visível e infravermelho da luz solar.

Tal sistema tem uma excelente eficiência para a conversão de fótons incidentes em corrente elétrica, excedendo 90% para certos complexos na faixa espectral da banda de absorção destas moléculas. Os dispositivos FV já realizados em laboratório têm uma conversão de energia luminosa-eletricidade de 12-15% com luz difusa e de 10% com irradiação solar direta.

Ao contrário dos sistemas semicondutores convencionais, o dispositivo nanocristalino separa as funções da absorção de luz e do transporte das cargas. A luz é inicialmente absorvida pelas moléculas sensíveis cuja região espectral de absorção pode ser praticamente adaptada à irradiação espectral da luz solar AM1.5 entre 350 e 800 nm com, por exemplo, corantes de rutênio ou ósmio. Os elétrons excitados destes complexos são transferidos na banda de condução de TiO_2 e se deslocam rapidamente (2 μs) através da membrana fina. Durante a difusão, estes elétrons mantêm o seu alto potencial eletroquímico (igual ao potencial de Fermi do semicondutor) e são coletados pelo eletrodo retomando para a célula através do contra eletrodo e de um eletrólito contendo um par redox permitindo o transporte de carga elétrica entre os dois eletrodos. Os cátions sensíveis são regenerados por transferência de elétrons e o ciclo da conversão de fótons em eletricidade é fechado. Em presença de luz solar cada molécula sofre cerca de 20 ciclos/s.

O TiO_2 desempenha duas funções: suporte para as moléculas sensíveis e de transporte das cargas eletrônicas. É importante ressaltar que os portadores minoritários, os buracos, não participam do processo de fotoconversão. Isto se torna uma grande vantagem em relação aos dispositivos comerciais, uma vez que nestes dispositivos a eficiência de conversão é essencialmente limitada pelo comprimento de difusão que é sensível à presença de impurezas e imperfeições na rede cristalina. Além disto, o custo de investimento destes suportes é extremamente baixo correspondendo a 0,05 US\$/m² para uma camada de 10 μm de espessura de TiO_2 . Estas novas células assemelham-se muito aos sistemas naturais de fotossíntese.

A célula construída por Graetzel aproveita filme espesso de TiO_2 cristalino (anatásio) preparados pelo processo sol-gel (5) a partir de sois coloidais. Estas partículas de TiO_2 obtidas a temperatura ambiente são sinterizadas a 500°C para se obter uma estrutura porosa com alta superfície específica ($300\text{-}500\text{m}^2/\text{g}$). Isto permite aumentar drasticamente a concentração das moléculas sensíveis e obter uma densidade ótica da ordem de 1,5 (correspondente a 97% de luz absorvida) com a deposição de uma monocamada do corante sobre as partículas. Graetzel usa um complexo de bipyridil de rutênio(6) que incorpora grupos funcionais (grupos carboxilatos ou quelatos) que, além de fazer a ligação com a superfície do TiO_2 , aumentam o acoplamento eletrônico com a banda de condução do semiconductor através das órbitas π^* do ligante e impedem a retro-transição eletrônica $\text{Ti}^{+3} \rightarrow (\text{Ru(II/III)})$.

2 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Na preparação de sois coloidais de TiO_2 e Nb_2O_5 , todos os reagentes utilizados eram de pureza analítica. A solução para a preparação de filmes de TiO_2 constitui-se de uma mistura de isopropóxido de titânio, acetilacetona e isopropanol de modo que a concentração de titânio corresponda a 0,2N na solução. O filme de TiO_2 foi depositado pelo processo de "dip-coating" sobre uma lâmina de vidro recoberta de um filme condutor elétrico de ITO (Donnelly). Após cada deposição, o filme foi secado a 80°C durante 15 minutos seguida de uma densificação de 5 minutos a 500°C . Após a deposição de três camadas, o filme foi densificado a 500°C por 30 minutos. Obteve-se um filme com uma espessura final de 250 nm.

A solução para filmes de Nb_2O_5 foi preparada misturando butóxido de nióbio ($c = 0,2 \text{ mol/l}$) e butanol com razão de volume 1:2. Ácido acético (HAc) foi dissolvido de modo que a razão HAc/Nb fosse igual a 2. O filme foi depositado por "dip coating" sobre substrato similar (vidro + ITO). Após a deposição de cada camada, realizou-se a secagem a 80°C por 5 minutos com posterior densificação a 560°C por 5 minutos. Após a deposição de três camadas, o filme foi densificado a 560°C por 2 horas resultando num filme de 255 nm de espessura.

Neste trabalho, analisa-se o comportamento fotoeletroquímico de filmes finos sol-gel. A excitação foi feita usando uma montagem experimental constituída por uma lâmpada de xenônio de 100W acoplada por uma lente a um monocromador Bausch-Lomb (High Intensity Monochromator). A luz foi focalizada sobre a amostra por um condensador UV acromático. A grade usada (33-86-79) permite varrer a faixa de 200-800 nm com uma velocidade de 20nm/min. A intensidade da luz medida a $\lambda = 400 \text{ nm}$ na saída do monocromador é de $254 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ (detector LabMaster/FieldMaster Coherent -LM-2).

A caracterização eletroquímica foi realizada em uma cela tendo numa extremidade uma janela de quartzo para a passagem de luz na faixa do ultravioleta e acoplada a uma interface eletroquímica (Schlumberger Technologies-1286). Utiliza-se de um contra eletrodo de platina para medir a corrente. A voltagem, por sua vez, é medida com relação a um eletrodo de calomel saturado (ECS). O eletrólito foi uma solução aquosa de perclorato de lítio (LiClO_4) em uma concentração de 0,2M.

Em todos os filmes foram utilizados parafilme e teflon para que a área de incidência da luz sobre o filme ficasse bem definida. Desta forma, mediu-se precisamente a densidade de corrente bem como se evitou que efeitos de borda prejudicassem a geração de fotocorrente. A corrente fotoelétrica com e sem incidência de luz foi medida no intervalo de -0,5 a 2 V com uma taxa de variação de

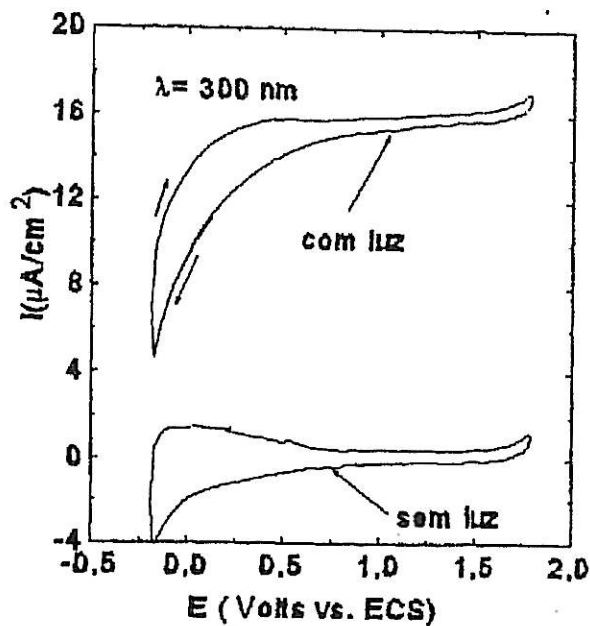


Figura 1 - Voltamogramas de um filme de TiO_2 com e sem incidência de luz com comprimento de onda (λ) de 300 nm e intensidade de $145 \mu\text{W}/\text{cm}^2$. i , densidade de corrente; E , voltagem medida em relação ao eletrodo de calomel saturado (ECS); taxa de variação de 50 mV/s.

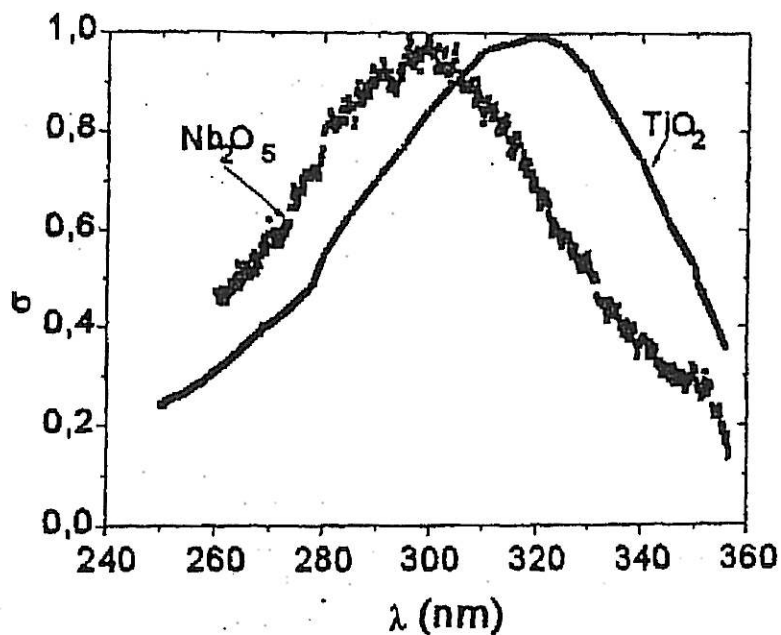


Figura 2 - Espectros de ação normalizados de filmes sol-gel de TiO_2 e Nb_2O_5 . σ , razão da densidade de corrente fotoelétrica pelo valor máximo medido; λ , comprimento de onda da luz incidente

50 mV/s. Realizou-se também medidas de variação da fotocorrente em função do comprimento de onda (λ) com o potencial fixo.

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 1 mostra voltamogramas medidos com uma taxa de variação de 50 mV/s de um filme de TiO_2 sem e com iluminação de luz UV de $\lambda = 300\text{nm}$. A área do filme era de $0,18\text{ cm}^2$. Por falta de equipamento adequado, a intensidade da luz na faixa UV de interesse não pode ser medida; entretanto, o valor medido com um detector LabMaster/FieldMaster Coherent a 400 nm era de $145\mu\text{W}/\text{cm}^2$ o que dá uma idéia da ordem de grandeza da intensidade da luz nesta região espectral.

A forma do voltamograma sem iluminação pode indicar inserção de lítio e a liberação de oxigênio para potenciais mais negativos. Com luz incidente observa-se uma grande variação de corrente característica do fenômeno fotoelétrico. A figura 2 mostra o espectro de ação normalizado e medido a um potencial de 1,0 V vs. ECS. Este confirma que a camada de TiO_2 é semicondutora com um banda proibida indireta de 3,03eV (7) uma vez que nenhuma variação foi observada no voltamograma com luz incidente de comprimento de onda superior a 400 nm. O espectro de ação apresenta um máximo que provavelmente não é real mas reflete particularmente na faixa UV a variação de intensidade do sistema ótico. Estes resultados são similares àqueles obtidos por Yoko et al (7).

A mesma figura mostra o espectro de ação de um filme de Nb_2O_5 obtido nas mesmas condições experimentais, i.e., 1,0 V vs. ECS e numa intensidade ótica de $254\mu\text{W}/\text{cm}^2$. O comportamento é similar mas o espectro é deslocado para o UV. O Nb_2O_5 é um semicondutor com banda proibida de 3,4 eV em concordância com o resultado obtido. Em condições experimentais iguais, os valores de corrente obtidos para o Nb_2O_5 estão cerca de 20 vezes menores que aqueles do TiO_2 .

Esta diferença não indica uma resposta diferente do material, uma vez que nenhum estudo sistemático foi realizado a fim de otimizar a resposta eletroquímica de ambos os filmes. Vários parâmetros podem influir sobre isto tais como tamanho de partículas, porosidade do filme, grau de cristalinidade e tipo de fases cristalinas. Estes parâmetros podem ser mudados e otimizados através da preparação dos sois e do tratamento térmico dos filmes. Os estudos nesta direção estão em andamento.

4 - CONCLUSÃO

O espectro de ação normalizada mostra que o filme de TiO_2 é um semicondutor com uma transição de banda em torno de 320 nm. Este resultado coincide com o obtidos por T. Yoko et al (7) que observaram que a forma do espectro muda com o tempo e com a estrutura (rutila ou anatásio) do filme de TiO_2 . Há um máximo a 330 nm para o anatásio enquanto a rutila apresenta a 360nm. O comportamento fotoelétrico do Nb_2O_5 foi também analisado. Este mostra o mesmo comportamento que o TiO_2 , porém, sua eficiência parece ser menor.

5 - REFERÊNCIAS

- 1 - Renewable Energy: Sources for Fuels and Electricity, T.B.Johansson, H.Kelly, A.K.N. Reddy e R.H. Williams, eds., Island Press Washington DC, USA. 1993.
- 2 - M.A. Green, Solar Cells: Operating principles, Technologies and System Applications, Prentice-Hall Inc., USA. 1982.
- 3 - W.C. Sinke, The Photovoltaic Challenge, MRS Bulletin XVIII, 10, 18. 1993
- 4 - M. Graetzel, Nanocrystalline Thin-Film PV Cells, MRS Bulletin XVIII, 10, 61, 1993.
- 5 - J. Brinker e G. Scherer, Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing, San Diego, USA, Academic Press, 1990.
- 6 - B. O'Regan e M. Graetzel, Nature, 335, 737, 1991.
- 7 - T. Yoko, K. Kamiya e S. Sakka, J. Electrochem. Soc., 138, 8, 2279 1991.

6 - AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a colaboração de O. Avellaneda na manipulação da interface eletroquímica e de M. Semenzato no suporte técnico. O apoio financeiro foi dado pela Fapesp, Finep e CNPq.