

ESTADO DA ARTE E TENDÊNCIAS PARA CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS

Francisco Anderson de Sousa Lima – f.andersonsl@terra.com.br
Universidade Estadual do Ceará, Mestrado em Ciências Físicas Aplicadas
Prof.: Paulo Cesar Marques de Carvalho – carvalho@dee.ufc.br
Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Elétrica
Prof.: Francisco Sales Ávila Cavalcante – fsales@uece.br
Universidade Estadual do Ceará, Mestrado em Ciências Físicas Aplicadas

Resumo. *O presente trabalho apresenta o estado da arte e as tendências para a utilização de matérias orgânicos em células solares fotovoltaicas. A análise dos artigos publicados nos últimos cinco anos sugere que a aplicação de materiais orgânicos para geração fotovoltaica tem crescido rapidamente, particularmente devido ao aumento na eficiência de conversão solar-elétrica, à melhoria dos processos industriais de fabricação e aumento na durabilidade de tais células. O possível aumento na competitividade econômica da energia fotovoltaica tem se mostrado o fator impulsionador das pesquisas na área.*

Palavras-chave: *Energia Solar, Células Solares Orgânicas, Eficiência de Conversão.*

1. INTRODUÇÃO

O mercado fotovoltaico, que tem apresentado crescimento com taxas superiores a 30% desde 1998, é dominado pelos semicondutores inorgânicos, sendo que mais de 98% dos sistemas fotovoltaicos existentes no mundo usa células a base de silício (Si), pois possuem uma tecnologia consolidada e apresentam rendimento máximo superior a 25%. Entretanto, o desempenho desse tipo de célula está muito próximo de seu limite, e os custos de produção são bastante elevados, pois há uso de materiais com alta pureza, de salas limpas, temperaturas elevadas (400-1400° C) e de processos altamente elaborados e com altos consumos de energia (J.J. Dittmer et al., 2000).

A fim de manter o crescimento no uso da energia fotovoltaica e tornar a tecnologia economicamente mais competitiva, as células solares orgânicas (CSO) vêm se consolidando como uma alternativa ao silício. Essas células apresentam inúmeras vantagens: podem ser produzidas através de processos industriais comuns a baixas temperaturas, ser fixadas sob substratos flexíveis e até impressas, podendo ser fabricadas em escala industrial, milhares de metros quadrados por dia. Essas vantagens possibilitam um baixo custo de produção. Entretanto, esse tipo de célula ainda apresenta desvantagens como: instabilidade morfológica, baixas eficiências de conversão e vida útil reduzida. Por outro lado, apesar de baixa, a eficiência tem aumentado rapidamente e hoje já se tem relatado valores superiores a 6% (J. Peet et. al, 2007). Um recente estudo mostrou que se a eficiência de conversão chegar a 8%, a energia produzida por células orgânicas se tornaria economicamente competitiva com as outras formas de energia alternativa (Krampitz Iris, 2007).

No Brasil costuma se chamar de células orgânicas as células sensibilizadas por corantes, que são células fabricadas com material inorgânico, utilizando corantes orgânicos com alta sensibilidade à luz para melhorar a sensibilidade.

Nesse trabalho será apresentado o estado da arte das células solares totalmente orgânicas. Estas células são formadas por uma heterojunção de semicondutores orgânicos que possuem afinidade eletrônica e potencial de ionização diferentes. A maioria das células orgânicas é composta por uma separação de fase, sendo uma composta por polímeros ou oligômeros condutores, e a outra, por derivados do fulereno.

2. EVOLUÇÃO HISTÓRICA

As primeiras células orgânicas produzidas alcançaram uma eficiência não maior que 0,1%. Em 1986 Tang mostrou que utilizando uma célula de heterojunção a eficiência seria aumentada em dez vezes, alcançando até 1%. A figura 1 mostra uma célula de heterojunção, onde MEH-PPV é um polímero orgânico que compõe a camada ativa, C60 é o fulereno, que é um ótimo receptor de elétrons, ITO é um condutor transparente, que juntamente com o Au forma os contatos elétricos.

O quadro 1 a seguir apresenta alguns dos mais importantes acontecimentos no desenvolvimento das células solares orgânicas.

Quadro 1- Síntese da evolução histórica das células solares orgânicas

Alguns importantes acontecimentos no desenvolvimento das células solares orgânicas	
2001	*Ramos usou um polímero de cabo duplo em células fotovoltaicas
2001	*Schmidt-Mende fez uma célula solar auto-organizada de um líquido cristalino de hexabenzocoronene e perilene
2000	*Peters / van Hal usaram o oligômero-C ₆₀ díades / tríades como um material ativo em células solares fotovoltaicas
1995	*Yu / Hall fizeram a primeira heterojunção dispersa de polímero/polímero
1994	*Yu / Hall fiz a primeira heterojunção dispersa de polímero/C ₆₀
1993	*Saricifici fez o primeiro dispositivo fotovoltaico com heterojunção dispersa
1991	*Hiramoto fez a primeira heterojunção dispersa fotovoltaica corante / corante por co-sublimação
1986	*Tang publicou o primeiro dispositivo fotovoltaico de heterojunção
1964	*Delacote observou um efeito retificativo quando magnésio ftalocianina (MgPh) foi colocado entre dois eletrodos metálicos diferentes
1958	*Kearns e Calvin trabalharam com magnésio ftalocianina (MgPh) medindo uma fotovoltagem de 200 mV
1906	*Pochetinto estudou a fotocondutividade do antraceno
1839	*Becquerel observou o efeito fotoeletroquímico

Fonte: (H. Spanggaard, F.C. Krebs, 2004)

Desde que Tang publicou o conceito de heterojunção, as células solares orgânicas vêm sendo produzidas da seguinte maneira: dois materiais orgânicos semicondutores, com diferentes afinidades eletrônicas e potenciais de ionização, são colocados em contato formando uma heterojunção. Os materiais que formaram a camada n terão maior afinidade eletrônica e os materiais que entram na composição da camada p, terão baixo potencial de ionização (H. Spanggaard, F.C. Krebs, 2004).

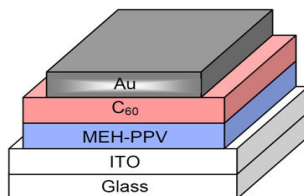


Figura 1- Célula solar orgânica de heterojunção com dupla camada.

O fulereno e seus derivavados são utilizados na maioria das camadas n das células orgânicas devido à sua grande afinidade eletrônica, o que possibilita que os mesmos sejam ótimos receptores de elétrons. Na figura 2 estão representados o fulereno e um de seus derivativos.

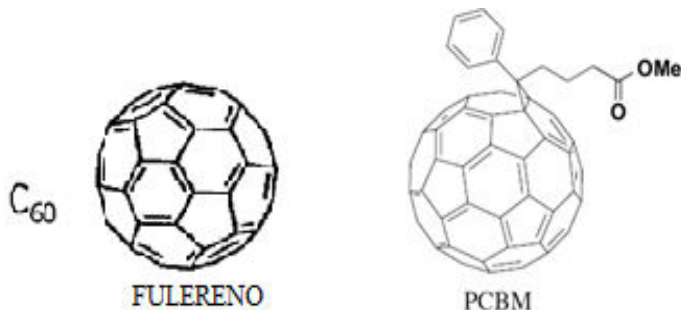


Figura 2- Na esquerda o fulereno e na direita seu derivado PCBM (sigla do inglês para [6, 6]-phenyl C60 butyric acid methyl ester).

A camada p, doadora de elétrons, é composta por diferentes tipos de materiais como: polímeros orgânicos, oligômeros orgânicos, nanotubos de carbono de parede simples ou de múltiplas paredes.

As células que apresentam melhor desempenho são as que são fabricadas de acordo com o processo de heterojunção dispersa (bulk heterojunction), onde os materiais doadores e receptores são misturados numa morfologia

nanométrica. Apesar de não se saber com precisão o que ocorre em uma heterojunção dispersa, esse tipo de heterojunção melhora consideravelmente o desempenho da CSO, sendo por isso utilizada em todas as CSO de alto desempenho.

A figura 3 mostra o diagrama esquemático de uma célula solar orgânica de heterojunção dispersa.

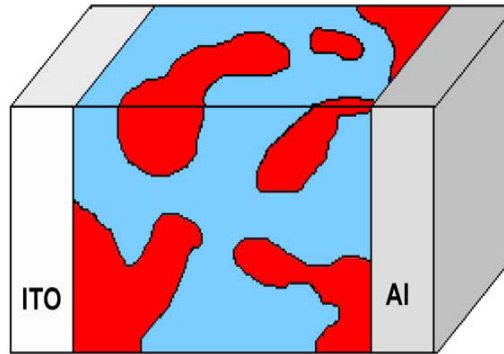


Figura 3- Célula solar orgânica de heterojunção dispersa (bulk heterojunction), a parte vermelha representa a camada ativa misturada dispersamente no PCBM.

3. ESTADO DA ARTE

3.1 Situação mundial

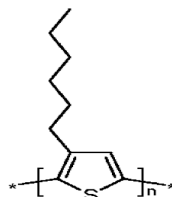
A análise dos trabalhos publicados no último quinquênio mostra que os resultados das pesquisas apontam um caminho como a melhor opção em células solares orgânicas: o uso da heterojunção dispersa (bulk heterojunction). Esse caminho mostra que os melhores resultados são sempre alcançados com o fulereno, ou seus derivados na camada n, pois a sua alta afinidade eletrônica, boa estabilidade morfológica e estabilidade ambiental parecem irrefutáveis.

Sabe-se que a eficiência desse tipo células depende dos seguintes fatores (A. Cheknane et. al, 2008):

- Taxa de absorção dos fótons;
- Geração de éxitons;
- Difusão de éxitons;
- Tempo de separação lacuna-elétron;
- Quantidade de transportadores em direção aos eletrodos;
- Nível de carregamento nos respectivos eletrodos.

Os esforços têm se concentrado em encontrar maneiras de melhorar o desempenho da camada p, de doadores de elétrons. Nesse sentido novos materiais têm sido testados a fim de serem aplicados, e muitas intervenções e tratamentos na morfologia nanométrica estão contribuindo para a melhoria do desempenho dessa classe de células.

Em número de pesquisas, a tendência identificada é a utilização de polímeros orgânicos, pois apresentam características que contribuem para um melhor desempenho na doação de elétrons. Dentre as características pode-se mencionar absorção da luz, fotogeração e transporte e extração de transportadores de carga. Existe uma quantidade considerável de polímeros utilizados, sendo o polímero P3HT - poly (3-hexylthiophene) a melhor opção, pois apresenta alto grau de cristalinidade, grande mobilidade das lacunas e boa estabilidade nas condições ambientes (Y. Hayashi et al., 2008). A eficiência de conversão de uma célula de heterojunção dispersa P3HT/PCBM tem obtido sempre valores superiores a 4% tendo sido consideravelmente melhorada através de um tratamento térmico específico (YU Huang Zhong and PENG Jun-Biao, 2008). O uso desse tratamento tem produzido maior estabilidade na morfologia da interface (B. Paci, et al., 2008). Esses procedimentos têm garantido às células rendimentos superiores a 6%. Na figura 4 pode-se observar o conjugado polimérico mais utilizado na camada ativa das células solares orgânicas.



P3HT

Figura 4- Conjugado polimérico utilizado na heterojunção dispersa.

Uma alternativa ao tratamento térmico é a incorporação de uma pequena concentração de alkanethiols durante o processo de confecção da heterojunção, o que possibilita um controle da morfologia da célula durante sua fabricação. Dessa forma, conseguem-se rendimentos da ordem de 6%, tornando desnecessário um subsequente tratamento térmico e, conseqüentemente, diminuindo os custos de produção (J. Peet et. al, 2007).

Vem se destacando também a incorporação de nanotubos. Os nanotubos de carbono de parede simples têm atraído muito a atenção dos pesquisadores e CSO, pois apresentam propriedades muito favoráveis à sua aplicação. Essas estruturas são nanofios unidimensionais que podem ser encontrados nos estados metálico e semicondutor, podem facilmente receber os elétrons e transportá-los sob condições quase idéias (Nogueira et.al, 2007). As primeiras experiências realizadas no Brasil com esse tipo de material obtiveram uma eficiência de conversão de 1,5%.

Outro caminho que está sendo seguido é o da aplicação de oligômeros orgânicos. Esses compostos apresentam uma série de vantagens em relação aos conjugados poliméricos orgânicos. A polidispersão estreita e o baixo peso molecular proporcionam um modelo para estudo análogo ao dos conjugados poliméricos, além de produzir sistema de moléculas bem definido, reduzindo a possibilidade da ocorrência de defeitos nas cadeias moleculares. Outra grande vantagem dos oligômeros é capacidade de confeccionar materiais com moléculas altamente cristalinas por deposição de vapor, o que é muito desejável em eletrônica orgânica, inclusive nos dispositivos fotovoltaicos (Y.-G. Kim et al., 2008). Dentre esses oligômeros o p-OAX-X foi o protagonista de um recente artigo (Y.-G. Kim et al., 2008), que o estuda como um fotosensibilizador para células solares orgânicas. A figura 5 mostra um oligômero utilizado na camada ativa das CSO.

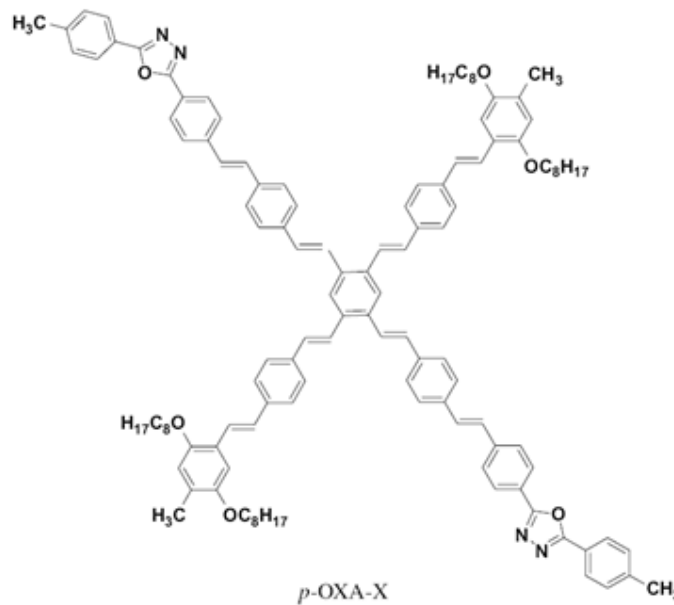


Figura 5- Oligômero utilizado como doador de elétrons.

A tabela 1 resume as principais linhas de pesquisa identificadas através desse trabalho.

De modo sintético, os avanços em células solares orgânicas são descritos na Tabela 1, que classifica os tipos de material utilizado de acordo com rendimento e com o status da pesquisa.

Tabela 1- Resumo das principais linhas de pesquisa identificadas nesse trabalho.

Tabela resumo			
Camada n	Camada p	Rendimento	Estatus
PCBM	P3HT	6%	Pesquisa de laboratório
PCBM	p-OXAX	1%	Pesquisa de laboratório
PCBM	Nanotubos de carbono	1,50%	Pesquisa de laboratório

3.2 Situação no Brasil

No Brasil, entre os grupos que realizam pesquisas em CSO, podemos citar.

O Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) possui um laboratório de nanotecnologia e energia solar, sob a coordenação da Prof.^a: Ana Flavia Nogueira. Essa infra-estrutura está em plena atividade, produzindo diversos artigos sobre células solares orgânicas, sejam sensibilizadas por corantes, ou com células de heterojunção. Os trabalhos mais recentes são baseados na utilização de nanotubos de carbono de parede simples como material ativo da camada p em heterojunção com o PCBM, derivado do fulereno na camada n, alcançando eficiência de conversão de 1,5%. O Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná (UFPR) mantém um grupo de pesquisa em dispositivos nanoestruturados, sob a coordenação da Prof.^a: Lucimara Stolz Roman. O grupo conta com uma linha de pesquisa em células solares orgânicas. O Laboratório de Sistemas Nanoestruturados do Departamento de Física da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), sob a coordenação da Prof.^a: Françoise Toledo Reis, realiza pesquisas em células solares orgânicas. Na Universidade Federal do Piauí, o seu Departamento de Física conta com um grupo de pesquisa em Materiais e Bionanotecnologia, que sob a coordenação dos prof.^{os}: Helder Nunes da Cunha e Cleide Maria Leite de Souza, possui uma linha de pesquisa em células solares orgânicas. O professor Roberto Mendonça Faria, coordenador do grupo de Polímeros na Universidade de São Paulo (USP), Instituto de Física de São Carlos. Está iniciando suas pesquisas em células solares orgânicas.

3.3 Aplicações Industriais

A empresa emergente americana Konarka é a mais avançada na tecnologia das CSO. Em 2004 ela adquiriu as pesquisas em CSO da Siemens. Atualmente a empresa já conseguiu produzir células orgânicas por impressão. A célula produzida por essa empresa usa o tecnologia de heterojunção dispersa e já recebeu sinal verde para ser produzida comercialmente. Como a célula piloto foi produzida em março de 2008, espera-se que em poucos meses a mesma esteja no mercado, com aplicação imediata em nichos com pouca exigência energética; carregadores de celulares e smartphones, suprimento de energia para notebooks, dentre outros.

3.4 Tendências de Futuras

De acordo com pesquisas recentes (Castrucci et al., 2006) os materiais mais promissores no que diz respeito à conversão de energia, são os nanotubos de carbono de paredes múltiplas, que são múltiplas camadas de grafite formando cilindros concêntricos (M. De Crescenzi et al., 2007). Muitos institutos de pesquisas estão voltando suas atenções para esse tipo de material. Acredita-se que a utilização de um modelo físico para se entender com profundidade o que realmente ocorre na nanomorfologia da heterojunção dispersa possa melhorar consideravelmente o desempenho das CSO. Espera-se que em poucos anos as CSO alcancem uma eficiência de conversão superior a 10%. Nesse tempo as mesmas entrarão de maneira definitiva no mercado em aplicações com maiores exigências de energia e maior complexidade.

Agradecimentos

Este trabalho contou com o apoio do Mestrado em Ciências Físicas Aplicadas – UECE, do departamento de Engenharia Elétrica – UFC. Agradecimentos especiais ao professor Guilherme Corrêa, que muito contribuiu para o entendimento inicial da química das células solares orgânicas.

REFERÊNCIAS

- J.J. Dittmer et al. 2000. Crystal network formation in organic solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 61 (2000), pp 53-61.
- J. Peet et al. 2007. Efficiency enhancement in low-bandgap polymer solar cells by processing with alkane dithiols. *Nature Materials*, vol. 6 (2007), pp. 497-500.
- Krampitz Iris. 2007. Flexible energy: Research on organic solar cells has entered an exciting phase, *Renewable Energy World*, vol. 10 (2007), pp 105-109.
- H. Spanggaard, F.C. Krebs 2004. A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 83. (2004), pp. 125-146.
- A. Cheknane, et al. 2008. An equivalent circuit approach to organic solar cell modelling, *Microelectronic Journal*, vol. 39 (2008), pp 1173-1180.
- Y. Hayashi et al. 2008. Bulk heterojunction solar cells based on two kinds of organic polymers and fullerene derivative / *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* vols. 313–314 (2008), pp. 422–425.
- YU Huang Zhong and PENG Jun-Biao. 2008. Annealed Treatment Effect in Poly(3-hexylthiophene):Methanofullerene Solar Cells, *Chinese Physics Letter*, vol. 25 (2008), pp 1411.
- B. Paci, et al. 2008. Photo-degradation and stabilization effects in operating organic photovoltaic devices by joint photo-current and morphological monitoring. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 92 (2008), pp 799-804.
- Nogueira et al. 2007. Polymer Solar Cells Using Single-Wall Carbon Nanotubes Modified with Thiophene Pedant Groups, *Jornal Physical Chemistry* vol. 111 (2007), pp 18431-18438.
- Y.-G. Kim et al. 2008 p-OXA-X: A new oligo photosensitizer for organic solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 92 (2008), pp. 307–312

- Castrucci et al. 2006. Large photocurrent generation in multiwall carbon nanotubes, *Applied Physics Letter*, vol 89 (2006), pp. 253107.
- M. de Crescenzi et al. 2007. Visible and near ultraviolet photocurrent generation in carbon nanotubes, *Surface Science*, vol. 601 (2007), pp. 2810–2813.

STATE OF THE ART AND TRENDS TO ORGANIC SOLAR CELLS

Abstract. *This work presents the state of the art and trends on organic solar cells. The reports published in the last five years are presented and discussed, focusing on the application of organic compounds to build these cells. It is shown that researches have led to increase in the efficiency of converting solar-electric, improvement in industrial manufacturing and the durability of such cells. The possible increase in economic competitiveness of photovoltaic energy has driven the research in this field.*

Key words: *Solar Energy, Organic Solar Cells, conversion efficiency.*