

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

CONSTRUÇÃO DE CÉLULA SOLAR SENSIBILIZADA POR CORANTE UTILIZANDO BIOMASSA DA CASCA DE ARROZ COMO CONTRA ELETRODO.

AUTORES:

Cássio Teixeira dos Santos*, Tania Maria Basegio, Carlos Pérez Bergmann, Annelise Kopp Alves.

INSTITUIÇÃO:

Escola de Engenharia, Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER), Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

CONSTRUÇÃO DE CÉLULA SOLAR SENSIBILIZADA POR CORANTE UTILIZANDO BIOMASSA DA CASCA DE ARROZ COMO CONTRA ELETRODO

Resumo

Biomassas carbonáceas apresentam ótimas características para a construção de uma célula solar sensibilizada por corante (CSSC). Suas composições ricas em poros e com grande área superficial dão alternativas ao uso tradicional da platina como contra eletrodo, que encara diversas contradições em seu uso. Além de ser uma alternativa mais econômica e sustentável, a sua participação em uma célula solar sensibilizada por corante produz alta atividade eletrocatalítica com a reação redox, fazendo que os elétrons oriundos do circuito externo catalisem o par redox de forma mais eficiente. Dito isso, a literatura nos mostra que é possível potencializar ainda mais o papel do contra eletrodo quando empregue estes materiais derivados do carbono, como a casca de arroz utilizada neste trabalho. A metodologia adotada pelos autores tem como proposta a criação de uma célula solar sensibilizada por corante fazendo o uso da ativação térmica da casca de arroz por meio do processo de pirólise. Para isso, foram feitos três ensaios com diferentes temperaturas (400°C, 500°C e 600°C) a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Diante das análises, foi visto que a célula solar sensibilizada por corante à 600 °C diante de irradiação com luz solar simulada apresentou resultados mais satisfatórios, apresentando 1,764 mV/cm² de tensão gerada.

Palavras-chave: contra eletrodo, pirólise, casca de arroz, células solares sensibilizadas por corante.

Abstract

Carbonaceous biomasses present excellent characteristics for the construction of a dye-sensitized solar cell (CSSC). Its compositions rich in pores and with a large surface area provide alternatives to the traditional use of platinum as a counter electrode, which presents several contradictions in its use. In addition to being a more economical and sustainable alternative, its participation in a dye-sensitized solar cell produces high electrocatalytic activity with redox occurrence, causing electrons from the external circuit to catalyze the redox pair more efficiently. That said, the literature shows us that it is possible to further enhance the role of the counter electrode when using carbon composite materials, such as the rice husk used in this work. The methodology adopted by the authors proposes the creation of a dye-sensitized solar cell using the thermal activation of rice husks through the pyrolysis process. For this, three tests were carried out at different temperatures (400°C, 500°C and 600°C) at a heating rate of 10 °C/min. In view of the analyses, it was seen that the solar cell sensitized by dye at 600 °C under irradiation with simulated sunlight presented more overwhelming results, presenting 1,764 mV/cm² of generated voltage.

Keywords: counter electrode, pyrolysis, rice husk, dye-sensitized solar cell.

Introdução

Nos últimos anos, temas que envolvem energias renováveis têm ganhado destaque no número de pesquisas, visto que a necessidade de substituir as formas tradicionais de geração de energia é de suma importância para o rumo energético global. Em meio a esta necessidade, a energia solar aparece como uma boa solução frente a este grande desafio energético. Acredita-se que por ser uma fonte de energia dependente quase que exclusivamente de radiação solar, seu potencial de geração é o mais promissor para atender substancialmente a demanda global de energia (RAIS, 2022).

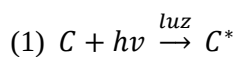
O estudo fotovoltaico desempenhou grandes descobertas em suas três gerações de células solares. A primeira geração, chamada de células solares de silício, a segunda geração chamada de células solares de película fina, e a terceira geração pelas células solares de Perovskita, células solares de pontos quânticos e células solares sensibilizadas por corantes (CSSCs). As células solares sensibilizadas por corantes (do inglês dye-sensitized solar cells) são um exemplo de aplicação deste progresso tecnológico que as energias renováveis vêm tendo nas últimas décadas, tendo sido objeto de estudo para muitos países por serem fáceis de produzir, possuírem um custo baixo de produção e apresentarem relativamente uma alta eficiência de conversão (PEKSU, 2021).

A construção de uma CSSC consiste em um contra eletrodo (CE) como eletrodo positivo, um fotoanodo como eletrodo negativo, um corante e o eletrólito. O fotoanodo poroso é um material semiconductor, geralmente TiO_2 , que tem como função transportar os elétrons e levá-los de forma eficiente para o contra eletrodo. O corante serve como um auxiliador neste processo, ele é depositado sobre o material semiconductor para que se reduza a energia necessária pro fotoanodo conseguir conduzir os elétrons. Portanto, tornará a superfície do semiconductor mais sensível à luz visível. O eletrólito em CSSC está intimamente relacionado com a foto-conversão de energia e a durabilidade de uma célula solar. Ele age como um mediador entre o fotoanodo e o contra anodo, ou seja, reduzir as espécies oxidadas, e oxidar as espécies reduzidas (O'REGAN, 1991).

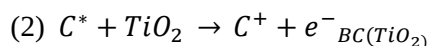
A componente do contra eletrodo (CE) é indispensável para uma célula solar, pois a sua função é a de coletar os elétrons oriundos do circuito externo e catalisar o par redox do eletrólito. Com isso, há a tarefa de encontrar materiais que possuam uma excelente atividade eletrocatalítica, alta área de superfície, e condutividade elétrica suficiente para exercerem um bom papel de CE (MADHU, 2014). Normalmente, a platina (Pt) é utilizada como contra eletrodo por possuir alta condutividade elétrica e atividade eletrocatalítica superior. Porém, devido ao seu alto custo, suas reservas minerais limitadas e pela instabilidade com o eletrólito, a procura por materiais substitutos se tornou crucial. Um dos métodos utilizados para aumentar a atividade eletrocatalítica do contra eletrodo com o eletrólito em célula solares sensibilizadas por corantes é colocar a biomassa em um ambiente com temperaturas de (400-900°C) sem a presença de oxigênio por meio da inserção do gás nitrogênio. Esta etapa de pirólise do material garante que os poros da biomassa aumentem de tamanho e, com isso, faz com que se crie mais sítios catalíticos ativos que auxiliam em uma transferência de elétrons mais rápida pro eletrólito, o que gera um aumento significativo no poder de conversão elétrica. (WANG, 2014)

O funcionamento básico de uma célula solar sensibilizada por corante segue o seguinte procedimento:

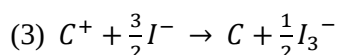
Ao receber uma iluminação, o corante (C) absorve esta luz e passa a estar no seu estado excitado (eq. 1)



O corante recém excitado transfere um de seus elétrons para a banda de condução do material semiconductor TiO_2 . Este elétron então percorrerá o circuito elétrico até chegar no contra eletrodo. (eq. 2)



O corante que foi oxidado anteriormente deverá ser regenerado por um dos íons do eletrólito. Neste caso, o íon Iodeto I^- oxidará para I_3^- e o corante sofrerá a reação de redução voltando ao seu estado original.



O elétron fotogerado advindo do semiconductor que percorreu o circuito elétrico até o contra eletrodo, agora passa a regenerar o íon I_3^- que havia sofrido oxidação, e que, portanto, estará estável novamente finalizando o ciclo.

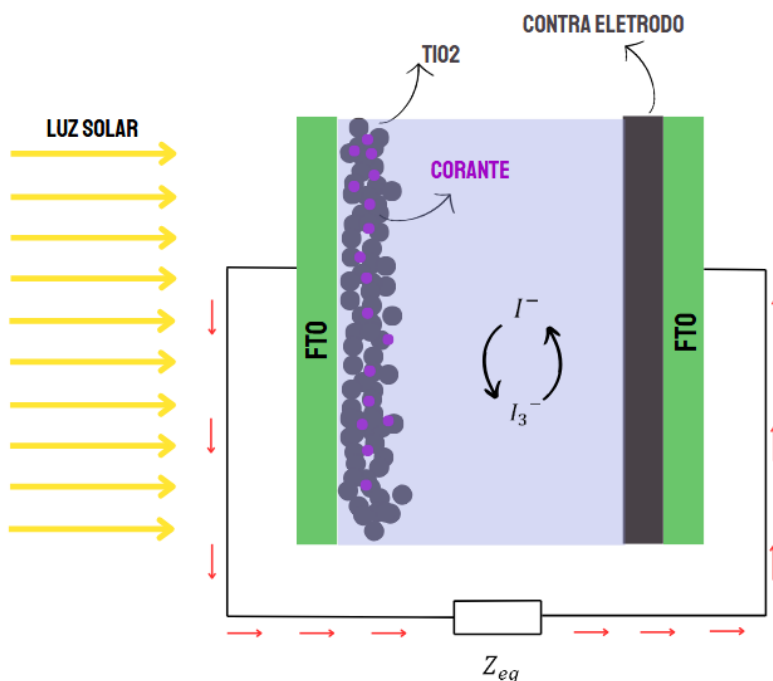
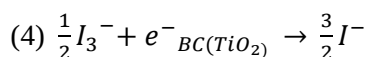


Figura 1. Funcionamento básico de uma célula solar sensibilizada por corante. (do autor)

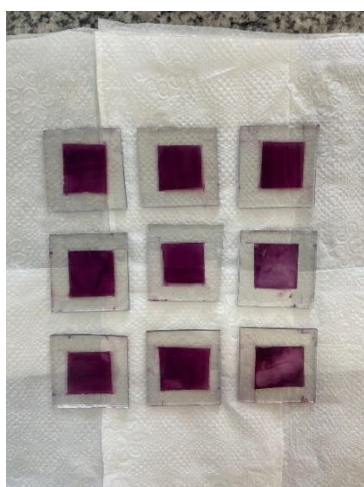
Metodologia

A biomassa de casca de arroz foi inicialmente triturada em um moinho de facas (tipo Willey) e seca em estufa à 100°C por 24h. Após secagem, passou pelo processo de ativação térmica em um reator de pirólise. Foram definidas três temperaturas de ensaio: 400°C, 500°C e 600°C, todas com a mesma taxa de aquecimento (10 °C/min) e permanência de 30 min na temperatura máxima. Os ensaios foram realizados sob uma pressão de 1 kgf/cm² e vazão de N₂ de 0,1 L/min. Logo após, o biochar obtido foi comunuído manualmente utilizando graal e pistilo de porcelana.

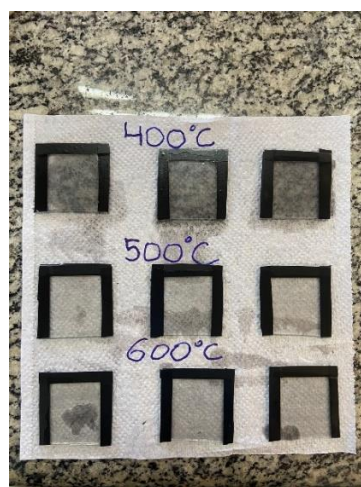
Os vidros condutores recobertos com óxido de estanho dopado com flúor (do inglês: fluorine-doped tin oxide, FTO) foram lavados por 10 minutos em ultrassom com detergente neutro (Extran, Merck, 5 %), enxaguados em água deionizada corrente e então postos no ultrassom com água deionizada por 10 minutos. Foram a seguir enxaguados com álcool isopropílico e novamente postos no ultrassom com álcool isopropílico por 10 minutos. As peças a seguir foram secas com jato de ar e delimitou-se com fita isolante de espessura 0,19 mm a área útil em que foi aplicado tanto o material semicondutor TiO₂ quanto a pasta do biochar obtido.

Para a construção do fotoanodo foi utilizado 2 g de pasta de titânia transparente TiO₂ (Sigma-Aldrich) dispersos em 20 mL de álcool isopropílico e depois aplicado sobre o vidro FTO com a área delimitada pela fita isolante. Foram aplicadas 5 camadas, com intervalo de 10 minutos para secagem entre camadas. Depois completamente seco, são retiradas as fitas e colocados no forno à 10°C/min até 400 °C. Após o resfriamento, as peças recobertas com TiO₂ são mergulhadas em um corante natural de suco de amora e descansados até que se penetre totalmente o corante na região delimitada pela pasta de titânia, aproximadamente 2 horas (Figura 2a).

Para poder aplicar o biochar sobre vidro recoberto previamente com camada condutora de FTO, (Figura 2b) foi utilizado 5 mL de uma solução 5 % p/p do polímero polivinilpirrolidona (PVP, Mw 1.000.000 g/mol) em álcool isopropílico para 5 g do biochar obtido que foi disperso com auxílio de ultrassom por 2 minutos. A aplicação da pasta de carbono sobre o lado condutor do vidro FTO é feita seguindo o método *doctor blade* e logo em seguida, depois de retirar a fita isolante, são colocados no forno à 10°C/min até 400°C.



(a) células do ânodo com corante



(b) células do cátodo com carbono

Figura 2. Imagens fotográficas: (a) filmes de TiO₂ corados com corante de suco de amora; (b) filmes obtidos utilizando os Biochar produzidos em diferentes temperaturas.

Para a montagem da célula solar dopada com corante, o fotoanodo foi sobreposto ao cátodo de biochar. O eletrólito foi produzido a partir de 0,6 mol/L de KI e 0,075mol/L de I_2 e inserido na célula já montada com o uso de uma seringa. As placas de vidros foram presas por grampos.

A determinação da tensão gerada a partir da iluminação direta com luz solar simulada (Fotokit, Metrohm, warm light), foi realizada com um multímetro.

Resultados e Discussão

A partir da célula solar sensibilizada por corante foi possível coletar os seus valores de tensão. A célula solar foi posicionada de tal forma que o lado sensibilizado por corante ficasse voltada para a luz incidente. Na tabela a seguir serão apresentados os valores de tensão encontrados em um multímetro para cada uma das células solares de área 17,4 cm² com as temperaturas de pirólise 400 °C, 500 °C e 600 °C.

	400 °C	500 °C	600 °C
	tensão (mV/cm ²)	tensão (mV/cm ²)	tensão (mV/cm ²)
C1	1,64	1,672	1,764
C2	1,62	1,660	1,741
C3	1,63	1,655	1,735

Figura 3. Tensão gerada na célula solar sensibilizada por corante para diferentes temperaturas de pirólise.

Na Figura 4a e 4b é possível visualizar que conforme há um aumento de luminosidade, a célula solar sensibilizada por corante produz uma maior tensão.



(a) Célula solar com iluminação ambiente



(b) Célula solar com iluminação solar simulada

Figura 4. Imagem fotográfica: (a) célula solar sob iluminação ambiente; (b) célula solar com iluminação solar simulada.

Conclusões

Foi observado que, de fato como a literatura nos mostra, o aumento da temperatura em ensaios de pirólise propicia a efetiva ativação deste material de carbono, provavelmente pelo aumentando do tamanho dos seus poros e, portanto, interagindo de forma mais eficiente com o eletrólito. Segundo o trabalho do autor, para o biochar da casca de arroz a temperatura que se mostrou mais eficiente foi a de 600 °C, produzindo em média 1,764 mV/cm².

Agradecimentos

Pelo apoio financeiro ao Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - PRH - ANP, projeto “Novas tecnologias ensino à eficiência energética no setor de petróleo, gás e biocombustíveis”, convênio ANP - PRH 13.1 UFRGS, processo nº 042319.

Referências Bibliográficas

- MADHU, R. Pumpkin stem-derived activated carbons as counter electrodes for dye-sensitized solar cells. RSC Advances, v. 4, n. 109, p. 63917-63921, 2014.
- O'REGAN, B.; GRÄTZEL, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. nature, v. 353, n. 6346, p. 737-740, 1991.
- PEKSU, E.; KARAAGAC, H. Characterization of Cu₂ZnSnS₄ thin films deposited by one-step thermal evaporation for a third generation solar cell. Journal of Alloys and Compounds, v. 862, p. 158503, 2021.
- RAIS, A.; WARTI, Y. Analysis of DSSC (dye sensitized solar cell) and characterization of ZnO-TiO₂ semiconductor using method sol-gel as a material solar cell. In: Journal of Physics: Conference Series. IOP Publishing, 2022. p. 012093.
- WANG, G. Hierarchical porous carbon derived from rice husk as a low-cost counter electrode of dye-sensitized solar cells. Renewable energy, v. 63, p. 708-714, 2014.