

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA

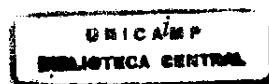
**CÉLULAS SOLARES DE “GRÄTZEL” COM
ELETRÓLITO POLIMÉRICO**

Ana Flávia Nogueira

Tese de Doutorado

Orientador: Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli

Campinas, São Paulo, 2001



*“A falsa ciência cria ateus, a
verdadeira faz o homem prostar-se
diante da divindade”*

Voltaire

*Aos meus pais
Flavio e Albinela,
À minha irmã Ana Mara*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Marco-Aurelio De Paoli, pela orientação, paciência e constante incentivo desde os tempos de mestrado e por todo apoio e calorosa “discussão” deste trabalho. Obrigada por ser minha referência nesta tese de doutorado.

Ao Prof. James Durrant, pela grandiosa colaboração no desenvolvimento deste trabalho, pela discussão e oportunidade de estágio em seu laboratório no Imperial College em Londres.

À Dra. Claudia Longo, pela amizade sincera, intensa colaboração, discussão deste trabalho e pelo ensinamento da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica.

À Profa. Tereza Atvars, pelas sugestões e correção da escrita do Capítulo V.

À Profa. Inês Joekes (Profi) pelas discussões no corredor do Instituto de Química e pelo ensinamento da fisico-química.

Ao Prof. Wilson Jardim, pela minha primeira amostra de TiO_2 e discussão deste trabalho.

Ao Prof. Roy Edward Bruns, pela colaboração na etapa de planejamento experimental das blendas poliméricas.

Ao Dr. Wilson Gazotti, pela amizade, discussão e aprendizado, principalmente durante os estudos sobre eletrólitos poliméricos.

Ao Mauro Soto Oviedo pela amizade, discussão do trabalho e ajuda nos momentos em que eu mais precisei.

À Profa. Jenny Nelson e ao Sr. Richard Monkhouse pela colaboração na modelagem das curvas *IV*.

Ao Dr. Saif Haque pela acolhida em Londres, ensinamento e discussão da técnica de espectroscopia de absorção transiente.

Aos meus parceiros de laboratório, Dermeval Carinhana Jr, Dirnei Ap. Machado, Emerson Giroto, Liliana Micaroni, Márcia Silva Spinacé, Milena Martins e Roselena Faez (em ordem alfabética), pelos trabalhos desenvolvidos e amizade. À minha aluna de iniciação

Fabiane, por testar meu conhecimento em química. A todos os colegas do grupo que tive o prazer de conviver durante desde o tempo de mestrado, pela amizade e colaboração.

Aos amigos Carol Olson, Sven Södergren, Ivan Montanari e Richard Willis, pelo apoio e amizade durante minha estadia no Imperial College.

A tutti i miei amici italiani di verità e i miei amici italiani “di cuore” per il amabile soggiorno in Wilson House”, especialmente il mio amico romano Andrea.

Ao Airton pela preparação dos eletrodos de platina. e ao Érico pelas micrografias eletrônicas de varredura de emissão de campo.

A todos os funcionários do Instituto de Química da Unicamp que participaram direta e indiretamente deste trabalho.

À Fapesp pela bolsa de doutorado concedida (Processo 98/10-567-6).

À Profª. Maria de Jesus Peres Sanz, responsável por despertar a química em minha vida já nos tempos de colegial de uma forma divertida.

À Profª. Viktoria Klara Lakatos Osório, a quem sou muito agradecida pelo apoio, amizade e confiança durante meus 4 anos de iniciação científica no IQ da USP.

Aos amigos Domingos e Terezinha, por tornarem agradável minha jornada diária a Campinas. Pela amizade sincera e pelo imenso apoio.

À minha amiga Adriana, por ser minha amiga, sempre.

À toda minha família “italiana”, em especial aos meus avós, tio Antônio, tia Cecília, meus primos Mário, Fernanda e Carolina pelo barulho, incentivo e carinho. À Dete, minha segunda mãe pelo amor e por sempre chorar nas despedidas. Ao Thales, meu cunhado predileto, pelas palavras sábias e carinho. Ao Flávio, pela paciência e amor durante a redação desta tese.

Aos meus pais e a minha irmã, que sempre estiveram ao meu lado. Este trabalho só foi possível com o apoio, o amor e muita, muita paciência que vocês me proporcionaram.

Ao meu anjo, por permitir a realização de meus desejos mais secretos.

RESUMO

CÉLULAS SOLARES DE “GRÄTZEL” COM ELETRÓLITO POLIMÉRICO

Ana Flávia Nogueira

Orientador: Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli

Laboratório de Polímeros Condutores e Reciclagem, Instituto de Química
Universidade Estadual de Campinas

O objetivo deste trabalho é preparar e caracterizar uma célula fotoeletroquímica de TiO_2 sensibilizada por corante, conhecida como célula solar de “Grätzel”, com um eletrólito polimérico. Foi utilizado o elastômero poli(epicloridrina-co-óxido de etileno), P(EO-EPI), complexado com LiI e NaI na preparação dos eletrólitos poliméricos. Os eletrólitos foram caracterizados térmica e eletricamente pelas técnicas de DSC/TGA e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), respectivamente, em função da concentração do sal, umidade relativa e temperatura. O sistema contendo P(EO-EPI)/ 9 % NaI (m/m) apresentou a maior condutividade iônica, $\sigma = 1,5 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ ($[\text{H}_2\text{O}] < 1 \text{ ppm}$, $30 \text{ }^\circ\text{C}$) e foi utilizado como eletrólito sólido em uma célula de “Grätzel”.

O dispositivo sólido apresentou valores de conversão de fótons incidentes em elétrons de 60 % entre 520-530 nm, quando irradiado no sentido substrato-eletrólito e 50 % no sentido eletrólito-eletrólito. A proximidade destes dois valores é um dos fatores que sugere o entupimento dos poros do filme de TiO_2 (4 μm de espessura) pelo eletrólito polimérico. As curvas *IV* foram ajustadas empiricamente a uma equação de dois diodos. Sob intensidade de 100 mWcm^{-2} , o dispositivo apresentou potencial de circuito aberto (V_{oc}), corrente de curto-circuito (I_{sc}) e eficiência (η), iguais a 0,820 V, $4,2 \text{ mAcm}^{-2}$ e 1,6 %, respectivamente. Quando o dispositivo é irradiado a 10 mWcm^{-2} , η aumentou para 2,6 %.

De acordo com técnica de espectroscopia de absorção transiente na escala de micro a milissegundos, o processo de injeção não é afetado pelo eletrólito polimérico, ocorrendo na escala de pico a fentosegundos, com rendimento de 100 %. Os valores de $\tau_{1/2}$ para os processos de regeneração do corante e de recombinação entre os elétrons fotogerados e o corante oxidado foram iguais a 5-50 μ s e 2 ms, respectivamente. O processo de regeneração é muito lento se comparado ao dispositivo com eletrólito líquido ($\tau_{1/2} \sim 100$ ns) e a proximidade da escala de tempo sugere uma competição entre esses dois processos. Isso é causado pela baixa condutividade iônica do eletrólito polimérico, limitando o transporte de massa dentro do filme de TiO₂, comprometendo os processos cinéticos e portanto a eficiência da célula. O alto valor para V_{oc} foi atribuído ao forte caráter básico do polímero que interage com os sítios ácidos de TiO₂, deslocando a dependência dos processos de recombinação, em relação ao potencial aplicado, para valores mais negativos. O dispositivo sólido apresentou uma boa estabilidade durante os primeiros 75 dias de exposição sob condições de 10 e 100 mWcm⁻², correspondendo a 1800 h de irradiação contínua. Embora o teste de estabilidade ainda seja um estudo preliminar, podemos destacar alguns fatores responsáveis pela diminuição inicial tanto de I_{sc} quanto de V_{oc} como a migração do corante de rutênio para o filme polimérico bem como sua fotodegradação; evaporação da acetona residual utilizada na preparação da solução do eletrólito; baixa concentração de íons iodeto e evaporação de iodo presentes no eletrólito; estabilidade do contra-eletrodo e fotodegradação do copolímero. De acordo com o teste de repetibilidade, um outro ponto que precisa ser mais bem explorado, e principalmente otimizado, está relacionado à preparação dos filmes de TiO₂ nanoporosos. É necessário obter filmes uniformes em relação à estrutura e morfologia, com a finalidade de produzir células solares com maiores eficiências e desempenho reprodutível.

Em conclusão, esta tese demonstrou que é possível construir um dispositivo fotoeletroquímico tipo célula de "Grätzel" usando um eletrólito polimérico seco preparado a partir de um produto industrial (P(EO-EPI) foi produzido pela Daiso Co. Ltd. de Osaka, Japão). A eficiência e a estabilidade desta célula solar permitem antever possibilidades de aplicação prática em médio prazo. Foi protocolado um pedido de depósito de patente no INPI sob o no. 101.013-1 em 16/02/2001.

ABSTRACT

“GRÄTZEL” SOLAR CELLS WITH A POLYMER ELECTROLYTE

Ana Flávia Nogueira

Supervisor: Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli

Laboratório de Polímeros Condutores e Reciclagem, Instituto de Química

Universidade Estadual de Campinas

In this work we prepared and characterized a dye sensitized solar cell or “Grätzel” solar cell with a polymer electrolyte. The polymer electrolyte studied was the elastomer poly(ethylene oxide-*co*-epichlorohydrin), P(EO-EPI) filled with LiI and NaI. Both electrolytes were thermally and electrically characterized by DSC/TGA and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) techniques, as a function of salt content, humidity and temperature. The electrolyte containing 9 % NaI (w/w) presented the highest ionic conductivity, $1.5 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ ($[\text{H}_2\text{O}] < 1 \text{ ppm}$, $30 \text{ }^\circ\text{C}$), and was employed as electrolyte in a solid state dye sensitized cell.

The solid state device presented photon-to-current conversion values of 60 % between 520-530 nm, when irradiated in the substrate-electrode direction and 50 % in the electrolyte-electrode direction. The proximity of these two values suggests that the polymer electrolyte fulfills the nanopores of the TiO_2 film. The IV curves were modeled according to a two-diode equation. Under 100 mWcm^{-2} , the device exhibited an open circuit voltage (V_{oc}), short circuit current (I_{sc}) and efficiency (η), equal to 0.820 V, 4.2 mAcm^{-2} and 1.6 %, respectively. When the device was irradiated at 10 mWcm^{-2} , η increased to 2.6 %.

According to the transient absorption spectroscopy technique in the micro-milliseconds time scale, the injection process is ultrafast, occurring in the femtosecond time scale. The values of $\tau_{1/2}$ for the regeneration and recombination (k_{CR}) processes were determined, being

equal to 5-50 μ s and 2 ms, respectively. The regeneration process is very slow in comparison to the same process in a dye sensitized cell using a liquid electrolyte ($\tau_{1/2} \sim 100$ ns). The proximity of the rate constant for both processes indicates the existence of a kinetic competition. This is caused by the low ionic conductivity and low iodide concentration in the polymer electrolyte, which limits de mass transport inside the TiO₂ film, compromising the kinetic processes and efficiency of the cell. The high V_{oc} value obtained was attributed to the strong basic character of the copolymer used in the electrolyte. The copolymer strongly interacts with the acid sites of the TiO₂, shifting the potential dependence of the recombination processes to more negative values. The solid state device showed a reasonable stability in the first 75 days, corresponding to 1800 h of continuous irradiation. This study suggested that several factor contribute to the initial decrease observed for the I_{sc} and V_{oc} values such as shifting of de ruthenium dye to the electrolyte and its photodegradation; evaporation of the remaining acetone used to prepare the electrolyte solution; low concentration of iodide and iodine evaporation presented in the electrolyte; counter-electrode instability and copolymer photodegradation.

In summary, this thesis demonstrated that is feasible to assemble solid state versions of a dye sensitized solar cell using a dry polymer electrolyte prepared from a commercial product (P(EO-EPI) is provided by Daiso Co. Ltd., Osaka). The efficiency and stability allow us to predict possibilities for practical application of these cells in the near future.

CURRICULUM

FORMAÇÃO ACADÊMICA

Mestre em Química

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas - 1998

Bacharel em Química

Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo – 1996

PUBLICAÇÕES

- W.A. Gazotti, A.F. Nogueira, E.M. Giroto, L.Micaroni, M. Martini, S. das Neves e M.-A. De Paoli, "Optical Devices Based on Conductive Polymers", in Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials, Chapter 2 Vol. 10, H. S. Nalwa (ed) (Academic Press, San Diego, USA) (2000).
- A. F. Nogueira, N. Alonso-Vante e M.-A De Paoli, "Solid-State photoelectrochemical device using poly(o-methoxyaniline) as sensitizer and an ionic conductive elastomer as electrolyte", *Synth. Met.*, 105 (1999) 23.
- A. F. Nogueira, L.Micaroni, W. A. Gazotti e M.-A De Paoli, "Enhanced photoresponse of poly(3-methylthiophene) supported on TiO₂", *Electrochem. Commun.*, 1 (1999) 262.
- A. F. Nogueira e M.-A De Paoli, "A dye sensitized TiO₂ photovoltaic cell constructed with an elastomeric electrolyte", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 61 (2000) 135.
- W. A. Gazotti, A. F. Nogueira, E. M. Giroto, M.C. Galazzi e M.-A De Paoli, "Flexible photoelectrochemical devices based on conducting polymers", *Synth. Met.*, 108 (2000) 151.
- D. Carinhana Jr., A. F. Nogueira, R. Faez e M.-A. De Paoli, "Photoelectrochemical properties of PANi-DBSA/EPDM Blends", *Synth. Met.* 121 (2001) 1569.

- W. A. Gazotti, E.M. Girotto, A. F. Nogueira e M.-A De Paoli, "Solid state photoelectrochemical cell using a poly(thiophene) derivative as photoactive electrode", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 69 (2001) 315.
- A. F. Nogueira, M.A.S. Spinacé, W.A. Gazotti, E.M. Girotto e M.-A. De Paoli, "Poly(ethylene oxide-co-epichlorohydrin)/NaI: A promising polymeric electrolyte for photoelectrochemical cells", *Solid State Ionics*, 140 (2001) 327.
- A. F. Nogueira, J.R. Durrant e M.-A. De Paoli, "TiO₂/dye photoelectrochemical cell using a polymer electrolyte", *Adv. Mater.*, 13 (2001) 826.
- A. F. Nogueira, M.-A. De Paoli, I. Montanari, R. Monkhouse, J. Nelson e J.R. Durrant, "Electron transfer dynamics in dye sensitised nanocrystalline solar cells using a polymer electrolyte", *J. Phys. Chem. B.*, no prelo.
- M.-A. De Paoli, A F. Nogueira, D.A Machado e C. Longo, "All-polymeric electrochromic and photoelectrochemical devices: new advances", *Electrochim. Acta*, no prelo.

PATENTE

- A. F. Nogueira e M.-A. De Paoli, "Célula Solar de TiO₂ Nanocristalino Sensibilizado Utilizando Eletrólito Polimérico sem Solvente", Patente registrada no Instituto Nacional da Propriedade Industrial em 13/03/2001 sob o n^o. 101.013-1.

PARTICIPAÇÃO EM REUNIÕES CIENTÍFICAS

- A. F. Nogueira and M.-A. De Paoli, "Fotoeletroquímica de TiO₂ sensibilizado por poli(o-metoxianilina)"- Eletrólito Líquido", 20^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Resumo-EQ-71, Poços de Caldas-MG (1997).
- A. F. Nogueira and M.-A. De Paoli, "Fotoeletroquímica de TiO₂ sensibilizado por poli(o-metoxianilina)", XIII Congreso De La Sociedad Iberoamericana de Electroquímica, Viña Del Mar, Chile, (1998).
- A. F. Nogueira, C.G.Garcia, N.Y.M. Iha and M.-A. De Paoli, "A Dye sensitized photoelectrochemical cell constructed with an elastomeric solid-state electrolyte", 12th

- International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Berlin, Alemanha (1998).
- A. F. Nogueira, L. Micaroni, W.A. Gazotti e M.-A. De Paoli, "Fotoeletroquímica do poli(3-metiltiofeno) suportado em TiO_2 ", XI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Electroanalítica, sessão E-15, Maragogi-AL (1999).
- A. F. Nogueira e M.-A. De Paoli, "All-plastic dye sensitized TiO_2 photovoltaic cell constructed using a polymer electrolyte", 50th International Society of Electrochemistry Meeting, Pavia, Itália (1999).
- A. F. Nogueira, M.A.S. Spinacé, W.A. Gazotti, E.M.Girotto e M.-A. De Paoli, "Poli(epicloridrina-co-óxido de etileno)/NaI-I₂: um promissor eletrólito polimérico para células solares", 5^o Congresso Brasileiro de Polímeros, ABPOL, Águas de Lindóia-SP 1999.
- R. Faez, A.F. Nogueira, D. Carinhana Jr e M.-A. De Paoli, "Photoelectrochemical properties of PANi-DBSA/EPDM Blends", International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, ICSM, Gastein, Austria 2000.
- A. F. Nogueira, F. Ocampos, W.A. Gazotti and M.-A. De Paoli, "Highly efficient TiO_2 /dye photoelectrochemical cell using a dry polymeric electrolyte", 13th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Snowmass, USA 2000.
- A. F. Nogueira, J.R. Durrant and M.-A. De Paoli, " TiO_2 /dye photoelectrochemical cell using a polymer electrolyte", European Workshop on Novel Photovoltaic Cells, Bath, Inglaterra 2000.
- A. F. Nogueira, S. Södergren, I. Montanari, M.-A. De Paoli and J.R. Durrant, "Electron transfer kinetics in solid state dye sensitised photovoltaic cells employing polymer electrolytes", 13th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Snowmass, USA 2000 e no European Workshop on Novel Photovoltaic Cells, Bath, Inglaterra 2000.

- W. A. Gazotti, M.A.S. Spinacé, A.F. Nogueira, E.M. Giroto e M.-A. De Paoli, "Elastômeros condutores iônicos como eletrólitos para células eletroquímicas", Congresso em Ciência de Materiais- SULMAT2000, Joinville-SC 2000.
- M.-A. De Paoli, W.A. Gazotti, E.M. Giroto, A.F. Nogueira, D.A. Machado e G. Casalbore-Miceli, "All-polymeric electrochromic and photoelectrochemical devices: new advances", NATO Advanced Research Workshop on Electrochemistry of Electroactive Polymer Films, Poraj near Czestochowa, Polônia 2000.
- A. F. Nogueira, C. Longo, J.R. Durrant e M.-A. De Paoli, "Highly efficient TiO₂/Dye photoelectrochemical cell using a dry polymer electrolyte", Sixth International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials, Jaboatão dos Guararapes-PE 2001.
- C. Longo, H. Cachet, G. Folcher, A.F. Nogueira e M.-A. De Paoli, "Solid state solar cell based on dye sensitized TiO₂/SnO₂: Study by Electrochemical Impedance Spectroscopy", 13th International Workshop on Quantum Solar Energy Conversion, Quantsol, Kirchberg, Austria 2001.
- I. Montanari, J.N. Clifford, A.F. Nogueira, M.-A. De Paoli, J. Nelson e J.R. Durrant, "Iodide electron transfer kinetic in dye-sensitised solar cells", 13th International Workshop on Quantum Solar Energy Conversion, Quantsol, Kirchberg, Austria 2001.
- A. F. Nogueira, J.R. Durrant e M.-A. De Paoli, "Células fotoeletroquímicas utilizando TiO₂/corante e eletrólito polimérico - perspectivas", XII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, sessão E-15, Gramado-RS (2001).
- B. C. Longo, A.F. Nogueira e M.-A. De Paoli, "Célula solar sólida de TiO₂ nanocristalino sensibilizado- estudado por espectroscopia de impedância eletroquímica", XII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, sessão E-15, Gramado-RS (2001).
- A. F. Nogueira, M.A.S. Spinacé, W.A. Gazotti e M.-A. De Paoli, "Caracterização elétrica e térmica do eletrólito polimérico poli(epicloridrina-co-óxido de etileno)/LiI", Resumo-QM-100; 24^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas-MG (2001).

- V.C. Nogueira, A.F. Nogueira, J.N.Freitas, C.Longo e M.-A. De Paoli, "Célula solar de TiO_2 nanocristalino: Influência da composição do eletrólito sólido polimérico", FT-07; 24ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas-MG (2001).
- J.N. Freitas, C. Longo, V.C. Nogueira, A.F. Nogueira e M.-A. De Paoli, "Influência das propriedades do filme nanocristalino de TiO_2 no desempenho de células solares regenerativas sólidas", FT-08; 24ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas-MG (2001).
- F.F. Brito, A.F.Nogueira, R. Faez e M.-A. Paoli, "Preparação e caracterização elétrica da blenda: Epichlomer-16/Pani", QM-119, 24ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas-MG (2001).

ÍNDICE

CAPÍTULO I- INTRODUÇÃO GERAL	1
I.1- A natureza da luz solar	6
I.2- Células fotovoltaicas	7
I.2.1- Histórico	7
I.2.2- O efeito fotovoltaico	9
I.2.2.1- Junção p-n no escuro	9
I.2.2.2- Junção p-n sob iluminação	13
I.2.2.3- Fatores que contribuem para diminuição na potência	15
I.2.3- Tipos de células fotovoltaicas	17
I.3- Células Fotoeletroquímicas	20
I.3.1- O efeito fotoeletroquímico	21
I.3.2- Sensibilização de Semicondutores	25
I.3.2.1- De Ciamician, Gerischer até Grätzel	27
I.3.3- Células Fotoeletroquímicas de TiO ₂ nanocristalino sensibilizado ou células de “Grätzel”	28
I.3.3.1- O filme poroso nanocristalino	32
I.3.3.2- Transporte de carga e geração de fotocorrente	35
I.3.3.2.1- Estados de superfície	38
I.3.3.3- O corante	40
I.3.3.4- O contra-eletrodo e o eletrólito	42
CAPÍTULO II- OBJETIVOS	47
CAPÍTULO III- O ELETRÓLITO POLIMÉRICO	51
III.1- Introdução	51
III.1.1- Propriedades do eletrólito polimérico	53
III.1.2- Condutividade iônica	55

III.1.3- Matrizes poliméricas alternativas ao uso de PEO	58
III.2- Parte Experimental	61
III.2.1- Preparação do eletrólito polimérico	61
III.2.2- Medidas de condutividade iônica	63
III.2.3- Análise térmica	64
III.3- Resultados e Discussão	65
III.3.1- Medidas de condutividade iônica	65
III.3.2- Medidas de análise térmica	73
III.3.3- Medidas de análise termogravimétrica	80
CAPÍTULO IV- MONTAGEM E CARACTERIZAÇÃO DA CÉLULA	87
SOLAR DE GRÄTZEL DE ESTADO SÓLIDO	
IV.1- Introdução	87
IV.1.1- Princípio de operação e características elétricas da célula de “Grätzel”	88
IV.2- Parte Experimental	91
IV.2.1- Preparação e caracterização do filme mesoporoso de TiO ₂	91
IV.2.2- Sensibilização do filme de TiO ₂	92
IV.2.3- Preparação do contra-eletrodo	93
IV.2.4- Preparação do eletrólito polimérico	93
IV.2.5- Montagem do dispositivo sólido	93
IV.2.6- Caracterização da célula fotoeletroquímica	94
IV.3- Resultados e Discussão	96
IV.3.1- Morfologia dos filmes de TiO ₂	96
IV.3.2- Espectros de ação	99
IV.3.3- Características das curvas corrente-potencial (<i>IV</i>)	101
IV.3.4- Teste de estabilidade e repetibilidade	114
CAPÍTULO V- ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO TRANSIENTE-	125
ESTUDOS DOS PROCESSOS DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA	
V.1- Introdução	125

V.1.1. Processos cinéticos na célula de “Grätzel”	127
V.1.2. Espectroscopia de Absorção Transiente (<i>Transient Absorption Spectroscopy</i>)	132
V.1.2.1. Princípio	132
V.1.2.2. Contribuições para a variação da densidade óptica	134
V.1.2.3. Cálculo da variação da densidade óptica	134
V.2- Parte Experimental	136
V.2.1. Equipamento	136
V.2.2. Cálculo de ΔOD	137
V.2.3. Preparação das amostras	137
V.2.4. Medidas de espectroscopia de absorção transiente	138
V.3. Resultados e Discussões	140
CAPÍTULO VI- CONCLUSÕES	153
CAPÍTULO VII- BIBLIOGRAFIA	161

ABREVIACOES

A	rea do eletrodo
Ag AgCl	eletrodo de dupla junção Ag/AgCl
B	pseudo-energia de ativação
BC	banda de condução
BV	banda de valência
c	velocidade da luz
D	coeficiente de difusão
DSC	calorimetria exploratória diferencial
e	carga elementar do elétron
d	distância
E	energia
e-	elétron
E_F	energia do nível de Fermi
E_g	energia da banda proibida ou energia do <i>band gap</i>
EIE	espectroscopia de impedância eletroquímica
E°	potencial padrão do eletrodo
FESEM	microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo
FF	fator de preenchimento
h	constante de Planck
h^+	buraco
I	corrente elétrica
I_D	corrente total de escuro
I_g	corrente de geração
I_L	corrente gerada pela luz
I_m	corrente elétrica no ponto máximo
I_o	corrente de recombinação (= I_g)
I_r	corrente de recombinação (= I_o)
I_{sc}	corrente de curto-circuito
IV	radiação infravermelha

k	constante de proporcionalidade do ajuste empírico
k_B	constante de Boltzman
k_{CR}	constante de velocidade de recombinação
k_{des}	constante de velocidade do decaimento do estado excitado
k_{inj}	constante de velocidade de injeção de elétrons
k_{RR}	constante de velocidade de regeneração
k_t	constante de velocidade de transferência de elétrons
l	caminho óptico
l	espessura
LHE	eficiência da coleta de luz pelo corante
m	fator de idealidade
M_n	massa molar média numérica
n_{EO}	razão molar entre oxigênio e cátion metálico do copolímero
NMR	ressonância nuclear magnética
Ox	forma oxidada
P_{max}	potência máxima
P_{th}	potência teórica
q	carga do portador
R	resistência
R_b	resistência do seio do eletrólito
RCE	região de carga espacial
Red	forma reduzida
R_s	resistência em série
SC	semicondutor
SCE	eletrodo de calomelano saturado
T	temperatura
T_f	temperatura de fusão
T_g	temperatura da transição vítrea
TGA	análise termogravimétrica
T_o	temperatura crítica
u	mobilidade iônica

vis	radiação visível
UV	radiação ultravioleta
V	potencial
V_{ap}	potencial aplicado ao eletrodo
V_B	diferença de potencial na RCE
V_{cb}	potencial da borda da banda de condução
V_j	potencial na junção
V_m	potencial no ponto máximo
V_{oc}	potencial de circuito aberto
VTF	equação Vogel-Tamman-Fulcher
w	largura da RCE

Capítulo I

Introdução Geral

“Deus disse: “faça-se a luz!” E a luz foi feita. Deus viu que a luz era boa...”

Gênesis. 1. 3-4

I- INTRODUÇÃO GERAL ¹

“A idade da pedra acabou antes de acabarem as pedras no mundo; a era do petróleo certamente vai acabar antes do fim do petróleo”. Essas palavras não foram ditas por um ativista da organização não-governamental *Greenpeace*, nem por um pesquisador universitário, nem por um empresário interessado no desenvolvimento e expansão do mercado de módulos fotovoltaicos. Mas sim por uma das maiores companhias de petróleo do mundo, a empresa anglo-holandesa *Shell*. Embora ainda exista muito petróleo a ser queimado, a última previsão é que teremos reservas pelos próximos 75 anos, a questão não é mais quanto tempo este recurso não-renovável poderá ser explorado e/ou consumido.

As questões que prevalecem são relacionadas ao nosso meio ambiente. Até quando nossa atmosfera conseguirá arcar com toda a descarga de gases poluentes e manter seu equilíbrio térmico? Em que condições nosso ecossistema se encontrará daqui a 50 anos se continuarmos queimando de forma acelerada esses combustíveis? O uso do petróleo e de outros combustíveis fósseis como o carvão mineral e o gás natural está associado a riscos ambientais, ainda não completamente avaliados mas extremamente preocupantes. Cerca de 30 bilhões de toneladas de CO₂, CO, SO₂ e NO_x, além de aerossóis (matéria sólida em suspensão), são injetados por ano na atmosfera devido a queima destes combustíveis para transporte, geração de energia elétrica, aquecimento, refrigeração etc. A relação entre a utilização desses combustíveis e o aumento da temperatura global (o conhecido *efeito estufa*, que vem acompanhado por mudanças climáticas sérias, extinção de espécies de animais e plantas, aumento do nível dos oceanos por causa do derretimento das geleiras polares, etc), tem se tornado aparente nos últimos anos, embora ainda seja um assunto muito polêmico.

Para agravar ainda mais a situação, a demanda energética mundial depende em ~ 80 % destes combustíveis e tem crescido, em virtude do crescimento econômico, principalmente de países desenvolvidos. Para se ter uma idéia, o consumo médio diário por pessoa neste planeta é de 2000 W. Considerando o aumento da população e conseqüentemente do consumo, não poderemos ir adiante deste limite de forma segura sem a utilização de fontes de energia não-convencionais. Esse nome é dado às fontes renováveis de energia, destacando-se a energia produzida a partir de biomassa, dos ventos (eólica) e do Sol, que além de gerarem eletricidade, viabilizam o aquecimento

de água. O uso do hidrogênio para abastecimento de veículos e de pequenas centrais hidrelétricas também merece menção. A energia nuclear, que poderia ser uma alternativa para substituição das fontes convencionais, já mostrou suas limitações, sobretudo do ponto de vista ambiental. O uso deste tipo de energia tem enfrentado resistências devido ao impacto ambiental que pode ser causado em um eventual acidente. Aos poucos, as 437 usinas existentes serão desativadas por motivos de segurança nas próximas décadas.

O interesse na energia eólica e solar como fontes de energia alternativa cresceu muito nas três últimas décadas, correspondendo atualmente a 1,5 e 0,5 % do consumo mundial de energia, respectivamente. Embora ainda com uma fração minúscula no “bolo energético”, a participação dessas fontes cresceu principalmente após a crise do petróleo de 1973, quando o alto preço do barril de petróleo tornou o preço destas fontes competitivo. Desde então os estudos nessa área receberam grande impulso nos Estados Unidos, Europa e Japão. Hoje, esse interesse está adquirindo uma dimensão ainda maior, proveniente da atual crise energética que muitos países estão enfrentando, como é o caso dos Estados Unidos e do Brasil. De acordo com a Eletrobrás, no início da década passada, a previsão era de que no ano de 2015, se mantido o ritmo regular de crescimento econômico, a energia elétrica gerada no Brasil (da qual 95 % é de origem hidráulica), poderia se esgotar. Já nesta época, segundo dados da Companhia Energética de São Paulo (CESP), seria necessário investir US\$ 800 na rede para cada chuveiro elétrico instalado! Não foi preciso esperar 20 anos, para que nosso sistema de abastecimento de energia entrasse em colapso e precisássemos racionar energia elétrica. Este início de século certamente marca o que alguns chamam de “segunda onda de renováveis”, lembrando que a primeira ocorreu no início da década de 70.

A Terra recebe do Sol por dia mais energia que a necessária para suprir a demanda de seus habitantes por um ano! Limitando nossa abordagem à situação no Brasil, este por sua característica tropical, apresenta grande potencial de oferta desta energia. Enquanto que nos países de clima temperado o pico de uso da energia elétrica ocorre no inverno (exatamente quando a insolação é mínima), no Brasil acontece o contrário, o que favorece o uso mais eficiente da energia solar. No entanto muito pouco é feito para aproveitar essa energia, embora em longo prazo a energia solar poderia trazer benefícios para o país, como matriz energética contínua e renovável, além de colaborar para despoluir áreas urbanas e diminuir a dependência com relação ao petróleo. Esta fonte alternativa permitiria regular a oferta de eletricidade em períodos de estiagem e muito mais importante, levaria energia (e logo desenvolvimento) a regiões remotas de nosso território. Estima-

se que 1 km² de placas de células fotovoltaicas convencionais (considerando uma eficiência atual de 10-15 %) possam produzir até 100 MW de energia elétrica, o que equivale a um sétimo da potência de uma turbina da hidrelétrica de Itaipu.

Entretanto o emprego da energia solar, só será uma opção economicamente viável de substituição das fontes energéticas convencionais quando forem resolvidos problemas de intermitência, baixo rendimento de energia por unidade de superfície e, o mais importante, o custo na produção dos módulos fotovoltaicos. Dispositivos com eficiência maior que 30% têm sido produzidos em laboratórios sob condições restritas, enquanto a eficiência de dispositivos comerciais varia entre 5 e 18%. Desde a crise em 1973 houve uma queda substancial no custo e a tendência é que o processo continue. O custo dos módulos fotovoltaicos caiu de US\$ 280 MWh em 1997 para US\$ 141 MWh em 2001. Esta é uma queda de 50 % em apenas 4 anos! Entretanto, se comparado ao preço de uma fonte competitiva (por exemplo, hidrelétricas) que atualmente é de US\$ 39 MWh, o custo ainda é muito alto (este valor não considera os custos de recuperação ambiental). Especialistas acreditam que, efeitos de produção em escala, juntamente com um aumento na eficiência destes dispositivos, possam reduzir tais cifras para valores competitivos de US\$ 80 MWh já no final desta década. A Tabela 1 mostra o custo de outras fontes não convencionais de energia que são repassados ao consumidor. É importante salientar que, concomitante à diminuição no custo desta fonte alternativa, a produção mundial de energia fotovoltaica experimentou um crescimento sem precedentes durante os anos 90. Entre 1992 e 1997, a produção de módulos fotovoltaicos mais do que dobrou, de 58 MW para 122 MW por ano, isso equivale a uma média de crescimento de 15 % / ano. Com 41 % do mercado, os Estados Unidos são os maiores fabricantes, seguidos do Japão com 25 %, Europa com 23 % e o restante dos países ficam com 11 % do total. O crescimento atingido nos últimos anos e a queda no custo da eletricidade solar são sinais promissores de que no futuro esta fonte alternativa se tornará uma peça fundamental no mercado mundial energético.

Tabela I.1- Custo de energia produzida por diferentes fontes de energia elétrica e repassado ao consumidor.

Fonte	RS / MWh	US\$ / MWh
Competitiva	75,96	38,69
Termoelétrica a Carvão Nacional	78,60	40,04
Pequena Central Hidrelétrica	83,26	42,41
Termoelétrica Biomassa	94,35	48,06
Eólica	117,82	60,01
Fotovoltaica	277,33	141,26

Fonte: Aneel - Agência Nacional de Energia Elétrica, referência janeiro/2001

I.1- A natureza da luz solar ²

Toda luz, inclusive a luz solar, é uma forma de radiação eletromagnética similar às ondas de rádio e microondas. A energia solar deriva de uma reação de fusão nuclear que ocorre no interior do Sol. A cada segundo cerca de 6×10^{11} kg de hidrogênio é convertido em hélio, com uma perda de massa de 4×10^3 kg que, convertido em energia de acordo com a relação de Einstein ($E = mc^2$), equivale a 4×10^{20} J. Considerando a massa do Sol de 2×10^{30} kg, este é uma fonte de energia estável para os próximos 10 bilhões de anos.

Aproximadamente metade da energia emitida pelo Sol está na forma de luz ultravioleta (UV) de alta energia e luz visível (vis). A outra metade consiste de luz de radiação de menor energia na região do infravermelho (IV). A camada de ozônio na atmosfera absorve ou filtra a maior parte da radiação UV. O vapor de água, dióxido de carbono e outras substâncias contidas na atmosfera absorvem parte da radiação IV.

A radiação emitida pelo Sol é denominada de massa de ar 0 (AM0) e a radiação que atinge a superfície da Terra é denominada de massa de ar 1 (AM1) cuja intensidade é de aproximadamente 1353 e 925 Wm^{-2} , respectivamente. A diferença em ambos espectros é

causada pela atmosfera. O espectro AM0 é relevante para aplicações em satélites e veículos espaciais. Condições AM1.5 (quando o sol está à 45° do horizonte) representam um espectro adequado para aplicações em sistemas terrestres cujo poder irradiante total é cerca de 844 Wm⁻².

I.2- Células fotovoltaicas

I.2.1- Histórico ^{3,4}

A palavra fotovoltaica é a junção do termo foto, originado do grego "*phos*" que significa luz e do termo voltaico, em homenagem ao italiano Alessandro Volta (1745-1827), pioneiro no estudo da eletricidade. A conversão de energia solar diretamente em eletricidade utilizando as propriedades fotovoltaicas de materiais adequados é, sem dúvida, um dos processos de conversão de energia mais limpa e elegante já estabelecido. Este processo é certamente muito menos complicado que os processos que ocorrem em reatores nucleares, usinas hidrelétricas ou termoelétricas.

Durante séculos, os cientistas tiveram o conhecimento que luz solar poderia produzir eletricidade. Os principais materiais usados para este estudo foram o selênio e o silício. Embora quase um século separe a utilização de selênio do uso de silício na conversão de energia solar em eletricidade, ambos foram descobertos ao acaso. Por volta de 1839, o cientista francês Becquerel descobriu o efeito fotovoltaico ao estudar o comportamento de sólidos em soluções eletrolíticas. Ele observou que placas metálicas imersas em um eletrólito adequado e expostas à luz, produziam uma pequena voltagem e corrente elétrica. Entretanto, por muitos anos ninguém sabia o porquê deste efeito. Hoje sabemos que a utilização da interface entre Cu e CuO por Becquerel é conhecida como uma célula solar de junção Schottky.

Em 1877, Adams e Day observaram o mesmo efeito em um material sólido composto de selênio, que demonstrou uma dependência significativa da voltagem em função da luz. Trabalhos posteriores sobre o efeito fotovoltaico em selênio e óxido cuproso conduziram ao desenvolvimento de células fotovoltaicas de selênio, amplamente utilizadas por muitos anos em fotografia. Em 1914 aproximadamente 1 % de eficiência de conversão já era obtido para as células de selênio.

A era moderna das células fotovoltaicas começou em 1954. Naquele ano Calvin Fuller, Gordon Pearson e Darryl Chapin, nos laboratórios da Bell Labs, relataram 6% de eficiência de conversão da energia solar utilizando uma célula de silício monocristalino,⁵ cinco vezes o valor das células de selênio. Em 1954, o *New York Times* tornava pública a descoberta ao anunciar que “o vasto poder do Sol é obtido através da utilização de uma bateria cujo ingrediente é a areia”.

Coincidentemente, e ao mesmo tempo, Donald Reynolds revelou que sulfeto de cádmio, um pó amarelo usado como pigmento, poderia converter luz solar diretamente em eletricidade com eficiência de 6%.⁶ Processado na sua forma cristalina, o dispositivo movia o ponteiro de um relógio, apesar de sua instabilidade. Mais tarde, descobriu-se tratar de uma heterojunção entre sulfeto cuproso e sulfeto de cádmio.

Em 1958 a eficiência de conversão para uma célula solar de silício monocristalino atingia 15%, em condições de luminosidade terrestre. Sua primeira aplicação terrestre foi em um sistema telefônico em uma área rural do estado da Georgia, Estados Unidos. A exigência de uma fonte de energia confiável, de longa duração foi a maior razão para sua aplicação em um veículo espacial neste mesmo ano. Desde então, a necessidade de se levar energia a lugares isolados, aliada a corrida espacial, deram impulso ao desenvolvimento destes dispositivos. Os avanços tecnológicos provocaram o melhoramento crescente da sua eficiência, juntamente com uma queda substancial do seu preço. As células fotovoltaicas de silício monocristalino tornaram-se o protótipo para todas as células de homojunção e durante anos foram o principal foco de pesquisa e desenvolvimento. A aplicação terrestre dos módulos solares (conjunto de células solares conectadas em série para utilização eficiente) ocorreu somente em meados dos anos 70, após a crise político-econômica no Oriente Médio e o embargo de petróleo.

Para aplicações terrestres, as células fotovoltaicas de silício são as mais usadas. Nos países em desenvolvimento, podemos encontrar módulos fotovoltaicos nas telecomunicações, nas repetidoras de microondas, em áreas isoladas ou distantes das redes de distribuição de energia elétrica para fins de comunicação, bombeamento de água, processamento de alimentos, sistemas de refrigeração, sinalização automática ou eletrificação de cercas.

I.2.2- O efeito fotovoltaico ^{7,8}

A operação de uma célula solar é baseada na habilidade de materiais semicondutores converterem luz diretamente em eletricidade pela exploração do *efeito fotovoltaico*. No processo de conversão, a luz incidente que atinge a superfície do semicondutor (SC) cria portadores de cargas que são transportados e separados pela estrutura do dispositivo, produzindo corrente elétrica.

I.2.2.1- Junção p-n no escuro

O *efeito fotovoltaico* ocorre na junção entre o semicondutor dopado *n* e o semicondutor dopado *p*. Esta junção é a mais simples das homojunções, denominada *p-n*.

Quando estes semicondutores estão separados, existe uma concentração maior de elétrons no SC *n* em comparação ao SC *p*. Este por sua vez apresenta uma concentração maior de buracos ou cargas positivas, Figura I.1.a. Quando estes dois semicondutores são colocados em contato, esta desigualdade na concentração eletrônica é minimizada. Para igualar esse gradiente, elétrons difundem para o SC *p* e buracos difundem para o SC *n*, originando uma carga positiva no SC *n* e uma carga negativa no SC *p*. O resultado é a formação de uma dupla camada carregada (chamada de *zona de depleção* ou *região de carga espacial, RCE*, de largura *w*) nos dois lados da interface. Esta região é caracterizada pela presença de um campo elétrico local intrínseco, que provoca o emparelhamento ou nivelamento dos níveis de Fermi dos dois materiais semicondutores (Figura I.1.b). O campo elétrico estabelecido na RCE é representado pelo entortamento das bandas e pela diferença de potencial (V_B), a intensidade deste campo depende do nível de dopagem e outras características energéticas do sistema. Para uma junção *p-n* de silício cristalino, considerando $V_B \sim 0,8 \text{ V}$ e $w \sim 0,5 \text{ }\mu\text{m}$, a intensidade do campo é $V_B/w \sim 2 \times 10^6 \text{ Vm}^{-1}$.

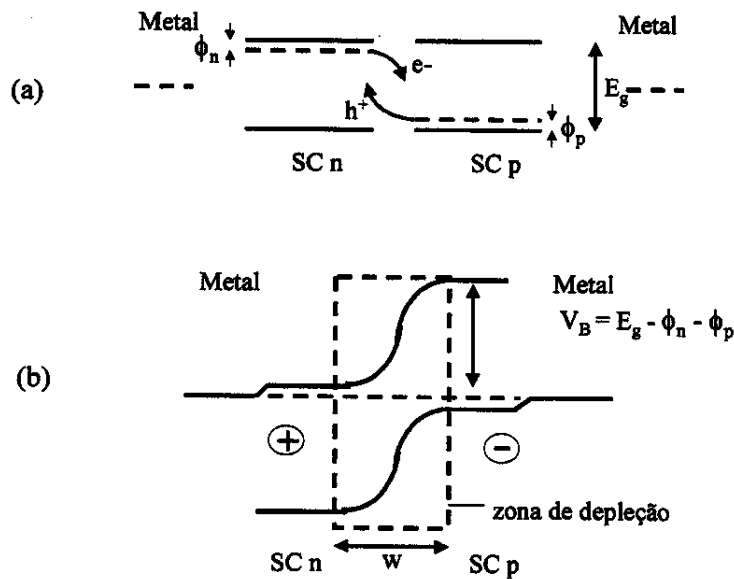


Figura I.1: (a) Esquema da "formação" de uma junção $p-n$. Os níveis de Fermi dos componentes isolados estão indicados com a linha tracejada, onde ϕ_p e ϕ_n representam a diferença de potencial entre o nível de Fermi e a BV e BC, respectivamente e E_g é a energia da banda proibida ou energia do *band gap*. (b) Diagrama de nível de energia para uma homojunção $p-n$ com um contato metálico ôhmico.

Portadores minoritários (elétrons no SC p e buracos no SC n) gerados por excitação térmica, podem atingir a região de carga espacial e serem atraídos por esse campo. Este pequeno fluxo de portadores gerado por excitação térmica (que também podem ser gerados pela luz), é definido como *corrente de geração* (I_g). Uma das características desta corrente é que ela é controlada pela temperatura e não depende do potencial aplicado. Esta corrente se opõe ao fluxo inicial de portadores majoritários, assim um estado de equilíbrio é atingido, Figura I.2.a. Desta forma, sem aplicar qualquer potencial na junção, podemos imaginar essas duas correntes de igual amplitude fluindo em sentidos opostos. Essa densidade de corrente é muito pequena, da ordem de $10^{-14} \text{ Acm}^{-2}$ para um bom diodo de silício.

Ainda em condições de escuro, quando um potencial é aplicado através da junção, esse balanço de corrente é alterado. Em condições de polarização direta (*forward bias*, voltagem positiva aplicada ao SC p), ocorre uma diminuição deste campo elétrico intrínseco e, conseqüentemente, da barreira de potencial através da junção (Figura I.2.b). Isso aumenta drasticamente a corrente que flui

do SC *p* para o SC *n* através de uma diferença de potencial V_B . Esta corrente é denominada *corrente de recombinação* (I_r), uma vez que envolve a difusão de portadores majoritários (elétrons do SC *n* e buracos no SC *p*) e depende do potencial aplicado.

Em condições de polarização inversa (*reverse bias*), o potencial aplicado soma-se ao potencial intrínseco existente ($V_{B''}$), impedindo o fluxo dos portadores majoritários e conseqüentemente $I_r = 0$. Entretanto, uma pequena corrente de geração ainda pode ser observada, neste caso a junção age como um retificador ou diodo (Figura I.2.c).

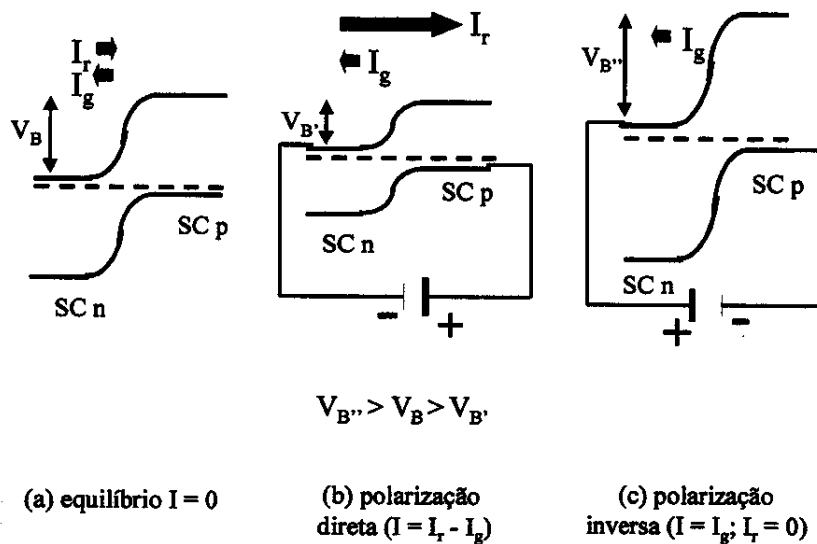


Figura I.2: (a) Esquema de uma situação de equilíbrio para uma homojunção *p-n*. (b) polarização direta (*forward bias*). (c) polarização inversa (*reverse bias*).

Em situação de equilíbrio, sem a aplicação de nenhum potencial através da junção,

$$I_r = I_g \tag{Eq. I.1}$$

Em condições de *polarização direta*, a corrente de recombinação é muito maior que a corrente de geração, Equação I.2, onde V é a voltagem, k_B é a constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$), e é a carga elementar do elétron ($1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$), e T é a temperatura absoluta.

$$I_r = I_g \exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right) \quad (\text{Eq. I.2})$$

A corrente total (no escuro) é dada pela Equação I.3.

$$I_D = I_r - I_g \therefore$$

$$I_D = I_g \left[\exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right) - 1 \right] \quad (\text{Eq. I.3})$$

Deste modo, as características IV de um diodo são dadas pela equação de Shokley, Equação I.4, onde $I_0 (= I_g)$ é a *corrente de saturação* (ou *corrente de difusão* ou ainda *corrente de vazamento*) em condições de polarização inversa.

$$I_D = I_0 \left[\exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right) - 1 \right] \quad (\text{Eq. I.4})$$

A Figura I.3. mostra a curva IV característica para uma junção $p-n$ em condições de escuro.

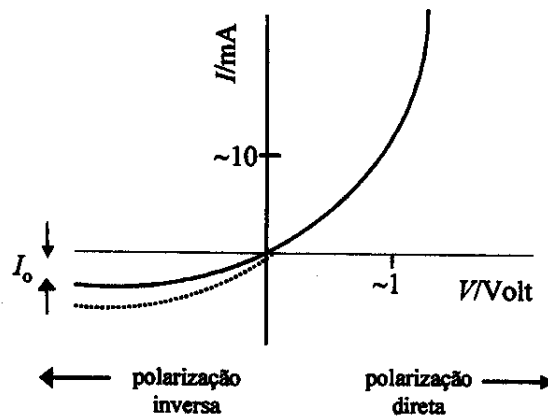


Figura I.3: Curva IV para uma junção $p-n$ no escuro. A corrente de saturação I_0 aumenta com a temperatura (---)

I.2.2.2- Junção p-n sob iluminação

Quando a luz atinge a superfície da célula fotovoltaica, fótons com energia igual ou maior que a energia da banda proibida ou *band gap*, E_g , são absorvidos e interagem com os elétrons da BV, promovendo-os para a BC e deixando para trás buracos na BV. A absorção de luz aumenta drasticamente a geração de pares elétrons-buraco em adição à geração por excitação térmica. Muitos destes elétrons e buracos recombinaem após um certo tempo, que varia de 10^{-2} a 10^{-8} s. Quando isso acontece, esses portadores dissipam suas energias na forma de calor. Outros atingem a junção antes deste tempo e são separados pelo campo elétrico estabelecido na zona de depleção. Deste modo, os portadores movem-se em direções opostas: elétrons para o SC tipo *n* e buracos para SC tipo *p*. Se a célula é conectada a uma fonte, com a polaridade positiva no material *p*, elétrons serão puxados do contato negativo através desta para o contato positivo, onde irão recombinaem com os buracos (Figura I.4). Deste modo, a corrente elétrica e a potência gerada por uma célula solar, correspondem a condições de polarização direta. Uma junção *p-n* iluminada age portanto como uma bateria. ⁸

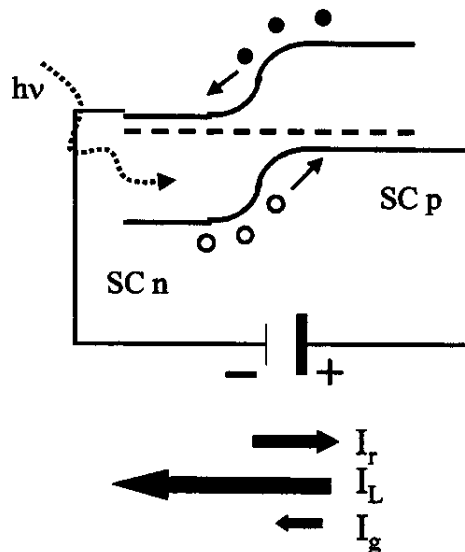


Figura I.4: Absorção de fótons ($h\nu > E_g$) por uma junção *p-n* em condições de polarização direta, criando uma corrente adicional com capacidade de geração de potência.

As características *IV* de uma célula solar podem ser obtidas através de um esquema de circuito equivalente do dispositivo (Figura I.5.a). A corrente gerada pela luz, I_L , é representada no circuito por um gerador em paralelo com um diodo que representa a junção *p-n*. A corrente gerada

pela célula solar I é determinada pela subtração da corrente gerada pela luz, I_L , da corrente do diodo no escuro I_D , respectivamente. R_S é a resistência em série, R_L é a resistência da carga externa. A corrente que passa pela carga é dada pela Equação I.5.

$$I = I_L - I_D \therefore$$

$$I = I_L - I_0 \left[\exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right) - 1 \right] \quad (\text{Eq. I.5})$$

Em condições de *curto-circuito* ($V = 0$), toda a corrente passa através da carga externa, definida como *corrente de curto-circuito*, I_{sc} . Entretanto, em condições de *circuito aberto* quando $I = 0$, toda a corrente elétrica gerada pela luz passa através do diodo, neste ponto definimos o potencial de circuito aberto, V_{oc} , pela Equação I.6.

$$V_{oc} = \frac{k_B T}{e} \ln \left[\left(\frac{I_L}{I_0} \right) + 1 \right] \quad (\text{Eq. I.6})$$

Ambas, I_L e I_0 , dependem da estrutura do dispositivo, entretanto é o valor de I_0 que determina o potencial de circuito aberto em dispositivos práticos. I_0 pode variar de muitas ordens de magnitude dependendo da geometria e processamento do material semicondutor empregado.

A Figura I.5.b é um exemplo de curva IV característica para uma célula solar. A relação entre I_L e I_D é indicada nas curvas tracejadas. Em condições de curto-circuito e de circuito aberto a célula solar não gera potência. A potência máxima, P_{max} , produzida pelo dispositivo é alcançada quando a resistência externa se iguala a resistência interna da célula solar, ou seja, o produto IV é máximo. Este ponto é mostrado graficamente na Figura I.6.b e corresponde a corrente máxima (I_m) e o potencial máximo (V_m). A posição do *ponto de potência máxima* representa a área do maior retângulo que pode ser ajustado a curva IV . Definimos o fator de preenchimento, FF, Equação I.7, como a razão entre a potência produzida pela célula solar e a potência teórica, P_{th} , quanto mais a curva IV se aproxima da forma retangular, maior é a potência máxima e a eficiência.

$$FF = \frac{P_{max}}{P_{th}} = \frac{I_m \times V_m}{I_{sc} \times V_{oc}} \quad (\text{Eq. I.7})$$

A eficiência de conversão de energia solar em eletricidade para uma célula solar, η , é definida como potência gerada no ponto máximo, P_{max} , em condições padrão bem definidas,

dividida pela potência da radiação incidente, Equação I.8. As condições mais frequentes são de irradiância 100 mWcm^{-2} , espectro de referência AM 1.5 e temperatura de 25°C ,

$$\eta = \left(\frac{P_{\max}}{\text{Irradiância} \times \text{Área}} \right) \times 100\% \quad (\text{Eq. I.8})$$

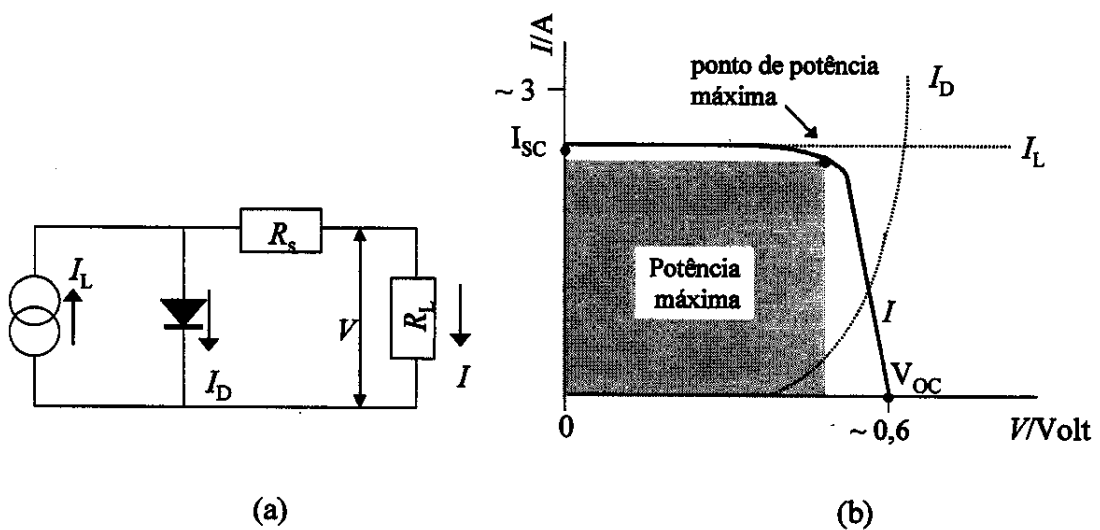


Figura I.5. (a) Circuito equivalente. (b) Curva I/V para uma célula fotovoltaica de junção $p-n$.

I.2.2.3- Fatores que contribuem para diminuição na potência

A recombinação de pares elétron-buraco fotogerados causa grande parte da perda em eficiência de células solares. A recombinação ocorre em sítios ocupados por impurezas, em defeitos da própria estrutura cristalina e na superfície do semicondutor. Tanto as impurezas como os defeitos originam níveis de energia dentro da região proibida, que agem como armadilhas para o elétron fotogerado aumentando a recombinação. Esta recombinação reduz tanto a voltagem como a corrente de saída em uma célula solar. A camada de passivação com um óxido é uma alternativa para minimizar efeitos de recombinação na superfície do semicondutor.

Outra fonte de perda está na razão entre o número de portadores foto gerados e o número de portadores que atingem a junção e são coletados para o circuito externo. Em materiais cristalinos as propriedades de transporte são boas e o transporte dos portadores é muito efetivo. Em filmes policristalinos e amorfos, entretanto, a perda no transporte é muito grande devido à presença de contornos de grãos e uma estrutura não organizada, respectivamente.

A utilização de uma camada fina de um material dielétrico, denominada cobertura anti-reflexiva, bem como promover a texturização da superfície, são modos de diminuir a perda por reflexão da luz incidente. Uma forma de otimizar a absorção de luz é encontrada nas células solares tipo “*tandem*”. Estas apresentam maior eficiência (~ 30 %) pois são constituídas de várias células empilhadas, cada uma operando de acordo com os princípios já descritos. A primeira célula deve apresentar um SC com alto E_g e converter a radiação mais energética (menor comprimento de onda). A luz transmitida é então convertida pela célula imediatamente abaixo.

Aumentando a intensidade da luz incidente, aumenta-se o número de portadores foto gerados e portanto I_{sc} . Esta aumenta linearmente com a luz até condições de alta luminosidade. A Equação I.6 indica que V_{oc} deveria também aumentar, de forma logarítmica, com a irradiação. Deste modo esperamos um aumento na eficiência da célula com a intensidade luminosa. Entretanto, o aumento da luminosidade também causa um efeito maior na resistência em série e aumenta a temperatura da célula. Estes efeitos tendem a degradar o desempenho da célula solar, assim, em prática, existe uma eficiência ótima sob determinada luminosidade.

O aumento da temperatura aumenta a corrente de saturação ou corrente de escuro, I_0 e, de acordo com a Equação I.6, reduz o valor de V_{oc} . Estes efeitos estão esquematizados na Figuras I.6a. e I.6b.

A transmissão da corrente elétrica produzida por uma célula solar também envolve perdas ôhmicas. Estas perdas podem ser agrupadas e incluídas na resistência em série, R_s no circuito equivalente, Figura I.6.c. A resistência em série afeta o desempenho da célula, principalmente pela redução do fator de preenchimento. Deste modo as Equações I.5 e I.6 podem ser modificadas pela adição de R_s , resultando nas Equações I.9 e I.10.

$$I = I_L - I_0 \left[\exp\left(\frac{e(V + I_L R_s)}{mk_B T}\right) - 1 \right] \quad (\text{Eq. I.9})$$

$$V_{oc} = \frac{mk_B T}{e} \ln \left[\frac{I_L}{I_0} + 1 \right] \quad (\text{Eq. I.10})$$

Essas expressões também incluem o fator empírico de não-idealidade, m , cujo valor é ≥ 1 . Valores maiores de m , produzem um gráfico IV mais curvado, reduzindo a potência máxima. Este efeito é denominado fator de curvatura adicional e, para uma célula fotovoltaica $p-n$, resulta do aumento da recombinação elétron-buraco nos defeitos da junção. Deste modo I expressa pela Equação I.9 é um parâmetro que envolve todas as perdas em uma célula fotovoltaica.

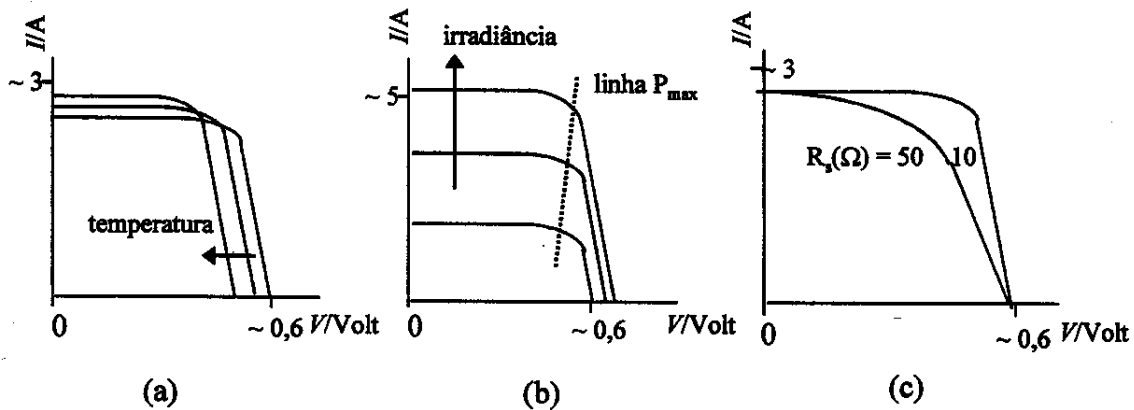


Figura I.6: (a) Efeito da temperatura. (b) Efeito da intensidade de luz. (c) Efeito da resistência em série sobre o desempenho de uma célula fotovoltaica.

I.2.3- Tipos de células fotovoltaicas ^{7,9}

As células solares podem ser feitas de diferentes materiais semicondutores, orgânicos ou inorgânicos, cada qual com suas próprias vantagens e desvantagens. Além do material semicondutor, os dispositivos apresentam um contato elétrico com o semicondutor. Este contato é responsável pelo transporte dos elétrons do seio do material para o circuito externo, onde podem realizar um trabalho. A Figura I.7 mostra o esquema de uma célula fotovoltaica de silício. De um modo geral as células fotovoltaicas podem ser divididas em 4 categorias de acordo com os materiais utilizados e eficiência:

- ❖ Células solares de silício cristalino (*Crystalline silicon solar cells*)
- ❖ Células solares de filmes finos (*Thin film solar cells*)
- ❖ Células solares orgânicas (*Organic solar cells*)
- ❖ Células Solares nanocristalinas de TiO_2 sensibilizado por corante (*Dye sensitized nanocrystalline solar cell*)

As células solares de silício cristalino foram as primeiras a atingirem o mercado comercial em aplicações terrestres e até hoje correspondem a maior parte deste mercado. Este tipo de célula é formado por dois tipos diferentes de cristal. Células constituídas de silício monocristalino oferecem as maiores eficiências. As células constituídas de silício policristalino apresentam eficiência muito menor devido à presença de contornos entre os grãos que formam sua estrutura. Este efeito limita o transporte dos portadores foto gerados entre as partículas, aumentando sua recombinação. Entretanto, o custo de produção destas células é baixo se comparado às células de monocristal de silício. Existem atualmente técnicas que permitem a redução dos efeitos de contornos dos grãos (*grain boundaries*). Estas células também apresentam a vantagem de poderem ser confeccionadas na forma quadrada, permitindo um maior empacotamento das células sobre o substrato do módulo solar. As células de monocristal de silício apresentam a forma circular ou poligonal para evitar algum tipo de rachadura do grande monocristal da qual é formada. Os módulos solares baseados no silício cristalino já têm sua durabilidade confirmada de 20 anos ou mais. A melhor eficiência comercial se aproxima de 18 %, embora a média seja de cerca de 15 %.

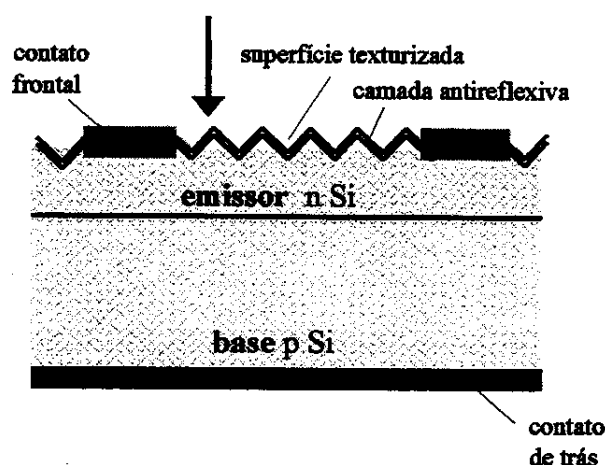


Figura I.7. Esquema de uma célula fotovoltaica de silício e seus componentes.

O alto custo de produção das células solares de silício, juntamente com o objetivo de se aumentar a eficiência de conversão de energia solar em eletricidade, fizeram com que crescesse o interesse na preparação de *células solares de filmes finos* com outros materiais. Um exemplo bem sucedido é a utilização de arseneto de gálio (GaAs). GaAs foi um dos primeiros semicondutores III/V a ser usado e produz uma das mais eficientes células solares já fabricada até o momento, com eficiência de 30 %. As aplicações têm sido limitadas pois o gálio é mais raro que o ouro e o arsênio apresenta alta toxicidade. Além disso, as células solares de GaAs são caras e apresentam difícil manufatura em larga escala. Entretanto, estas células são muito resistentes a danos por irradiação de alta energia e, justamente por sua alta eficiência, são extensivamente utilizadas no fornecimento de energia para satélites no espaço, uma vez que, neste caso o custo não é um fator tão importante quanto a eficiência. Uma variedade de semicondutores mais viáveis tem sido utilizada na manufatura de células de filmes finos. Podemos citar o exemplo das células de diseleneto de cobre-índio-gálio (CuInGaS_2) e telureto de cádmio (CdTe) com eficiências práticas de 18 e 16 %, respectivamente. Ambos materiais apresentam uma alta eficiência de absorção de luz. Módulos destes materiais estão começando a aparecer no mercado como uma nova promessa de menor custo, juntamente com uma eficiência aceitável.

As *células solares orgânicas* surgem como uma inovação na área de células fotovoltaicas convencionais, principalmente pela possibilidade de fabricação de células de menor custo, plásticas e flexíveis. Estes dispositivos têm sido montados com polímeros conjugados que devido ao seu sistema de elétrons- π delocalizados podem ser considerados como SC orgânicos com E_g na região de 1,4 a 3,0 eV.¹⁰ Muitos tipos de junções podem ser obtidas para a construção destes dispositivos, junção Schottky com o polímero intrinsecamente condutor agindo como SC *p* ou ainda, o polímero como um filme metálico; heterojunções entre polímeros e SC inorgânicos ou entre polímeros dopado *p* e dopado *n*. O emprego de heteroestruturas tipo multicamadas envolvendo polímeros condutores tem gerado dispositivos com eficiência de aproximadamente 3%.¹¹ Neste, o princípio fotovoltaico é baseado na transferência de carga foto-induzida de uma espécie doadora para uma espécie aceptora. Deste modo, polímeros como poli(*p*-fenileno vinileno) e seus derivados e moléculas como *buckminsterfulereno*, C_{60} e seus derivados são empregados como pares doador-aceptor. A transferência de carga fotoinduzida é reversível e muito rápida (~ femtosegundos) com uma eficiência que se aproxima da unidade. Maiores eficiências poderão ser obtidas através da otimização de contatos elétricos, da escolha de par doador-aceptor visando o aumento do potencial

de circuito aberto bem como aumentando a eficiência de absorção de luz solar e finalmente, otimizando a morfologia de rede interpenetrante do material compósito para assegurar uma melhora no transporte e mobilidade dos portadores de carga.

I.3- Células Fotoeletroquímicas

As células fotovoltaicas descritas anteriormente convertem luz solar em eletricidade através da exploração do efeito fotovoltaico que existe na junção entre os semicondutores. As células fotoeletroquímicas constituem uma outra maneira elegante de conversão de energia solar em eletricidade, são sistemas heterogêneos que exploram o efeito fotovoltaico que ocorre na interface semicondutor | eletrólito.^{12,13} Nas células fotoeletroquímicas os semicondutores absorvem luz transformando-a em energia elétrica e/ou química. Uma célula fotoeletroquímica pode ser relacionada a uma bateria, uma célula combustível ou qualquer outro tipo de sistema eletroquímico, que é composto por um eletrodo semicondutor além do eletrodo auxiliar e de referência, que não são sensíveis à luz. Em contraste às baterias e células de combustível onde a energia é inicialmente armazenada nos reagentes e então liberada através de uma descarga elétrica para o circuito durante as reações químicas, as células fotoeletroquímicas utilizam a energia luminosa como força eletromotriz para promover reações eletroquímicas.

Os processos que regem a conversão de energia luminosa tanto para a produção de combustíveis como para a produção de eletricidade são muito bem conhecidos e fundamentados. O material semicondutor deve apresentar E_g capaz de absorver a maior faixa possível de luz do espectro solar. Deste modo, semicondutores com E_g entre 1,1 e 1,7 eV são mais adequados para um processo de conversão eficiente. A absorção de luz por materiais semicondutores produz pares elétron-buraco que podem ser facilmente separados e, sob determinadas condições, podem atingir a superfície do SC promovendo reações químicas na interface eletrodo | eletrólito.

A energia é armazenada no sistema quando elétrons e buracos fotogerados atingem a superfície do eletrodo e produzem reações químicas na célula. Quando a reação no anodo é exatamente igual à reação no catodo e não ocorre alteração na composição química do eletrólito, o processo global é a conversão de energia solar em eletricidade. Este modo de operação se assemelha muito aos processos fotovoltaicos e é definido como *célula fotoeletroquímica regenerativa*. De

forma alternativa, se as reações químicas são diferentes em cada eletrodo, combustíveis químicos serão produzidos pela fotocorrente produzida. Este tipo é denominado *célula fotoeletrolítica*. Os exemplos relevantes de importância industrial são a decomposição da água formando H_2 e O_2 gasosos, descoberta por Fujishima e Honda¹⁴ e a decomposição de sulfeto de hidrogênio produzindo H_2 e S, através da irradiação de um eletrodo de n-TiO₂ e, mais recentemente, CdS por apresentar menor E_g .

I.3.1- O efeito fotoeletroquímico

A separação de carga nos semicondutores e a transferência de elétrons e buracos nas interfaces semicondutor | eletrólito são fundamentais para a operação das células fotoeletroquímicas. Nas células fotovoltaicas de junção *p-n*, elétrons e buracos são coletados utilizando contatos metálicos; nas células fotoeletroquímicas, no mínimo um dos portadores é coletado utilizando espécies redox (Ox/Red) presentes no eletrólito. A maioria dos experimentos nesta área foram interpretados dentro do contexto de modelo desenvolvido por Gerisher.¹⁵ Este modelo se baseia no conceito de níveis de energia flutuantes no eletrólito e que a transferência de elétrons se dá por tunelamento, dos níveis ocupados de uma fase para níveis isoenergéticos desocupados de outra fase.

A aplicação do conceito de equilíbrio na interface semicondutor | eletrólito requer a definição de nível de Fermi no eletrólito. Termodinamicamente o nível de Fermi é o potencial eletroquímico dos elétrons no sólido. Assim, um eletrólito contendo um par redox tem um nível de Fermi identificado com o potencial eletroquímico (E^0) do par. O E_F corresponde à escala de potencial pela Equação I.11., onde E_F é o nível de Fermi em relação à energia de um elétron no vácuo, em eV, e E^0 , o potencial eletroquímico do eletrólito em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (NHE) e q é a carga do elétron.^{16,17,18}

$$E_F = -qE^0 - 4,5 \text{ eV} \quad (\text{Eq. I.11})$$

Quando o eletrodo SC é colocado em contato com a solução, uma situação de equilíbrio eletrostático é obtida. Para igualar o potencial químico ocorre a transferência de portadores entre ambas as fases (o nível de Fermi do SC, se iguala ao dos elétrons em solução $E_F = E^0$). A direção em que ocorrerá a transferência de carga depende da posição relativa de E_F e E^0 . No caso de um SC *n* em contato com uma solução que possua $E_F > E^0$, elétrons fluirão do eletrodo em direção à

solução (esta se torna “negativamente carregada”) a fim de atingir o equilíbrio termodinâmico. O eletrodo torna-se positivamente carregado, ocorrendo a formação de uma camada de depleção, ou seja, uma região no SC de falta de portadores majoritários. Esta região, na qual o excesso ou falta de portador majoritário é distribuído no SC, chama-se *região de carga espacial* (RCE) (já definida no item I.2.2). O campo elétrico resultante nesta região produz uma variação na energia das bandas do SC, que pode ser representada pelo seu entortamento. Uma situação análoga porém inversa ocorre com um SC *p*.^{13,15,17,19}

Deste modo, no equilíbrio há 3 situações possíveis para a RCE:¹⁵

$-E_F = E^o$: situação de banda plana, não há a transferência de carga, nem gradiente de potencial no material e as bandas não entortam (Figura I.8.a);

$-E_F < E^o$: quando as 2 fases são colocadas em contato, há transferência de carga entre as duas fases (os elétrons passam do eletrólito para o SC) até alcançar o equilíbrio. Se o SC é tipo *p*, na RCE, forma-se uma camada de depleção onde há falta dos portadores majoritários. Pode-se ainda alcançar a camada de inversão, onde os portadores minoritários são mais abundantes que os majoritários. Para um SC *n*, ao contrário, portadores majoritários se acumulam na superfície formando uma camada de acumulação de espessura muito menor que a camada de depleção e o SC comporta-se como um eletrodo metálico (Figura I.8.b) ;

$-E_F > E^o$: Neste caso, os elétrons passam do SC ao eletrólito. Haverá um acúmulo dos portadores majoritários para um SC *p* formando uma camada de acumulação e, para um SC *n*, haverá a formação da camada de depleção (Figura I.8.c).

Para a mesma interface semiconductor | eletrólito podemos obter as diferentes situações acima (depleção, acumulação e banda plana) dependendo da polarização que aplicamos ao eletrodo SC em relação ao eletrodo de referência. O potencial aplicado controla o nível de Fermi do eletrodo SC em relação ao nível de Fermi do eletrodo de referência.

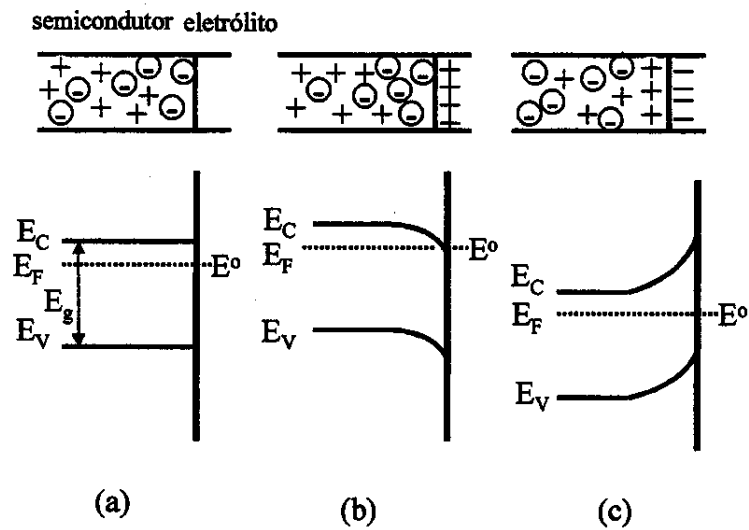


Figura I.8: (a) Formação da região de carga espacial (RCE) em uma interface semicondutor n | eletrólito. (a) situação de banda plana. (b) acumulação (c) depleção.

Quando radiação de energia maior ou igual a E_g é absorvida pelo eletrodo SC, esta promove a migração de um elétron da BV para a BC. Na BV, onde antes existia um elétron agora existe um buraco. A corrente elétrica, denominada fotocorrente, é produzida quando os portadores de carga minoritários (elétrons no SC p e buracos no SC n) são separados pelo campo elétrico na RCE, em condição de depleção. Em condição de acumulação, o SC assemelha-se a um eletrodo metálico, e portando não ocorre separação espacial do par elétron-buraco, uma vez que prevalece a recombinação. Os portadores de carga minoritários dirigem-se em direção à interface enquanto que os portadores de carga majoritários (buracos no SC p e elétrons no SC n) migram para o interior do SC. Posteriormente esses portadores podem passar para o eletrólito provocando uma reação de oxidação ou de redução das espécies presente no eletrólito.^{13,18,20}

Quando um SC n é irradiado, buracos migram então para a interface, e é observada uma reação de oxidação, gerando uma *fotocorrente anódica*. Os elétrons migram para o seio do material e são coletados pelo circuito externo, atingem o contra-eletrodo e reduzem a espécie que outrora foi oxidada pelo buraco (Figura I.9). De maneira análoga, mas inversa, um SC p iluminado gera uma *fotocorrente catódica*. De um modo geral a fotocorrente depende da velocidade dos processos de recombinação superficial dos portadores (k_{CR}) e da velocidade da transferência de carga (k_t).

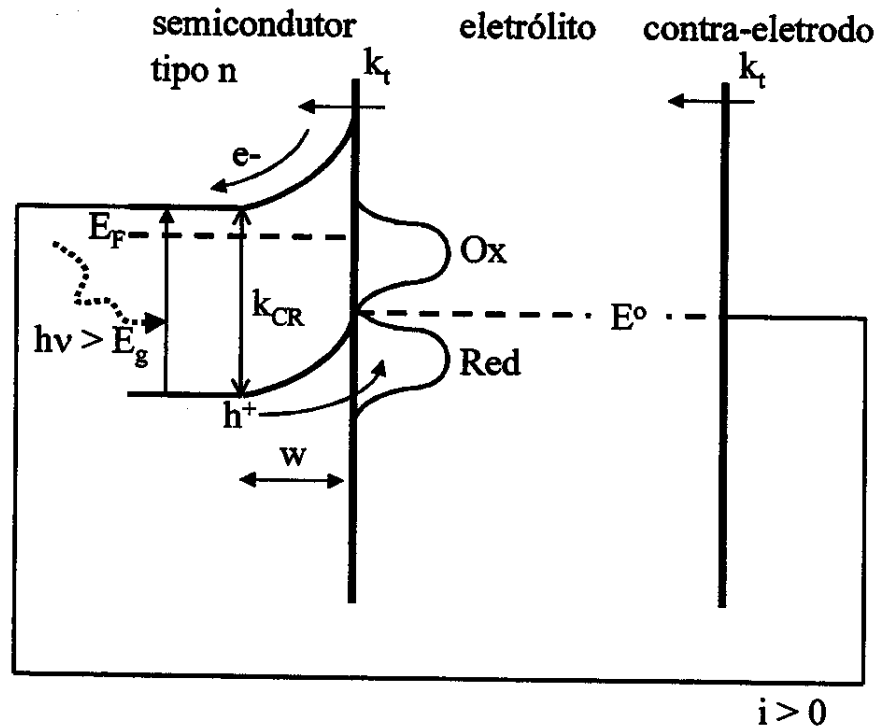


Figura I.9: Representação esquemática da passagem de fotocorrente numa célula fotoeletroquímica com um semicondutor *n*.

Os primeiros semicondutores empregados nestas células fotoeletroquímicas foram os óxidos policristalinos macroscópicos também denominados de “*flat semiconductors*”, ZnO, WO₃, TiO₂ e SnO₂. Entretanto, nestes materiais a recombinação dos elétrons fotogerados com os buracos na estrutura cristalina constitui o principal mecanismo de perda. Em adição, esses materiais apresentam E_g na região de 3,2 a 3,8 eV, que compreende a região do ultravioleta, ou seja, utilizam apenas 5 % da energia solar. Esses fatores limitam a aplicação deste tipo de célula devido a sua baixa eficiência.²¹ A aplicação de semicondutores com menor E_g é menos apropriada para estes sistemas, pois geralmente, os semicondutores apresentam portadores muito reativos que provocam a fotocorrosão do eletrodo.^{22,23} Corantes têm sido utilizados como absorvedores de luz na região do visível e infravermelho para aumentar a eficiência nas células fotoeletroquímicas.

I.3.2- Sensibilização de Semicondutores

Nas células fotovoltaicas e fotoeletroquímicas descritas anteriormente, os processos de absorção de radiação e separação de cargas dos portadores (elétrons e buracos) pelo campo elétrico presente na RCE ocorrem simultaneamente. Além disso, a geração de fotocorrente é devido ao transporte dos portadores minoritários, assim as perdas por recombinação podem ser muito grandes. Nas células fotoeletroquímicas com eletrodo sensibilizado por um corante, os dois processos ocorrem separadamente e a fotocorrente depende apenas do transporte dos portadores majoritários.

A recombinação em células fotovoltaicas de silício por exemplo, pode ser minimizada pela utilização de substratos altamente puros e livres de defeitos. Entretanto, isto acarreta um aumento no custo de produção. Em dispositivos de silício amorfo, a supressão da recombinação é feita reagindo a superfície do silício com hidrogênio ou flúor. Em contraste, na sensibilização por corantes, nenhum procedimento específico é necessário. Nestas células solares o portador é gerado no corante e injetado no SC, permanecendo separado espacialmente e por uma barreira de potencial do outro portador.

A absorção de luz é feita por uma monocamada de um corante adsorvido quimicamente na superfície do material semicondutor em contato com o eletrólito em uma situação de depleção. Após o corante ter sido excitado por um fóton, este está apto a transferir um elétron para a BC de um SC n ou um buraco para a BV de um SC p . O primeiro processo é denominado de injeção de elétrons e o corante age como um doador de elétrons. O segundo processo é denominado injeção de buracos e o corante age como um receptor de elétrons. O esquema da sensibilização em um SC p e n é mostrado na Figura I.10. O campo elétrico presente na RCE conduz os portadores de carga injetados para o seio do material, deste modo, pares elétron-buracos ficam separados no espaço pela interface semicondutor | corante.

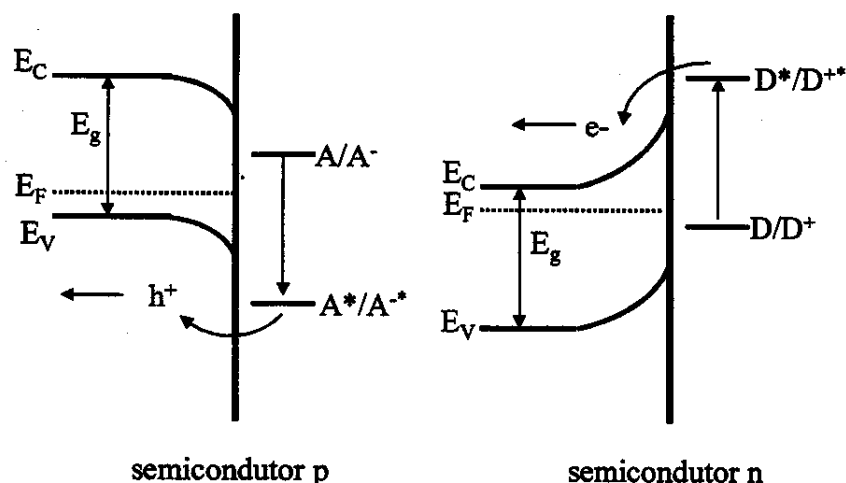


Figura I.10: Representação esquemática da sensibilização de um semicondutor n e p , onde A e D são espécies do corante de caráter aceptor e doador, respectivamente.

Restringindo-nos ao caso de um SC n , os elétrons que são injetados pelo corante migram em direção ao substrato coletor e para o circuito externo. Os elétrons atingem a superfície do contra-eletrodo, reduzem a espécie oxidada do mediador, que por sua vez se difunde até o fotoanodo onde é capaz de reduzir com o corante oxidado, fechando o circuito. Como não ocorre alteração na composição química do eletrólito e o corante também é regenerado, permitindo novos ciclos de oxidação-redução, este tipo de célula é definida como *célula fotoeletroquímica de corante regenerativa*.

Esse sistema apresenta uma vantagem fundamental em relação aos sistemas abordados anteriormente, nos quais os semicondutores são excitados diretamente. A excitação do corante, e por sua vez a injeção de elétrons na BC ou a injeção de buracos na BV do SC, é feita utilizando radiação na região do visível, possibilitando um melhor aproveitamento do espectro solar. Além disso, o transporte de carga é feito por portadores majoritários, de forma inversa às células fotovoltaicas tradicionais.

I.3.2.1- De Ciamician, Gerischer até Grätzel

A história da sensibilização de semicondutores é muito antiga, data de 100 anos atrás e está intimamente associada com o desenvolvimento da fotografia.²⁴ Em 1912, o fotoquímico italiano Giacomo Ciamician já previa que alguns corantes seriam capazes de absorver eficientemente a luz solar. A fotosensibilização de semicondutores com separação grande de bandas já vem sendo utilizada no estudo de reações fotoeletroquímicas desde o final dos anos 60. Gerischer deduziu o primeiro modelo teórico envolvendo a interface semicondutor | eletrólito, utilizando cristais de óxido de zinco como SC *n* e o composto orgânico perileno como SC *p*. Como corantes foram utilizados os ânions fluoresceína e rosa de Bengala.²⁵ Trabalhos posteriores envolvendo clorofila, rodamina B e cianina como corantes resultaram nos primeiros espectros de ação ou curvas IPCE (razão entre o número de elétrons produzidos e o número de fótons absorvidos em função do comprimento de onda) com fotocorrentes $\sim 10^{-7} \text{ Acm}^{-2}$.^{26,27}

Em meados dos anos 70, complexos de coordenação de rutênio com ligantes bipyridínicos começaram a ser empregados como corantes devido às suas propriedades espectrais e eletroquímicas adequadas. Estes compostos apresentam absorção intensa na região do visível ($\epsilon_{\text{máx}} 1,4 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ em $\lambda \sim 455 \text{ nm}$), tempo de vida do estado excitado relativamente longo ($\sim 0,5 \mu\text{s}$) e fotoestabilidade.²⁸ Nos primeiros estudos o complexo *tris*-(bipyridina)rutênio(II) foi usado como corante na sensibilização de cristais de SnO_2 ²⁹ e TiO_2 ^{30,31} e fotocorrentes da ordem de $10^{-10} \text{ Acm}^{-2}$ foram obtidas. Nestes estudos a eficiência de conversão parecia estar limitada pela difusão da molécula do corante em solução em direção à superfície do semicondutor. Quando o mesmo corante foi ligado covalentemente ao eletrodo através de um grupo éster presente no ligante, foram obtidas fotocorrentes 100 vezes maiores.³² Mesmo com esse importante passo, os sistemas mais promissores para a conversão fotoeletroquímica de energia ainda eram baseados na absorção de luz apenas pelo óxido semicondutor. As células fotoeletroquímicas com eletrodos sensibilizados eram consideradas de baixa eficiência e sua aplicação como dispositivo permanecia remota. A limitação estava na pouca absorção de luz pela monocamada de corante devido a baixa área superficial dos cristais do semicondutor.

I.3.3- Células Fotoeletroquímicas de TiO₂ nanocristalino sensibilizado ou “células de Grätzel”

Podemos dizer que a grande descoberta ocorreu na década seguinte, quando o grupo do Prof. Michael Grätzel, da Universidade de Lausanne na Suíça, desenvolveu filmes de óxidos semicondutores nanocristalinos-nanoporosos, de área superficial bastante alta, a partir de materiais precursores de pureza média. Novos ensaios utilizando esses eletrodos juntamente com a aplicação de novos corantes, resultaram em uma eficiência surpreendente. O'Reagan e Grätzel, desenvolveram um dispositivo baseado em um filme transparente de 10 µm de espessura de partículas nanométricas de óxido de titânio (anatase) depositado sobre um substrato de vidro condutor. O filme foi recoberto com uma monocamada do corante de rutênio, RuL₂(µ-(CN)Ru(CN)L')₂ (onde L = 2,2'-bipiridina-4,4'-ácido dicarboxílico e L' = 2,2'-bipiridina. Como eletrólito utilizaram uma solução 0,5 M de iodeto de tetrabutil amônio e 0,04 M de iodo em uma mistura de carbonato de etileno com acetonitrila 80/20 (v/v). O contra-eletródo era um filme de platina depositado também em substrato condutor. O dispositivo apresentou eficiência de conversão de luz solar em eletricidade de 7,1-7,9 % utilizando um simulador solar e 12 % em luz-difusa natural, fotocorrente maior que 12 mAcm⁻² e excelente estabilidade, capaz de sustentar 5 milhões de ciclos sem decomposição.³³

Dois anos mais tarde, Nazerunddin e cols.³⁴ prepararam e caracterizaram complexos do tipo RuL₂(L')₂ (onde L = 2,2'-bipiridina-4,4'-ácido dicarboxílico e L' = Cl, Br, I, CN e SCN), com respeito à absorção, luminescência e comportamento redox. Os dois sítios de coordenação L e L' podem ser ocupados por diversos ligantes e também por outras unidades cromofóricas, resultando em corantes com características espectrais e redox diferentes (Figura I.11). Esta flexibilidade permite alterar a diferença de energia entre os estados fundamental e excitado e, portanto, ajustar as bandas de absorção a vários comprimentos de onda, aumentando a eficiência da célula.

Estes complexos agiram como excelentes corantes no processo de transferência de carga para um filme nanocristalino de TiO₂. O composto bis(isotiocianato)-rutênio(II)-2,2'-bipiridina-4,4'-ácido dicarboxílico, RuL₂(NCS)₂, onde L = 2,2'-bipiridina-4,4'-ácido dicarboxílico apresentou o melhor desempenho e, desde 1993 é o melhor corante sensibilizador para filmes nanocristalinos.³⁴ Filmes nanocristalinos de TiO₂ recobertos com uma monocamada deste corante

são capazes de absorver luz solar de forma eficiente na região do visível e infravermelho próximo. Estes filmes foram incorporados em uma célula fotoeletroquímica regenerativa, juntamente com um contra-eletródo de platina. Os valores de conversão de fóton incidente-elétron excederam 80 % ($\lambda = 480$ a 600 nm), atingindo um máximo de 85-90 % entre 510 e 570 nm. Fotocorrentes acima de 17 mAcm^{-2} foram obtidas em condições de irradiação do tipo AM1.5, utilizando como eletrólito uma solução de iodeto de lítio/triiodeto em acetonitrila. A eficiência de conversão de 10 % é um valor que se aproxima das células fotovoltaicas clássicas.³⁴ Desde então, um grande número de pesquisadores tem se dedicado ao entendimento e aperfeiçoamento deste novo veículo de geração de energia, conhecida como célula solar nanocristalina de TiO_2 sensibilizado por corante (*Dye sensitized nanocrystalline solar cell*) ou célula solar de "Grätzel". A Figura I.12 é uma representação esquemática dos princípios envolvidos na geração de corrente a partir da absorção de luz pelo corante no filme semicondutor nanocristalino.

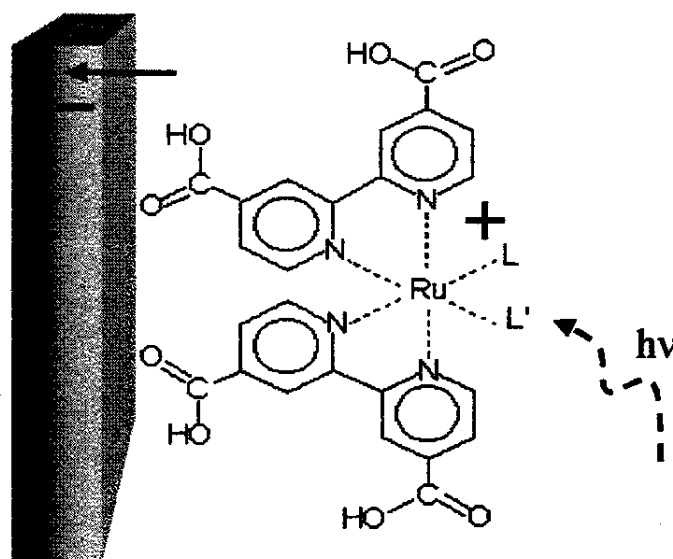


Figura I.11: Estrutura do corante do tipo *cis*-LL'Bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilato)rutênio(II) (onde $L = L' = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{CN}^-$ e SCN^-), ancorado à superfície do TiO_2 . Para a formação da ligação éster Ti-O-C , prótons provenientes do corante são adsorvidos na superfície, contribuindo para a formação de uma camada elétrica com dipolos orientados.

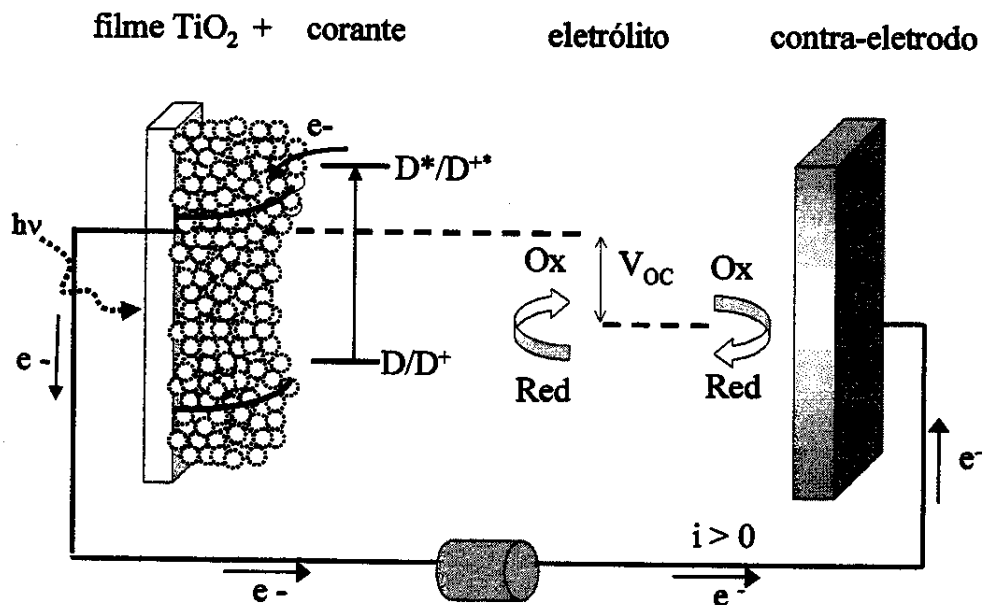


Figura I.12: Representação esquemática de uma célula fotoeletroquímica de TiO_2 sensibilizado por um corante, também conhecida como célula solar de "Grätzel"

O grande avanço proporcionado pelo grupo de Lausanne foi substituir o eletrodo SC compacto por um semiconductor poroso, de estrutura nanocristalina e alta rugosidade superficial. A absorção de luz pela monocamada do corante é relativamente fraca e a aplicação de multicamadas do corante na superfície do óxido não poderia aumentar a absorção de luz, pois as camadas mais internas funcionam como isolante com respeito às mais externas. A estrutura nanocristalina, tipo "esponja", permite o espalhamento da radiação, assim quando a luz atinge o filme fotosensibilizado ela cruza centenas de monocamadas do corante. Além disso, o eletrólito penetra por toda a estrutura nanoporosa do eletrodo, facilitando o processo de regeneração do corante. Como resultado final, obtêm-se uma maior absorção de radiação e maior eficiência de conversão em eletricidade.

Outra característica importante destas células, que contribui para uma eficiência relativamente alta, está relacionada aos processos cinéticos de transferência de carga que ocorre nas interfaces do dispositivo. O processo de transferência ou injeção de elétrons do corante no estado excitado na banda de condução/estados de superfície do óxido é muito eficiente

(rendimento de ~ 100 %) e rápido (da ordem de fentosegundos). Apesar da natureza heterogênea do material semicondutor, a difusão de elétrons no seio do material até o substrato coletor ocorre quase sem perda de energia. O processo de regeneração, redução do corante oxidado pelo mediador na solução, também é muito rápido, ~ 100 ns dependendo do potencial aplicado, minimizando as perdas por recombinação dos elétrons com o corante oxidado.³⁵

Esforços têm sido direcionados na síntese de novos corantes com melhores propriedades ópticas, novas rotas de preparação de filmes nanocristalinos, estudos teóricos visando o entendimento dos processos de transporte e principalmente, esforços têm sido feitos nos últimos quatro anos, na busca de novos eletrólitos de natureza sólida. O componente líquido é o maior obstáculo para o aumento da área dos módulos solares e para a sua rápida implantação no mercado fotovoltaico. Atualmente, módulos de 30 x 30 cm com eficiência estável de 4,5 %, fabricados pela Sustainable Technologies Australia Ltd. (STA), estão em fase de experimentação desde maio de 2001. Com investimento acima de US\$ 12 milhões e sete anos de pesquisa, a STA teve 75 % deste investimento fornecido pelo capital privado, contando ainda com uma parceria com a Dupont.³⁶ Relógios de pulso utilizando esta tecnologia também poderão estar em breve no mercado.³⁷

Em resumo, podemos citar as vantagens das células de “Grätzel” sobre a tecnologia das células fotovoltaicas de silício:

- ❖ construção de módulos transparentes, podendo ser instalados em janelas, mostradores, telhados de casas ou teto solar em carros;
- ❖ melhor aproveitamento sobre uma faixa mais ampla de luminosidade, devido a habilidade de usar corantes que absorvem radiação na região do visível infravermelho próximo;
- ❖ menos sensíveis ao ângulo de incidência da radiação e podem usar luz refratada e refletida;
- ❖ menos sensíveis a condições de nebulosidade parcial;
- ❖ podem ser construídas para operarem em uma faixa de temperatura até 70 °C. O desempenho de células fotovoltaicas de silício, como já mencionado, diminui rapidamente com o aumento da temperatura. Em dias ensolarados, estas células

- geralmente operam a uma temperatura que pode exceder 50 °C, a faixa ideal para estes dispositivos;
- ❖ são preparadas a partir de materiais de baixa e média pureza e os processos de produção que utilizam equipamentos que operam em condições ambientais, isso melhora a relação custo/benefício em comparação às células de silício;
 - ❖ o desenvolvimento deste tipo de célula apresenta-se compatível com as questões ambientais. A fabricação destes módulos não produz a emissão de gases poluentes, o óxido de titânio não é tóxico (ao contrário dos promissores sistemas de filmes finos baseados em CdTe e CuInSe₂), ocorre naturalmente na natureza e, similarmente, o rutênio tem sido usado sem qualquer contra-indicação como aditivo no implante de ossos.

I.3.3.1- O filme poroso nanocristalino

Filmes de semicondutores nanocristalinos são constituídos por uma rede tridimensional de partículas de óxidos como TiO₂, ZnO, Nb₂O₅, Ta₂O₅, que são interconectadas a fim de permitir que ocorra a condução eletrônica. Os poros entre as partículas podem ser preenchidos com o eletrólito contendo um par redox. Desta forma alternativa podem ser produzidas junções sólidas com compostos orgânicos, óxidos inorgânicos e eletrólitos poliméricos. Estes filmes apresentam uma área de contato muito grande, permitindo muitas aplicações em dispositivos opto-eletrônicos, na área de fotocatalise, baterias secundárias, etc. ³⁸

Estes filmes nanocristalinos apresentam algumas características intrínsecas:

- ❖ fator de rugosidade muito alto, > 1000 para um filme de 8 µm (definido como razão entre a área eletroquímica ativa e a área geométrica);
- ❖ facilidade de percolação dos portadores através das nanopartículas;
- ❖ transferência de carga muito rápida e altamente eficiente na interface formada pelo óxido e as moléculas do corante adsorvidas quimicamente em sua superfície;
- ❖ rapidez nos processos de intercalação e desintercalação de íons Li⁺ nos filmes.

Entre os óxidos nanocristalinos, o óxido de titânio (TiO_2) apresenta características únicas e é por isso o mais empregado também nas células solares de “Grätzel”.

O TiO_2 é muito sensível à estequiometria e a vacância de oxigênio causa a dopagem tipo *n*. É um material barato e não tóxico sendo amplamente utilizado comercialmente como abrasivo em pastas de dente, componente básico de filtros solares, pigmento branco em plásticos, papel e tintas. Esta última é sua maior aplicação devido à sua alta eficiência no espalhamento de luz visível, além de conferir brancura, brilho e opacidade quando incorporado às tintas. O TiO_2 ocorre em 3 formas alotrópicas: anatase, rutilo e broquite. A fase rutilo, termodinamicamente mais estável, é a preferida na indústria de pigmentos pois espalha a luz de maneira mais eficiente e é mais estável e durável que pigmentos à base da forma anatase.

Para a aplicação em fotocatalise heterogênea ou em processos de conversão de luz em eletricidade utiliza-se o TiO_2 na forma anatase. Tanto a forma rutilo como anatase absorvem radiação na região do ultravioleta próximo, entretanto, a E_g é mais favorável para filmes constituídos de anatase ($E_g = 3,2$ eV para anatase e $E_g = 3,0$ eV para rutilo, $\lambda_g = 400$ nm e $\lambda_g = 420$ nm, respectivamente).³⁹ A banda de condução do TiO_2 permanece um pouco abaixo do nível de energia excitado dos corantes mais estudados, permitindo um processo de injeção eficiente do elétron. O alto índice de refração do TiO_2 ($\eta = 2,5$ para anatase) resulta em um eficiente espalhamento da luz que incide nos poros do fotoanodo, resultando numa maior absorção desta.

O TiO_2 também apresenta vantagens em relação ao transporte de carga. Sua alta constante dielétrica ($\epsilon = 80$ para anatase) fornece uma boa proteção eletrostática ao elétron injetado em relação ao corante oxidado adsorvido na superfície do óxido, impedindo sua recombinação antes da redução do mesmo pelo mediador. Assim, o elétron injetado se difunde rapidamente através do filme. Esta difusão é aproximadamente 10^4 vezes mais rápida que a de um íon carregado em solução, entretanto é bem menor em comparação a um semicondutor monocristalino. Esta menor mobilidade é atribuída à elevada área de superfície interna da estrutura nanoporosa, que apresenta muitos defeitos capazes de aprisionar o elétron.

Em resumo, a função do filme de TiO_2 além de fornecer suporte para o corante, permitindo uma maior aproveitamento da luz incidente, é o de coletor e condutor de carga. Outros substratos têm sido estudados com a finalidade de se obter maior diversidade, como ZnO ⁴⁰, NbO_5 ,

nanocristais de SnO_2 ⁴¹, Al_2O_3 ⁴², zeólitas⁴³ e fulerenos⁴⁴, entretanto o TiO_2 nanocristalino ainda é o substrato que produz melhores resultados.

O filme de óxido de titânio pode ser preparado por diversas rotas experimentais. De uma modo geral, uma solução do óxido é espalhada pela técnica *doctor blading* (espalhamento com bastão de vidro) sobre um substrato de vidro condutor. O filme é posteriormente aquecido à 450 °C durante 0,5 h para garantir o contato eletrônico entre as partículas e destas com o vidro condutor. Uma estrutura tipo “esponja” é obtida com cerca de 50% de porosidade. Para aplicação como fotoanodo, utilizam-se filmes com partículas cujo diâmetro médio é de 15 nm, com poros que apresentam diâmetro médio de 10 nm. O tamanho das partículas, porosidade do material e estrutura cristalina (razão rutilo/anatase) refletem nas propriedades da célula. Esses fatores podem ser ajustados variando a metodologia de preparação da solução e do filme e têm sido muito investigados.^{45,46}

Uma das técnicas mais utilizadas, consiste na preparação de uma dispersão aquosa de partículas coloidais (da ordem de 25 nm) a partir de um produto comercial, o TiO_2 P25, fabricado pela Degussa AG, Alemanha. Esta suspensão produz filmes que não são transparentes, entretanto, o material de partida é barato e o procedimento de preparação da suspensão não requer mais de 30 min. Esta preparação foi descrita em detalhes por Nazeeruddin e cols.³⁴

Entretanto o processo sol-gel tem sido o mais utilizado em preparações de “pastas” de TiO_2 , pois permite um maior controle das propriedades microscópicas do filme através do controle das etapas durante a preparação. De modo geral, realiza-se hidrólise de um precursor do TiO_2 , como por exemplo o isopropóxido de titânio em meio ácido, seguida por uma etapa de peptização (destruição de aglomerados e redispersão em partículas primárias). Posteriormente, realiza-se uma etapa de autoclavagem entre 240-250 °C com a formação de um sedimento, com a finalidade de promover o crescimento de partículas até o tamanho de 10-25 nm. Esta etapa é de extrema importância, pois influencia na distribuição de tamanhos de poros do filme. O produto é então concentrado em um roto-evaporador até que a concentração da pasta seja 11 % m/m de TiO_2 . A adição de polietilenoglicol ($M_n = 20.000 \text{ g mol}^{-1}$) é necessária para se evitar rachaduras do filme durante o aquecimento. Barbé e cols. estudaram a influência dos parâmetros de processamento, como pH de precipitação, velocidade de hidrólise, pH na autoclave e precursor químico na morfologia final do filmes e como esses parâmetros influenciam tamanho e distribuição de poros, porosidade, etc.⁴⁷ Os

autores também mostraram a dependência da estrutura do filme nanoporoso nas propriedades fotovoltaicas de uma célula de TiO_2 sensibilizado. Neste tipo de preparação os processos de espalhamento e sinterização podem ser realizados muitas vezes sobre um mesmo filme com a finalidade de controlar a espessura e criar um gradiente de porosidade.⁴⁵

I.3.3.2- Transporte de carga e geração de fotocorrente

Os semicondutores nanocristalinos são constituídos de partículas com uma quantidade significativa de contornos de grãos associados a uma elevada superfície interna em contato com o eletrólito. Por esta razão, suas propriedades diferem daquelas dos semicondutores policristalinos macroscópicos e monocristalinos. Nos materiais policristalinos macroscópicos, o processo de separação e transferência de carga que ocorre na interface semicondutor | eletrólito é governado pela presença de um campo elétrico na região de carga espacial (Figura I.9). Entretanto, nos SC nanocristalinos as partículas que constituem o filme são muito pequenas (diâmetro ~ 30 nm) para formarem uma camada de depleção eficiente, ou seja o entortamento das bandas é mínimo. Considerando que o eletrólito penetra por todo o filme coloidal entrando em contato com cada partícula individualmente, podemos considerar que cada partícula age como uma célula fotoeletroquímica por si mesma. Entretanto essas partículas não estão isoladas, mas estão conectadas entre si formando um arranjo tridimensional.

A absorção de radiação conduz à geração de pares elétron-buraco nas partículas que são orientadas no espaço de forma aleatória ao longo do caminho óptico. Posteriormente, esses portadores de carga recombinam ou difundem para a superfície onde podem promover reações químicas com solutos ou catalisadores adequados depositados na superfície das partículas. Em semicondutores coloidais, a difusão de portadores de carga do interior para a superfície da partícula pode ocorrer mais rapidamente que a recombinação, assim, é muito provável que ocorram processos redox com rendimento quântico próximo da unidade. A extensão deste processo depende da rapidez com que é removido pelo menos um dos portadores. Admitindo que a cinética de transferência de carga para o eletrólito é muito mais rápida para uma das cargas (buracos no TiO_2) do que os processos de recombinação, a outra carga (elétrons) pode criar um gradiente no potencial eletroquímico entre a partícula e o

contato com o substrato coletor, como pode ser visto na Figura I.13. Neste gradiente de potencial, os elétrons (para o caso do TiO_2) podem ser transportados através das partículas interconectadas até o substrato coletor, onde são coletados como corrente elétrica. Portanto, a separação de cargas em um semiconductor nanocristalino não depende da criação de um potencial elétrico na RCE, mas é determinada principalmente pela cinética dos processos de transferência de carga na interface semiconductor | eletrólito.^{21,39,48} A criação deste gradiente no potencial eletroquímico (para os elétrons no caso do TiO_2) induzido pela luz, também explica a origem da fotovoltagem nestes dispositivos.

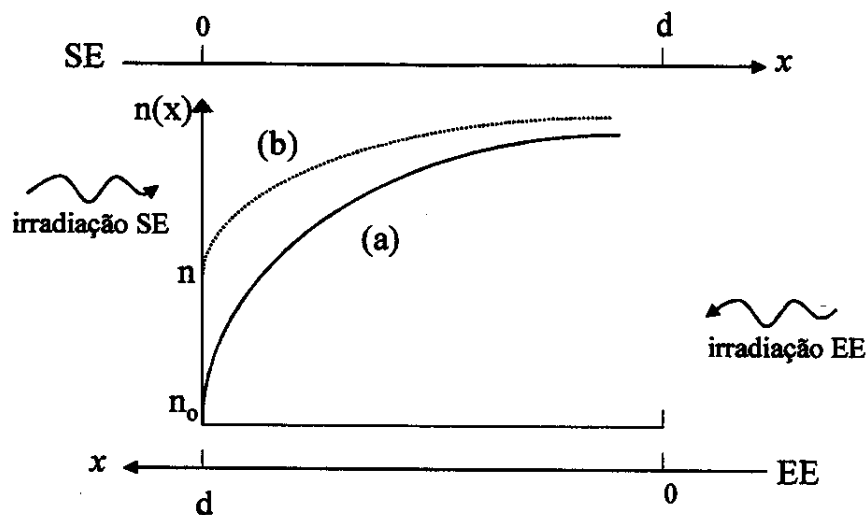


Figura I.13: Perfil da concentração dos elétrons em um semiconductor nanoporoso durante a iluminação. A curva (a) mostra a concentração de elétrons quando a célula está em condições de curto circuito e na curva (b) quando um potencial externo é aplicado, variando a densidade de elétrons de n_0 para n .

Entre os mecanismos propostos para o transporte de elétrons em semicondutores nanocristalinos destacam-se o mecanismo do tipo *hopping* interpartículas^{49,50} e a possibilidade de tunelamento através da barreira de potencial entre as partículas.⁵¹ Um novo mecanismo foi proposto mais recentemente baseado em experimentos que demonstraram a existência de apenas um elétron/partícula de SC sob uma faixa muito grande de intensidade

luminosa. Os autores propuseram um mecanismo tipo “caterpillar”, onde a injeção de um elétron adicional “empurra para fora” o elétron que já estava na partícula.⁵²

Em resumo, as células solares nanocristalinas operam devido a eficiência de separação de cargas governada pela cinética e dinâmica dos processos fotoeletroquímicos na interface semiconductor | eletrólito e o transporte dos portadores fotogerados é por *difusão*. Alguns trabalhos destacam-se no estudo do transporte de elétrons em SC nanocristalinos. Rensmo e cols. estimaram o coeficiente de difusão dos elétrons dentro de um filme de TiO₂ nanoporoso, $1,5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.⁴⁰ Cao e cols. confirmaram o modelo difusional, porém, segundo estes autores o coeficiente de difusão para os elétrons neste tipo de estrutura depende da intensidade da luz, morfologia da amostra e métodos de preparação.⁵³ Como relatado por Curran e Lamouche, a diferença de potencial entre uma partícula na superfície e uma partícula no seio do material deve ser de, no mínimo, 50 mV para que o processo de *migração* domine sobre o processo de *difusão*.⁵⁴ O’Reagan e cols. calcularam a diferença de voltagem máxima entre o centro e a superfície de partículas coloidais em um filme sensibilizado é de 0,3 mV.⁵⁵ Este cálculo foi baseado no fato que o filme de TiO₂ coloidal tinha um baixo nível de dopagem ($\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$). Soldbrand e cols. determinaram o coeficiente de difusão para os elétrons no eletrodo nanoestruturado em uma solução 0,7 M de LiClO₄ em etanol, igual a $1,5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Este valor é da mesma ordem de grandeza das constantes de difusão em soluções eletrolíticas, porém é muito menor que as constantes de difusão de elétrons no seio de TiO₂ (rutilo)⁵⁵ ou “dentro” da partícula anatase.⁵⁶

Baseado nestas observações e admitindo que os portadores de carga são transportados por difusão no SC e que não existe limitação no transporte de massa no eletrólito, Södergren e cols. relataram um modelo quantitativo para descrever as propriedades fotoeletroquímicas de filmes de TiO₂ nanocristalinos.⁵⁷ Este modelo mostra que, a geração de fotocorrente deve ser uma função da distância média de geração de carga do contato com o substrato, uma vez que o elétron tem, em média, de ser transportado através de um número maior de partículas coloidais e contornos de grãos, como pode ser visto na Figura I.14. Entretanto a densidade óptica aumenta com a espessura do filme, deste modo existe uma espessura ótima para se obter o máximo de fotocorrente.

Hagfeldt e cols. estudaram a separação de carga em filmes nanocristalinos de TiO₂ através da obtenção do espectro de ação na região do UV com iluminações EE (eletrodo-eletrólito) e SE (substrato-eletrodo).⁵⁸ Eles concluíram que a forma dos espectros de ação EE e SE são justamente

o oposto dos espectros de um filme de TiO_2 policristalino, ou seja, observaram uma maior fotocorrente com a irradiação SE e a forma do espectro coincidiu com o espectro de absorção do filme. Com a irradiação EE, a fotocorrente foi menor, com máximo deslocado para maiores comprimentos de onda. Em resumo, a separação de cargas mais eficiente ocorre próximo à interface do semiconductor com o substrato coletor. O deslocamento observado para a irradiação EE, reflete a dependência da profundidade da luz no semiconductor com comprimento de onda da irradiação. A luz que é absorvida mais longe do substrato produz pares elétron-buraco que estão sujeitos a uma maior recombinação. Os autores também definiram uma zona em que os elétrons foram efetivamente coletados. A média para os portadores fotogerados foi estimada de $0,8 \mu\text{m}$ em soluções eletrolíticas sem oxigênio. A Figura I.14 é uma representação esquemática da geração de portadores de carga em um filme nanocristalino em função do sentido da irradiação.

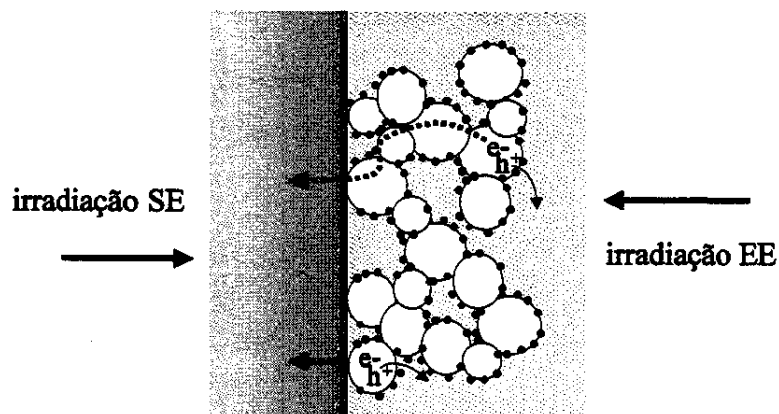


Figura I.14: Representação esquemática da geração de portadores de carga em um filme nanocristalino em função do sentido da irradiação. Irradiação SE (substrato-eletrólito) e Irradiação EE (eletrólito-eletrólito)

I.3.3.2.1- Estados de superfície

Devido a elevada razão área superficial/volume dos semicondutores nanocristalinos a importância dos estados de superfície se torna muito pronunciada nestes sistemas, em comparação aos eletrodos compactos. Os estados de superfície correspondem a níveis de energia que podem estar localizados entre os limites das bandas e, assim, podem mediar a

transferência dos portadores de carga se houver sobreposição da BC e da banda correspondente ao estado de superfície. Estes estados podem controlar a carga superficial e até mesmo o dobramento das bandas. Por estarem localizados logo abaixo da BC, também são denominados de *sub-band gap*. Tais estados surgem devido a não uniformidade da superfície e podem ser intrínsecos ou extrínsecos. A vacância de íons e as terminações abruptas da estrutura cristalina são exemplos de estados intrínsecos. Os estados extrínsecos são criados quando uma nova fase se forma na interfase durante o crescimento de um filme de óxido ou quando espécies eletroativas se adsorvem na superfície do eletrodo.¹²

Com a criação de portadores de carga no filme nanocristalino, através da iluminação ou da aplicação de um potencial, estes portadores de carga podem ser presos nos estados de superfície, afetando as propriedades do filme. Estes estados de superfície funcionam como armadilhas (*trap*) para elétrons e buracos. Nos filmes de TiO₂, devido à vacância de oxigênio na estrutura cristalina, estes estados são representados pelos íons Ti³⁺ e se localizam entre 0,4 e 0,7 eV abaixo da borda da banda de condução. O TiO₂ é conhecido como um material com propriedades hidrofílicas, sua superfície é recoberta por moléculas de água fisicamente adsorvidas e por íons hidroxila quimicamente adsorvidos. Alguns autores discutem a presença de estados a ~1,4-1,5 eV abaixo da borda da banda de condução devido às espécies Ti-OH.^{21,59}

Se elétrons forem aprisionados nestes estados, pode ocorrer recombinação destes portadores com as espécies presentes no eletrólito. A reação entre os elétrons presentes nestes estados e os íons tri-iodeto do eletrólito constituem o maior mecanismo de perda de eficiência destas células. Esta recombinação é denominada de corrente de escuro ou corrente de recombinação e contribui para diminuir a fotocorrente e a fotovoltagem do dispositivo. Estes estados também podem ser intermediários na recombinação dos elétrons com o corante oxidado. Este segundo mecanismo de perda de eficiência, ao contrário do processo acima, não gera corrente elétrica, mas a desativação do corante oxidado e liberação de calor. Os processos de transferência de carga que geram perdas nas células serão mais detalhados posteriormente.

1.3.3.3- O corante

O papel dos corantes é o mesmo da clorofila presente nas folhas verdes: deve absorver a radiação solar de forma eficiente e promover reações de transferência de elétrons. Assim, podemos destacar algumas características para o corante:

- ❖ absorver radiação solar numa ampla faixa espectral;
- ❖ injetar elétrons na BC do semiconductor a partir do seu estado excitado;
- ❖ mostrar uma excelente estabilidade que permita a realização de dezenas (e até centenas) de milhares de ciclos de oxidação-redução, gerando um tempo de vida operacional de cerca de 20 anos.

Os corantes mais promissores até o momento são baseados em compostos de Ru(II), Os(II) e Re(I) com ligantes polipiridínicos carboxilados. Os grupos carboxilados servem para ligar o complexo metálico à superfície do óxido através de uma ligação tipo éster. O estabelecimento de um ótimo acoplamento eletrônico é proveniente do acoplamento de um orbital vazio antiligante π^* do complexo eletronicamente excitado e o orbital 3d do TiO₂. Uma vez que a transição eletrônica no corante tem o caráter de transferência de carga metal-ligante, a energia de excitação é corretamente direcionada para o ligante, ou seja, a energia é direcionada para o local onde ocorre a injeção do elétron. O processo de injeção é muito rápido; para o corante *cis*-di(tiocianato)bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilato)rutênio(II), por exemplo, a constante cinética deste processo é da ordem de fentosegundos. Recentemente este corante teve sua estrutura cristalina determinada através de análise de difração de raios-X. Modelos estruturais para o ancoramento da molécula do corante na superfície do TiO₂ foram propostos com base nesta estrutura, mas os autores não chegaram a uma conclusão de qual modo de interação prevalece.⁶⁰

Os compostos *cis*-LL'Bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilato)rutênio(II) (L = L' = Cl, Br, I, CN⁻ e SCN⁻) foram irradiados continuamente por 7000 h (cerca de 5×10^7 ciclos de oxidação-redução) sem qualquer perda no desempenho, correspondendo a cerca de 10 anos de operação contínua em condições de irradiação natural.²¹ Muitos corantes orgânicos foram testados, mas após 5×10^4 ciclos redox já apresentaram descoloração, inviabilizando sua aplicação em dispositivos práticos.

Materiais semicondutores formados por partículas- Q ⁶¹ (partículas que apresentam efeito de quantização devido ao tamanho), como PbS e CdS, têm sido utilizados como sensibilizadores devido à facilidade de variação de E_g da região visível até o infravermelho, pela escolha correta do tamanho da partícula (com a diminuição do tamanho aumenta a energia do *gap*).^{62,63} Nestes dispositivos o TiO_2 poroso de alta área superficial funciona como matriz, onde as partículas- Q são transferidas da solução embebendo os poros do semicondutor. Estes sistemas são promissores para aplicações na óptica não linear, eletro-óptica e fotoeletroquímica.

Supramoléculas também estão sendo utilizadas como corantes.⁶⁴⁻⁶⁷ O uso de dispositivos moleculares do tipo sensibilizador-antena é uma estratégia para tentar aumentar a coleta de luz incidente. O mecanismo de absorção de luz e transferência de elétrons neste tipo de dispositivo assemelha-se muito ao processo encontrado na fotossíntese. Nestes dispositivos, várias subunidades cromofóricas “antena”, covalentemente ligadas entre si, mas não necessariamente vizinhas, absorvem luz e transferem a energia para um receptor final de forma eficiente. Quando adsorvido na superfície do SC esse receptor injeta os elétrons na BC do mesmo. Novos sistemas supramoleculares têm sido desenvolvidos, em especial a irradiação de díades, que são constituídas de um doador de elétrons ligado ao cromóforo resultando no transporte vetorial do buraco gerado no cromóforo para o doador.⁶⁸ O resultado é a formação de espécies excitadas com separação de cargas e vida longa, reduzindo a recombinação entre o elétron e o buraco, aumentando a eficiência do sistema.²⁷

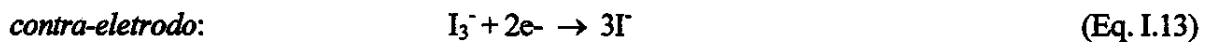
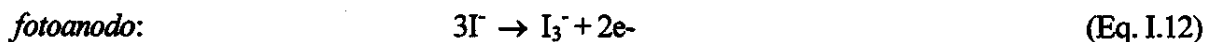
Outros corantes vêm sendo investigados com a finalidade de melhorar o desempenho final dos dispositivos, entre os quais destacam-se ligantes derivados de polipiridinas fosfonadas⁶⁹, terpiridinas carboxiladas⁷⁰, derivados da clorofila⁴⁹, porfirinas⁷¹, ftalocianinas⁷², tanina⁷³, complexos de Cu(II) com fenantrolina⁷⁴, derivados carboxilados do antraceno⁷⁵, etc. De um modo geral, a preparação de novos corantes visa principalmente estender o espectro de absorção do corante para a região do infravermelho próximo. Isto é importante pois mais da metade da radiação solar que atinge a superfície da Terra é composta deste tipo de radiação. Os corantes atuais apresentam eficiência que tende a zero acima de 800 nm. Nazeeruddin e cols. prepararam o corante *tris*-(isotiocianato)bis(2,2':6,2''-terpiridina-4,4',4''-ácido tricarboxílico)rutênio(II), conhecido como *black dye*. O dispositivo utilizando um filme sensibilizado por esse corante exibiu conversão de fótons de aproximadamente 80 % na região de 500-700 nm. A absorção de radiação por este corante se estendeu até 920 nm.⁷⁰

I.3.3.4- O contra-eletródo e o eletrólito

O contra eletródo é composto por um vidro recoberto com uma camada de óxido condutor onde uma fina camada de platina ($5-10 \mu\text{gcm}^{-2}$) é depositada na superfície com a finalidade de catalisar a redução do mediador.³³ Inicialmente a camada de platina era depositada pela técnica de *sputtering*, produzindo um “espelho” de platina. Com a finalidade de redução de custos, atualmente a platina é depositada através de uma solução de H_2PtCl_6 em isopropanol que é espalhada sobre o vidro condutor. O filme é então aquecido a 400°C para a formação do filme de platina metálica.

Nos primeiros estudos envolvendo as células de TiO_2 sensibilizado com corante o eletrólito era composto pelo par redox iodo/iodeto (I_2/I^-) dissolvido em carbonato de etileno (EC) ou carbonato de propileno (PC).³³ Nestes solventes que apresentam natureza básica do tipo Lewis, o iodo prefere existir como íon triiodeto, desta forma, este par redox em solução gera o par triiodeto/iodeto (I_3^-/I^-).⁷⁶ Com a descoberta que estes solventes poderiam ser oxidados e posteriormente reagir com o par redox, originando um composto amarelado que se acumula na superfície do óxido, a acetonitrila tornou-se o solvente mais empregado. Atualmente os eletrólitos líquidos são compostos tipicamente pelo solvente metóxi-propionitrila, uma vez que este é muito menos volátil e tem a mesma viscosidade que acetonitrila.

O par redox triiodeto/iodeto (I_3^-/I^-) apresenta os melhores resultados: íons iodeto reagem com o corante oxidado no filme de TiO_2 , sendo oxidados a triiodeto. Este por sua vez é reduzido ao estado original no contra-eletródo recoberto com platina, conforme mostrado nas Equações I.12-13.



O máximo de potencial que estas células podem produzir corresponde à diferença entre o potencial redox do mediador e o nível de Fermi do semicondutor, ou seja, a potência das células depende da natureza do par redox. O par I_3^-/I^- , está longe de ser o melhor mediador. Como pode ser visto na Figura I.11, cerca de $0,4 \text{ V}$ é perdido na redução do corante oxidado pelos íons iodeto, entretanto, nenhum outro par redox tem sido eficiente na regeneração do corante. Alguns estudos

mostram que a ausência ou concentração insuficiente do par redox conduz à degradação irreversível do corante.^{42,77}

A utilização de um eletrólito líquido requer uma vedação perfeita da célula a fim de se evitar evaporação do solvente, entrada de umidade e outras impurezas que possam comprometer sua estabilidade e durabilidade. Até hoje é muito difícil vedar líquidos com técnicas de vedação à temperatura ambiente com o objetivo de se evitar a sua evaporação. Por exemplo, a razão pela qual os filmes de marca *Polaroid* não podem ser garantidos por mais de um ano é basicamente um problema de vedação.

Este fato tem sido o responsável pela demora na implantação e comercialização de módulos solares construídos a partir da célula solar de "Grätzel", embora módulos e até alguns produtos possam chegar ao mercado consumidor em breve. Porém, para que esta nova tecnologia possa competir com a existente é desejável, uma melhora na eficiência e a "solidificação" do eletrólito. Assim, muitos grupos de pesquisa têm se dedicado à otimização do mesmo, visando sua substituição por materiais sólidos ou géis. Os eletrólitos alternativos, suas preparações, funcionamento e desempenho nas células solares de "Grätzel" serão abordados com maiores detalhes no Capítulo IV.

Capítulo II

Objetivos

“...estes terráqueos ainda usam fontes de energia tão antigas e inaceitáveis do ponto de vista ambiental como as hidro e termoelétricas! Ainda sem levar em conta suas velhas usinas nucleares que nunca funcionam devidamente. E diferente de nós, eles ocupam uma posição privilegiada em relação a uma fonte de energia forte, inexaurível e barata: o Sol. E eles não se preocupam. Que vergonha para as raças inteligentes de nosso sistema interplanetário...”

M.-A. De Paoli (1996)

II- OBJETIVOS

Os objetivos desta tese se inserem no contexto dos estudos desenvolvidos no Laboratório de Polímeros Condutores e Reciclagem (LPCR), do Instituto de Química da Unicamp. Em uma das áreas de pesquisa deste grupo, estão os trabalhos que envolvem o desenvolvimento de eletrólitos poliméricos iniciada aproximadamente há 10 anos atrás, com estudos de derivados de poli(óxido de etileno) complexados com sais de lítio. Os eletrólitos poliméricos são preparados, caracterizados e então aplicados em dispositivos fotoeletroquímicos e electrocrômicos que utilizam como material ativo polímeros condutores, os quais constituem a principal área de pesquisa do grupo.

Há três anos atrás o dispositivo desenvolvido na Universidade de Lausanne encontrava problemas com relação ao emprego do eletrólito líquido, embora apresentasse uma eficiência de conversão em torno de 10 % e inúmeras vantagens com relação aos módulos de silício comerciais. Surgia então uma nova área de pesquisa em busca de se desenvolver células fotoeletroquímicas que procurasse manter ou até superar a eficiência sem o inconveniente do eletrólito líquido.

Assim, o primeiro trabalho no nosso grupo foi uma dissertação de mestrado que procurou unir os estudos já bem estabelecidos na área de polímeros condutores e eletrólito polimérico, na tentativa de solucionar uma das maiores questões que envolviam as células fotoeletroquímicas de TiO_2 nanocristalino sensibilizado. Neste projeto foram introduzidas a sensibilização de filmes do óxido nanocristalino com um polímero condutor a poli(*o*-metóxi anilina) e a aplicação de um eletrólito polimérico baseado no elastômero comercial Hydrin-C[®] carregado com NaI-I_2 . Com base nos resultados promissores obtidos na época e devido ao grande potencial a ser explorado que este estudo oferecia, foram definidos os objetivos deste trabalho:

- ❖ preparação e caracterização térmica/elétrica de eletrólitos sólidos poliméricos baseados no copolímero poli(epicloridrina-co-óxido de etileno), (P(EO-EPI)/84-16, Daiso Co. Ltd, Osaka) com sais de LiI e NaI ;
- ❖ montagem, caracterização elétrica e análise do desempenho da célula regenerativa de TiO_2 /corante com os eletrólitos poliméricos descritos acima;
- ❖ estudo cinético dos processos de transferência eletrônica pela técnica de espectroscopia de absorção transiente. Correlação com o desempenho do dispositivo sólido.

II- Objetivos

Além da Introdução Geral e dos Objetivos, este trabalho contém mais cinco capítulos:

III- O Eletrólito Polimérico

IV- Montagem e Caracterização da Célula Solar de “Grätzel” de Estado Sólido

V- Espectroscopia de Absorção Transiente- Estudo dos Processos de Transferência de Carga

VI- Conclusões

VII- Bibliografia

Capítulo III

O Eletrólito Polimérico

“A vida é um moinho de água: o efeito produzido pela queda da água, a chuva, é atribuído aos raios do Sol...Sem ele, a roda vida não tem continuidade....”

W.Ostwald (1911)

III- O ELETRÓLITO POLIMÉRICO

III.1- Introdução

A condução iônica em polímeros foi considerada até o início dos anos setenta um fenômeno indesejável causado por impurezas e responsável pela pobre propriedade isolante destes materiais. Atualmente existe um forte interesse na direção oposta, aumentar a condutividade iônica destes materiais, para produzir eletrólitos poliméricos. A condutividade iônica e a excelente capacidade de formar filmes finos fazem dos eletrólitos poliméricos os primeiros candidatos como novos materiais em dispositivos eletroquímicos, tais como: baterias,⁷⁸⁻⁸⁰ capacitores,⁸⁰ dispositivos electrocromicos,^{80,81} células fotoeletroquímicas,⁸² células emissoras de luz⁸³ e músculos artificiais.⁸⁴

Os eletrólitos poliméricos podem ser agrupados de acordo com o método pelo qual os íons são introduzidos na matriz polimérica. Essa divisão é importante devido a diversidade da família dos materiais condutores iônicos. Em alguns casos, estes sistemas são definidos como “eletrólito sólido polimérico”, embora muitas vezes o termo “sólido” seja atribuído erroneamente em casos onde existe uma fração considerável de um componente líquido.

❖ *Eletrólito gel*, formado pela dissolução de um sal apropriado em um solvente polar e posterior adição de um material polimérico inativo com a finalidade de fornecer estabilidade mecânica ao eletrólito. Um exemplo de eletrólito gel é uma membrana microporosa de poli(fluoreto de vinilideno) entumescida com uma solução de LiClO₄ em carbonato de propileno.⁸⁵ Este tipo de eletrólito origina valores altos de condutividade iônica próxima a dos eletrólitos líquidos. Porém, neste caso o polímero é apenas um suporte para o eletrólito líquido.⁸⁶ Na literatura é comum se referir ao eletrólito gel como um eletrólito “quase-sólido”.

❖ *Sal polimérico ou polieletrólito*, é constituído de uma cadeia polimérica contendo grupos catiônicos ou aniônicos no final da cadeia e contra-íons móveis. Este tipo de polímero deveria ter a vantagem de um número de transporte igual a unidade para o contra-íon. Entretanto, a menos que os contra-íons estejam solvatados, este tipo de polímero apresenta baixa condutividade iônica devido a agregação dos íons em *clusters*.^{86,88} A

membrana Nafion é um exemplo de polieletrólito com condutividade iônica, σ , da ordem de $10^{-13} \text{ Scm}^{-1}$, mas torna-se um melhor condutor ($\sigma > 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$) quando entumecida com polietilenoglicol (PEG) contendo grupos acetila terminais.⁸⁷

❖ *Solução sólida de um sal em um polímero*, consiste de um polímero com propriedades de coordenação, ou seja, que apresenta cadeias poliméricas contendo heteroátomos. Sais adequados são dissolvidos nesta matriz através da coordenação do cátion com o heteroátomo. O exemplo mais conhecido de solução sólida de um sal em um polímero polímero-sal é o poli(óxido de etileno), PEO complexado com sais de metais alcalinos.^{79,86,88}

❖ *Eletrólito plastificado*, usualmente obtido pela adição de pequenas quantidades de um líquido de alta constante dielétrica em um eletrólito polimérico do tipo solução sólida, com a finalidade de aumentar a condutividade iônica, sem comprometer a estabilidade dimensional do material. A escolha adequada do solvente orgânico pode conduzir a valores elevados de condutividade iônica enquanto é possível manter o caráter “elástico” do material.⁸⁸ Entretanto, existem algumas limitações no uso de plastificantes: o líquido deve ser completamente miscível com o polímero para impedir que ocorra segregação de fase.⁸⁹

Na prática, o maior desafio ao substituir um eletrólito líquido por um eletrólito polimérico é manter a eficiência no desempenho obtido com os dispositivos eletroquímicos baseados em junção líquida. Independente do tipo de material a ser utilizado como eletrólito polimérico e de sua aplicação, algumas características em comum são requeridas para que estes materiais sejam tecnologicamente viáveis: (i) condutividade iônica apreciável, (ii) alto coeficiente de difusão dos íons dissociados, (iii) estabilidade mecânica, (iv) estabilidade química e eletroquímica.

As soluções sólidas de um sal em um polímero constituem a classe dos eletrólitos poliméricos mais estudada e a que tem recebido mais atenção, pois apresentam vantagens sobre os outros sistemas que contém um componente líquido, tais como: pressão de vapor desprezível, não ocorre transporte do solvente acoplado com o movimento dos íons, suporte adequado para a fabricação de eletrodos de filmes finos/flexíveis e boa adesão a diferentes eletrodos.⁸⁸

As soluções sólidas de um sal em um polímero podem ser definidas como soluções de sais iônicos dissolvidos em polímeros que apresentam heteroátomos, tais como o poli(óxido de

etileno), PEO. ⁸⁸ Antes de 1951 já era reconhecido que alguns sais interagiam com as cadeias de PEO. Nos anos sessenta, surgiu algum interesse em estudar as propriedades de soluções polímero-sal. Estes estudos revelaram que, analogamente aos compostos de metais alcalinos com éter coroa, os átomos de oxigênio do PEO interagem fortemente com os cátions. ⁹⁰ As primeiras medidas de condutividade iônica foram realizadas no início dos anos setenta por Wright e cols. em soluções sólidas de PEO com sais de potássio e sódio. Estes autores obtiveram filmes que apresentavam condutividade iônica, 10^{-8} a 10^{-9} Scm⁻¹ a temperatura ambiente e 10^{-4} Scm⁻¹ à 100°C. ⁹¹ Entretanto, a proposta de que estes materiais poderiam ser utilizados como eletrólito polimérico para aplicações em baterias secundárias só ocorreu com o trabalho de Armand e cols., no final da década de setenta. Armand, Chabagno e Duclot investigaram uma ampla faixa de soluções sólidas de um sal em um polímero e introduziram a relação de Vogel-Tamman-Fulcher para os eletrólitos amorfos de PEO com LiSCN e CsSCN. ⁹² Solução sólida de um sal em um polímeros baseados em PEO foram os primeiros eletrólitos poliméricos sem solvente. Deste então uma grande atenção tem sido devotada ao estudo deste tipo de sistema. ^{93,94} O contínuo e crescente interesse nestes materiais é devido principalmente à possibilidade de montagem de diferentes dispositivos eletroquímicos de estado sólido. Além de melhorar a estabilidade da interface ativa, permitindo um maior durabilidade do dispositivo, o seu uso evita que seja necessária uma vedação perfeita do dispositivo a fim de eliminar problemas relacionados à evaporação e vazamento de solvente, facilitando a sua montagem. O material polimérico pode atuar simultaneamente como vedante, adesivo e eletrólito.

III.1.1- Propriedades do eletrólito polimérico x

A mais simples preparação de um eletrólito polimérico é através da dissolução do sal em uma matriz polimérica adequada. Um grande número de fatores determina a formação de uma solução sólida de um sal em um polímero:

❖ A concentração de grupos polares com poder de solvatação que estão seqüencialmente arranjados no esqueleto da cadeia polimérica, como por exemplo (-O-, -S-, -NH-, -CN-);

- ❖ Donicidade e polarizabilidade dos grupos solvatantes;
- ❖ A energia de retículo do sal;
- ❖ A energia de retículo do polímero.

Poli(óxido de etileno) $\text{---}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_n\text{---}$, é o polímero mais estudado e também o polímero com maior poder de solvatação. Poliéteres têm fortes grupos de coordenação ao longo da cadeia e podem dissolver uma variedade de sais. Em solventes de baixa massa molar, a solvatação do cátion depende principalmente do número de moléculas de solvente que podem se empacotar ao seu redor. Em polímeros de alta massa molar a cadeia deve “enrolar-se” ao redor do cátion sem que ocorra um excesso de tensão. O tamanho da unidade monomérica do PEO fornece o espaçamento correto para que ocorra o máximo de solvatação. Poliaziridina ou poli(etileno imina) $\text{---}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{H})]_n\text{---}$ (PEI) também forma uma variedade de soluções polímero-sal. Este polímero exibe um poder de solvatação com sais de metais alcalinos similar ao PEO. Além disso, estes polímeros também exibem uma forte interação com metais de transição e cátions de terras raras. Nos soluções sólidas de um sal em um polímero a solvatação ocorre através de interações do cátion com os pares de elétrons não compartilhados do heteroátomo presentes no polímero, classificada como uma interação do tipo ácido-base de Lewis. Deste modo, a solvatação mais forte para um poliéter acontece quando Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} estão presentes na solução. A ordem dos melhores doadores para estes ácidos de Lewis depende dos valores relativos da carga negativa no heteroátomo: $\text{-O-} > \text{-NH-} > \text{-S-}$.

A mobilidade do cátion na matriz polimérica depende da força de interação dos íons com o heteroátomo da cadeia polimérica. Desta forma, a interação do cátion com o heteroátomo deve ser suficientemente forte para permitir a separação do ânion, promovendo a coordenação e, ao mesmo tempo, esta interação deve permitir que ocorra o transporte iônico por toda a matriz polimérica. A interação dos íons Mg^{2+} , devido a sua carga, é tão forte que ele é imóvel em poliéteres.⁹⁵

Os poliéteres apresentam todos os atributos necessários como solventes com forte poder de solvatação, entretanto outras seqüências de poliéteres são menos efetivas na formação de soluções sólidas de um sal em um polímero. O poli(óxido de propileno), (PPO) $\text{---}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_n\text{---}$, origina complexos com menores valores de condutividade iônica

devido a presença de grupos metílicos que dificultam a interação entre o polímero e o cátion.⁹⁶

A energia de retículo do sal apresenta uma influência muito forte no grau de dissociação iônica em uma matriz polimérica. A formação de uma solução sólida de um sal em um polímero, portanto, requer sais que apresentem uma baixa energia de retículo. A constante dielétrica dos polímeros também é um fator determinante na dissociação do sal. Polímeros com alta constante dielétrica são mais efetivos na separação do par iônico, reduzindo as interações íon-íon. Essas interações contribuem para diminuir a condutividade iônica do eletrólito, uma vez que estes pares iônicos apresentam menor mobilidade.⁹⁷

As propriedades de solvatação dos poliéteres diferem das moléculas de água, uma vez que estes polímeros não solvatam o ânion. Conseqüentemente, em solventes onde não existam ligações do tipo hidrogênio, a estabilidade do ânion depende da dispersão de carga.⁹⁸ Ânions grandes com carga deslocalizada necessitam de uma menor solvatação. Desta forma, sais formados por ânions poliatômicos como o sulfonato de trifluormetano (ou triflato, CF_3SO_3^-) e perclorato (ClO_4^-) se dissolvem facilmente nestes polímeros. Estes sais tendem a apresentar menor energia de retículo.⁹⁷ Sais contendo ânions monoatômicos podem ser solúveis em poliéteres, uma vez que ânions como I^- e Br^- são grandes e polarizáveis. Mais recentemente, tem-se obtido sucesso empregando sais formados com o ânion bis(trifluorometanosulfonil)imida ($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$) com a finalidade de melhorar o desempenho de eletrólitos poliméricos baseados em PEO. Devido ao seu tamanho e conformação, o ânion imida age como um agente plastificante no eletrólito polimérico, diminuindo a habilidade das cadeias em se empacotarem numa estrutura regular.⁹⁹⁻¹⁰⁰

III.1.2- Condutividade Iônica

A princípio se acreditava que o transporte iônico ocorria na fase cristalina da matriz polimérica, em analogia aos cristais inorgânicos como Li_3N e AgI ($\sigma \sim 200 \text{ Scm}^{-1}$) e a β -alumina ($\sigma \sim 10^{-3}$ a 1 Scm^{-1})¹⁰¹, onde a condutividade iônica se origina da presença de defeitos na rede cristalina. Acreditava-se que o transporte iônico era devido ao mecanismo de *hopping* dentro das hélices da cadeia do PEO. Em 1983, Berthier e cols. utilizaram a técnica de

ressonância nuclear magnética para sólidos (NMR), para demonstrar que o transporte iônico nos eletrólitos poliméricos ocorre na fase amorfa da matriz polimérica.¹⁰² Este trabalho explicava o aumento na condutividade iônica de $10^{-9} - 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$ a 25°C para até 10^{-4} Scm^{-1} a 100°C , correspondendo a fusão da fase cristalina do PEO que ocorre em uma temperatura de $\sim 65-70^\circ\text{C}$.

A condutividade iônica, σ , como a condutividade eletrônica, pode ser expressa como a somatória do produto de três termos: carga do portador (cátion ou ânion, q), a concentração (número de partículas por unidade de volume, n) e a mobilidade (média da velocidade do portador devido a aplicação de um campo elétrico por unidade de força, u), de acordo com a Equação III.1, onde e é a carga elementar do elétron.⁹⁷

$$\sigma = \sum_i n_i (q_i e) u_i \quad (\text{Eq. III.1})$$

A mobilidade iônica, u , pode ser relacionada ao coeficiente de difusão, D_i , através da relação de Nerst-Einstein (Equação III.2), onde k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura:⁹⁷

$$u_i = \frac{(q_i e) D_i}{k_B T} \quad (\text{Eq. III.2})$$

Entretanto, o mecanismo de transporte iônico em um eletrólito sólido polimérico difere do mecanismo sugerido para eletrólitos líquidos ou polímeros de baixa massa molar. Neste último caso, os íons se movem com suas camadas de solvatação, mas, no caso de polímeros de alta massa molar, isto não acontece. O “centro de gravidade” da cadeia polimérica não pode se mover de forma significativa. Assim, o processo de transporte iônico pode ser visto como um mecanismo *roll-on*, em que um cátion é inicialmente coordenado à vários átomos de oxigênio (no caso de poliéteres), essas ligações se quebram e novas são formadas na direção do movimento do cátion. A Figura III.1 mostra um esquema do mecanismo de transporte iônico de um sal de lítio em uma matriz de PEO. Deste modo, para que os íons sejam transportados em um eletrólito sólido polimérico, as cadeias poliméricas também devem se mover com a finalidade de criar novos sítios de coordenação ou “volumes livres” onde os cátions possam migrar. O movimento segmental da cadeia se dá através do movimento de reptação. A mobilidade e, portanto, a condutividade dependem da probabilidade em se criar sítios

adequados adjacentes aos sítios previamente ocupados (Figura III.2). A necessidade das cadeias poliméricas apresentarem flexibilidade e uma reestruturação à curta distância explica porque o transporte iônico neste tipo de sistema está confinado aos sistemas amorfos polímero-sal a temperaturas acima da temperatura de transição vítrea, T_g .

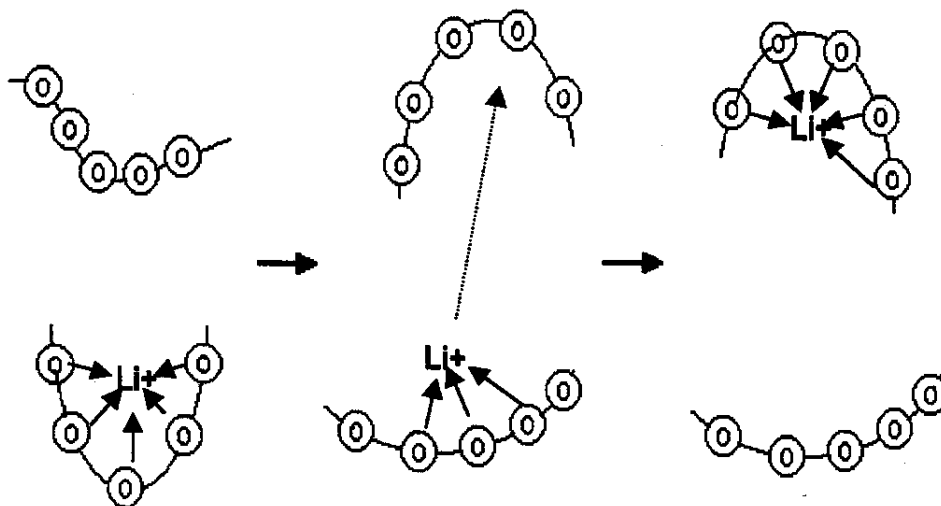


Figura III.1: Esquema do mecanismo de transporte iônico em um eletrólito polimérico baseado em poli(óxido de etileno) com sais de lítio.

Em conclusão, devido ao transporte iônico ser acoplado ao movimento segmental das cadeias poliméricas acima da T_g , a condutividade iônica depende da flexibilidade e da densidade de volume livre do polímero. Podemos acrescentar mais um fator necessário à formação de uma solução sólida de um sal em um com condutividade iônica apreciável: a matriz polimérica deve apresentar um baixo grau de cristalinidade e cadeias poliméricas com alta flexibilidade para permitir a reorganização do polímero e a solvatação do cátion.

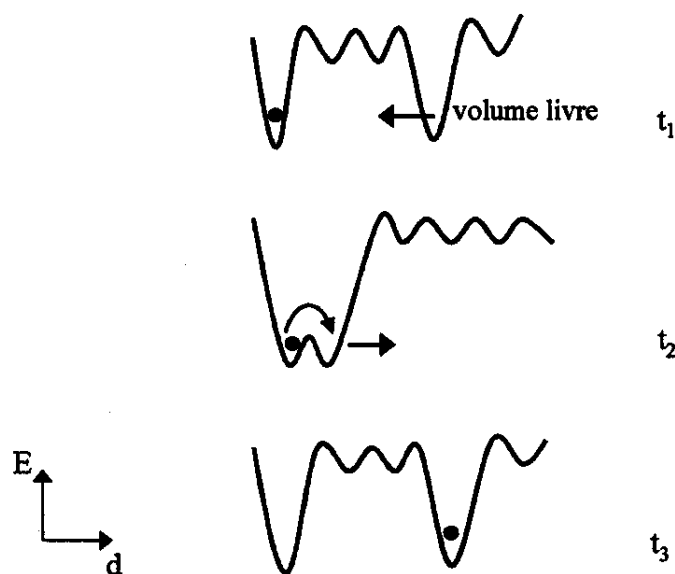


Figura III.2: Representação esquemática do transporte iônico em um eletrólito polimérico de acordo com o conceito de volume livre. ⁸⁶

III.1.3 - Matrizes poliméricas alternativas ao uso de PEO

Devido ao alto grau de cristalinidade do PEO, os eletrólitos poliméricos baseados neste polímero, apresentam uma condutividade apreciável somente à temperaturas acima de sua temperatura de fusão. ⁸⁸ Isto inviabiliza a aplicação destes eletrólitos em dispositivos de estado sólido que operam à temperatura ambiente. Muitas alternativas têm sido propostas com a finalidade de diminuir a cristalinidade do PEO e melhorar a condutividade destes eletrólitos a temperatura ambiente:

❖ Modificação do poli(óxido de etileno) por

- (i) formação de redes interpenetrantes; ¹⁰³
- (ii) plastificação através da adição de polietileno glicol e seus derivados; ¹⁰⁴
- (iii) adição de compostos inorgânicos com a finalidade de reduzir a cristalinidade e aumentar condutividade iônica, como adição de 10% de α -Al₂O₃ ao eletrólito PEO₈-LiClO₄ e, mais recentemente, ZrO₂ e TiO₂; ¹⁰⁵⁻¹⁰⁷

- (iv) preparação de blendas de PEO com outros polímeros de menor grau de cristalinidade;¹⁰⁸⁻¹¹⁰
- ❖ uso de polímeros com estrutura similar, como o poli(óxido de propileno), $-\text{[CH}_2\text{CH(CH}_3\text{)O]}_n-$, ou poli(epicloridrina), $-\text{[CH}_2\text{CH(CH}_2\text{Cl)}]_n-$; ¹⁰³
 - ❖ o uso de outros polímeros com baixa cristalinidade que apresentam T_g abaixo da temperatura ambiente e alto poder de solvatação, como poli(etileno imina), poli(sulfeto de etileno), poli(etileno adipato), poli(vinilpirrolidona), poli(β -propiolactona), polissilanos, poliuretanas, etc. ¹⁰³
 - ❖ formação de copolímeros com unidades óxido de etileno em bloco, aleatório ou ramificados. ¹⁰³

Eletrólitos preparados com blendas que foram obtidas pela mistura de PEO com diferentes polímeros acrílicos mostraram maiores valores de condutividade iônica em comparação aos eletrólitos contendo apenas PEO-sal.^{108,110} Este efeito foi atribuído à diminuição da cristalinidade do PEO nas blendas devido a presença de uma fase amorfa altamente flexível e ao efeito cooperativo dos grupos polares no transporte iônico.

Os copolímeros elastoméricos de óxido de etileno e epicloridrina P(EO-EPI) foram introduzidos como um novo eletrólito polimérico devido a sua capacidade de solvatar cátions metálicos, originando soluções homogêneas com boa condutividade iônica a temperatura ambiente. Kohjiva e cols. ¹¹¹ estudaram alguns destes eletrólitos com LiClO_4 , com condutividade iônica de 10^{-6} Scm^{-1} a 30°C . Esses copolímeros são amorfos a temperatura ambiente e apresentam T_g que varia de -40 a -50°C . São compostos que apresentam importantes características, tais como, (i) elevada estabilidade térmica em uma ampla faixa de temperatura (-40 a 280°C) (ii) boa resistência a solventes e (iii) elevada elasticidade a temperatura ambiente.

Eletrólitos envolvendo copolímeros de óxido de etileno e epicloridrina têm sido estudados em nosso laboratório nos últimos dez anos. Nosso objetivo em desenvolver novos eletrólitos poliméricos é sua direta aplicação em dispositivos electrocrômicos, capacitores e células fotoeletroquímicas. Wolfenson e cols.^{112,113} estudaram copolímeros de poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) com LiClO_4 em uma variedade de solventes, através de

medidas de condutividade iônica e NMR de ^{13}C , ^7Li e ^1H e mostraram que a condutividade iônica varia em função do solvente empregado. Para eletrólitos de P(EO-EPI) com razão $[\text{O}]/[\text{Li}] = 100$ os autores obtiveram σ de 5×10^{-7} a $3 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ a temperatura ambiente. Goulart Silva e cols. ¹¹⁴ realizaram um estudo sistemático das propriedades térmicas e eletroquímicas de eletrólitos de poli(epicloridrina), poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) e o terpolímero composto por óxido de etileno, epicloridrina e alil-glicidil-éter com LiClO_4 . Os resultados indicaram que, com exceção do homopolímero, os dois últimos apresentam boa estabilidade eletroquímica e condutividade iônica na faixa de 10^{-4} a 10^{-5} Scm^{-1} . De Paoli e cols. ¹¹⁵ estudaram eletrólitos formados entre o terpolímero descrito acima e uma série de sais de sódio. Sistemas envolvendo NaI e $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ originaram soluções homogêneas e amorfas até concentrações de 40 % (m/m) do sal. Valores de condutividade iônica da ordem de 10^{-5} Scm^{-1} foram obtidos para eletrólitos contendo NaSCN e NaI .

Mais recentemente, foi realizado um estudo sistemático dos copolímeros poli(epicloridrina-co-óxido de etileno), P(EO-EPI), produzidos comercialmente pela Daiso Co. Ltd. em Osaka, complexados com LiClO_4 . Foram utilizados copolímeros com diferentes razões entre os comonômeros, o copolímero com 86 % de unidades óxido de etileno P(EO-EPI) contendo 5,5 % LiClO_4 (m/m) apresentou condutividade iônica de $4,1 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ ($[\text{H}_2\text{O}] < 1 \text{ ppm}$, $30 \text{ }^\circ\text{C}$). ¹¹⁹

Dando continuidade aos estudos envolvendo esses copolímeros de epicloridrina e óxido de etileno, foi desenvolvido nessa parte do trabalho um estudo sistemático da condutividade iônica e propriedades térmicas do copolímero poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) P(EO-EPI) (Figura III.3) complexado com NaI ou LiI e sua aplicação como eletrólito sólido em uma célula fotoeletroquímica de TiO_2 nanocristalino sensibilizado, ou melhor, em uma célula solar de "Grätzel" de estado sólido. Neste eletrólito polimérico, tanto NaI e LiI apresentam duas funções quando complexados com este copolímero: conferem condutividade iônica ao material e, quando associado ao I_2 que também é adicionado ao meio, agem como par redox. É importante destacar que, este eletrólito apresenta seu uso independentemente do material fotoativo a ser empregado na construção de dispositivos. No caso de células fotoeletroquímicas, encontra aplicação quando o fotoanodo ou fotocátodo é um material inorgânico como o TiO_2 , ou orgânico como os polímeros condutores.

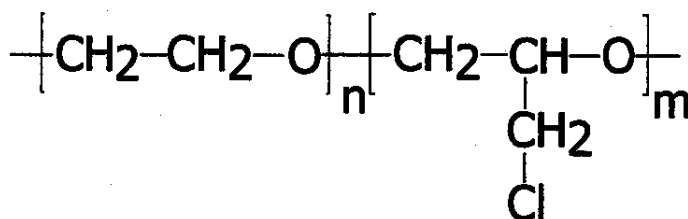


Figura III.3. Estrutura química das unidades repetitivas do copolímero poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) P(EO-EPI), onde n e m são iguais a 0,84 e 0,16, respectivamente.

A utilização dos eletrólitos poliméricos nestes dispositivos tem crescido, uma vez que a substituição do eletrólito líquido permite uma melhor durabilidade da interface eletrodo-eletrólito e melhor vedação do dispositivo, evitando a evaporação de solvente e inibindo a entrada de umidade. A possibilidade de montar dispositivos flexíveis e totalmente plásticos, sem perda da eficiência quando o mesmo é sujeito a forças de deformação, só foi possível ser alcançada utilizando a tecnologia dos eletrólitos poliméricos. Alguns trabalhos na literatura mostram a utilização destes eletrólitos em células fotoeletroquímicas, entretanto o desempenho analisado pela eficiência de conversão de energia solar em eletricidade ainda está abaixo do obtido com eletrólitos líquidos. ¹¹⁶⁻¹¹⁷

III.2- Parte Experimental

III.2.1- Preparação do Eletrólito Polimérico

O copolímero utilizado na preparação dos eletrólitos poliméricos foi especialmente produzido para o nosso laboratório pela Daiso Co. Ltd., Osaka. De acordo com dados fornecidos pelo fabricante, este elastômero é um copolímero em bloco aleatório, contendo 2,5 % (m/m) de aditivos e $M_n = 1,3 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$.

Foram preparados filmes de poli(epicloridrina-co-óxido de etileno), P(EO-EPI)/84-16, complexados com diferentes quantidades de sal MX (onde M = Na ou Li e X = I), num total de 8 amostras para cada sistema. Os resultados apresentados foram provenientes de apenas um único ensaio experimental. A concentração de sal adicionada ao polímero variou de 2 a 20 %

(m/m) através da dissolução do copolímero e do sal em uma mistura de 10 mL de tetrahydrofurano (THF)/etanol (50/50 v/v). A concentração de iodo foi mantida constante igual a 0,9 % I_2 (m/m) para as amostras de P(EO-EPI)/NaI- I_2 , com exceção das amostras com LiI, onde o iodo não foi adicionado. Os filmes do composto polímero-sal foram preparados de acordo com as seguintes etapas:

- i) gotejamento de 2,5 mL da solução de cada amostra em recipiente de Teflon (diâmetro de 4 cm). As amostras foram mantidas em dessecador fechado com atmosfera saturada do solvente por aproximadamente 24 h, em dessecador semi-aberto por mais 24 h e 6 h sob vácuo;
- ii) as amostras foram mergulhadas em um recipiente contendo nitrogênio líquido para sua remoção do suporte de Teflon e imediatamente colocadas entre papel siliconado Scotch (3M do Brasil Ltda.);
- iii) os filmes permaneceram sob vácuo em dissecador com P_2O_5 durante aproximadamente 72 h;
- iv) filmes dos eletrólitos com área de 1cm^2 foram recortados e colocados entre eletrodos bloqueantes de aço inoxidável previamente presos em suporte de Nylon (Figura III.4). Este sistema foi mantido sob vácuo por mais 24 h. A medida de espessura dos filmes é realizada nesta etapa com o auxílio de um micrômetro. Um pequeno pedaço do filme é retirado e mantido sob vácuo para as medidas de análise térmica.

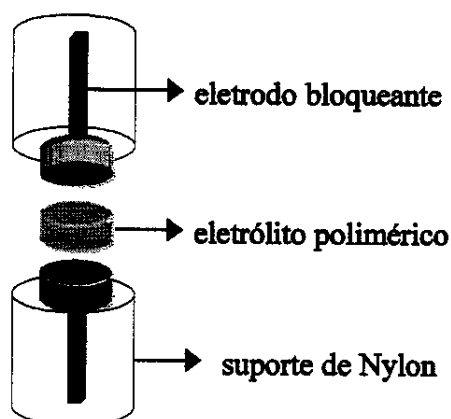


Figura III.4: Representação esquemática do suporte experimental utilizado na realização das medidas de condutividade iônica.

III.2.2- Medidas de Condutividade Iônica

As medidas de condutividade iônica em função da concentração do sal (n_{EO}), temperatura e umidade foram realizadas em uma câmara seca MBraun com $[H_2O] < 1$ ppm sob atmosfera de argônio. Como descrito no item anterior, os filmes são fixados entre dois eletrodos de aço inoxidável previamente polidos e os valores de condutividade iônica são calculados a partir dos dados obtidos por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) usando um potenciostato Eco Chimie-Autolab PGSTAT 10 com módulo FRA interfaceado a um computador. A faixa de frequência analisada foi de 10^6 a 10 Hz com amplitude de ± 10 mV.

As medidas em diferentes condições de umidade para o sistema P(EO-EPI)/NaI-I₂ foram realizadas da mesma forma, entretanto, as amostras foram mantidas em condições controladas de umidade em uma câmara plástica com luvas (*glove bag*, Aldrich). A umidade dentro desta câmara foi controlada utilizando soluções aquosas saturadas de diferentes sais inorgânicos. As medidas foram realizadas após condicionar cada amostra por 24 h.

O valor da condutividade iônica dos filmes pode ser estimado pela técnica de EIE através da análise de um gráfico de Nyquist. A Figura III.5 mostra um diagrama de Nyquist experimental para um sistema com a seguinte configuração: eletrodo bloqueante | eletrólito polimérico | eletrodo bloqueante. Neste trabalho, por estar se estudando a condutividade iônica de um eletrólito sólido, utiliza-se uma célula com eletrodos bloqueantes, isto é, eletrodos que não sofrem processos redox. Desta forma, o semicírculo observado na região de alta frequência é devido a capacitância do eletrólito e a interseção deste semicírculo com o eixo x (eixo real, Z') nos fornece a resistência do seio do eletrólito R_b (*bulk electrolyte resistance*). A região de baixas frequências do espectro de impedância contém informações a respeito das reações eletroquímicas que ocorrem na interface eletrodo|eletrólito polimérico. No caso dos eletrodos idealmente bloqueantes, nesta faixa de frequência dever-se-ia observar uma linha reta com um ângulo de 90° . Isto raramente acontece uma vez que reações eletroquímicas inesperadas ou adsorção superficial podem variar este ângulo.^{96,118}

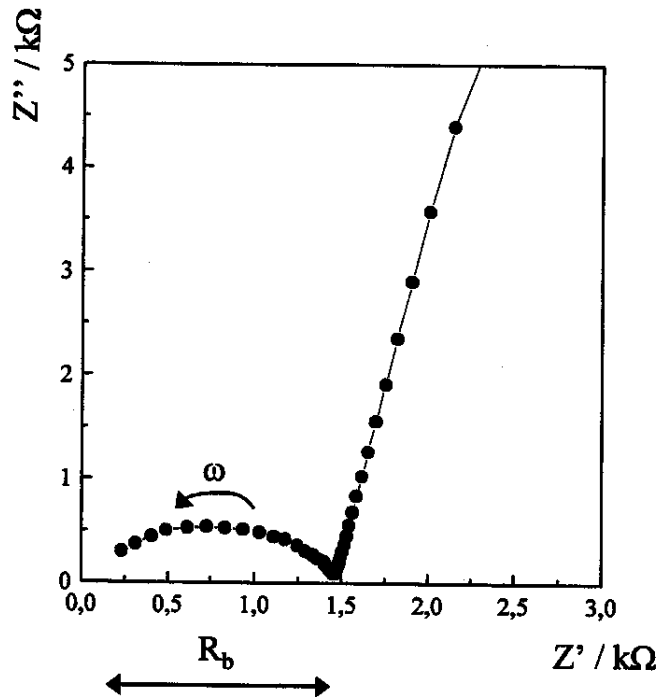


Figura III.5: Espectro de impedância experimental para os eletrólitos poliméricos entre eletrodos bloqueantes. Neste caso o espectro de impedância corresponde a um filme de P(EO-EPI) contendo 9 % NaI (m/m) a temperatura de 26 °C.

O valor da resistência do seio do eletrólito, R_b , pode ser calculado a partir deste gráfico através da interseção do semicírculo obtido com o eixo x (Z'), com o auxílio de um programa computacional da Autolab. Este programa ajusta o semicírculo experimental com um semicírculo teórico e a condutividade iônica, σ , é então obtida aplicando a Equação III.3, onde l e A são a espessura e a área do eletrodo de aço inoxidável, respectivamente, e R_b é a resistência do seio do eletrólito.^{96,118}

$$\sigma = \frac{l(\text{cm})}{R_b(\Omega) \times A(\text{cm}^2)} \quad (\text{Eq.III.3})$$

III.2.3- Análise Térmica

Curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) para os eletrólitos P(EO-EPI)/MX foram obtidas em um aparelho T.A. Instruments Thermal Analyser modelo

2100 acoplado a um T.A. 2100 Data Analysis System. A massa das amostras variou de 7 a 20 mg e todos os experimentos foram realizados sob fluxo contínuo de N₂ (100 mlmin⁻¹). As medidas foram realizadas de acordo com o seguinte procedimento:

- 1- rápido aquecimento a 100 °C e isoterma por 5 min;
- 2- resfriamento até -100 °C com velocidade de 10 °Cmin⁻¹ e
- 3- aquecimento até 100 °C a velocidade de 10 °Cmin⁻¹.

As curvas de DSC reportadas neste trabalho correspondem à etapa 3 e foram normalizadas com respeito a massa.

Curvas de perda de massa em função da temperatura foram obtidas pela técnica de análise termogravimétrica (TGA) em um aparelho de alta resolução Thermogravimetric Analyzer TGA 2950 da TA Instruments. Todas as medidas foram realizadas sob fluxo contínuo de argônio de 100 mLmin⁻¹. As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 900 °C com taxa de aquecimento igual a 10 °Cmin⁻¹. Para as medidas de DSC e TGA as amostras foram mantidas previamente sob vácuo de 24 a 48 h a fim de eliminar umidade e/ou solvente residual.

III.3- Resultados e Discussão

III.3.1- Medidas de condutividade iônica

A concentração do sal no eletrólito polimérico pode ser calculada como função de n_{tot} , ou seja, a razão entre o número de moles de oxigênio de ambas unidades monoméricas e o número de moles de M⁺ proveniente do sal de acordo com a Equação III.4:

$$n_{tot} = \frac{[O]_{EO+EPI}}{[M^+]} \quad (\text{Eq. III.4})$$

Em um estudo anterior foi observado que, para o eletrólito P(EO-EPI)/LiClO₄, os íons Li⁺ exibem uma fraca interação com as unidades monoméricas epícloridrina do copolímero comparada às unidades óxido de etileno.¹¹⁹ Isso ocorre devido à presença do átomo de cloro no segmento metilênico, que diminui a carga negativa do átomo de oxigênio, diminuindo a sua basicidade de Lewis e enfraquecendo a coordenação do cátion. Assim, a contribuição das

unidades monoméricas epiclorigrina foi desconsiderada nos cálculos de n_{tot} . Deste modo, a concentração do sal é expressa somente em função dos átomos de oxigênio da unidade óxido de etileno (n_{EO}) (Equação III.5):

$$n_{\text{EO}} = \frac{[\text{O}]_{\text{EO}}}{[\text{M}^+]} \quad (\text{Eq. III.5})$$

A Figura III.6 mostra a variação do logaritmo condutividade iônica (σ) em função da concentração do sal expressa em termos de n_{EO} . As medidas para o eletrólito P(EO-EPI)/NaI-I₂ foram realizadas a 26 °C enquanto que para o eletrólito P(EO-EPI)/LiI as medidas foram obtidas a 30 °C. Com a finalidade de comparar os resultados obtidos, realizaram-se 3 medidas de condutividade iônica para o sistema P(EO-EPI)/NaI-I₂ a 30 °C. Este apresentou maior condutividade em comparação ao sistema P(EO-EPI)/LiI. O elastômero contendo 9 % de NaI (m/m) ($n_{\text{EO}} = 24$), apresentou $\sigma = 1,5 \times 10^{-5} \pm 0,1 \text{ Scm}^{-1}$ (30 °C, $[\text{H}_2\text{O}] < 1 \text{ ppm}$)¹²⁰, enquanto o sistema contendo 7,5 % de LiI (m/m) ($n_{\text{EO}} = 27$) apresentou $\sigma = 0,8 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ (30 °C $[\text{H}_2\text{O}] < 1 \text{ ppm}$). Esta variação nos valores de condutividade iônica para os diferentes soluções sólidas de um sal em um polímero pode ser atribuída ao maior grau de dissociação iônica do sal NaI na matriz polimérica em comparação ao sal LiI. O grau de dissociação iônica está intimamente relacionado a energia de retículo cristalino. De fato, a energia de retículo do NaI é menor que para o LiI, 692 e 740 kJmol⁻¹, respectivamente.¹²¹ De acordo com a Equação III.1 a condutividade iônica é uma função do número de portadores, cátions e ânions. Deste modo, um maior grau de dissociação iônica reflete em um número maior de portadores de carga, justificando os maiores valores de σ .

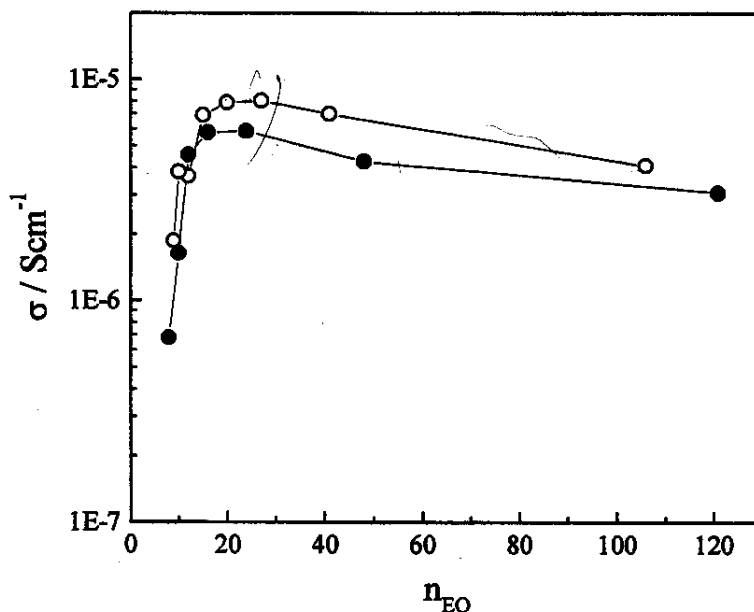


Figura III.6: Variação do logaritmo da condutividade iônica em função da concentração do sal. (●) P(EO-EPI)/NaI-I₂ (26 °C); (○) P(EO-EPI)/LiI (30 °C).

A Figura III.6 mostra que a adição de pequenas quantidades do sal produz um pequeno aumento na condutividade iônica até aproximadamente $n_{EO} = 30$ (correspondendo a ~8 % (m/m) de sal). Para o eletrólito P(EO-EPI)/NaI-I₂, após o valor da condutividade atingir um máximo quando $n_{EO} = 24$ (9 % NaI (m/m)), observa-se uma queda drástica do mesmo. Para o eletrólito contendo LiI, observa-se o mesmo perfil, o máximo é atingido quando $n_{EO} = 27$ (7,5 % LiI (m/m)). Sabemos que a condutividade iônica é uma função da mobilidade de cátions e ânions, cujo transporte é auxiliado pelo movimento segmental das cadeias poliméricas, desta forma os fatores relacionados abaixo procuram relacionar a diminuição observada nos valores de σ depois de determinada concentração do sal. É importante destacar que até o presente momento existe uma controvérsia na literatura sobre esta questão.

Os heteroátomos, aos quais os cátions se coordenam, podem pertencer a mais de uma cadeia polimérica. Algumas cadeias são portanto temporariamente ligadas umas às outras devido a uma ligação em comum com o cátion, o termo “reticulação transiente” tem sido muitas vezes utilizado para este mecanismo. Estas interações diminuem a mobilidade das

cadeias poliméricas, tornando o sistema mais rígido. De acordo com Le Nest e cols. o efeito de três pares iônicos do sal sobre a T_g é similar a um processo de reticulação do polímero.¹²²

Entretanto, French e cols.¹²³ confirmaram recentemente através de estudos de espectroscopia vibracional que para o eletrólito $\text{PEO}_3:\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ a fase amorfa (onde o transporte iônico ocorre) apresenta um arranjo estrutural de conformação em hélice à curta distância similar ao arranjo da fase cristalina. É evidente que uma certa ordem a curta distância, similar a fase cristalina, ainda persiste na fase amorfa. Baseado nestas observações, esses mesmos autores relatam a não existência de uma “reticulação transiente” inter-cadeias ou que esta ocorre de forma menos significativa que uma reticulação intra-cadeias. Eles propõem que o aumento da concentração do sal na matriz polimérica “carrega” cada cadeia na fase amorfa com mais íons, aumentando a densidade de reticulação intra-cadeia, reduzindo o movimento segmental, aumentando a T_g e desta forma suprimindo a condutividade iônica. Assim a diminuição da condutividade iônica após uma determinada concentração de sal pode ser atribuída às interações íon-dipolo inter-cadeias ou intra-cadeias introduzidas pela presença do cátion e ainda pode ser um problema de solubilidade do sal na matriz polimérica, com formação de pares iônicos, agregados e posteriormente microcristais.

Para o sistema $\text{P}(\text{EO-EPI})/\text{LiClO}_4$, o eletrólito contendo 5,5 % LiClO_4 ($n_{\text{EO}} = 30$) apresentou a maior condutividade $\sigma = 4,1 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ (30 °C) em comparação aos eletrólitos contendo NaI e LiI .¹¹⁹ Esta maior condutividade iônica pode ser atribuída a natureza do ânion. Ânions grandes, como o ClO_4^- com carga deslocalizada requerem uma menor energia de solvatação em comparação ao I^- , originando um maior grau de dissociação iônica, embora o sal LiClO_4 apresente uma energia de retículo de 723 kJmol^{-1} , muito próxima do LiI e muito maior que do NaI .

A umidade absorvida pelo eletrólito polimérico pode afetar a condutividade iônica, portanto é importante analisar a extensão desta influência, uma vez que, na maioria dos experimentos envolvendo a aplicação desses eletrólitos (com exceção de dispositivos onde o anodo é um metal alcalino), a montagem do dispositivo sólido ocorre em condições de umidade e temperatura ambiente. Assim, medidas de variação da condutividade iônica em função da umidade relativa foram realizadas para o eletrólito $\text{P}(\text{EO-EPI})/\text{NaI-I}_2$ que apresentou a maior condutividade ($n_{\text{EO}} = 24$, 9 % NaI (m/m)). As medidas foram realizadas

sob atmosferas com diferentes umidades variando de 0 a 95 % a temperatura de 22 °C (Figura III.7). Os dados experimentais (curva tracejada) foram ajustados de acordo com uma equação de segunda ordem e é possível prever a condutividade iônica do eletrólito polimérico em qualquer condição de umidade. Próximo de 95 % de umidade relativa a condutividade iônica do eletrólito P(EO-EPI)/NaI-I₂ atinge o valor de $5,8 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$. O aumento da condutividade iônica é atribuído à presença de moléculas de água dispersas na matriz polimérica, que podem originar uma nova rota para o transporte de íons. Este transporte é facilitado devido a um maior coeficiente de difusão dos íons nesta nova “fase”, os quais tornam-se solvatados pelas moléculas de água e/ou como função do efeito plastificante introduzido pelas mesmas, contribuindo para aumentar a mobilidade das cadeias poliméricas e deste modo a condutividade iônica. Esse aumento de condutividade

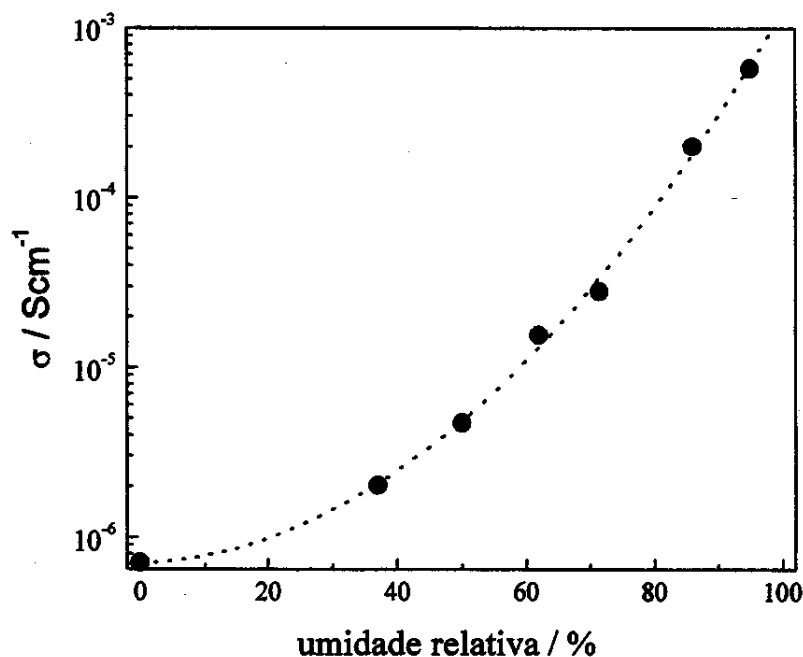


Figura III.7: Variação da condutividade iônica do eletrólito P(EO-EPI)/NaI-I₂ com a umidade relativa (T = 22 °C).

A variação da condutividade iônica para os eletrólitos P(EO-EPI)/NaI-I₂ ($n_{EO} = 24$, 9 % NaI (m/m)) e P(EO-EPI)/LiI ($n_{EO} = 27$, 7,5 % LiI) também foi medida em função da temperatura (22-100 °C) sob atmosfera de argônio e $[\text{H}_2\text{O}] < 1 \text{ ppm}$. A Figura III.8 mostra a

curva da variação do logaritmo de condutividade vs. o inverso da temperatura ($\ln\sigma$ vs. $1/T$), gráfico de Arrhenius para ambos sistemas. A dependência da condutividade iônica com a temperatura é normalmente tratada em termos da equação empírica de Vogel-Tamman-Fulcher (VTF), (Equação III.6):^{86,88}

$$\sigma = \sigma_0 T^{-1/2} \exp\left[\frac{B}{R(T-T_0)}\right] \quad (\text{Eq. III.6})$$

Na Equação III.6, σ é a condutividade iônica, σ_0 , é uma constante proporcional ao número portadores de carga que contribuem para a condutividade iônica e pode ser deduzida a partir da teoria dos gases ou do modelo de oscilador harmônico, R é a constante universal para gases, T_0 é uma temperatura crítica, B é definido como uma pseudo-energia de ativação e T é a temperatura. Os parâmetros σ_0 , B e T_0 obtidos com o ajuste dos dados experimentais com a equação VTF estão resumidos na Tabela III.1, juntamente com os parâmetros para o eletrólito P(EO-EPI)/LiClO₄.¹¹⁹

Esta equação pode ser deduzida a partir da teoria de volume livre introduzido por Cohen e Turnbull para explicar as propriedades viscoelásticas de macromoléculas com a temperatura,¹²⁴ e tem sido extensivamente empregada para explicar o mecanismo de transporte iônico em eletrólitos poliméricos desde o trabalho pioneiro de Armand e cols.⁹² Esta associação é possível uma vez que, acima da T_g , o transporte iônico nestes sistemas envolve um mecanismo cooperativo das cadeias poliméricas relacionado com a criação e redistribuição de "volume livre", Figura III.2. Desta forma, uma boa sobreposição entre os dados experimentais e as curvas ajustadas observada na Figura III.8, indica que a condutividade iônica nestes eletrólitos é fortemente acoplada ao comportamento viscoso da matriz.

Embora o parâmetro B apresente dimensões de energia, este não está relacionado diretamente a um processo de ativação descrito pela teoria de Arrhenius. Entretanto, apresenta contribuições relacionadas à energia de dissociação do sal, barreira de energia potencial para o deslocamento da cadeia polimérica e, possivelmente, um termo relacionado a energia de ativação necessária para que um íon de desloque de um volume livre a outro.¹²⁵ De acordo com o ajuste, os valores de B obtidos para os eletrólitos P(EO-EPI)/NaI-I₂ e P(EO-EPI)/LiI estão de acordo com os valores obtidos na literatura.¹²⁶

O maior valor calculado para o parâmetro B no eletrólito com LiI em comparação aos eletrólitos com LiClO₄ e NaI pode ser associado à maior energia de retículo deste sal e, conseqüentemente, a um número menor de portadores de carga, refletindo em uma condutividade iônica uma ordem de grandeza menor.

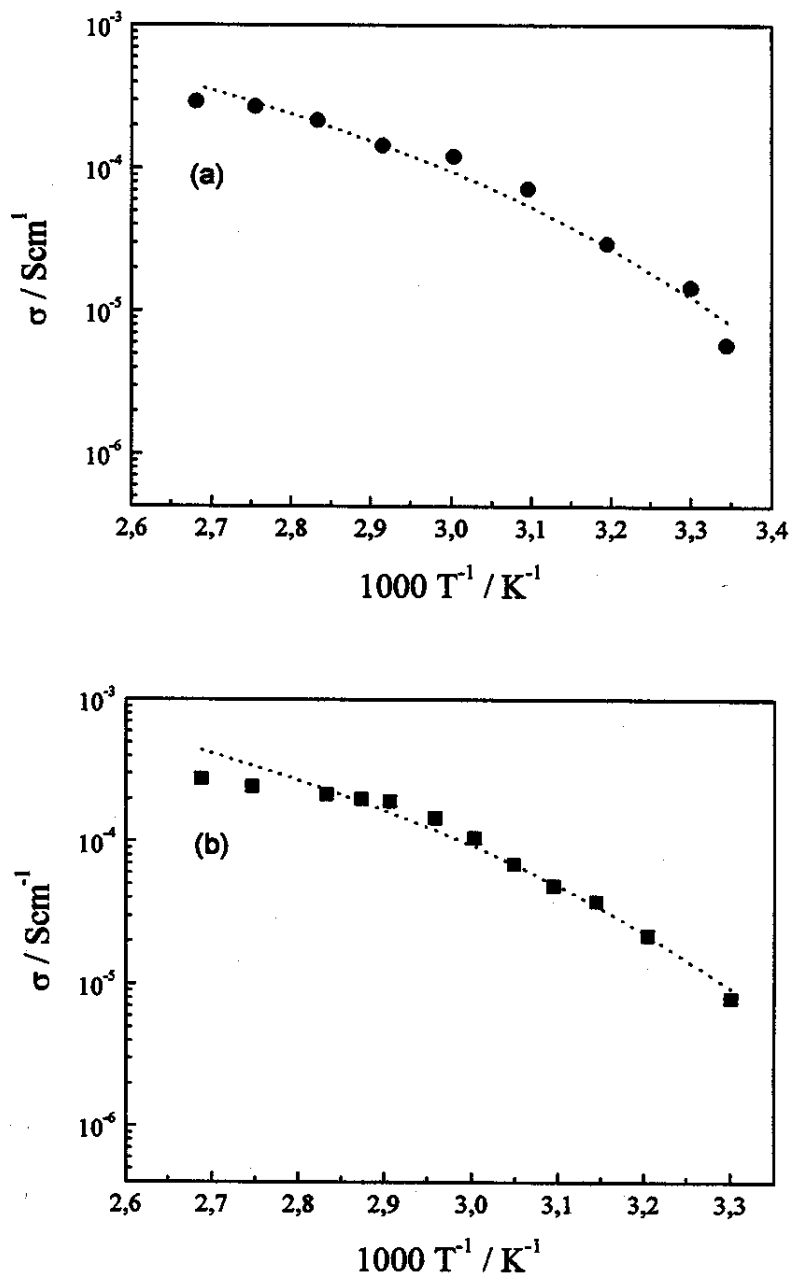


Figura III.8: (a) Gráfico de Arrhenius para o eletrólito P(EO-EPI)/NaI-I₂ ($n_{EO} = 24$) e (b) para o eletrólito P(EO-EPI)/LiI ($n_{EO} = 27$). As curvas tracejadas correspondem ao ajuste dos dados experimentais com a equação empírica VTF.

Tabela III.1- Valores dos parâmetros obtidos pelo ajuste da curva $\ln \sigma$ vs. $1/T$ com a equação VTF.

	$\sigma \times 10^{-5} / \text{Scm}^{-1}$	$\sigma_0 / \text{Scm}^{-1}$	B / kJmol^{-1}	$T_0 / ^\circ\text{C}$
P(EO-EPI)/LiClO ₄ ($n_{\text{EO}} = 30$)	4,1	1,46	4,9	-47
P(EO-EPI)/NaI-I ₂ ($n_{\text{EO}} = 24$)	1,5	0,74	4,9	-49
P(EO-EPI)/LiI ($n_{\text{EO}} = 27$)	0,8	0,38	5,4	-48

O parâmetro T_0 normalmente pode ser estimado como 50 K abaixo da T_g , que é a temperatura na qual a fração de volume livre tende a zero.⁸⁶ A definição de T_0 depende da teoria aplicada para explicar a equação VTF. T_0 pode ser definida como a temperatura na qual a entropia configuracional é zero no caso do modelo de entropia configuracional de Gibbs. T_0 pode também ser igual a temperatura de transição vítrea ideal na qual o volume livre desaparece, segundo a teoria de volume livre. Nós atribuímos o valor de T_0 como sendo igual ao valor da T_g , obtida experimentalmente pela técnica de DSC, seguindo estudos anteriores que mostraram que os valores calculados para T_0 para o eletrólito P(EO-EPI)/LiClO₄ eram muito próximos da T_g .

É importante destacar que, um excelente acordo entre os dados experimentais e o ajuste pela equação VTF não é uma garantia de que o comportamento do sistema segue o modelo de volume livre. Entretanto o conceito de volume livre é facilmente entendido, elegante em sua simplicidade e amplamente discutido como base teórica na compreensão da condutividade em eletrólitos poliméricos.¹²⁵ Algumas restrições quanto à validade da teoria de volume livre aplicada ao estudo de eletrólitos poliméricos surgem a partir da observação da heterogeneidade da fase condutora e de que os sais não estão totalmente dissociados. Além disso, o comportamento VTF foi desenvolvido para explicar o mecanismo de partículas não carregadas na matriz polimérica.^{125,127} A teoria da dinâmica de percolação de ligação

(*dynamic bond percolation theory*) e o modelo de entropia configuracional de Gibbs têm sido usados, uma vez que fornecem um tratamento com bases teóricas diferentes.^{128,129}

III.3.2- Medidas de análise térmica

A dependência da condutividade iônica de eletrólitos poliméricos com a temperatura mostra que esta propriedade é fortemente influenciada pelo comportamento térmico destes eletrólitos. Deste modo, é particularmente informativo o conhecimento das transições térmicas, como temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_f), entalpia de cristalização (ΔH_c) e entalpia de fusão (ΔH_f). A Figura III.9 mostra as curvas de DSC e a Tabela III.2 mostra as informações obtidas através destas curvas para amostras de P(EO-EPI) contendo diferentes concentrações de NaI e 0,9 % I_2 (m/m).

O copolímero puro apresenta um baixo grau de cristalinidade apesar da alta concentração de unidades óxido de etileno presente em sua composição (o homopolímero de epicaloridrina e os copolímeros com 60, 50 e 40 % de unidades óxido de etileno são 100 % amorfos). Um segundo processo de cristalização foi observado em todas as amostras como um pico exotérmico durante o segundo aquecimento. Após a cristalização foi observado um pico de fusão relacionado à fusão da fase cristalina do copolímero. A temperatura de fusão variou entre 20 e 28 °C para todas as amostras (T_f do copolímero puro é 26 °C). Esta é uma forte indicação de que a interação do cátion ocorre preferencialmente na fase amorfa do copolímero mantendo a composição da fase cristalina inalterada.

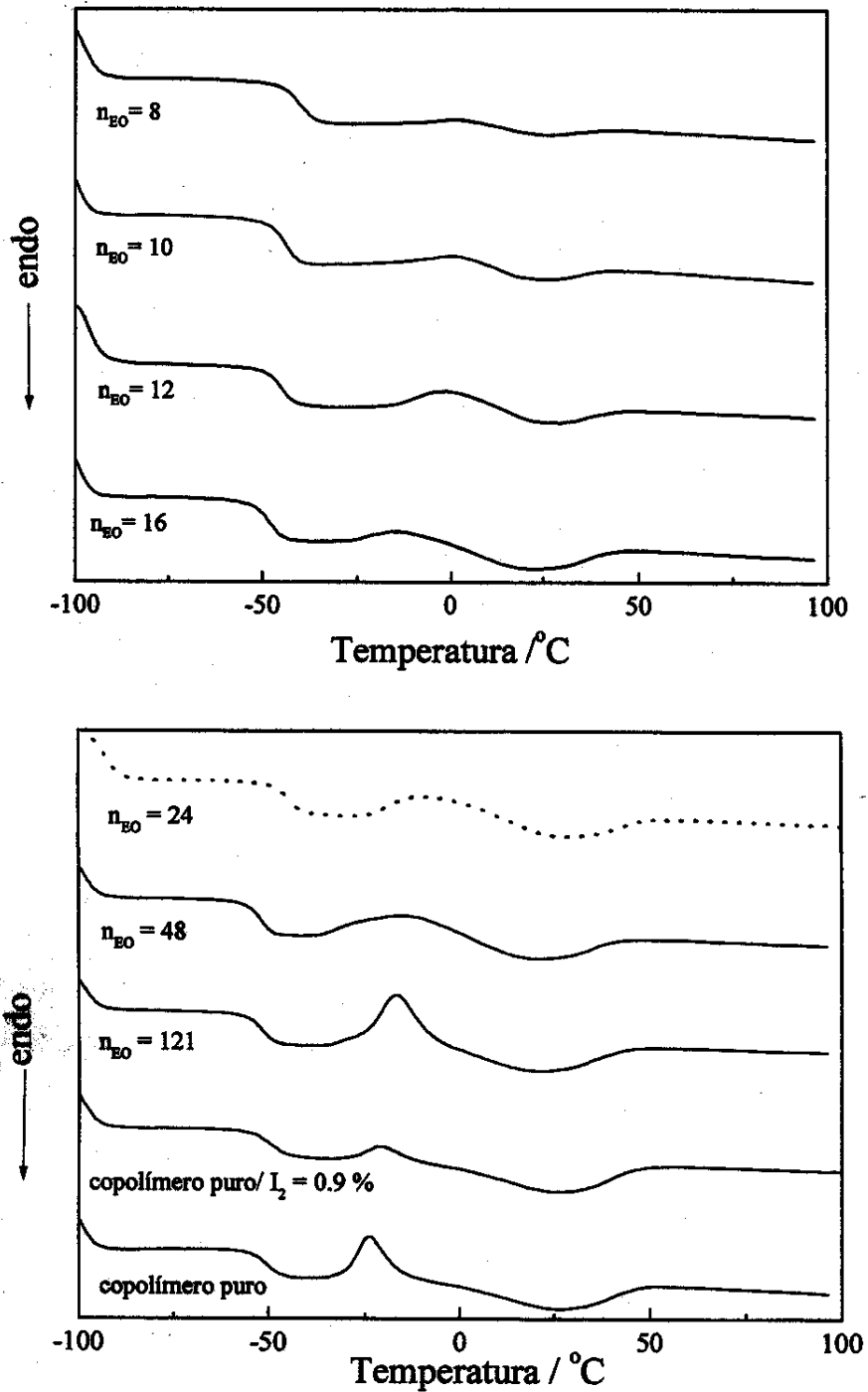


Figura III.9: Curvas DSC para o eletrólito P(EO-EPI)/NaI-I₂ com diferentes concentrações de sal e 0,9 % (m/m) de I₂. As curvas foram verticalmente deslocadas para melhor comparação. A curva tracejada corresponde a amostra com maior valor de condutividade iônica.

Tabela III.2- Temperatura de transição vítrea (T_g) e de fusão (T_f), entalpias de cristalização (ΔH_c) e de fusão (ΔH_f) calculadas a partir das curvas DSC para o eletrólito P(EO-EPI)/NaI-I₂. A temperatura de decomposição (T_{dec}) foi calculada a partir da primeira derivada da curva de TGA.

n_{EO}	% NaI (m/m)	$T_g (\pm 2 \text{ }^\circ\text{C})$	$T_f (\pm 2 \text{ }^\circ\text{C})$	$\Delta H_f (\text{J g}^{-1})$	$\Delta H_c (\text{J g}^{-1})$	T_{dec} ($\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$)
Copolímero puro	0	-51	23	25	22	319
121	2	-52	22	18	17	313
48	5	-52	21	13	15	313
24	9	-49	24	11	14	310
16	13	-48	22	8	13	300
12	17	-45	28	5	3	293
10	20	-44	25	3	2	300
8	23	-40	25	1	2	300

A temperatura de transição vítrea não variou até 5 % NaI (m/m) ($n_{EO} = 48$) e aumentou linearmente com a adição de sal acima desta concentração. Isto indica uma diminuição da flexibilidade das cadeias poliméricas que pode ser atribuída às interações fon-dipolo intercadeias e/ou intra-cadeias entre os cátions e os oxigênios das unidades óxido de etileno (Figura III.10) ou ainda à formação de pares iônicos e agregados como discutido anteriormente.^{97,123} Acima de 5 % NaI (m/m), a curva de T_g vs. concentração do sal exibe uma inclinação de 0,6 °C / % NaI. Este valor é menor em comparação a outros eletrólitos poliméricos¹³⁰ e com o mesmo sistema contendo LiClO₄ (1,12 °C / % LiClO₄).¹¹⁹ Se a fase amorfa mantém uma T_g baixa quando altas concentrações do sal são adicionadas, isso pode ser um indicativo da formação de pares iônicos e agregados que afastam as cadeias umas das outras, contribuindo para sua mobilidade. De Paoli e cols. também observaram um menor aumento nos valores de T_g em função da concentração do sal para eletrólitos de NaI e o terpolímero.¹¹⁴

A diminuição da variação da capacidade calorífica (ΔC_p) observada durante a transição vítrea com o aumento da concentração do sal também constitui um indicativo do aumento da rigidez no sistema. Considerando C_p uma função do número de graus de liberdade do sistema, a adição de sal conduz a uma diminuição dos movimentos da macromolécula devido a introdução de fortes interações íon-dipolo. O aumento da concentração do sal também contribui para diminuir o grau de cristalinidade do copolímero que pode ser evidenciado pela diminuição da entalpia de fusão (Figura III.10).

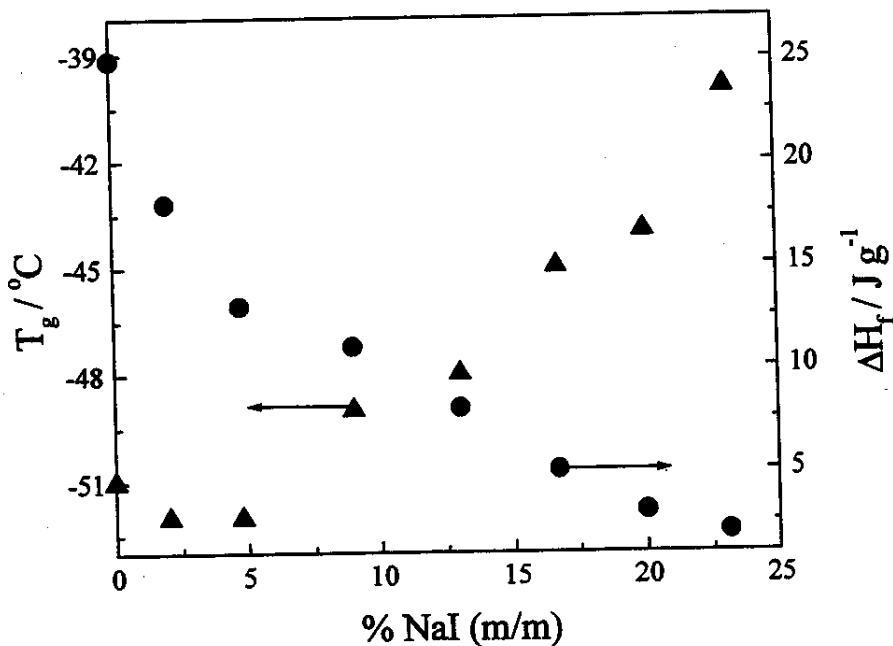


Figura III.10: Variação da temperatura de transição vítrea (-▲-) e da entalpia de fusão (-●-) para o eletrólito P(EO-EPI) com diferentes concentrações de NaI e 0,9 % I₂ (m/m).

Quando o sal se dissolve no copolímero e se dissocia em íons, gera portadores de carga que aumentam a condutividade e, ao mesmo tempo, contribuem para aumentar a viscosidade. Como mostrado na Figura III.10, o aumento da concentração do sal também contribui para diminuir o grau de cristalinidade do sistema. Como resultado, juntamente com a concentração de portadores de carga, a condutividade iônica é uma função de dois fatores: grau de cristalinidade e flexibilidade (estimada pelo valor da T_g). A amostra com o maior valor de

condutividade iônica ($n_{EO} = 24$) apresenta um baixo grau de cristalinidade e T_g muito próxima do copolímero puro (Figura III.10).

As curvas de DSC para o eletrólito P(EO-EPI)/LiI exibem um comportamento térmico similar ao do eletrólito contendo NaI, com algumas considerações a serem feitas (Figura III.11). As informações obtidas nas curvas estão agrupadas na Tabela III.3. O grau de cristalinidade do copolímero diminui com a adição de LiI, e acima de 10 % LiI (m/m) o composto polímero-sal é totalmente amorfo. Um efeito semelhante foi observado para o eletrólito P(EO-EPI)/LiClO₄ com concentrações de sal acima de 5,5 % (m/m). Este comportamento diverge em relação ao eletrólito com NaI, uma vez que, mesmo com altas concentrações de sal (23 % NaI (m/m)), o sistema ainda exibe uma pequena fração cristalina. Nós atribuímos este comportamento a uma maior interação dos sais de lítio, mais precisamente dos íons Li⁺, com a fração cristalina do copolímero em comparação ao eletrólito com NaI.

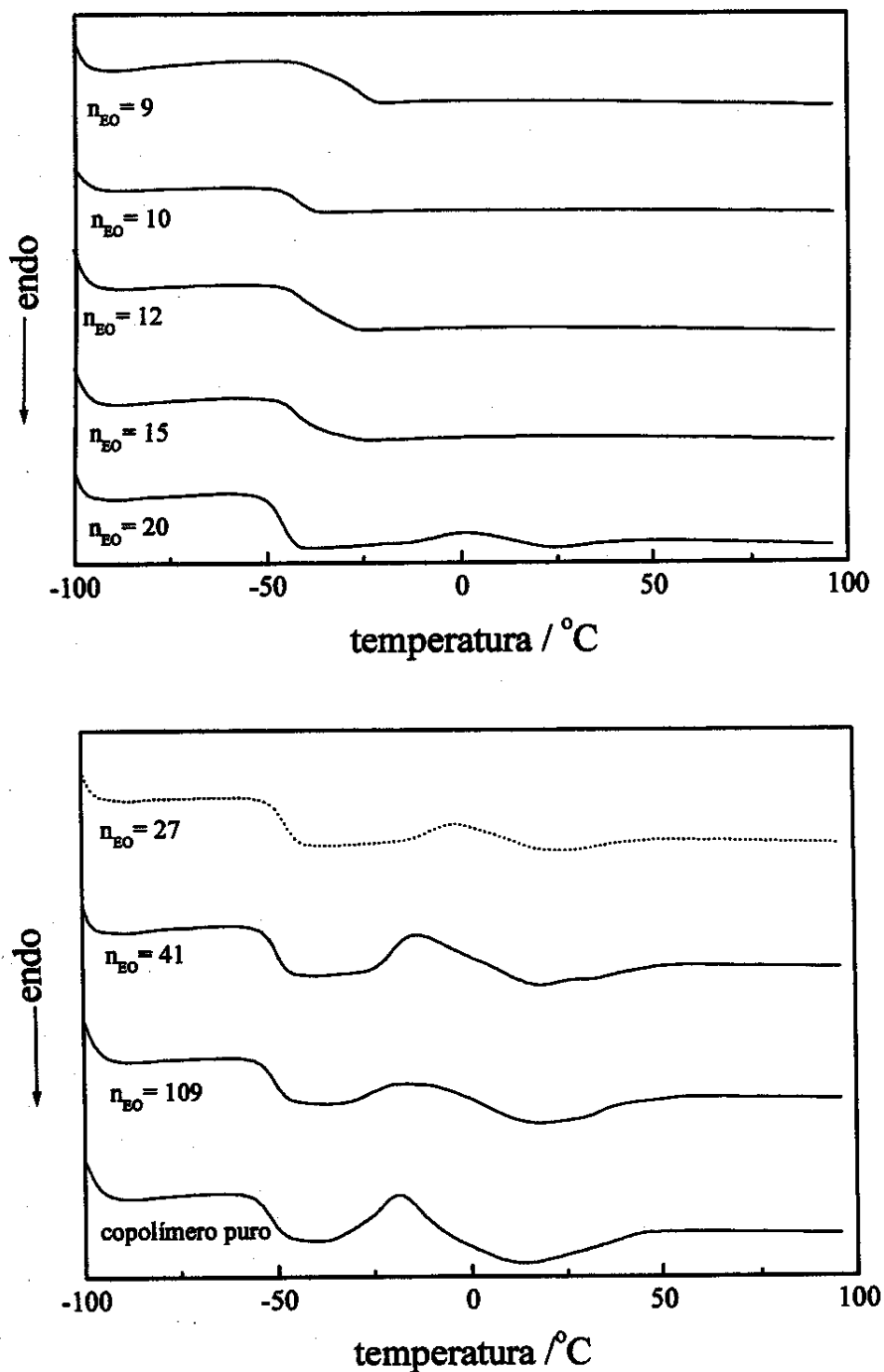


Figura III.11: Curvas DSC para o eletrólito P(EO-EPI)/LiI com diferentes concentrações de sal. As curvas foram verticalmente deslocadas para melhor comparação. A curva tracejada corresponde a amostra com maior valor de condutividade iônica.

Tabela III.3- Temperatura de transição vítrea (T_g) e fusão (T_f), entalpias de cristalização (ΔH_c) e fusão (ΔH_f) calculadas a partir das curvas DSC para o eletrólito P(EO-EPI)/LiI. A temperatura de decomposição (T_{dec}) foi calculada a partir da primeira derivada da curva de TGA.

n_{EO}	% LiI (m/m)	$T_g (\pm 2 \text{ }^\circ\text{C})$	$T_f (\pm 2 \text{ }^\circ\text{C})$	$\Delta H_f (\text{J g}^{-1})$	$\Delta H_c (\text{J g}^{-1})$	T_{dec} ($\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$)
Copolímero puro	0	-52	23	12	14	322
109	2	-51	22	7	10	c
41	5	-50	21	10	9	c
27	7,5	-48	24	5	4	c
20	10	-47	22	2	2	309
15	12,5	-41	a	a	b	c
12	15	-43	a	a	b	c
10	17,5	-38	a	a	b	c
9	20	-30	a	a	b	275

^a Não foi observado processo de fusão

^b Não foi observado segundo processo de cristalização

^c Medidas de TGA não foram realizadas nestas concentrações de LiI

De modo análogo ao eletrólito com NaI, a temperatura de transição vítrea do eletrólito P(EO-EPI)/LiI aumenta com a concentração do sal (Figura III.12) devido às razões anteriormente discutidas para o eletrólito P(EO-EPI)/NaI-I₂.

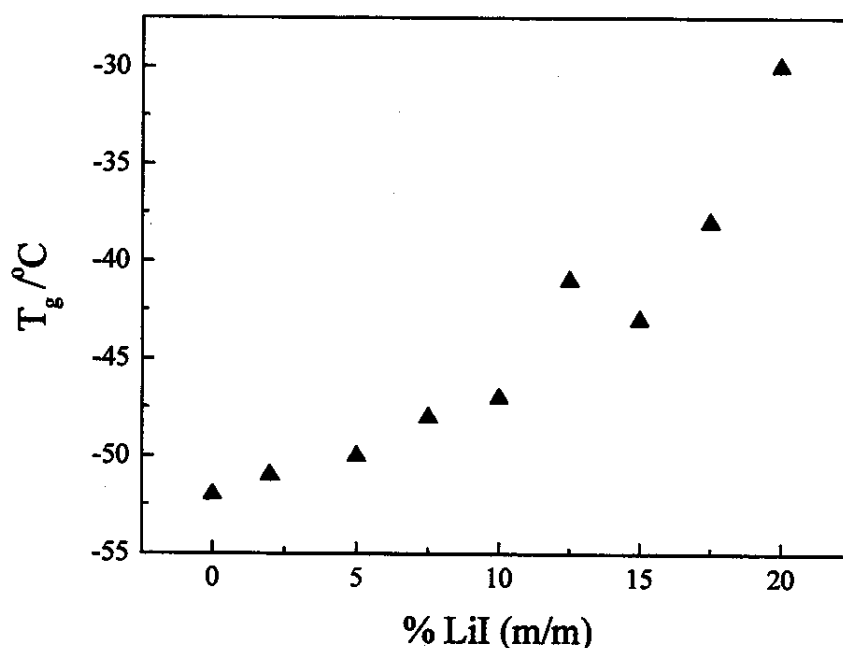


Figura III.12: Variação da temperatura de transição vítrea para o eletrólito P(EO-EPI) com diferentes concentrações de LiI.

III.3.3- Medidas de Análise Termogravimétrica

A estabilidade térmica dos eletrólitos P(EO-EPI) com diferentes concentrações de NaI e LiI foi determinada e comparada à estabilidade do copolímero puro. A Figura III.13 mostra as curvas de perda de massa e da primeira derivada de perda de massa em função da temperatura para o eletrólito P(EO-EPI)/NaI-I₂. Não foi observado nenhum processo de perda de massa abaixo de 300 °C. Isto é uma indicação de que a secagem dos filmes sob vácuo foi eficiente, uma vez que não foi detectada a perda de solvente residual ou água nestes sistemas. Através das curvas da primeira derivada podemos observar que, estas apresentam dois picos acima de 300 °C. Esses picos correspondem à degradação térmica do copolímero em duas etapas que podem ser associadas à perda de radicais cloro do grupo metilênico com formação de HCl, em analogia a degradação térmica do poli(cloroeto de vinila)¹³¹ e do polietileno clorado.¹³² As temperaturas de maiores velocidades de perda de massa, obtidas a partir do pico da primeira derivada das curvas estão mostradas na Tabela III.2.

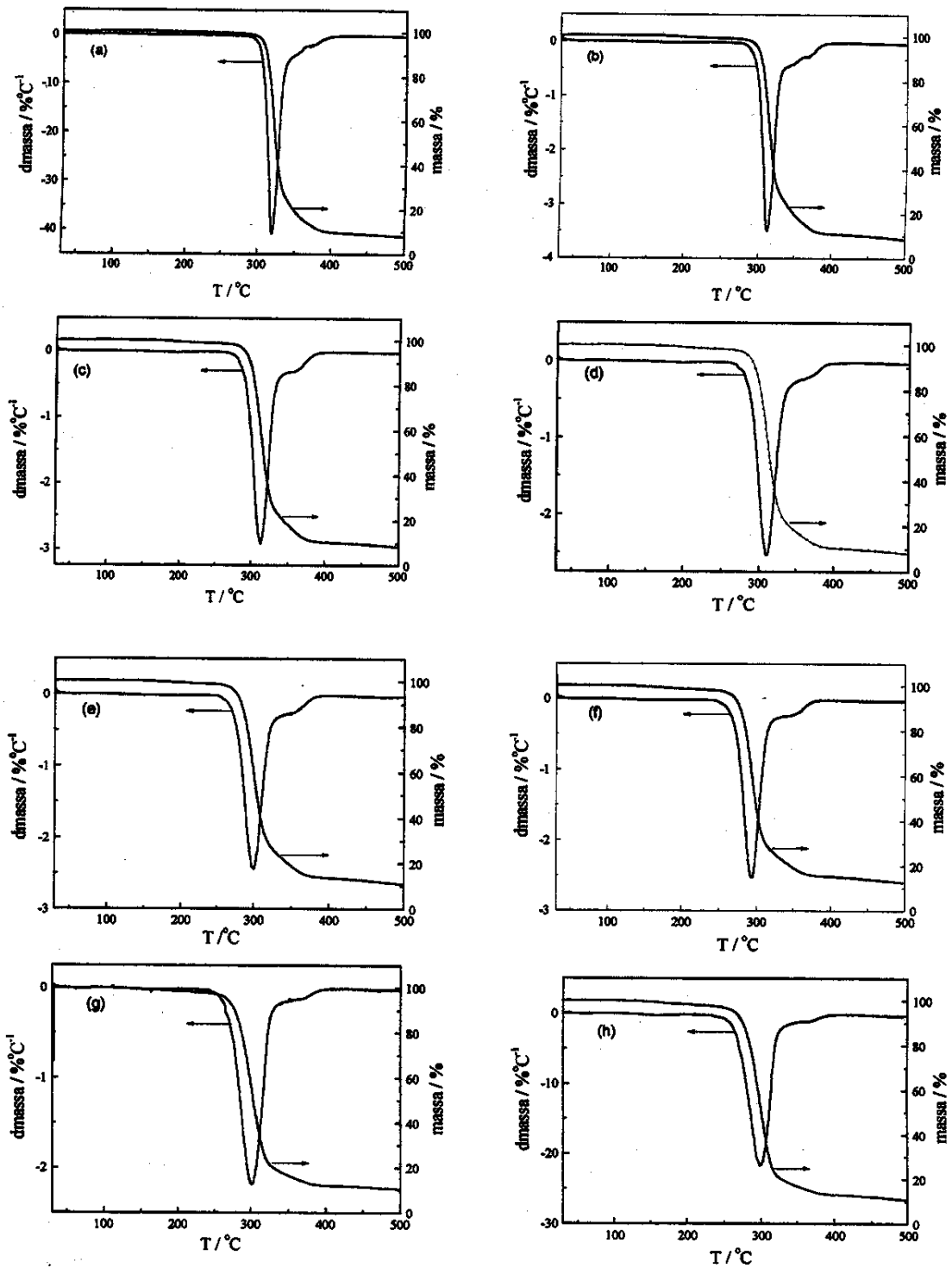


Figura III.13: Curvas termogravimétricas e respectivas primeira derivada para os eletrólitos de P(EO-EPI)/NaI-I₂ com diferentes composições: (a) copolímero puro (b) $n_{EO} = 121$ (c) $n_{EO} = 48$ (d) $n_{EO} = 24$ (e) $n_{EO} = 16$ (f) $n_{EO} = 12$ (g) $n_{EO} = 10$ e (h) $n_{EO} = 8$.

Em geral o sal contribui para diminuir a estabilidade térmica de um polímero, catalizando os processos de degradação.¹³³ Neste estudo, observa-se uma diminuição de 20 °C na temperatura de maior velocidade de perda de massa comparando o copolímero puro e o eletrólito com 23 % NaI (m/m).

O eletrólito P(EO-EPI)/LiI apresenta um comportamento diferenciado em relação ao eletrólito P(EO-EPI)/NaI-I₂. Foram obtidas curvas de TGA apenas para os eletrólitos contendo 10 e 20 % de LiI (m/m), correspondendo a $n_{EO} = 20$ e 9, respectivamente (Figura III.14). As temperaturas de maiores velocidades de perda de massa, obtidas a partir do pico da primeira derivada das curvas estão mostradas na Tabela III.3. Observa-se um pico em torno de 100 °C que corresponde a aproximadamente 5 e 10 % de perda de massa para os eletrólitos contendo 10 e 20 % de LiI, respectivamente. O copolímero puro não apresenta perda de massa abaixo de 300 °C. Esta etapa inicial de perda de massa pode ser atribuída a perda de água que é adsorvida durante a aquisição das medidas, uma vez que o LiI é muito higroscópico. Através das curvas da primeira derivada, observa-se apenas um único pico em torno de 300 °C, indicando que a degradação térmica do eletrólito ocorre em apenas uma etapa. O aparecimento de uma inflexão na curva da primeira derivada do eletrólito com 20 % de LiI (m/m), indica que o mecanismo de degradação térmica é influenciado pela concentração de sal presente no sistema.

O eletrólito P(EO-EPI)/LiI mostrou-se ligeiramente menos estável termicamente, em comparação ao eletrólito contendo NaI. A adição de 20 % LiI (m/m) diminui a estabilidade térmica em 47 °C em relação ao copolímero puro. A degradação térmica do copolímero contendo LiI parece ocorrer por um mecanismo diferente em relação ao sistema contendo NaI. A menor estabilidade térmica em comparação ao eletrólito contendo NaI pode ser devido ao menor grau de cristalinidade destes sistemas. Polímeros com menor grau de cristalinidade ou totalmente amorfos se degradam mais rapidamente em comparação aos polímeros semi-cristalinos, por que é necessário fornecer menos energia para romper as interações entre as cadeias poliméricas. Entretanto, ambos eletrólitos apresentam excelente estabilidade térmica, viabilizando sua aplicação em dispositivos que operam em amplas faixas de temperatura.

Devido ao melhor desempenho obtido em relação a condutividade iônica, o eletrólito P(EO-EPI) contendo 9 e 0,9 % (m/m) de NaI e I₂ ($n_{EO} = 24$) e condutividade iônica $\sigma =$

$1,5 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ ($30 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{H}_2\text{O}] < 1 \text{ ppm}$) foi aplicado como eletrólito polimérico sólido em uma célula solar de “Grätzel” de estado sólido. O Capítulo seguinte trata da caracterização deste dispositivo e traz uma análise da influência do eletrólito sólido polimérico no desempenho do mesmo.

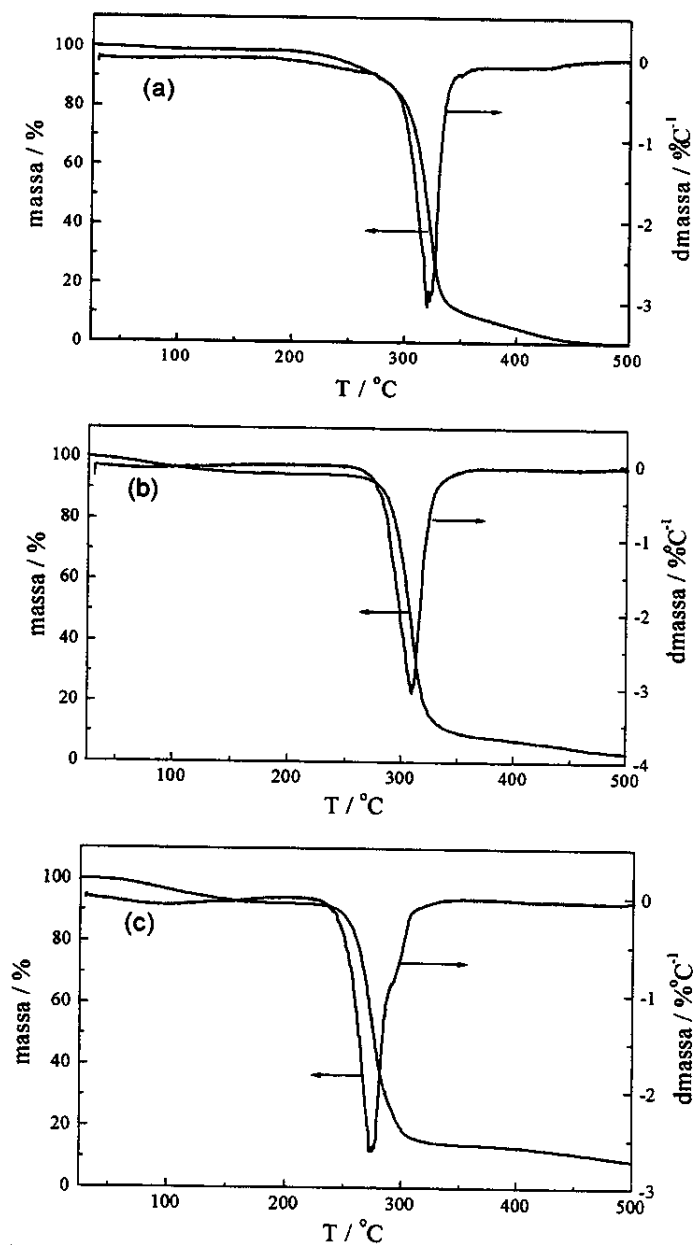


Figura III.14: Curvas termogravimétricas e respectivas derivada primeira para os eletrólitos de P(EO-EPI)/LiI com diferentes composições: (a) copolímero puro (b) $n_{\text{EO}} = 20$ (c) $n_{\text{EO}} = 9$.

Capítulo IV

Montagem e Caracterização Elétrica da Célula de “Grätzel” de Estado Sólido

“Se a nossa preta e nervosa civilização, baseada no carvão, fosse substituída por uma civilização baseada na utilização da energia solar, não seria prejudicial ao progresso nem a felicidade humana”

G.Ciamician (1912)

IV- MONTAGEM E CARACTERIZAÇÃO DA CÉLULA DE "GRÄTZEL" DE ESTADO SÓLIDO

IV.1- Introdução

Com a finalidade de substituir o eletrólito líquido nas células solares de Grätzel, alguns autores propõem a utilização de "condutores de buraco" moleculares e poliméricos (*hole conductors*). Exemplos são os polímeros orgânicos conjugados, polipirrol¹³⁴ ou poli(p-fenileno vinileno) e seus derivados.¹³⁵ Estes últimos foram misturados a nanopartículas de TiO₂ formando blendas.¹³⁶ Bach e cols. desenvolveram uma célula de "Grätzel" de estado sólido empregando o composto orgânico 2,2',7,7'-tetrakis(N,N-di-p-metoxifenil-amina)9,9'-spirobifluoreno (OMeTAD) e obtiveram uma eficiência de 0,74 %.¹³⁷ Condutores de buraco inorgânicos como os sais de CuI e CuSCN também foram empregados, entretanto a eficiência destes dispositivos é menor que 1,5 %.^{138,139} Em todos esses sistemas, o transporte de carga através do material é tipicamente eletrônico, em oposição ao movimento de íons. A baixa eficiência tem sido atribuída à baixa mobilidade dos portadores de carga (buracos).

A natureza iônica do transporte que ocorre dentro deste tipo de célula apresenta um papel fundamental para sua alta eficiência. O transporte de carga nos eletrólitos líquidos é devido a presença dos pares triiodeto/iodeto (I₃⁻/I⁻) em um solvente apropriado. Uma das vantagens deste eletrólito inclui o fato que o portador de carga é negativamente carregado, portando, reduz a probabilidade das reações de recombinação com os elétrons injetados no TiO₂ (corrente de escuro). Além disso, atuam como uma camada de proteção inibindo um outro processo de recombinação, que ocorre com o corante oxidado. A recombinação pode ainda ser adicionalmente reduzida através da utilização de um contra-eletrólito platinizado que catalisa a reação de redução dos íons triiodeto.

Eletrólitos na forma de gel, denominados "quase-sólidos", têm sido utilizados neste tipo de dispositivo.¹⁴⁰⁻¹⁴³ Eficiências próximas às células com eletrólito líquido têm sido alcançadas, entretanto, esses eletrólitos ainda retêm um volume significativo de líquido volátil no gel. Isso resulta em um aumento da pressão de vapor com a temperatura e portanto os problemas com a vedação das células ainda persistem. A Toshiba Corporation anunciou na

IV- Montagem e Caracterização da célula de “Grätzel”

16th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (1-5 de maio de 2000, em Glasgow, Escócia), o desenvolvimento de uma célula de “Grätzel” com eficiência de 7,3 %, “totalmente sólida”, baseada em um eletrólito gel. Eles também divulgaram uma nova rota de deposição de TiO₂ em substratos plásticos, permitindo a fabricação de células plásticas.¹⁴⁴ Entretanto, a comunidade científica recebeu este relato com dúvidas, uma vez que as limitações envolvidas em eletrólitos tipo gel são bem conhecidas e células solares com eficiências próximas de 10 % foram relatadas até agora apenas por 2 grupos.^{34,145}

Em resumo, o uso de um eletrólito polimérico neste tipo de célula fotoeletroquímica explora, em princípio, as vantagens de condução iônica empregada nos dispositivos de junção líquida e as vantagens de estabilidade de um dispositivo totalmente de estado sólido sem componentes voláteis. Porém, este tipo de abordagem tem recebido pouca atenção. Nosso grupo foi o pioneiro na utilização de um eletrólito polimérico sólido neste tipo de célula solar. Nogueira e De Paoli empregaram em 2000 o elastômero comercial poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) (Hydrin-C[®], Zeon Chemicals) complexado com NaI-I₂ e obtiveram uma eficiência de conversão de 0,22 %.¹⁴⁶ Os principais problemas ainda existentes neste trabalho foram a baixa condutividade iônica do eletrólito e sua ineficiente penetração nos poros do óxido nanocristalino.

Neste Capítulo serão descritas a montagem e a caracterização de uma célula fotoeletroquímica de TiO₂ nanocristalino sensibilizado de estado sólido, utilizando como eletrólito polimérico, o elastômero poli(epicloridrina-co-óxido de etileno), P(EO-EPI), carregado com NaI-I₂, previamente descrito no Capítulo III. Mostraremos que este sistema constitui uma alternativa promissora em relação aos eletrólitos líquidos e “quase-sólidos” descritos na literatura até o momento.

IV.1.1- Princípio de operação e características elétricas da “célula de Grätzel”

O funcionamento das células de Grätzel é simples e está esquematizado na Figura I.12: a radiação solar é absorvida eficientemente pelo eletrodo composto de um filme mesoporoso de TiO₂ de elevada área superficial, depositado em substrato de vidro condutor e recoberto por

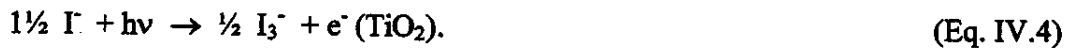
IV- Montagem e Caracterização da célula de "Grätzel"

uma monocamada de corante. O corante é responsável pela absorção de radiação de comprimento de onda na região do visível. O corante no estado excitado injeta elétrons na banda de condução do óxido. Este processo é muito eficiente (rendimento de ~ 100 %) e muito mais rápido (da ordem de fentosegundos) que o decaimento do estado excitado ao estado fundamental.¹⁴⁷ Estes elétrons são transportados até o substrato de vidro recoberto com SnO₂:F e posteriormente são coletados pelo circuito elétrico gerando eletricidade. Os elétrons atingem o contra-eletródo (platina depositada sobre vidro condutor), onde reduzem os íons I₃⁻ presentes no eletrólito. Para completar o circuito, o corante é reduzido pelos íons I⁻ que juntamente com I₃⁻ formam o eletrólito. Este processo também é muito rápido, ocorrendo com um tempo médio de ~ 100 ns.¹⁴⁸ O sistema opera então como uma *célula fotoeletroquímica regenerativa* que converte luz em eletricidade (Equações IV.1-6, onde D = corante).

A seqüência de reações no anodo é:



A reação global no anodo é:



A reação no catodo é:



Isto resulta na reação global da célula :



A eficiência de conversão de luz monocromática em corrente elétrica (*incident photon to current efficiency*, IPCE), pode ser expressa em termos da eficiência de coleta de luz (*light harvesting efficiency*, LHE), do rendimento quântico para o processo de injeção de elétrons, ϕ_{inj} e eficiência de coleta dos elétrons injetados pelo substrato coletor, η , Equação IV.7:³⁴

IV- Montagem e Caracterização da célula de "Grätzel"

$$\text{IPCE}(\lambda) = \text{LHE}(\lambda) \phi_{inj} \eta \quad (\text{Eq. IV.7})$$

O desempenho da célula solar é investigado através da resposta espectral do sistema, ou seja pela curva IPCE *versus* comprimento de onda, (também conhecido como espectro de ação) que, em termos matemáticos pode ser definida pela Equação IV.8:

$$\text{IPCE} = \frac{\text{elétrons coletados}}{\text{fótons incidentes}} = \frac{\text{fotocorrente (A)} \times \frac{1}{e}}{\text{Irradiância (W)} / \text{energia do fóton (} hc / \lambda \text{)}} \quad (\text{Eq. IV.8})$$

Na Equação IV.8, h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz, e é a carga elementar e λ é o comprimento da luz incidente. As constantes c , h e e podem ser combinadas em um único termo e o resultado é a Equação IV.9:^{34,149}

$$\text{IPCE} = \frac{1250 \times \text{densidade de fotocorrente } (\mu\text{Acm}^{-2})}{\text{Irradiância (Wm}^{-2}\text{)} \times \lambda \text{ (nm)}} \quad (\text{Eq. IV.9})$$

A absorção de luz e a reflexão pelo substrato de vidro condutor são significativas na região do visível, aproximadamente 10 a 20%, dependendo do comprimento de onda. Isto reduz o número de fótons incidentes que atingem a área ativa da célula solar. Em alguns casos, a irradiância na Equação IV.9 é medida após colocar um pedaço de vidro condutor entre a fonte de luz e o detector, a curva resultante é chamada de PCE.

Em uma típica medida de IPCE, o dispositivo em estudo é colocado perto da saída da fenda do monocromador, e o comprimento de onda é variado por toda a região do visível, sendo a corrente medida com um multímetro sensível. O gráfico IPCE *vs.* comprimento de onda assemelha-se muito ao espectro de absorção do corante na superfície do TiO₂, com uma alta contribuição da excitação direta do TiO₂ na região de alta energia. O espectro de ação permite uma comparação fácil entre vários corantes utilizados, diferentes preparações dos filmes de TiO₂ e eficiência de penetração do eletrólito. O máximo desta curva fornece uma

IV- Montagem e Caracterização da célula de "Grätzel"

estimativa indireta de como os elétrons são efetivamente injetados no semicondutor e transportados através do seio do TiO_2 até o contato ôhmico, evitando a recombinação com o corante oxidado e/ou com espécies oxidadas presentes no eletrólito.^{21,34}

As características elétricas de uma célula de TiO_2 nanocristalino sensibilizado podem ser obtidas de forma análoga às células fotovoltaicas, através de curvas de corrente-potencial (IV), onde os parâmetros como corrente de curto-circuito (I_{sc}), potencial de circuito aberto (V_{oc}), potência máxima (P_{max}), potência teórica (P_{th}), fator de preenchimento (FF) e eficiência (η), podem ser obtidos. A forma de obtenção destes parâmetros foi revista e está descrita em detalhes no item sobre junção $p-n$ no escuro e sob iluminação (Capítulo I itens I.2.2.1-2).

As curvas IV são importantes para a análise do desempenho da célula solar sob diferentes condições de luminosidade, para analisar o efeito de temperatura, propriedades do eletrólito, novas preparações de filmes de TiO_2 , etc. Elas podem ser obtidas através da variação da voltagem externa em oposição à fotovoltagem com a medida simultânea da corrente ou podem ser obtidas através da aplicação de uma resistência variável externa. A corrente e o potencial são medidos enquanto a resistência é variada da condição de curto circuito ($R = 0$) até a condição de circuito aberto ($R \rightarrow \infty$), onde não existe fluxo de elétrons.⁷

IV.2- Parte Experimental

IV.2.1- Preparação e caracterização do filme mesoporoso de TiO_2

Filmes de TiO_2 de espessura de 4 e 8 μm e 1cm^2 de área ativa, foram preparados como descrito por Topoglidis e cols.¹⁵⁰ A metodologia utilizada segue o procedimento previamente detalhado por Barbé e cols.⁴⁷ com algumas modificações, consistindo de uma suspensão aquosa 12 % de partículas coloidais de TiO_2 (diâmetro de ~ 15 nm), preparada a partir da hidrólise ácida do precursor isopropóxido de titânio. Parte desta solução é depositada em um substrato de vidro condutor transparente (SnO_2 dopado com flúor, marca Loftec15 ou de um vidro de In_2O_3 dopado com estanho, ITO, fabricado pela Delta Technologies, com resistividade de 10 e 30 Ω/cm^2 , respectivamente) pelo método de espalhamento utilizando bastão de vidro (também conhecido como *doctor blading*). Uma fita adesiva de ~ 50 μm de espessura (Scotch Magic Tape da 3M) é colocada previamente sobre o substrato condutor para

IV- Montagem e Caracterização da célula de "Grätzel"

controlar a espessura dos filmes. O filme é seco por aproximadamente 0,5 h e posteriormente aquecido à 450 °C por 30 min (a suspensão de TiO₂ utilizada neste trabalho foi fornecida pelo grupo do Prof. James Durrant do Imperial College em Londres). Os filmes de TiO₂ preparados de acordo com este procedimento apresentam espessura de aproximadamente 4 µm. Para a obtenção da curva IPCE (item IV.3.2) também foram preparados filmes de TiO₂ com 8 µm de espessura. Filmes com esta espessura podem ser obtidos colocando uma fita adesiva adicional sobre a fita já existente.

Micrografias dos filmes de TiO₂ depositados sobre diferentes substratos condutores foram obtidas utilizando microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (*High-Resolution Scanning Electron Microscopy*, FESEM). Imagens eletrônicas secundárias foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo JEOL JSM 6340F, operando a 5 kV. As amostras foram colocadas em um suporte metálico e previamente recobertas com carbono em um instrumento Bal-Tec MD 020 pela técnica de *sputtering*.

IV.2.2- Sensibilização do filme de TiO₂

Foram utilizados os corantes bis(isotiocianato)-rutênio(II)-2,2'-bipiridina-4,4'-ácido dicarboxílico, RuL₂(NCS)₂, (Solaronix, corante 1) e *cis*-bis(isotiocianato)-rutênio(II)-2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato bis-tetrabutilamônio, RuL₂(NCS)₂(TBA)₂ (Johnson & Matthews, corante 2), onde L = 2,2'-bipiridina-4,4'-ácido dicarboxílico. O corante 2 é parcialmente desprotonado o que resulta em células com maiores valores de V_{oc} (aproximadamente 50-70 mV) em comparação às células preparadas com o corante 1.¹⁵¹ Os filmes de TiO₂ foram recobertos com uma monocamada dos corantes pela imersão durante 18 horas em uma solução 1,2 x 10⁻³ mol.L⁻¹ de etanol para o corante 1 e uma solução de acetonitrila/*t*-butanol (1:1) de igual concentração para o corante 2. Posteriormente os eletrodos foram lavados com os respectivos solventes utilizados na solução dos corantes e deixados secar em atmosfera ambiente no escuro. Os espectros de absorção dos filmes de TiO₂/corante foram obtidos em um espectrofotômetro Hewlett Packard 8453 na região UV-visível.

IV.2.3- Preparação do contra-eletródo

Filmes para o contra-eletródo foram preparados por dois métodos.

Método A- Filmes transparentes de platina foram preparados a partir de uma solução $0,05 \text{ molL}^{-1}$ de H_2PtCl_6 em isopropanol depositada gota-a-gota e espalhada com um bastão de vidro, sobre o substrato de vidro condutor. Posteriormente os filmes foram aquecidos a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ por 20 min para que ocorresse a formação do filme metálico.

Método B- Filmes de platina "espelhados" foram depositados pela técnica de *sputtering* assistido por radiofreqüência utilizando um sistema BAE 250 da Balzers a partir de um alvo metálico de platina (pureza 99,99% - Degussa). A potência utilizada foi de 200 W, pressão de trabalho igual a 7×10^{-3} mbar e a distância alvo-substrato foi de 210 mm. O experimento foi realizado a temperatura ambiente. A taxa de deposição foi de 200 \AA min^{-1} e foram obtidos filmes de 400 Å de espessura com resistividade de $5 \text{ } \Omega/\text{cm}^2$. A medida de espessura foi realizada em um rugosímetro da marca Alpha-Step.

IV.2.4- Preparação do eletrólito polimérico

A solução do eletrólito polimérico foi preparada dissolvendo-se 0,3; 0,03 e 0,003 g do elastômero, NaI e I_2 , respectivamente em 25 mL de acetona, correspondendo a uma concentração de 9 e 0,9 % NaI e I_2 (m/m), respectivamente. A mistura foi mantida sob agitação constante até a dissolução completa do elastômero.

IV.2.5- Montagem do dispositivo sólido

Para depositar o filme do eletrólito polimérico, gotejou-se parte da solução do eletrólito ($\sim 400 \text{ } \mu\text{L}$) em alíquotas de $80 \text{ } \mu\text{L}$ sobre a superfície do filme de TiO_2 previamente sensibilizado com o corante. Cada alíquota foi evaporada lentamente em atmosfera saturada de acetona, permitindo uma melhor penetração da solução do eletrólito, bem como a obtenção de filmes sem bolhas.

Posteriormente, o contra-eletródo previamente limpo, foi colocado sobre o filme polimérico. Uma pressão foi aplicada por um suporte de acrílico, mantendo a integridade

IV- Montagem e Caracterização da célula de "Grätzel"

mecânica do dispositivo. No total foram preparados 23 dispositivos do tipo célula de "Grätzel" com eletrólito polimérico, os resultados apresentados na parte de caracterização correspondem ao dispositivo que apresentou maior eficiência de conversão.

A Figura IV.1 mostra um esquema da célula fotoeletroquímica de estado sólido onde o eletrólito polimérico (P(EO-EPI)/ NaI-I₂) foi colocado entre o fotoanodo e o contra-eletródo.

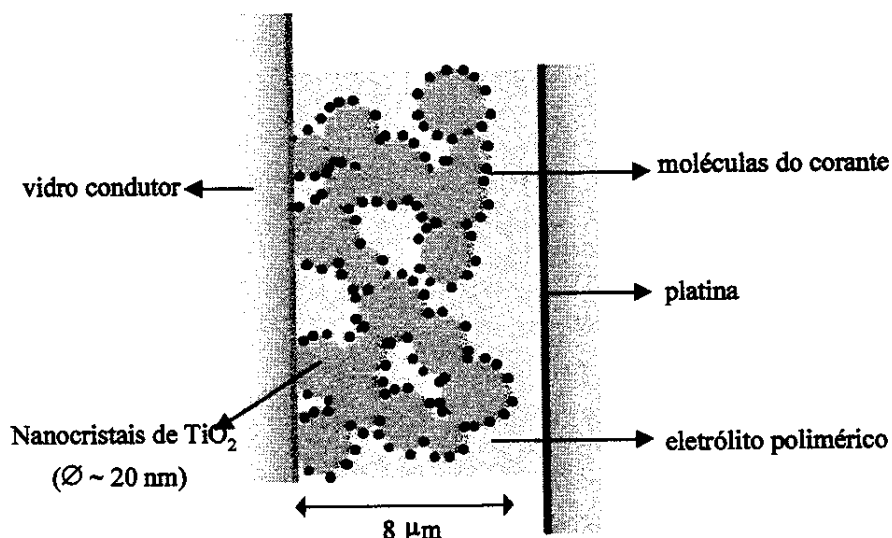


Figura IV.1: Esquema dos componentes da célula fotoeletroquímica utilizando TiO₂/corante e eletrólito polimérico.

IV.2.6- Caracterização da célula fotoeletroquímica

Os espectros de ação em função do comprimento de onda, ou curvas IPCE, para os dispositivos foram obtidos em condições de curto-circuito. Foi utilizada uma lâmpada de 150W de tungstênio como fonte de luz e um monocromador com largura de banda de 20 nm, acoplados em um banco óptico. A intensidade de luz monocromática incidente no dispositivo era de aproximadamente 1mWcm⁻². As medidas foram feitas entre 400 e 800 nm.

As curvas de corrente-potencial (*IV*) foram obtidas utilizando um aparelho construído pelo grupo do Prof. James Durrant. Os dispositivos foram irradiados com uma lâmpada de 150

IV- Montagem e Caracterização da célula de "Grätzel"

W de xenônio. Um filtro de corte (Bentham Instruments) foi colocado na saída da lâmpada para simular a irradiação AM 1.5. A intensidade da luz foi medida externamente utilizando uma célula fotovoltaica de GaAs. Filtros de densidade neutra foram utilizados para variar a intensidade de luz.

Para a realização do teste de estabilidade, foi preparado um dispositivo sólido empregando o corante 1 e contra-eletródo preparado pelo método B. Uma lâmpada de 150W de xenônio, livre de ozônio foi utilizada como fonte de luz. Utilizou-se um filtro de corte para minimizar os efeitos causados pela radiação ultravioleta, uma vez que a fonte de luz emite com grande intensidade nesta região. Não foi empregado um filtro de água para absorver a radiação infravermelha, entretanto não foi observada nenhuma alteração significativa na temperatura do dispositivo durante todo o ensaio. Filtros de densidade neutra foram empregados para variar a intensidade de luz. Medidas de corrente e potencial durante o período de exposição foram obtidas utilizando um multímetro digital Keithley 617. A intensidade da luz incidente foi controlada utilizando um medidor da Newport Optical Power Meter modelo 1830-C.

O teste de estabilidade foi realizado irradiando o dispositivo continuamente, porém de forma alternada sob intensidade de 10 mWcm^{-2} (onde a célula apresenta maior eficiência e opera em modo regenerativo) e sob intensidade de 100 mWcm^{-2} (simulando as condições de intensidade AM 1.5), a temperatura ambiente. O teste foi realizado durante um período de 75 dias, correspondendo a 1800 horas de irradiação.

O teste de repetibilidade foi realizado a partir de um total de 23 dispositivos sólidos preparados durante o último ano de experimento, utilizando o eletrólito P(EO-EPI)/NaI-I₂ e filmes de TiO₂ preparados de acordo com o procedimento descrito no item IV.2.1. Porém para a aquisição dos resultados não foram feitas distinções com relação ao tipo de corante e método de deposição do filme de Pt para a preparação do contra-eletródo.

IV.3- Resultados e Discussão

IV.3.1- Morfologia dos filmes de TiO₂

A morfologia e estrutura dos filmes de TiO₂ dependem fortemente do método experimental utilizado na sua preparação (reagentes, temperatura de autoclave, pH e velocidade da hidrólise, etc), do método utilizado para sua deposição (bastão de vidro, *spin-coating*, *spray*), temperatura, tempo e atmosfera durante a sinterização para a formação do contato eletrônico entre as partículas e destas com o substrato condutor. Esses parâmetros influenciam fortemente no tamanho e distribuição dos poros, tamanho de partícula, razão entre as formas rutilo-anatase e condutividade do material.

O tamanho dos poros e o tamanho das partículas são os parâmetros que mais influenciam no desempenho final de uma célula solar. Analisaremos as duas questões separadamente.

A alta eficiência de conversão de energia solar em eletricidade nestes filmes porosos, constituídos por mesoporos (cujas dimensões variam de 2 a 50 nm), é resultado de uma grande área superficial, cerca de 1000 vezes maior que um filme compacto.^{21,33,152} Entretanto, a dimensão destes poros retarda a difusão das espécies eletroativas para o interior do filme. Kebede e Lindquist relataram que o coeficiente de difusão aparente para as espécies eletroativas no filme mesoporoso corresponde a $3,4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, dez vezes menor que a difusão no seio da solução.¹⁵³ Embora tenham estimado que a difusão é rápida o suficiente para não diminuir a eficiência da célula, existem relatos que mostram o contrário. O menor coeficiente de difusão das espécies eletroativas, dentro dos poros do SC, diminui a eficiência nestas células.¹⁵⁴ Baseados nestas informações, muitos autores têm relatado a preparação de filmes de TiO₂ possuindo macroporos, com a finalidade de facilitar a difusão do eletrólito através do filme.^{155,156} Entretanto, estes filmes macroporosos, apresentam inevitavelmente uma menor área superficial o que diminui a eficiência de absorção de luz, uma vez que menos moléculas do corante são adsorvidas na superfície do SC.

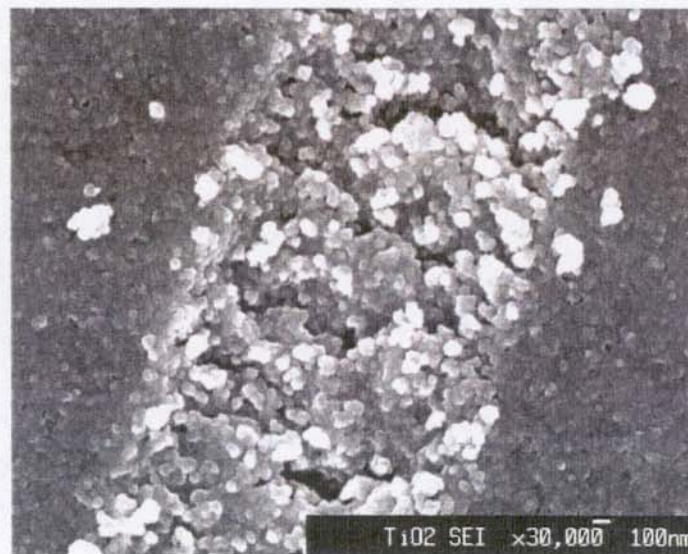
A área superficial interna apresenta uma dependência com o inverso do raio da partícula coloidal. Desta forma, filmes com partículas maiores apresentam menor área

IV- Montagem e Caracterização da célula de "Grätzel"

superficial e pelas mesmas razões citadas acima, conduzem a uma menor eficiência da célula.^{47,152}

Na prática é muito difícil assegurar a regularidade e precisão de todos estes fatores, refletindo na falta de controle estrutural dos filmes, que por sua vez compromete o desempenho das células. Assim, o óxido semiconductor torna-se um dos maiores responsáveis pela não-reprodutibilidade no desempenho de células solares.^{47,152} Dispositivos que utilizam filmes procedentes de uma mesma batelada e filmes preparados em diferentes laboratórios seguindo cuidadosamente o mesmo roteiro experimental, não exibem as mesmas eficiências.

As micrografias da Figura IV.2 mostram a estrutura porosa de um filme de TiO_2 de 4 μm , depositado sobre um substrato de $\text{SnO}_2\cdot\text{F}$. O filme é formado por partículas de tamanho médio de 50 nm, conectadas entre si, formando um arranjo tridimensional. Este tamanho de partícula é esperado para filmes preparados pelo método utilizado neste trabalho. Não foi observada diferença na morfologia dos filmes depositados nos diferentes substratos condutores. Eventualmente observam-se falhas na superfície do filme, como mostrado na primeira micrografia (Figura IV.2a). Estas falhas são, possivelmente, provenientes do método utilizado no espalhamento da solução coloidal. Entretanto, não foram observadas rachaduras no filme de TiO_2 , formadas durante o aquecimento. Isso pode ser atribuído à presença de polietileno glicol (PEG) na solução coloidal. Estas rachaduras já foram observadas anteriormente quando uma dispersão aquosa do óxido comercial foi utilizada para preparar o filme.¹⁵⁷ Não foi possível determinar relação anatase/rutilo, tamanho e distribuição de poros, bem como o fator rugosidade.



(a)



(b)

Figura IV.2: Imagens de elétrons secundários da superfície de um filme de 4 μm de espessura de TiO_2 nanocristalino em diferentes regiões obtidas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo FESEM. A barra representa 100 nm.

IV.3.2- Espectros de Ação

Espectros de ação em função do comprimento de onda, ou curvas IPCE, calculadas a partir da Equação IV.9, foram obtidos para um dispositivo montados com o corante 2 e contra-eletródo preparado pelo método A. O dispositivo sólido foi irradiado através da interface eletrólito-eletródo (irradiação EE) e através da interface substrato-eletródo (irradiação SE). A Figura IV.3 mostra os espectros de ação para um dispositivo sólido empregando um filme de 4 μm de espessura de TiO_2 , bem como o espectro de absorção do filme de TiO_2 sensibilizado pelo corante.

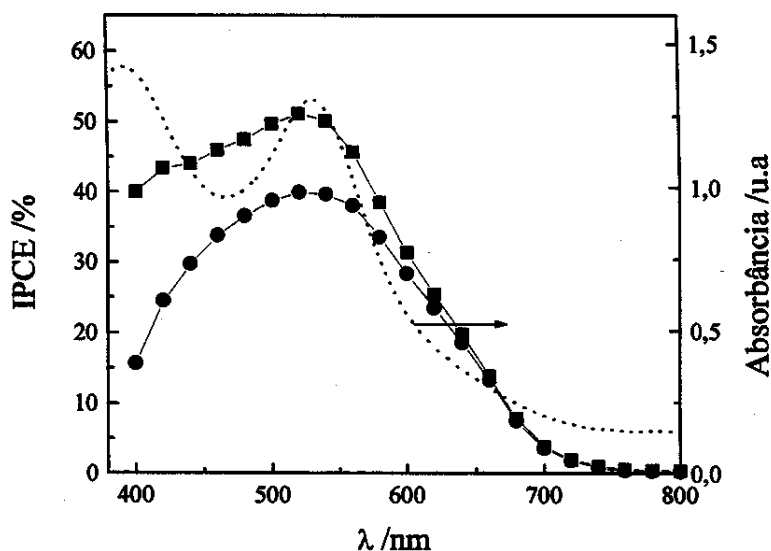


Figura IV.3: Curva IPCE em função do comprimento de onda para o dispositivo com eletrólito P(EO-EPI)/NaI-I₂ irradiado no sentido SE (-■-) e EE (-●-). O dispositivo foi preparado com um filme de TiO_2 de 4 μm de espessura. A curva tracejada corresponde ao espectro de absorção do filme de TiO_2 sensibilizado pelo corante 1.

As curvas IPCE assemelham-se muito ao espectro de absorção do corante. O dispositivo com um filme de TiO_2 de 4 μm exibe valores máximos de conversão de 51 e 40 % através de irradiação SE e EE, respectivamente, correspondendo ao máximo comprimento de onda de absorção do corante ($\lambda = 520$ nm). Uma menor eficiência na região entre 400-460 nm,

IV- Montagem e Caracterização da célula de "Grätzel"

principalmente quando o dispositivo é irradiado no sentido EE é devido a absorção de I_2 presente no eletrólito polimérico. Com a utilização de um filme de espessura de $8 \mu\text{m}$, o valor de IPCE na direção SE subiu para 60%. Este aumento é devido a um número maior de monocamadas do corante causado pelo aumento de espessura do substrato coletor. Entretanto, o aumento de espessura compromete a difusão do eletrólito nas camadas mais próximas ao substrato coletor. Dispositivos foram preparados com este filme e não foi observada melhora no desempenho. Os valores de IPCE ainda podem ser melhorados com a utilização de um contra-eletrodo que permita a reflexão da luz.

Nazeeruddin e cols.³⁴ obtiveram valores de IPCE entre 85-90 % na região de 510-570 nm para uma célula fotoeletroquímica análoga com junção líquida. De acordo com a definição de IPCE (Eq. IV.7), os autores consideraram que, nesta faixa de comprimentos de onda, todos os fatores que contribuem para o valor de IPCE são próximos de 100 %. Esta mesma análise pode ser feita em relação ao valor de IPCE obtido para o dispositivo sólido. Neste, os fatores relacionados à capacidade de absorção de luz pelo corante, $LHE(\lambda)$, e eficiência do processo de injeção, ϕ_{inj} , também podem ser considerados próximos de 100 %, uma vez que o dispositivo é muito similar à célula de junção líquida com a exceção do eletrólito polimérico. A razão pela qual o valor de IPCE é menor pode ser atribuída ao termo relacionado à eficiência de coleta de elétrons pelo substrato, η . Este fator deve diminuir com a substituição do eletrólito líquido por um eletrólito polimérico. Parte dos elétrons que foram injetados na BC do TiO_2 podem recombinar com o corante oxidado e/ou com as espécies oxidadas presentes no eletrólito.

As curvas EE e SE mostradas na Figura IV.3 apresentam valores de IPCE muito próximos. Um valor de IPCE ligeiramente maior também é observado para a iluminação através do eletrodo de TiO_2 (SE) em oposição à irradiação EE em células análogas de junção líquida e tem sido constantemente associado à absorção de luz pelo contra-eletrodo de platina bem como pelo eletrólito. A alta densidade óptica dos filmes (0,9 e 1,5 em 535 nm para os filmes de 4 e 8 μm de espessura, respectivamente) garante que, em condições de irradiação SE, a luz é fortemente absorvida próximo do substrato de vidro condutor, o lado oposto da deposição da solução do eletrólito polimérico.

Muitos autores têm atribuído a baixa eficiência das células solares de TiO_2 sensibilizado utilizando eletrólitos sólidos ou quase-sólidos à insuficiente penetração do

polímero nos nanoporos do óxido semiconductor. Entretanto, a proximidade dos espectros de ação para ambas as irradiações é uma evidência muito forte de que o eletrólito polimérico (P(EO-EPI)/ NaI-I₂) parece penetrar de forma eficiente por toda a estrutura nanocristalina.

Nós sugerimos que esta excelente penetração por todo o filme de TiO₂ é consequência principalmente das fortes interações tipo ácido / base de Lewis entre o filme semiconductor e o copolímero P(EO-EPI). Além disso, os problemas relacionados a viscosidade da solução polimérica devido a sua alta massa molar, foram superados pela utilização de uma solução diluída do eletrólito polimérico a uma temperatura de 60 °C. A aplicação da solução nesta temperatura através de alíquotas, permite uma melhor difusão do eletrólito dentro dos poros de filme nanocristalino. Anteriormente já foi demonstrado que este procedimento aumenta a eficiência de conversão.^{143,146}

A penetração do eletrólito polimérico só é possível graças à estrutura nanoporosa do eletrodo. Deste modo se faz necessária uma análise sobre como a porosidade e tamanho de poro influenciam neste entumescimento. Considerando que os filmes foram preparados de acordo com a metodologia descrita por Barbé e cols, os filmes de TiO₂ podem apresentar porosidade de 50 % e poros com diâmetro médio de 15 nm. Considerando que 3 nm são ocupados pelas moléculas do corante (diâmetro molecular de 1,5 nm) que são adsorvidas nas paredes dos poros, isso deixa uma abertura de aproximadamente 12 nm, favorecendo a penetração do eletrólito polimérico por todo o filme (por comparação, o tamanho dos íons I₃⁻ é de aproximadamente 1 nm).⁴⁷ Posteriormente, será confirmado o completo entumescimento do filme de TiO₂ pelo eletrólito usando a técnica de Espectroscopia de Absorção Transiente (Capítulo V).

IV.3.3- Características das curvas Corrente-Potencial (IV)

No Capítulo I, item I.3.3.2, foi discutido o mecanismo de transporte de carga em semicondutores nanocristalinos. De acordo com o modelo cinético descrito, a separação dos portadores de carga é um processo controlado pela cinética na interface semiconductor | eletrólito.^{39,57} O transporte dos elétrons através das nanopartículas interconectadas ocorre essencialmente em um regime livre de qualquer campo elétrico, ou seja, o transporte é feito por *difusão* devido a um gradiente de potencial eletroquímico estabelecido entre a partícula e o

contato com o substrato (Figura I.13). Entretanto, a dúvida quanto a distribuição do potencial nos eletrodos nanocristalinos ainda persiste até o momento. Como explicar a observação feita por O'Reagan e cols. se não existe nenhum campo elétrico significativo no interior das partículas nanocristalinas de TiO_2 ou entre estas partículas e o eletrólito? Esses autores relataram que a aplicação de um potencial externo, V_{ap} , sobre o eletrodo altera de forma drástica os processos de transferência de carga na interface em analogia as junções $p-n$ nas células fotovoltaicas (Capítulo I, item I.2.2.1).⁵⁵ Uma maneira qualitativa de descrever o efeito do potencial aplicado sobre o transporte de carga no semiconductor nanocristalino e juntamente obter um discernimento sobre o comportamento das curvas IV , pode ser observada através da Figura IV.4. Antes de descrever o efeito do potencial sobre o filme de TiO_2 , é importante mencionar que, devido a natureza nanocristalina destes filmes e portanto ausência de uma região de carga espacial e entortamento de banda, o termo "potencial da borda de condução", V_{cb} , é mais apropriado para este tipo de material. Essa terminologia é que será utilizada nesta Tese.

Em condições de curto-circuito a corrente gerada pela célula é máxima e proporcional à quantidade de luz incidente na amostra. Esta corrente é definida como *corrente de curto-circuito*, I_{sc} , quando $V_{ap} = 0$ (Figura IV.4a.) A aplicação de um potencial negativo ao filme de TiO_2 nanocristalino (correspondendo a uma situação de polarização direta, *forward bias*), modula o nível de Fermi do semiconductor. Se o nível de Fermi se aproxima ou excede o potencial da borda da banda de condução, V_{cb} e dos estados de superfície do óxido, que se localizam abaixo desta (estes estados correspondem ao Ti^{3+}), a ocupação destes estados irá aumentar drasticamente. Isto contribui para um aumento na velocidade de recombinação dos portadores de carga (neste caso elétrons) com o aumento do potencial aplicado, que pode ser observado através do aumento na corrente de recombinação ou de escuro I_0 , de sentido oposto a I_{sc} . Uma situação de equilíbrio é atingida quando as duas correntes se igualam, ou seja, todos os portadores de carga fotogerados se recombinam ($I_{sc} = 0$). Esta é a *condição de circuito aberto* e o potencial onde é estabelecida é definido como *potencial de circuito aberto*, V_{oc} (Figura IV.4b). A dependência da corrente com o potencial é qualitativamente análoga tanto para uma célula fotovoltaica quanto para uma célula fotoeletroquímica com eletrodo sensibilizado, como mostrado na Figura I.5b. Portanto, o tratamento aplicado para a

elucidação das propriedades elétricas do nosso dispositivo irá ter como base o tratamento teórico descrito em detalhes no Capítulo I para uma junção *p-n*.

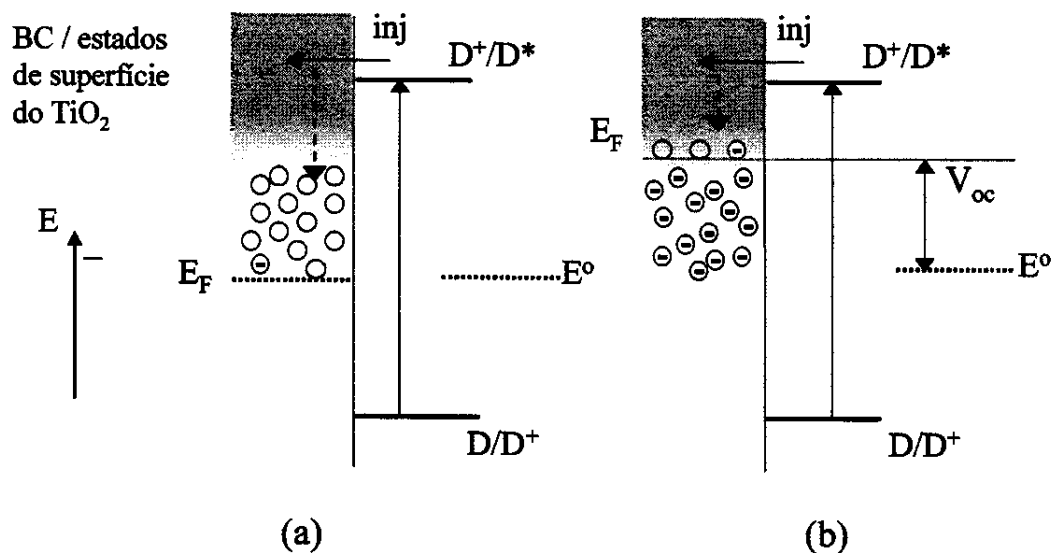
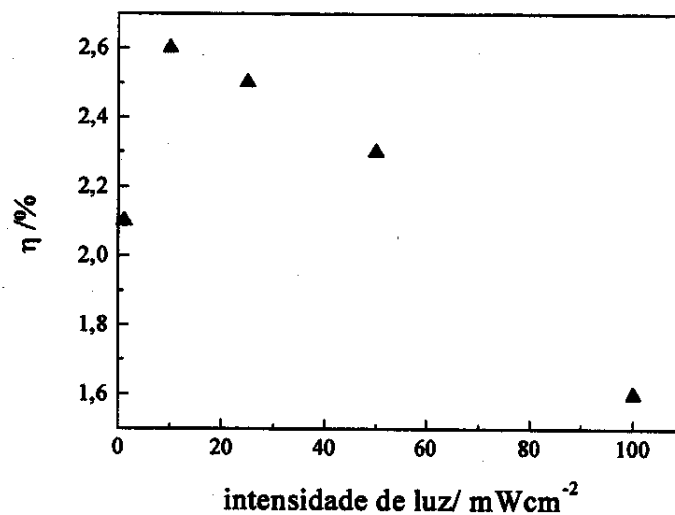


Figura IV.4: Diagrama de distribuição dos níveis de energia para o eletrodo de TiO_2 /corante. (a) condição de curto-circuito- toda fotocorrente gerada pela luz é coletada no circuito externo, $I = I_{sc}$. (b) condição de circuito aberto- aplicação de um potencial negativo, desloca o nível de Fermi para valores mais negativos, resultam em um aumento dos processos de recombinação, neste potencial $I = I_0$ e $I_{sc} = 0$.

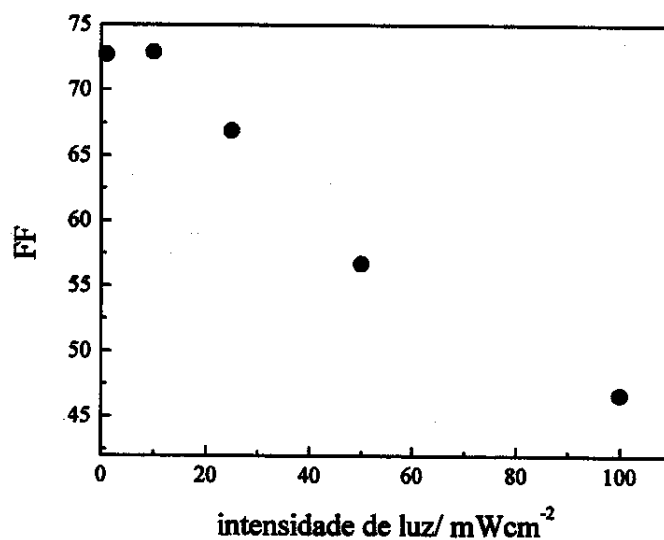
As curvas corrente-potencial (IV) foram obtidas em condições de polarização direta, medidas sob intensidade de luz entre 1 e 100 mWcm^{-2} , para um dispositivo sólido utilizando o corante 2 e um contra-eletrodo preparado pelo método A (Figura IV.5). Como o desempenho do dispositivo melhorou após um período de 5 h, as curvas foram obtidas após este tempo. Posteriormente, foi observado durante o ensaio de estabilidade que este tempo, o qual é necessário para o estabelecimento de uma fotocorrente constante, pode chegar a até 3 dias, podendo ser atribuído ao tempo requerido para as cadeias poliméricas se organizarem dentro da estrutura do semiconductor.

IV- Montagem e Caracterização da célula de "Grätzel"

A variação nos valores do fator de preenchimento (FF) e da eficiência total da célula (η) com o aumento da intensidade luminosa podem ser vistos na Figura IV.5.



(a)



(b)

Figura IV.5: (a) Variação da eficiência total do dispositivo, η e (b) variação do fator de preenchimento, FF, em função da intensidade de luz incidente para o dispositivo sólido de TiO_2 sensibilizado por corante utilizando eletrólito polimérico.

IV- Montagem e Caracterização da célula de "Grätzel"

O melhor desempenho foi obtido quando a célula foi irradiada a 10 mWcm^{-2} , produzindo um fator de preenchimento (FF) igual a 73 %, densidade de corrente de curto circuito, I_{sc} de $0,5 \text{ mAcm}^{-2}$, potencial de circuito aberto, V_{oc} de 0,74 V e uma eficiência de conversão total, η de 2,6 %. Quando a intensidade de luz aumenta para 100 mWcm^{-2} , correspondendo às condições de radiação AM 1.5, os valores de I_{sc} e V_{oc} aumentam para $4,2 \text{ mAcm}^{-2}$ e 0,82 V, respectivamente; FF e η diminuem de forma acentuada para 47 e 1,6 %, respectivamente. Estes resultados são os maiores obtidos e relatados até o momento para uma célula solar de "Grätzel" de estado sólido.¹⁵⁸ É importante destacar que o dispositivo utilizado neste experimento foi montado utilizando um filme de $4 \mu\text{m}$ de espessura de TiO_2 , bem como um contra-eletródo de platina transparente. As curvas IV (Figura IV.6) podem ser ajustadas utilizando um modelo de dois diodos, de acordo com a Equação IV.10, onde I_L é a corrente de curto-circuito que depende da intensidade de luz, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura e I_0 , k , m_1 e m_2 são constantes do ajuste.

$$I = I_L - I_0 \left[\exp\left(\frac{eV_j}{m_1 k_B T}\right) - 1 \right] - k I_L \left[\exp\left(\frac{eV_j}{m_2 k_B T}\right) - 1 \right] \quad (\text{Eq. IV.10})$$

Os ajustes dos dados experimentais utilizando a Equação IV.10 são mostrados na Figura IV.6a (linhas tracejadas). A queda de potencial na junção interna, V_j , devido às perdas ôhmicas, pode ser relacionada com o potencial externo aplicado, V , através da Equação IV.11, onde, R_S é a resistência em série do sistema.

$$V_j = V - I_L R_S \quad (\text{Eq. IV.11})$$

Os dois primeiros termos à direita da Equação IV.10 representam a fotocorrente (I_L) que depende apenas da intensidade de luz, e a corrente de escuro (de recombinação ou ainda de saturação, I_0) em direção oposta e que depende do potencial aplicado. Estes termos compõem a equação usual de um diodo para células fotovoltaicas de junção $p-n$ (Capítulo I, Eq. I.9).

Neste tipo de célula fotoeletroquímica a corrente de escuro é atribuída à reação de redução dos íons tri-iodeto (I_3^-) pelos elétrons presentes na banda de condução e/ou presentes nos estados de superfície do TiO_2 e do $\text{SnO}_2:F$ (Equação IV.12-13), causando uma corrente na direção oposta à fotocorrente, Equações IV.12 e 13.

IV- Montagem e Caracterização da célula de "Grätzel"



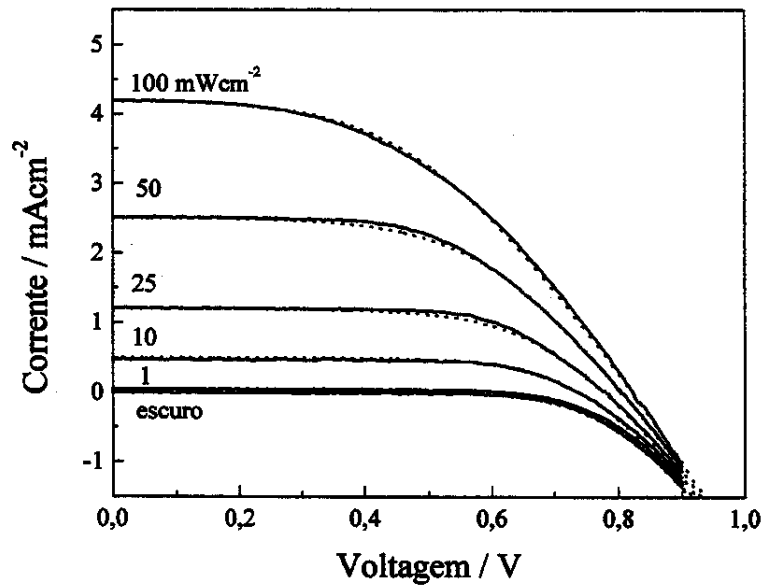
O termo adicional da Equação IV.10 é atribuído a esta corrente, que depende da intensidade de luz. Este termo é necessário para que se possa descrever adequadamente o comportamento observado para o dispositivo que utiliza um eletrólito polimérico. É importante mencionar também um segundo processo de recombinação, entre os elétrons e o corante oxidado, que também constitui um mecanismo de perda de eficiência para estas células (Equação IV.14). Nas células com eletrólito líquido, essa reação de recombinação é desprezada, devido a rápida velocidade de redução do corante oxidado (~100 ns) pelos íons.¹⁵⁹ Veremos no próximo capítulo que este processo se torna competitivo em dispositivos de estado sólido. Nesta parte da discussão nos limitaremos ao primeiro mecanismo, uma vez que a corrente de escuro pode ser calculada através das curvas *IV*.



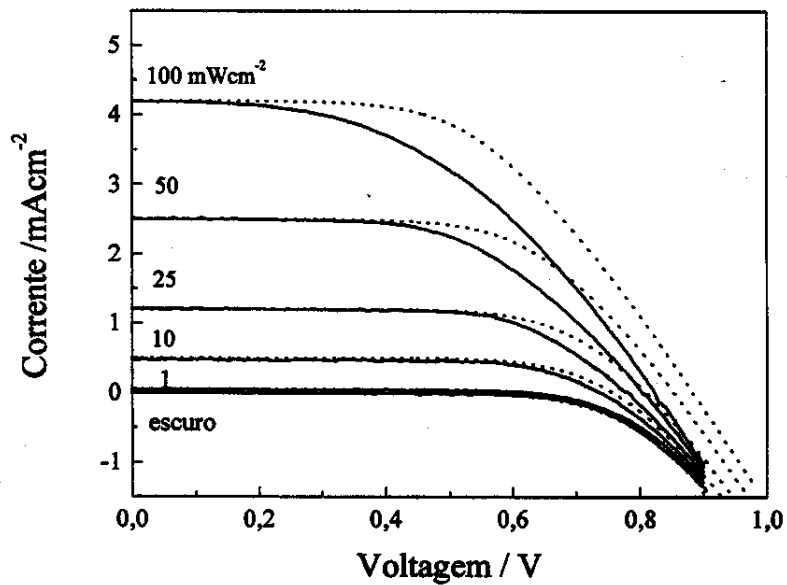
O ajuste das curvas *IV* experimentais com a equação empírica proposta é muito bom para todas as curvas obtidas sob diferentes intensidades de luz, utilizando os seguintes parâmetros de ajuste: $R_s = 60 \pm 2 \Omega$; $m_1 = 2,36 \pm 0,1$; $I_0 = 1,3 \pm 0,03 \text{ nA}$; $m_2 = 4,04 \pm 0,4$; $k = (1,9 \pm 0,1) \times 10^{-4}$. Os valores de R_s , m_1 e I_0 foram determinados primeiramente através do ajuste da curva *IV* no escuro. Os valores para m_2 e k foram obtidos por um segundo ajuste das curvas *IV* sob diferentes intensidades de luz.

Os dados experimentais também foram analisados através de um ajuste utilizando o modelo de apenas um diodo, Figura IV.6b, (por exemplo, admitindo o parâmetro $k = 0$ na Equação IV.10). Este modelo simplificado foi empregado por Södergren e cols. para mostrar a dependência das curvas *IV* com a intensidade luminosa para uma célula fotoeletroquímica análoga utilizando eletrólito líquido.⁵⁷ Entretanto, como ilustrado na Figura IV.6b, este modelo simplificado não é adequado para ajustar a dependência das curvas *IV* com intensidade de luz acima de 10 mWcm^{-2} . Importantes considerações sobre o desempenho do dispositivo podem ser feitas através da análise dos parâmetros de ajuste obtidos através da modelagem das curvas *IV*.

IV- Montagem e Caracterização da célula de "Grätzel"



(a)



(b)

Figura IV.6: Curvas corrente-potencial (IV) para o dispositivo irradiado a diferentes intensidades de luz. As curvas tracejadas correspondem ao ajuste empregando (a) uma equação empírica de dois diodos e (b) uma equação de um diodo.

IV- Montagem e Caracterização da célula de "Grätzel"

O dispositivo apresentou um melhor desempenho em condições de baixa luminosidade, $\eta = 2,6\%$ a 10 mWcm^{-2} . O efeito da intensidade da luz sobre a eficiência do dispositivo pode ser observado através do segundo termo da Equação IV.10. A escolha da forma deste termo é empírica, porém segue as observações de que uma corrente de recombinação adicional aumenta com a intensidade de luz e, desta forma, aumenta com a corrente de curto circuito, I_L . Assim, a corrente de recombinação total aumenta exponencialmente. Esta corrente de recombinação, que depende da intensidade luminosa, pode ser relacionada à diminuição da potência do dispositivo em condições de alta luminosidade.

O mesmo comportamento também é observado nas células de "Grätzel" com eletrólito líquido.^{33,47} O fator limitante em condições de alta luminosidade neste tipo de dispositivo está relacionado ao transporte de cargas através do eletrólito. Devido às propriedades específicas do material do eletrodo, como por exemplo, a penetração do eletrólito por todo o filme mesoporoso até o contato com o substrato coletor, a difusão e a migração de espécies eletroativas no eletrólito dependerá da viscosidade do solvente, mas também poderá ser prejudicada pela estrutura tridimensional formada pelas nanopartículas.^{47,152,153} Em condições de elevada luminosidade, mais moléculas do corante são excitadas, ou seja, ocorre um aumento na densidade de elétrons no filme de TiO_2 , deste modo o transporte dos íons I_3^-/I^- entre os eletrodos não é rápido o suficiente para regenerar todas as moléculas do corante. Uma fração dos elétrons injetados pelo corante acaba recombinando com o corante oxidado e/ou com íons I_3^- presentes no eletrólito. Entretanto, em condições de baixa luminosidade, os processos cinéticos ligados ao transporte de massa são rápidos o suficiente para regenerar (reduzir) o corante oxidado. Assim, podemos dizer que o dispositivo sólido em questão opera em modo regenerativo apenas sob condições de baixa intensidade de luz.¹⁶⁰

As constantes m_1 e m_2 da Equação IV.10 são relacionadas ao fator de idealidade encontrado nas Equações I.9 e I.10. O fator de idealidade pode ser uma medida da extensão da densidade de estados superficiais no filme semiconductor, conseqüentemente, o desvio deste fator indica a presença de reações de recombinação no dispositivo. Diferentes valores para o fator de idealidade para filmes nanoporosos de TiO_2 foram relatados por outros autores, por exemplo, Huang e cols.⁵⁷ obtiveram $m = 1,4$ e Södergren e cols. $m = 2,1$.¹⁵⁹ A razão para a discrepância pode estar relacionada às diferentes preparações do filme de TiO_2 . Os valores

IV- Montagem e Caracterização da célula de "Grätzel"

obtidos para o fator de idealidade para o dispositivo sólido confirmam a presença de processos de recombinação.

Os valores de I_{sc} obtidos são aproximadamente 50 % daqueles relatados para uma célula fotoeletroquímica análoga utilizando como eletrólito uma solução de $\text{LiClO}_4\text{-I}_2$ em uma mistura de *t*-butilpiridina/acetonitrila.¹⁶¹ A fotocorrente nestas células é determinada principalmente pela difusão das espécies redox presentes no eletrólito. Em um eletrólito polimérico o coeficiente de difusão dos íons é muito menor, se comparado a um eletrólito líquido, pelas razões já discutidas no Capítulo III. Como consequência, valores menores de I_{sc} para o dispositivo sólido utilizando o eletrólito polimérico já eram esperados devido à baixa condutividade iônica do mesmo.

O efeito na diminuição de I_{sc} causado pela substituição de um eletrólito líquido por um eletrólito polimérico, pode ser observado através do valor obtido para o parâmetro R_s . A resistência em série inclui todas as perdas ôhmicas da célula solar, que incluem desde os contatos elétricos até a resistência do eletrólito à passagem das espécies eletroativas.⁷ Deste modo, a resistência em série em uma célula solar contribui para diminuir os valores de I_{sc} . De fato, o valor para R_s obtido pelo ajuste é aproximadamente três vezes maior em comparação aos valores para os sistemas líquidos ($R_s \leq 20 \Omega$, correspondendo a uma condutividade iônica $\sim 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$). O valor de R_s obtido no ajuste é consistente com a condutividade iônica no seio do eletrólito polimérico ($1,5 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$).¹²⁰ Esta é uma evidência que a presença de água ou solvente residual têm pouco efeito na condutividade iônica do eletrólito polimérico.

A Figura IV.7 mostra a variação de I_{sc} em função da intensidade de luz para o dispositivo sólido. A fotocorrente exibe uma dependência linear com o aumento da intensidade luminosa até aproximadamente 50 mWcm^{-2} . O desvio da linearidade observado para condições de maior intensidade de luz é mais uma indicação que a fotocorrente no dispositivo sólido está associada à uma limitação no transporte de massa das espécies redox dentro da estrutura nanoporosa.^{33,34,47}

IV- Montagem e Caracterização da célula de "Grätzel"

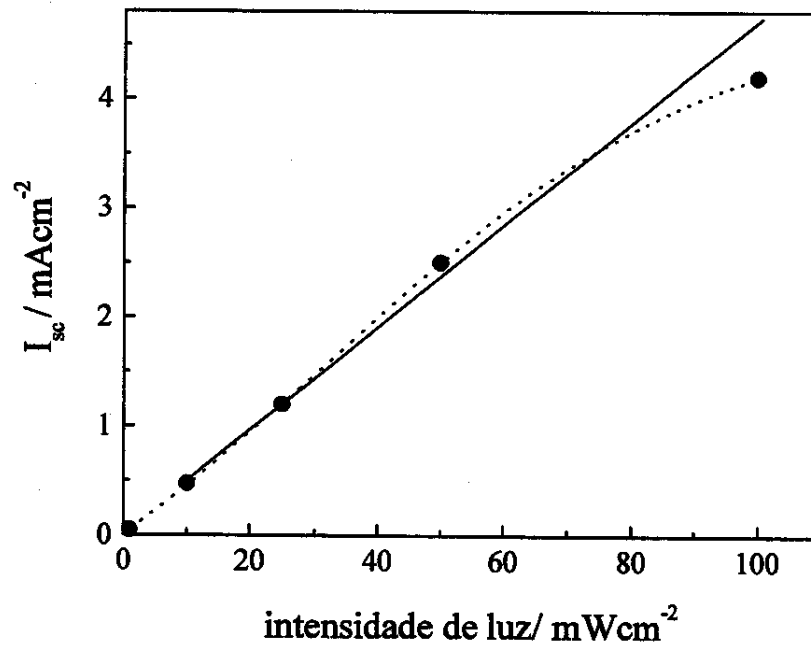


Figura IV.7: Variação da corrente de curto-circuito, I_{sc} , em função da intensidade de luz para o dispositivo do tipo solar de "Grätzel" com um eletrólito polimérico.

A Figura IV.8 mostra a variação do potencial de circuito aberto (V_{oc}) em função da intensidade de luz incidente sobre o dispositivo sólido. De acordo com a Equação I.6, V_{oc} aumenta de forma menos pronunciada com a intensidade da irradiação, devido à dependência logarítmica de I_L . Este comportamento é similar para todas as células fotovoltaicas e fotoeletroquímicas. Em nosso caso o potencial de circuito aberto aumenta rapidamente até ~ 20 mWcm⁻² atingindo o valor máximo de 0,82 V a 100 mWcm⁻². Este valor nos surpreendeu e é comparável às células análogas que utilizam eletrólito líquido. Existem duas razões possíveis para explicar o alto valor de V_{oc} obtido no dispositivo sólido.

IV- Montagem e Caracterização da célula de "Grätzel"

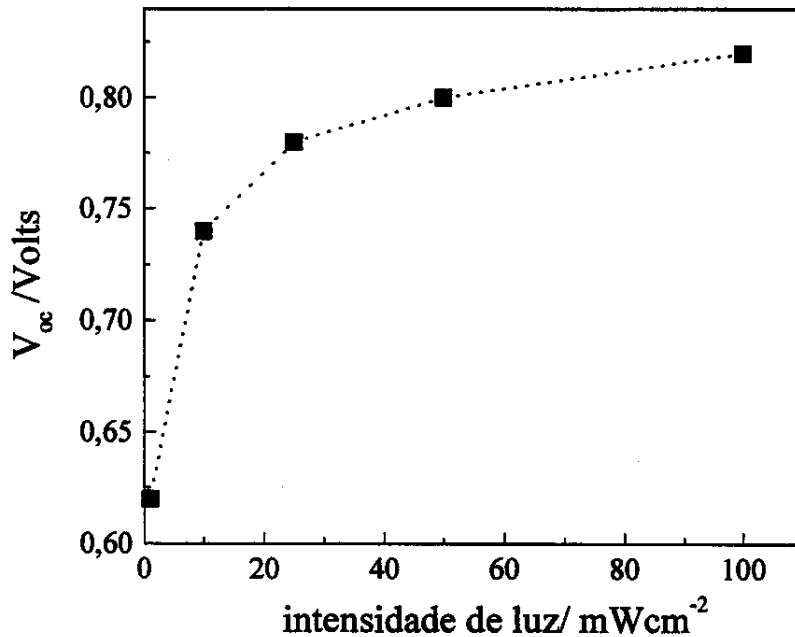


Figura IV.8: Variação do potencial de circuito aberto, V_{oc} , em função da intensidade de luz para um dispositivo do tipo célula solar de "Grätzel" utilizando um eletrólito polimérico.

De acordo com termodinâmica o máximo de V_{oc} é simplesmente a diferença de energia entre o nível de Fermi do semiconductor e o potencial do mediador.^{21,48,52} Além disso, Lewis e cols. determinaram que para um sistema fotoeletroquímico regenerativo, a fotovoltagem é cineticamente limitada pela reação de recombinação ou de escuro.¹⁶²⁻¹⁶⁴ Como já mencionado anteriormente, a corrente de escuro é atribuída a reação de redução dos íons I_3^- pelos elétrons presentes no filme de TiO_2 (Equações IV.12-13). O potencial de circuito aberto para este tipo de célula pode ser descrito pela Equação I.6 como uma função do logaritmo da razão entre a fotocorrente, I_L , e a corrente de escuro ou de recombinação, I_0 . Entretanto,

Considerando os processos que ocorrem na interface semiconductor | eletrólito, podemos expressar uma relação quantitativa entre V_{oc} e a constante de velocidade para esta reação através da Equação IV.15, onde I_{inj} é o fluxo de elétrons para o SC, n_s é o número de elétrons no SC, c_{ox} representa a concentração das espécies oxidadas, k_B é a constante de

Boltzman, q é a carga do elétron e k_{CR2} é a constante de velocidade da reação de recombinação. ^{34,162-164}

$$V_{oc} = \frac{k_B T}{q} \exp \left[\frac{I_{inj}}{(n_s \times k_{CR2} \times c_{ox})} \right] \quad (\text{Eq. IV.15})$$

De acordo com a Equação IV.15, quanto maior a velocidade do processo de recombinação, menor é o valor esperado para V_{oc} . Ambos processos de recombinação aceleram em função do potencial aplicado devido a um aumento na densidade eletrônica no filme de TiO_2 , como esquematizado na Figura IV.4. A baixa condutividade iônica do eletrólito polimérico contribui tanto em diminuir a velocidade do processo de regeneração do corante pelos íons Γ^- (Equação IV.3), quanto em retardar o transporte da espécie oxidada (I_3^-) para o contra-eletrodo. Estes efeitos deveriam causar um aumento nos processos de recombinação e, portanto, uma diminuição no valor de V_{oc} e não o contrário.

Uma segunda razão mais adequada para a origem do alto valor de V_{oc} no dispositivo sólido está relacionada ao deslocamento do potencial da borda da banda de condução, V_{cb} , para valores mais negativos (para cima, na escala de energia). Na literatura é bem conhecida a dependência de V_{cb} , e portanto da fotovoltagem, com a presença de prótons e cátions (Li^+ , Na^+ , etc.) no eletrólito. Estas espécies são conhecidas como íons "determinantes de potencial" e apresentam um efeito pronunciado sobre a distribuição dos níveis de energia do filme de TiO_2 . ^{165,166}

No caso de um eletrodo nanoporoso de TiO_2 , quando elétrons se acumulam na banda de condução, estas espécies se adsorvem na superfície do eletrodo de TiO_2 ou se intercalam na estrutura cristalina para a compensação de carga. A queda do potencial na camada de Helmholtz depende destes íons que são adsorvidos e/ou intercalados, ocorrendo o deslocamento de V_{cb} para valores mais positivos com a diminuição do raio iônico. Sob irradiação, o corante adsorvido nas partículas de TiO_2 injeta elétrons na banda de condução do óxido e a carga é compensada pelos prótons e cátions da solução. Como resultado, com a diminuição do raio do cátion observa-se um deslocamento de V_{cb} para valores mais positivos, diminuindo a diferença entre o nível de Fermi do semiconductor e o potencial do mediador e consequentemente V_{oc} . ¹⁶⁵⁻¹⁶⁷

IV- Montagem e Caracterização da célula de "Grätzel"

Desta forma, a presença de prótons no eletrólito pode ter um efeito drástico sobre os níveis de energia do semicondutor, diminuindo consideravelmente o valor de V_{oc} . De fato, Redmond e cols. determinaram que o potencial da borda da banda de condução, V_{cb} , para eletrodos de TiO_2 em contato com uma solução de eletrólito aquoso depende do equilíbrio de adsorção/desorção de prótons na interface semicondutor | eletrólito de acordo com a Equação IV.16.^{165,166} Deste modo, ocorre um deslocamento deste potencial para valores mais positivos, 0,059 V para cada x unidade de pH:

$$V_{cb} = -0,40 - (0,059xpH) \text{ (V, SCE)} \quad (\text{Eq. IV.16})$$

Com base nesta discussão, podemos atribuir o alto valor de V_{oc} obtido em nosso dispositivo sólido ao forte caráter básico do copolímero utilizado no eletrólito. O copolímero interage com os sítios ácidos do filme de TiO_2 através do átomo de oxigênio e, pela sua natureza aprótica, é provável que seja o responsável pela manutenção de V_{cb} em valores mais negativos, resultando em um valor maior para V_{oc} . Este efeito já foi observado também em células com eletrólito líquido quando uma base foi adicionada, deslocando V_{oc} para valores mais negativos (Figura IV.9).¹⁶⁸ Na literatura é bem documentada a interação de matrizes de óxidos como TiO_2 e SiO_2 com polímeros derivados de poliéteres.^{169,170}

É importante acrescentar que, quando este potencial se desloca para valores mais negativos, a força eletromotriz para o processo de injeção de elétrons a partir do estado excitado do corante diminui. Deste modo ocorre uma diminuição na eficiência de injeção, contribuindo também para valores menores de fotocorrente.¹⁶⁷

No Capítulo V, será feita uma descrição mais detalhada da cinética dos processos de regeneração e recombinação com o corante oxidado como uma tentativa de explicar a razão do alto valor de V_{oc} para nosso dispositivo sólido.

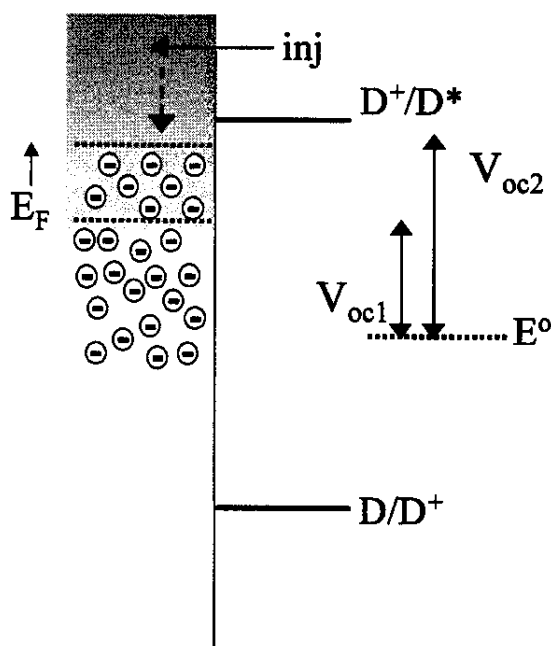


Figura IV.9: Diagrama de distribuição dos níveis de energia para o eletrodo de $\text{TiO}_2/\text{corante}$. A natureza aprótica do eletrólito mantém o potencial da banda de condução em valores mais negativos, contribuindo para o aumento do potencial de circuito aberto de V_{oc1} para V_{oc2}

IV.3.4- Teste de Estabilidade e Repetibilidade

As Figuras IV.10 e IV.11 mostram a variação da corrente de curto-circuito, I_{sc} e do potencial de circuito aberto, V_{oc} com o tempo de irradiação sob intensidade de luz de 10 e 100 mWcm^{-2} . Ambas as curvas apresentam o mesmo comportamento, desta forma, serão analisadas conjuntamente.

Podemos observar que os resultados do ensaio de estabilidade, tanto para I_{sc} como V_{oc} , são compostos por três etapas distintas. Na primeira etapa, tanto a I_{sc} (sob irradiação a 10 mWcm^{-2}) quanto V_{oc} aumentam nos três primeiros dias de irradiação. Este comportamento pode ser atribuído ao tempo necessário para o condicionamento do eletrólito polimérico dentro da estrutura nanoporosa do material em resposta ao estímulo externo, que neste caso é a luz. O mesmo comportamento deveria ser esperado para I_{sc} a 100 mWcm^{-2} . O fato de não termos observado esta etapa pode ter sido causado, pela interrupção da irradiação nesta condição, antes do tempo necessário para que um aumento na fotocorrente pudesse ser medido.

IV- Montagem e Caracterização da célula de "Grätzel"

Uma segunda etapa é caracterizada por uma queda nos valores de I_{sc} e V_{oc} e o estabelecimento de um patamar, onde estes valores permanecem constantes durante o período de 10 dias. Ocorre uma terceira etapa correspondendo a uma nova queda de 50 e 70 % nos valores para I_{sc} e V_{oc} , respectivamente, com o estabelecimento de um novo patamar que se estende até o fim do experimento.

Embora tenha ocorrido uma diminuição considerável na eficiência do dispositivo nos primeiros 20 dias de experimento, o teste continua sendo realizado e, até o momento da redação desta parte do trabalho, a célula tem se mantido estável. Não encontramos uma explicação adequada que pudesse relacionar a depressão observada para os valores de V_{oc} durante o período entre o 25º e 45º dias de irradiação. A causa mais provável pode ter sido erro na leitura do valor de V_{oc} .

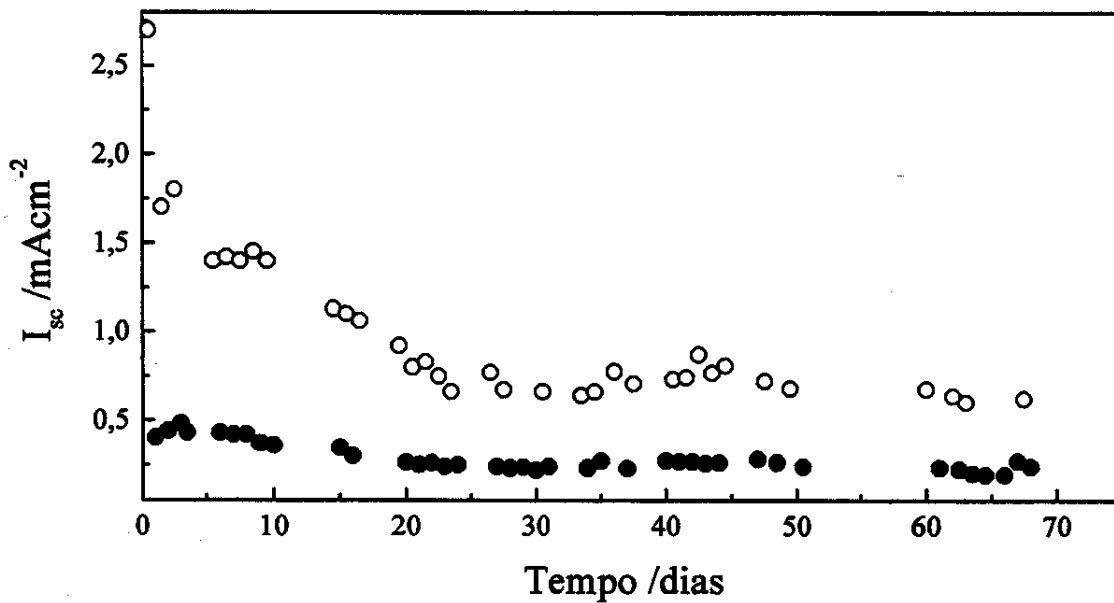


Figura IV.10: Ensaio de estabilidade do dispositivo sólido. Variação da corrente de curto-circuito, I_{sc} , em função do tempo de irradiação: sob intensidade de (-●-) 10 mWcm⁻² e (-O-) 100 mWcm⁻².

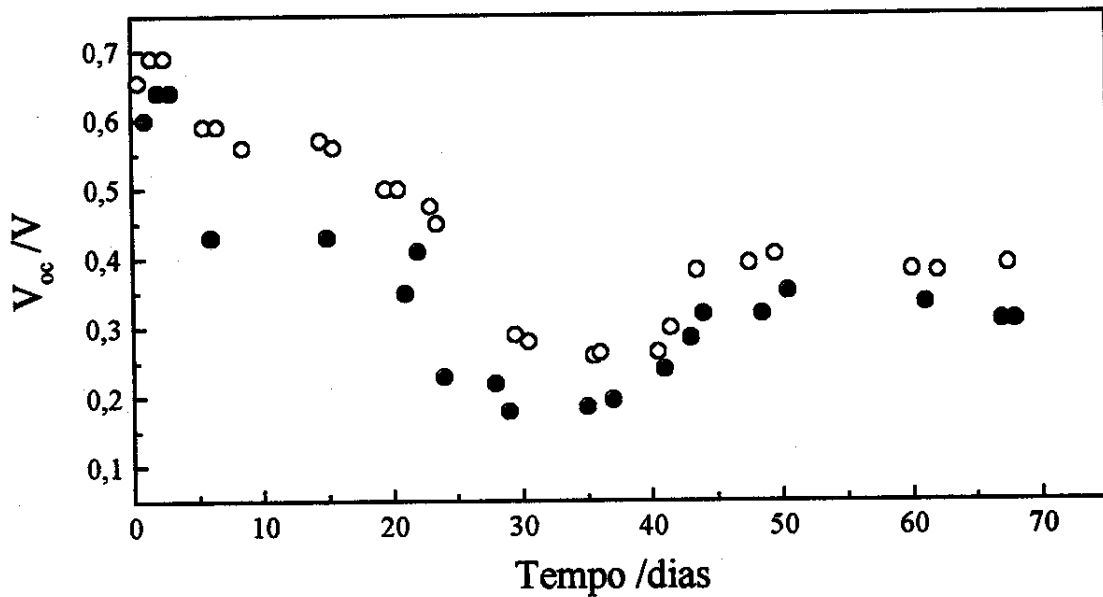


Figura IV.11: Ensaio de estabilidade do dispositivo sólido. Variação potencial de circuito aberto, V_{oc} em função do tempo de irradiação: sob intensidade de (-●-) 10 mWcm⁻² e (-○-) 100 mWcm⁻².

Muitos fatores podem contribuir para a diminuição da eficiência do dispositivo sólido, comprometendo sua estabilidade. Futuras investigações sobre os processos que conduzem a degradação de cada um dos componentes do dispositivo devem ser realizadas separadamente. Nesta parte da discussão serão descritos alguns pontos baseados em observações feitas durante a realização de todo o trabalho, bem como resultados encontrados na literatura. Desse modo, nosso objetivo é agrupar algumas questões relevantes que poderão ser ou não comprovadas em trabalhos futuros.

- ❖ *Migração do corante para o filme polimérico.* Foi observado após a abertura do dispositivo que parte do corante havia migrado para o eletrólito. Isto foi confirmado pela obtenção do espectro de absorção de um filme de TiO₂/corante logo após a sensibilização e do mesmo filme após o término dos experimentos de caracterização e estabilidade. Ocorreu uma diminuição de aproximadamente 50 % na intensidade da banda de maior absorção do corante ($\lambda = 530$ nm). A migração do corante para o eletrólito não só contribui para uma diminuição na absorção de luz, como também para

IV- Montagem e Caracterização da célula de "Grätzel"

uma diminuição na condutividade iônica do eletrólito. Observou-se diminuição de uma ordem de grandeza na condutividade quando o corante foi adicionado ao filme polimérico. A princípio, podemos atribuir esta migração à forte interação do tipo ácido-base de Lewis entre o polímero e o TiO_2 . Devido à forte afinidade química do polímero pelo óxido pode ocorrer a desorção de parte do corante. O que nos leva a esta hipótese foi o fato do filme de TiO_2 /corante permanecer inalterado após vários dias mergulhado em um recipiente contendo acetona. Embora a acetona também seja utilizada na preparação de soluções do corante livre, não houve dissolução do corante ancorado à superfície do semiconductor. Um efeito similar foi observado por Nazeeruddin e cols., durante longos períodos de irradiação o corante sofreu um deslocamento da superfície do filme de TiO_2 devido ao acúmulo de um produto proveniente de uma reação indesejável entre o buraco e o solvente.³⁴ Liu e cols. observaram dissolução do corante quando água está presente no eletrólito. Segundo estes autores, o corante se dissolve no eletrólito por causa da hidrólise da superfície do TiO_2 ou porque a interação do corante com óxido nanocristalino é enfraquecida pelas moléculas de água;¹⁶⁷

- ❖ *Fotodegradação do corante de rutênio.* Desde o início dos trabalhos de Gerischer, um dos pontos que desencorajou muitos grupos de pesquisa na obtenção de células fotoeletroquímicas com semicondutores sensibilizados está relacionado à falta de estabilidade do corante. Grünwald e Tributsh investigaram, por medidas de espectro de infravermelho *in situ*, os problemas relacionados com a estabilidade dos corantes baseados em rutênio. Em um dos artigos mais polêmicos envolvendo as "células de Grätzel", estes autores relataram que estes compostos são fotoeletroquimicamente transformados e consumidos de forma irreversível durante a irradiação, mesmo quando ancorados à superfície do TiO_2 .¹⁶⁰ Desta forma, a realização de 10^7 a 10^8 ciclos de oxidação-redução (correspondendo a 10 anos de exposição) seria impossível, uma vez que, em soluções homogêneas estes compostos sustentam aproximadamente 20-100 processos de transferência eletrônica antes de uma transformação irreversível. Logo após a publicação deste artigo, o grupo de Lausanne contra-atacou com um trabalho onde os autores relacionaram a fotodegradação do corante à perda do enxofre do grupo tiocianato (e não à fotólise do ligante carboxilado) e à baixa concentração de I^- presente no eletrólito usado pelo grupo de Berlin.¹⁷¹ A discussão em torno da estabilidade do

IV- Montagem e Caracterização da célula de "Grätzel"

corante parece não ter fim. A técnica de obtenção de imagens produzidas através da fotocorrente e fotovoltagem, denominada de microscopia de varredura para a caracterização de semicondutores, tem sido uma ferramenta muito útil e amplamente utilizada pelo grupo do Hahn-Meitner Institut, Berlin, para estudar e quantificar os processos de degradação da célula de Grätzel. Estes estudos apontam também para a degradação do corante.¹⁷² Mais recentemente em contraposição, Grätzel e cols. relataram estabilidade térmica para uma série de corantes de rutênio, ancorados a superfície do óxido.¹⁷³ De acordo com esses autores, a perda de água contida nos poros do semicondutor é o único processo que ocorre abaixo de 180 °C. Os compostos apresentaram excelente estabilidade térmica até 320-370 °C, quando ocorre a descarboxilação do corante;

- ❖ *Evaporação de acetona residual utilizada para a preparação do eletrólito.* Quando o dispositivo é fechado, o filme polimérico não está totalmente livre de solvente e uma parte do mesmo permanece dentro do dispositivo. A remoção completa do solvente não permitiria uma forte adesão entre os eletrodos, que só é obtida quando o eletrólito se encontra parcialmente "molhado". A presença da acetona contribui para aumentar a condutividade iônica do eletrólito e conseqüentemente a fotocorrente. Se durante o ensaio parte desta acetona residual se evapora, a fotocorrente irá diminuir;
- ❖ *Baixa concentração de iodeto no eletrólito.* Nesta questão, existe um acordo entre os grupos de Lausanne e de Berlin. Pode haver oxidação irreversível do corante quando a concentração de I⁻ dentro dos poros do semicondutor não é suficiente para regenerar todas as moléculas do corante que foram oxidadas.^{160,171} A proposta de formação de eletrólitos entre a espécie I₃⁻ e o corante oxidado, inibindo o processo de regeneração, tem sido explorada. A depleção de íons I⁻ no filme de TiO₂ pode ser causada por uma baixa concentração desta espécie no eletrólito ou por limitações relacionadas aos processos de difusão. O coeficiente de difusão para estes íons dentro da estrutura nanoporosa é muito menor em comparação ao seio do eletrólito.¹⁵³ De acordo com Grünwald e Tributsh, o melhor desempenho para este tipo de célula seria obtido em condições de baixa densidade de fotocorrente e quando uma concentração elevada de I⁻ está presente na célula.¹⁶⁰ A concentração de I⁻ presente no eletrólito polimérico em nosso dispositivo (9 % I m/m) está longe de ser uma concentração ótima. Entretanto,

IV- Montagem e Caracterização da célula de "Grätzel"

como descrito no Capítulo III, o aumento da concentração de NaI acima deste limite, causa uma diminuição na condutividade iônica do eletrólito. Embora esta diminuição não seja tão pronunciada, maiores quantidades de NaI poderiam induzir a uma aceleração nos processos de fotodegradação catalisados pela presença do sal¹⁷⁴ e ainda induzir o aparecimento de pequenos núcleos cristalinos;

- ❖ *Evaporação do iodo presente no eletrólito polimérico.* O iodo sublima em condições ambientes e esse processo pode ser minimizado utilizando um eletrólito polimérico, porém não suprimido. Um aumento na temperatura da célula durante a irradiação causaria uma aceleração na saída deste composto. A perda de iodo, conduziria a uma desativação do par redox, com conseqüências irreparáveis para o desempenho da célula. Um problema adicional com o eletrólito contendo I_3^-/I^- além de seu alto poder reativo com o vedante (problema muito comum em células com junção líquida) é que esse par redox pode sofrer reações fotoquímicas, como por exemplo, produzir iodato.¹⁶⁰ O papel do eletrólito no processo de sensibilização de semicondutores através de corantes é muito complexo. Tanto a fotovoltagem como a eficiência e estabilidade da célula dependem da composição do eletrólito;
- ❖ *Estabilidade do contra-eletrodo.* Foi observado ao fim do teste de estabilidade que, em algumas partes do contra-eletrodo, a fina camada de platina havia sofrido algum tipo de degradação. A questão da estabilidade do filme catalítico de platina tem sido discutida na literatura. Recentemente, Olsen e cols. observaram a dissolução de um filme de platina depositado sobre $SnO_2:F$ quando colocado em contato com uma solução de LiI e I_2 em metóxi-propionitrila. Cálculos termodinâmicos sugerem que a dissolução de platina da superfície do eletrodo pode ser causada pela formação de complexos PtI_4 .¹⁷⁵ A formação do complexo PtI_4^{2-} é termodinamicamente menos favorecida, porém este complexo pode estar presente na solução;
- ❖ *Aparecimento de espaços vazios com o tempo, caracterizados pela formação de "bolhas".* Inicialmente havíamos pensado que estas "bolhas", em forma de fractal, representavam regiões de cristalinidade ou cristalitos. Através da técnica de microscopia óptica pudemos observar que as "bolhas" eram espaços vazios, de onde parte do eletrólito havia migrado, deixando exposto o filme de TiO_2 /corante. Este

deslocamento ocorreu durante a etapa de fechamento do dispositivo quando uma pressão foi aplicada entre os dois eletrodos. A formação de bolhas não é um fato constante, pode estar relacionada à quantidade insuficiente de eletrólito, ao fechamento do dispositivo quando uma concentração elevada de acetona ainda está presente no filme polimérico ou ainda podem ser produzidas por ar dissolvido no material que cresce por pressão de vapor;

- ❖ *Fotodegradação do copolímero.* Embora tenhamos usado um filtro absorvedor de UV, as impurezas presentes no polímero podem agir como cromóforos absorvendo luz visível e podem gerar radicais livres que iniciam a fotodegradação (processo autocatalítico). A fotodegradação leva à cisão das cadeias poliméricas, diminuindo a sua massa molar. Devido a isso, pode haver rearranjo das cadeias aumentando o grau de cristalinidade. O aumento da fração cristalina diminui a condutividade iônica do polímero e, pelas razões já mencionadas compromete, o desempenho final da célula solar.¹⁷⁶

O ensaio de estabilidade continua sendo realizado e até o momento da escrita deste trabalho, não foram observadas alterações nos valores de I_{sc} e V_{oc} . Embora tenha ocorrido uma queda de 50-60 % no desempenho do dispositivo durante os primeiros 20 dias, ele se manteve estável após 1800 h de irradiação contínua. Este resultado nos surpreendeu, uma vez que são poucos e controversos os relatos sobre testes de estabilidade realizados neste tipo de célula solar. Kohle e cols. irradiaram continuamente sob condições AM1.5, uma célula com eletrólito líquido por 7000 h, correspondendo a 6 anos de iluminação na Europa Central. De acordo com esses autores, não houve alteração no desempenho da célula durante este período.¹⁷¹ Entretanto, Grünwald e Tributsch afirmam não ter conhecimento de nenhum grupo (com exceção do grupo de Lausanne) que tenha obtido sucesso em manter uma célula solar deste tipo estável e com alta eficiência por um longo período de tempo (mais de um ano). Esses mesmos autores acreditam que, com a atual tecnologia, é possível fabricar adequadamente células solares de TiO_2 sensibilizado para aplicações em condições de baixa luminosidade e baixa demanda de potência, com tempo de vida útil de cerca de 1 a 2 anos.¹⁶⁰ Tais células com técnicas elaboradas de vedação à baixa temperatura poderão ser estáveis, pois a fotocorrente

IV- Montagem e Caracterização da célula de “Grätzel”

produzida é baixa e, deste modo, o processo de regeneração do corante pelo I^- é eficiente. Dentro deste contexto, nosso dispositivo sólido é capaz de atender a essas duas aparentes necessidades. Em primeiro lugar, o dispositivo utilizando o eletrólito polimérico P(EO-EPI)/NaI-I₂ apresenta eficiência de 2,6 % a 10 mWcm⁻² (que corresponde às condições de luz difusa). Em segundo, o emprego de um eletrólito sólido diminui as exigências no processo de vedação, uma vez que não há problemas de evaporação ou vazamento do solvente.

A *repetitibilidade* das células solares de “Grätzel” utilizando o eletrólito polimérico P(EO-EPI)/NaI-I₂ foi analisada agrupando 23 dispositivos preparados durante este trabalho e dividindo-os em três grupos de acordo com a fotocorrente, I_{sc} gerada. Por razões que serão esclarecidas adiante os dispositivos foram agrupados sem distinção entre o corante utilizado na sensibilização, o método de preparação do contra-eletrodo e tipo de substrato de vidro condutor,. De acordo com a Figura IV.12, 26 % dos dispositivos apresentaram valores de $I_{sc} < 2,0$ mAcm⁻², 43 % apresentaram $2 < I_{sc} < 3$ mAcm⁻² e 30 % valores maiores que 3,0 mAcm⁻².

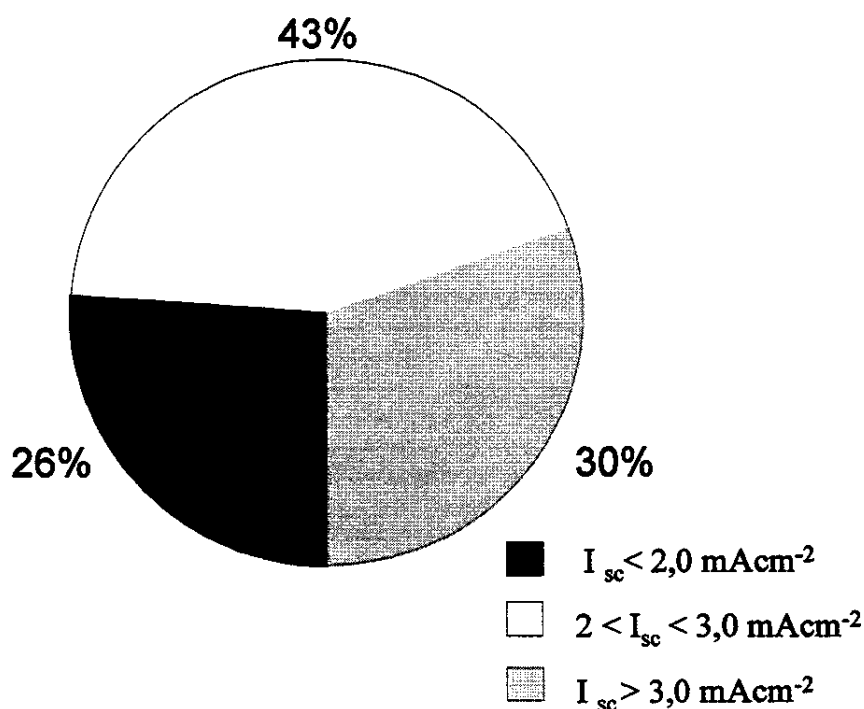


Figura IV.12: Ensaio de repetitibilidade de células de “Grätzel” utilizando o eletrólito polimérico P(EO-EPI)/NaI-I₂, através de medidas de fotocorrente.

IV- Montagem e Caracterização da célula de "Grätzel"

A princípio poderíamos atribuir a falta de repetibilidade nos resultados de desempenho dos dispositivos sólidos à substituição do eletrólito líquido pelo eletrólito polimérico. Entretanto, a falta de repetibilidade e reprodutibilidade deste tipo de célula, não é uma característica apenas dos dispositivos sólidos.

Após a publicação pelo grupo de Lausanne da obtenção de uma eficiência de 10 % (correspondendo a uma fotocorrente de $18,2 \text{ mAcm}^{-2}$ em condições AM1.5)³⁴ e logo em seguida, Knödler e cols.¹⁴⁵ terem confirmado valores de I_{sc} superiores a 20 mAcm^{-2} , até o presente momento nenhum relato de eficiências comparáveis ou superiores a esses valores foram descritas na literatura. O teste de estabilidade realizado pelo grupo de Lausanne, com 7000 h de irradiação contínua sem perda de eficiência, foi realizado em dispositivos cuja fotocorrente variava de $7-8 \text{ mAcm}^{-2}$, ou seja metade do valor obtido pelo mesmo grupo 4 anos antes!¹⁷¹ Trabalhos posteriores realizados por outros pesquisadores têm questionado a reprodutibilidade dos 10 % de eficiência. Miyazaki e cols. reportaram um valor de 4,8 % e mais recentemente, uma eficiência de 3,4 % foi reportada por Ito e cols., sob as mesmas "supostas" condições experimentais.^{152,177} De acordo com Grünwald e Tributsch, muitos grupos, inclusive o seu próprio, têm tentado em vão obter células com eficiências comparáveis aos relatos anteriores para realização de testes de durabilidade.¹⁶⁰

A repetibilidade é, sem dúvida, um dos maiores problemas enfrentado por pesquisadores que estudam a célula de "Grätzel", inclusive o nosso grupo. O problema da falta de repetibilidade é muito complexo e envolve muitos parâmetros. É difícil garantir que todas as etapas de preparação, sejam rigorosamente idênticas às anteriores desde o fotoanodo até o eletrólito. Mesmo os dispositivos montados a partir de componentes que foram preparados na mesma batelada apresentaram uma variação muito grande de eficiência. Nossa conclusão se baseia na falta de repetibilidade que está principalmente associada ao filme nanoporoso de TiO_2 . Embora os outros componentes da célula também contribuam no desempenho final, as variações observadas para os valores de I_{sc} são muito grandes, nos fazendo acreditar que são provenientes das diversas possibilidades de estrutura e morfologia que estes filmes podem apresentar, mesmo quando preparados a partir do mesmo método experimental. As metodologias para a preparação deste filme não estão ainda bem estabelecidas, de forma que existe uma dificuldade muito grande no controle estrutural dos nanoporos dentro dos filmes.

Capítulo V

Espectroscopia de Absorção Transiente

*“ Não será verdade que cada ciência, no fim, se
reduz a um certo tipo de mitologia?”*

De uma carta de S. Freud para A. Einstein, 1932

V- ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO TRANSIENTE- ESTUDO DOS PROCESSOS DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA

V.1- Introdução

Neste capítulo é descrita a cinética dos processos de recombinação e regeneração de carga na interface semicondutor-corante | eletrólito em uma célula de “Grätzel” utilizando o eletrólito polimérico P(EO-EPI)/NaI-I₂. A cinética foi investigada através da técnica de espectroscopia de absorção transiente (*Transient Absorption Spectroscopy*) na escala de micro (μ s) a milisegundos (ms).¹⁷⁸ Este trabalho foi realizado durante o programa de doutorado “sanduíche” no Imperial College of Science, Medicine and Technology em Londres sob a orientação do Prof. James R. Durrant.

Diferentemente do que ocorre em células fotoeletroquímicas com semicondutores macroscópicos, onde a existência de um campo elétrico na região de carga espacial é responsável pela separação dos portadores, a eficiência de separação de cargas em uma célula fotoeletroquímica de TiO₂ nanocristalino sensibilizado por um corante depende da velocidade dos processos cinéticos que ocorrem na interface semicondutor | eletrólito.

Os estudos dos processos cinéticos neste tipo de célula fotoeletroquímica têm demonstrado que a natureza e a concentração das espécies eletroativas presentes no eletrólito influenciam não só os processos que são diretamente associados ao eletrólito (por exemplo, regeneração do corante e transporte de espécies eletroativas) como também influenciam os processos cinéticos que ocorrem no eletrodo de TiO₂ (injeção de elétrons e cinética de recombinação). Há somente um trabalho que descreve os processos cinéticos em células de “Grätzel” de estado sólido.¹⁷⁹ A natureza, o mecanismo de transporte iônico e a condutividade iônica do eletrólito sólido polimérico utilizado na montagem do dispositivo descrito no Capítulo IV, devem influenciar as propriedades de transferência de elétrons bem como as propriedades de transporte, desempenhando um papel fundamental na eficiência da célula. Nesta primeira parte do capítulo será dada uma breve descrição destes processos, seguida de um resumo da técnica de espectroscopia de absorção transiente.

A Figura V.1 mostra uma representação esquemática dos processos cinéticos de transferência de carga envolvidos em uma célula solar de “Grätzel” após a absorção de luz pelo corante presente no filme de TiO_2 .

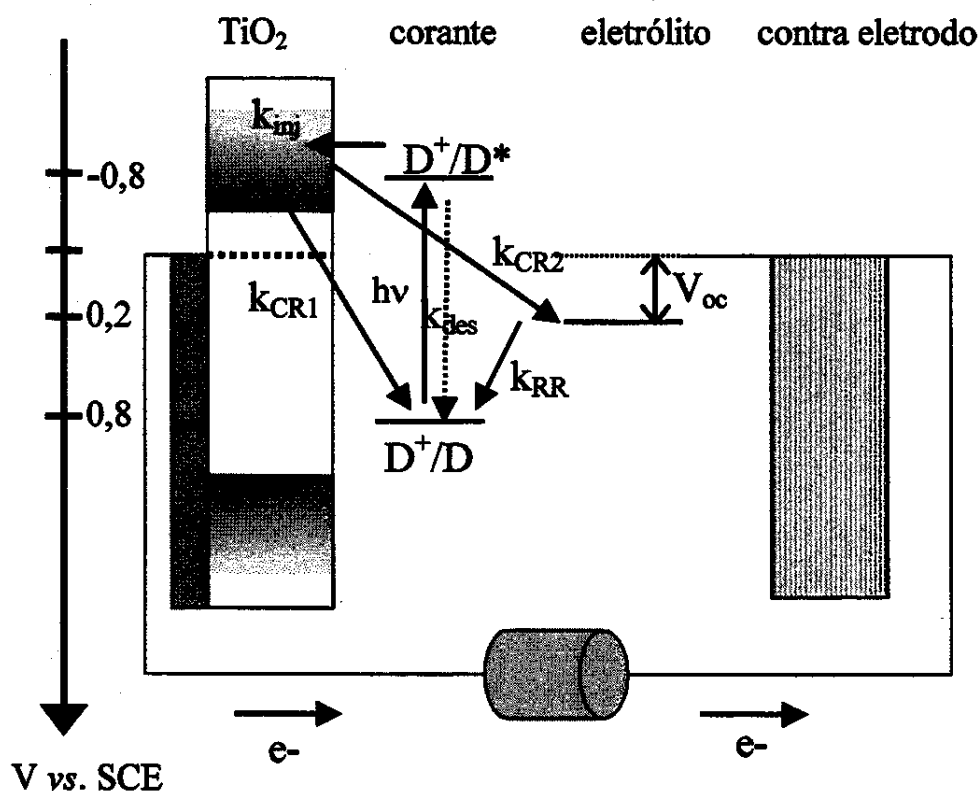


Figura V.1: Descrição esquemática de uma célula de TiO_2 nanocristalino sensibilizado, exibindo os principais processos cinéticos. No eixo vertical, a energia para os processos de transferência de elétrons está em relação ao SCE. A excitação óptica do corante origina uma injeção ultra rápida de elétrons na banda de condução do TiO_2 (k_{inj}). Devido a eficiência deste processo (rendimento próximo de 100 %), não ocorre a desativação do estado excitado do corante por decaimento radiativo, k_{des} . O corante oxidado é reduzido pelo par redox I^-/I_3^- presente no eletrólito (k_{RR}) e este processo deve ser mais rápido que a transferência de elétrons foto-injetados para o corante oxidado (k_{CR1}). Também está indicada a reação de recombinação k_{CR2} entre os elétrons injetados e as espécies oxidadas no eletrólito (íons I_3^-), correspondendo à corrente de escuro da célula.

V.1.1. Processos cinéticos na célula de “Grätzel”

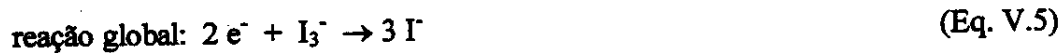
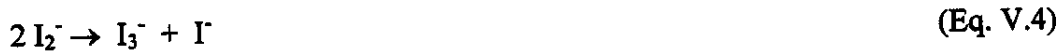
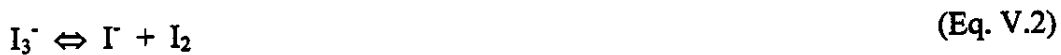
A absorção de luz pelo corante resulta em um estado eletronicamente excitado, a partir do qual o corante injeta elétrons na BC do SC. Esse processo envolve o acoplamento do nível de energia localizado do estado excitado do corante com os níveis eletrônicos delocalizados na BC do SC. Para que ocorra um processo de separação de cargas eficiente, é necessário que a velocidade do processo de injeção do elétron (k_{inj}) seja maior que a velocidade de decaimento do corante do estado excitado triplete para o estado fundamental (k_{des}).¹⁸⁰ O processo de desativação do estado excitado do corante é geralmente entre 10^3 a 10^{10} s⁻¹. Deste modo, para que a eficiência do processo de injeção se aproxime de 100 %, sua velocidade deve ser no mínimo 100 vezes maior que k_{des} . De fato, nos últimos anos, corantes têm sido sintetizados com a finalidade de atender a estas condições. Estes corantes apresentam grupos funcionais, como por exemplo, grupos carboxilato ou fosfato, em posições estratégicas no ligante bipyridínico. Estes grupos além de permitirem a adesão à superfície do TiO₂, também melhoram o acoplamento eletrônico entre o corante e a BC do SC.¹⁸⁰ Nazeeruddin e cols. mediram a luminescência do corante RuL₂(NCS)₂ (onde L = 2,2'-bipyridina-4,4'-ácido dicarboxílico) em solução de etanol ($\lambda_{max} = 755$ nm) e determinaram o tempo de vida do estado excitado, 59 ns. Esses autores também estimaram que $k_{inj} > 1,4 \times 10^{11}$ s⁻¹.³⁴ Posteriormente, Tachibana e cols. determinaram de forma mais precisa a velocidade do processo de injeção utilizando a técnica espectroscopia de absorção transiente na escala de subpicosegundos.³⁵ Segundo esses autores, o processo de injeção do elétron no filme semicondutor é um processo bifásico, com ~ 50 % ocorrendo em um tempo menor que 150 fs (resposta limitada pelo instrumento de resposta) e 50 % em $1,2 \pm 0,2$ ps. Este processo é muito mais rápido que o decaimento do estado excitado do corante (tripleto) para o estado fundamental, 3 e 25 ns. O processo de injeção é independente do potencial aplicado ao eletrodo de TiO₂ até -0,5 mV (vs Ag|AgCl). O rendimento quântico do processo de injeção é muito eficiente, próximo de 100 %, tanto para o corante descrito acima como também para outros corantes.^{181,182}

Nas células fotoeletroquímicas de TiO₂ nanocristalino com corante existem dois processos de recombinação que ocorrem na interface semicondutor | eletrólito que conduzem a uma diminuição da eficiência. Um deles envolve a recombinação dos elétrons presentes na banda de condução/estados de superfície do TiO₂ com o corante oxidado, definido

simplesmente como recombinação. Um segundo mecanismo de perda de eficiência está relacionado com a redução dos íons I_3^- presentes no eletrólito por estes mesmos elétrons, denominado de *corrente de escuro (dark current)*. As constantes de velocidades associadas a esses processos são definidas como k_{CR1} e k_{CR2} , respectivamente.

A princípio, a corrente de escuro neste tipo de célula fotoeletroquímica pode ocorrer na superfície do filme de TiO_2 e do filme de $SnO_2:F$ devido a natureza nanoporosa primeiro. A magnitude da corrente de escuro foi medida por Smestad, valores entre $10^{-11} - 10^{-9} \text{ Acm}^{-2}$ foram obtidos, dependendo do eletrólito empregado.¹⁸³ Estes valores podem ser drasticamente alterados pela supressão desta reação através da passivação dos centros de recombinação com derivados de piridina, como 4-*t*-butilpiridina.^{34,159}

De acordo com Huang e cols., a reação de escuro é uma reação de segunda ordem em relação aos íons I_3^- devido à dismutação de I_2^- para I_3^- e I^- , Equações V.2-5. Estes autores sugerem que a transferência de elétrons a partir do TiO_2 envolve I_2 como aceptor.



A reação entre o elétron que foi injetado na BC do TiO_2 e o corante que permaneceu oxidado na superfície do óxido semiconductor também é indesejável, uma vez que esta reação gera calor ao invés de corrente elétrica. É de grande interesse desenvolver sistemas onde o valor de k_{inj} seja muito maior que k_{CR1} . Felizmente, para os complexos utilizados como corante neste tipo de dispositivo, a razão k_{inj} / k_{CR1} é maior que 10^6 , o que facilita o processo de separação de cargas. A razão para este comportamento é que os orbitais moleculares envolvidos na reação inversa se sobrepõem de forma menos favorável em comparação ao processo de injeção. O processo de injeção envolve um excelente acoplamento entre a função de onda do orbital π anti-ligante do ligante bipyridínico carboxilado com os orbitais 3d do TiO_2 . Entretanto, a reação inversa envolve um orbital d localizado no complexo de rutênio, cuja sobreposição com a banda de condução do TiO_2 é pequena e, adicionalmente reduzida pelo efeito Jahn-Teller após a oxidação de Ru(II) para Ru(III).^{21,180}

Um outro fator importante, responsável pela inibição da reação de recombinação entre os elétrons presentes no filme semiconductor e o corante oxidado, está relacionado com a existência de um campo elétrico na superfície do TiO_2 e foi discutido em detalhes por Zaban e cols.^{184,185} Embora não exista uma camada de depleção dentro da região de carga espacial, devido ao tamanho das partículas e baixo nível de dopagem do filme de TiO_2 , um campo elétrico de superfície é estabelecido espontaneamente devido a transferência de prótons dos grupos carboxilato ou fosfanato dos complexos de rutênio para a superfície do óxido. Esses prótons, juntamente com outros cátions presentes no eletrólito (Li^+ , Na^+ , etc.), tornam-se parte da superfície do óxido (por exemplo, convertendo os óxidos terminais em grupos hidroxila). Um dipolo é formado através da camada de Helmholtz entre as espécies negativamente carregadas (corante e iodeto) e os cátions (Figura V.2). O potencial elétrico através desta camada, $\Delta\phi(\text{H})$ (estimado $\sim 0,3$ eV) conduz o processo de injeção na direção desejada, ajudando no processo de separação de cargas e reduzindo a recombinação.⁵²

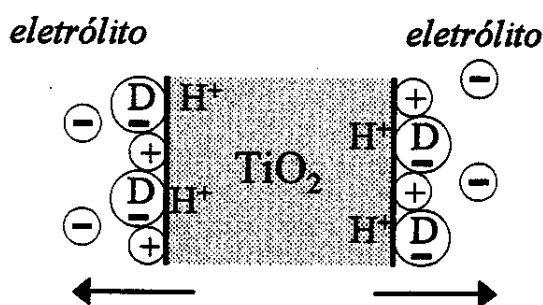


Figura V.2: Descrição esquemática da distribuição de cargas próxima à interface do filme de TiO_2 , mostrando o campo elétrico formado na superfície, devido à adsorção de cátions e prótons no filme. As setas horizontais indicam a direção do campo elétrico devido ao potencial de Helmholtz, $\Delta\phi(\text{H})$. Sob iluminação este potencial diminui, uma vez que elétrons foto-injetados neutralizam parte destas cargas positivas na superfície.⁵²

Nas células de “Grätzel” com eletrólito líquido, este processo de recombinação é retardado pela *reação de regeneração* entre o corante oxidado e os íons I^- presentes no eletrólito, determinada pela constante de velocidade de regeneração, k_{RR} . Quanto mais rápida esta reação em relação ao processo de recombinação, mais elétrons são forçados a deixar o

semicondutor, contribuindo para a fotocorrente. A competição cinética entre o processo de regeneração do corante pelo mediador presente no eletrólito e o processo de recombinação dos elétrons presentes na banda de condução/estados de superfície do TiO₂ com o corante oxidado tem um papel fundamental no desempenho da célula. A estabilidade do corante também depende da velocidade deste processo, uma vez que o corante não oxidado é passível de um processo de oxidação irreversível, caracterizado pela perda do grupo tiocianato.¹⁷¹

O mecanismo da reação de regeneração não é totalmente elucidado, as reações de transferência de elétrons ocorrem na superfície do óxido, Equações V.6-7. A oxidação de iodeto para o radical I₂[•] é termodinamicamente mais favorável que a reação que conduz a formação de iodo.¹⁸⁶



De acordo com Hagfeldt e Grätzel, a reação de regeneração é muito rápida (~ 100 ns) quando íons I⁻ estão presentes em concentração elevada, se comparada com a reação de recombinação. Desta forma, este processo é normalmente ignorado nas células com eletrólito líquido e é a corrente de escuro que controla a eficiência.^{21,52,159}

Entretanto, Haque e cols.¹⁴⁸ estudaram a cinética deste processo de recombinação em função do potencial aplicado, V_{ap}, através da técnica de espectroscopia de absorção transiente e determinaram que o tempo de vida necessário para que a concentração do corante oxidado decaia pela metade, τ_{1/2}, foi reduzido de ~ 200 ms (quando o potencial aplicado, V_{ap} = 0 V) para τ_{1/2} ~ 30 ns quando V_{ap} ≤ -0,5 V. Desta forma, o processo de recombinação não pode ser desconsiderado em condições próximas de circuito aberto. É interessante observar que, para V ≤ -0,4 V, a velocidade do processo de recombinação é muito próxima da velocidade de regeneração do corante pelos íons I⁻ presentes no eletrólito.

Mais recentemente, Haque e cols.¹⁶⁸ demonstraram que a cinética de recombinação apresenta um comportamento multiexponencial devido a natureza heterogênea da

transferência de carga e que este processo não é só dependente da aplicação de um potencial externo, mas também da concentração e natureza do eletrólito utilizado e intensidade de luz. Estes resultados são consistentes com o fato da cinética de recombinação ser fortemente dependente da acumulação de elétrons na banda de condução e estados de superfície do TiO_2 , Figuras V.3-4. Baseado nestas informações, Nelson propôs que o modelo para ajustar esta reação é controlado pelo transporte de elétrons entre sítios de recombinação (*traps*) com energia variável dentro das partículas de TiO_2 .¹⁸⁷

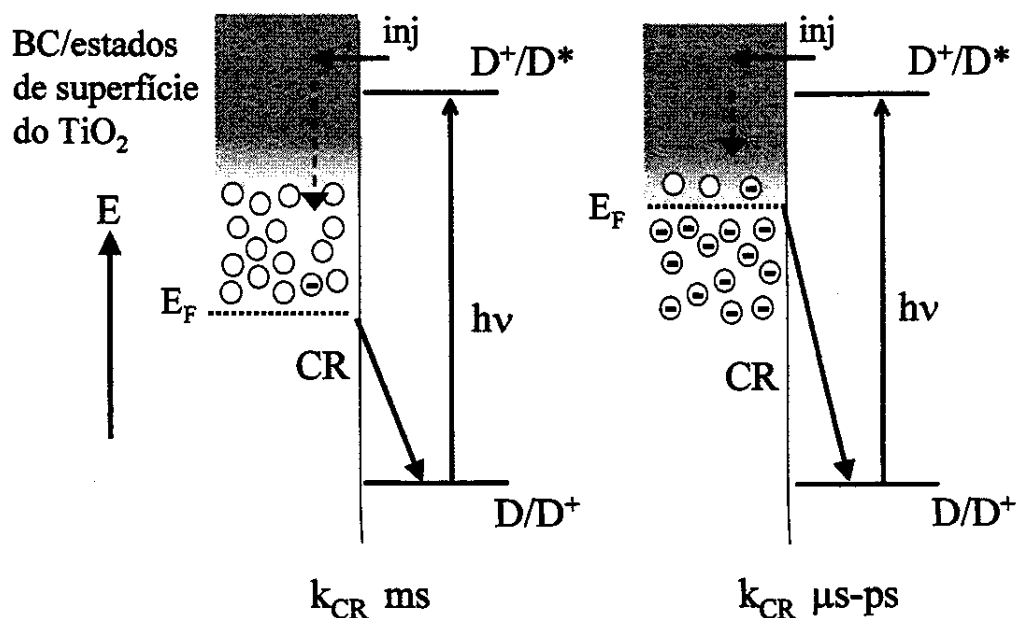


Figura V.3: Representação esquemática do processo de transferência de carga em um filme de TiO_2 nanocristalino sensibilizado, mostrando a variação na ocupação da banda de condução/estados de superfície no filme semiconductor em função de um potencial externo aplicado. Sítios não ocupados estão indicados por um círculo e sítios ocupados estão indicados por um círculo-traço. A aplicação de um potencial negativo ao filme de TiO_2 acelera a reação de recombinação de milissegundos para até picosegundos.^{148, 168}

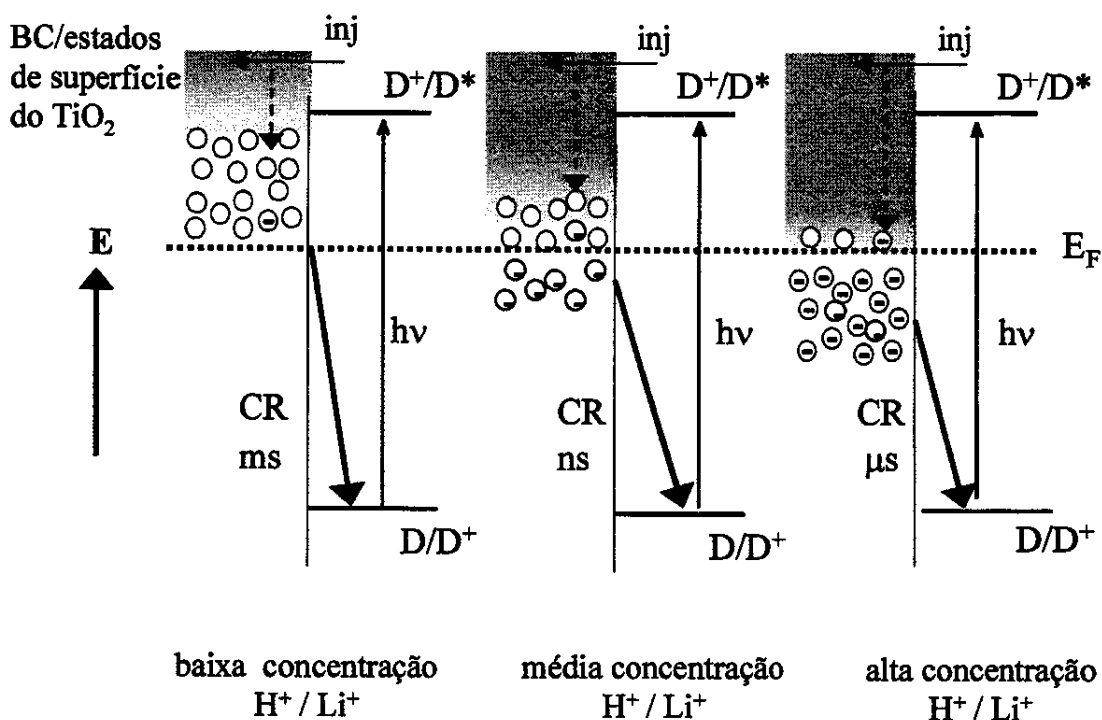


Figura V.4: Representação esquemática do processo de transferência de carga em um filme de TiO_2 nanocristalino sensibilizado em função da composição do eletrólito. A variação na composição do eletrólito resulta em um deslocamento da energia da banda de condução/estados de superfície. Em um potencial fixo este deslocamento tem uma forte influência na ocupação da BC do filme de TiO_2 , resultando em uma aceleração da reação de recombinação de milissegundos para microssegundos.¹⁶⁸

V.1.2. Espectroscopia de Absorção Transiente (*Transient Absorption Spectroscopy*)

V.1.2.1. Princípio¹⁸⁸⁻¹⁹⁰

A técnica de espectroscopia de absorção transiente foi originalmente desenvolvida por George Porter em 1950, uma façanha pela qual foi homenageado com o prêmio Nobel de Química em 1967.¹⁹¹ A técnica de espectroscopia de absorção transiente acoplada com os recentes avanços no desenvolvimento de *lasers* tem facilitado o estudo de processos fotofísicos e fotoquímicos muito rápidos, tais como transferência de energia ou de elétrons intra e intermolecular em sistemas moleculares. A técnica envolve irradiação de uma amostra

com um curto, porém intenso, pulso de luz denominado pulso de excitação (*pump pulse*). Este pulso está em ressonância com uma transição do sistema molecular sob investigação e excita a molécula. Os processos que ocorrem após este evento conduzem o sistema a um novo estado, que eventualmente produz novamente o estado fundamental da molécula ou algum novo(s) fotoproduto(s). Neste tipo de espectroscopia, a quantidade medida experimentalmente é a variação na densidade óptica da amostra em função do tempo após o pulso de excitação. Esta variação pode ser determinada, monitorando a transmissão de um segundo, porém fraco pulso de luz, denominado de pulso sonda (*probe pulse*) a uma dado comprimento de onda. Este pulso é atrasado por um tempo fixo relativo ao pulso de excitação e por esta razão, este tipo de espectroscopia é normalmente conhecida como *pump-probe spectroscopy*.

A Figura V.5 mostra a seqüência de pulsos neste tipo de experimento. Nesta técnica a resolução temporal é limitada somente pela duração dos pulsos de excitação e sonda. Recentes avanços nas técnicas ultra-rápidas utilizando *lasers* têm permitido experimentos em escala de femtosegundos.

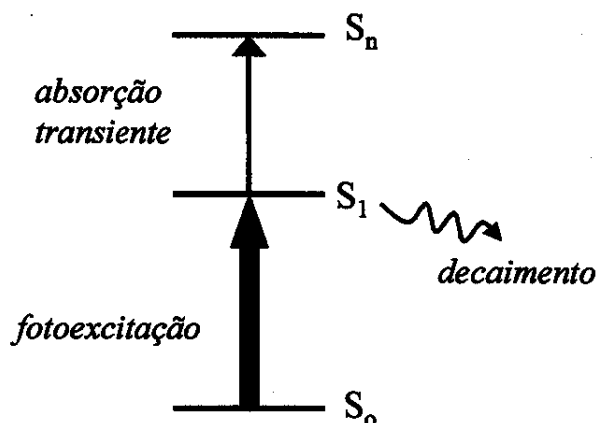


Figura V.5: Seqüência de pulsos na técnica de espectroscopia de absorção transiente.

De forma alternativa, na espectroscopia de absorção transiente com um feixe sonda contínuo, a resolução temporal é limitada pelo tempo de resposta do aparelho eletrônico de detecção. Neste tipo de técnica também conhecido como *flash photolysis*, monitora-se a transmissão de um feixe contínuo denominado feixe sonda e, desta forma, podem ser medidas

as variações na densidade óptica que foram induzidas pelo pulso de excitação.¹⁹² Esta técnica fornece informação de um único *flash* em um único comprimento de onda, porém sobre uma faixa grande de escala de tempo. Neste trabalho, os processos de transferência eletrônica foram estudados empregando a técnica de *flash photolysis* na escala de micro a milissegundos.

V.1.2.2. Contribuições para a variação da densidade óptica

A excitação óptica de moléculas do estado fundamental para um estado eletronicamente excitado resulta em uma variação na densidade óptica. Existem três contribuições em potencial para esta variação:

- ❖ As bandas de absorção do estado fundamental das moléculas excitadas são “apagadas” (*bleached*), resultando no aparecimento de uma variação de absorção negativa;
- ❖ Pode ocorrer uma absorção positiva devido ao aparecimento de novas bandas de absorção de moléculas excitadas;
- ❖ Se o estado excitado é fluorescente, um pulso sonda pode estimular o decaimento radiativo do estado eletronicamente excitado para o estado fundamental. Esta transição conduz a um incremento na intensidade do pulso sonda. Este processo, definido como emissão estimulada, aparece como uma variação de absorção negativa.

V.1.2.3. Cálculo da variação da densidade óptica

A espectroscopia de absorção transiente envolve a detecção de variações da intensidade do feixe sonda após este feixe ter passado através da amostra após sua excitação. Esta variação na intensidade de luz pode ser convertida em variação de densidade óptica (OD). A lei de Beer- Lambert, Equação V.8, define a densidade óptica da amostra, onde I_i é a intensidade da luz incidente, I_t é a intensidade da luz transmitida, λ é o comprimento do feixe sonda, ϵ é o coeficiente de extinção das espécies que absorvem no comprimento de onda λ , c é a concentração e l o caminho óptico da amostra:

$$OD(\lambda) = \varepsilon(\lambda)cl = \log \left[\frac{I_i(\lambda)}{I_t(\lambda)} \right] \quad (\text{Eq. V.8})$$

Desta forma, a variação na densidade óptica (ΔOD) é simplesmente dada pela Equação V.9:

$$\Delta OD(\lambda, t) = OD_1(\lambda, t) - OD_2(\lambda) \quad (\text{Eq. V.9})$$

Utilizando a Equação V.8, ΔOD pode ser rescrito como :

$$\Delta OD(\lambda, t) = \log \left[\frac{I_i}{I_{t1}(\lambda, t)} \right] - \log \left[\frac{I_i}{I_{t2}(\lambda)} \right] \quad (\text{Eq. V.10})$$

A Equação V.10 pode ser simplificado dando origem a Equação V.11:

$$\Delta OD(\lambda, t) = \log \left[\frac{I_{t2}(\lambda)}{I_{t1}(\lambda, t)} \right] \quad (\text{Eq. V.11})$$

Na Equação V.11, $OD_1(\lambda, t)$ e $I_{t1}(\lambda, t)$ são a densidade óptica e a intensidade de luz transmitida após um atraso de tempo, t , após a excitação, respectivamente. $OD_2(\lambda)$ e $I_{t2}(\lambda)$ são a densidade óptica e a intensidade de luz transmitida sem excitação da amostra. A Figura V.6 mostra uma representação esquemática do sinal de absorção transiente em função do tempo obtido neste tipo de experimento.

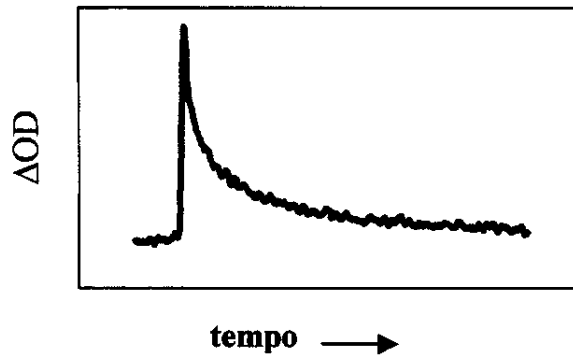


Figura V.6. Representação do sinal de absorção transiente obtido. A variação da densidade óptica em função do tempo fornece informações sobre a velocidade dos processos de transferência de elétrons.

V.2- Parte Experimental

V.2.1. Equipamento

Todas as medidas de absorção transiente na escala de micro a milisegundos foram realizadas utilizando um laser de corante como pulso de excitação, previamente excitado por um laser de nitrogênio. O aparato foi desenhado e construído pelo Prof. James Durrant.¹⁹⁰ Nesta seção, será feita uma breve descrição de todos os componentes do aparelho utilizado na técnica de espectroscopia de absorção transiente na escala de micro a milisegundos, Figura V.7.

Um laser de nitrogênio LN1000 Megapuls é utilizado como fonte de excitação primária. Este laser produz pulsos com largura a meia altura de 800 ps no comprimento de onda de 337 nm com energia de 1,2 mJ a uma taxa de repetição de 2 Hz. Um laser de corante PL201 é bombeado pelo laser de nitrogênio para fornecer uma fonte de excitação pulsada em uma ampla faixa de comprimentos de onda, com energia de aproximadamente 50 μ J por pulso. Um guia de luz é utilizado para transmitir o pulso de excitação até o local onde é colocada a amostra.

Uma lâmpada de 150 W de tungstênio é utilizada como fonte de luz contínua (feixe sonda). Os comprimentos de onda da lâmpada de tungstênio são selecionados utilizando um monocromador. Filtros de densidade neutra apropriados são utilizados para minimizar a intensidade de luz incidente sobre a amostra para evitar qualquer fotodegradação. Um segundo monocromador é utilizado após a amostra para reduzir a intensidade de emissão e espalhamento proveniente do laser antes de atingir o fotodiodo. O sistema de detecção é composto por um fotodiodo de silício acoplado a um osciloscópio digital de marca Tektronix TDS220 engatilhado pelo pulso do laser de excitação. A resolução temporal é de aproximadamente 300 ns.

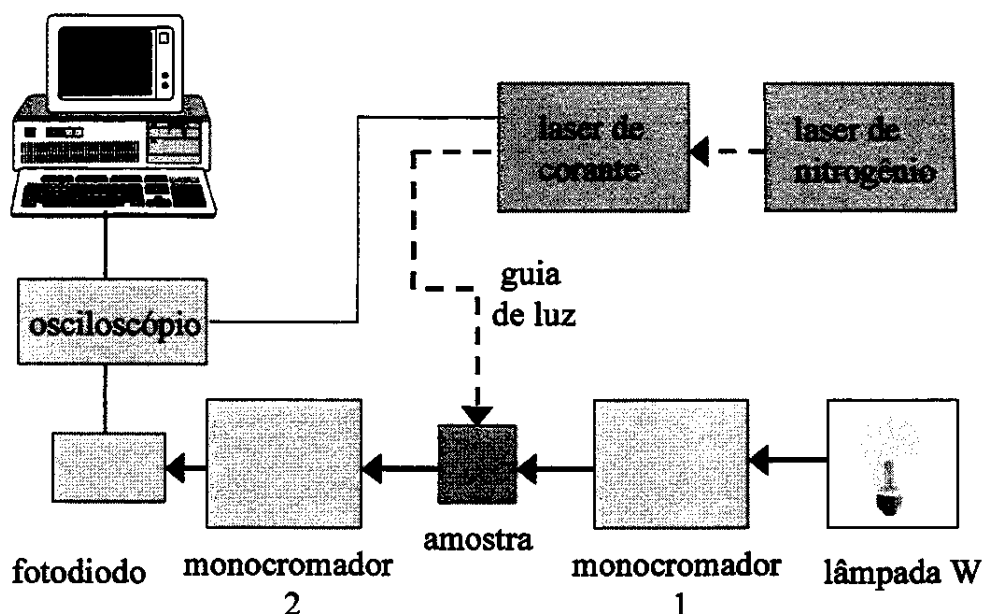


Figura V.7: Representação do espectrofotômetro de absorção transiente na escala de micro a milissegundos. As setas contínuas representam o feixe sonda e as setas tracejadas representam o pulso de excitação (laser).

V.2.2. Cálculo de ΔOD

A informação que é coletada pelo osciloscópio é convertida em unidades de ΔOD . A variação na densidade óptica é calculada de acordo com a Equação V.12, onde $V(t)$ é a magnitude do sinal transiente que é proporcional a variação na intensidade de luz. V_0 é o nível de voltagem dc, que é proporcional a intensidade do pulso sonda. A constante α é um fator de amplificação, igual a 0,00174.

$$\Delta OD(t) = \alpha \times \frac{V(t)}{V_0} \quad (\text{Eq.V.12})$$

V.2.3. Preparação das amostras

A preparação dos filmes de TiO_2 transparentes e sua posterior sensibilização com o corante 2 estão detalhados no Capítulo IV, itens IV.2.1-2. A solução do eletrólito polimérico (sem adição de iodo) contendo 9 % NaI (m/m) foi preparada de forma análoga ao item IV.2.4.

Foi preparada uma solução de eletrólito inerte através da adição de 0,03 g de NaClO_4 em 25 mL de uma solução em acetona contendo o polímero previamente dissolvido (0,03g), originando uma solução de 9 % NaClO_4 (m/m).

Com a finalidade de investigar a influência da concentração de íons I^- nos processos cinéticos, foram preparadas soluções de I^- de concentração variando de 1 a 20 % (m/m). Nestas soluções a concentração de Na^+ foi mantida constante e igual a 20 % (m/m) pela co-adição de NaClO_4 . Desse modo, foi possível separar a influência dos íons sobre a cinética de transferência de elétrons. A solução do eletrólito foi gotejada sobre o filme de TiO_2 /corante, evaporada e o filme foi coberto com uma lamínula de vidro. Todas as amostras foram mantidas em ambiente seco e sem luminosidade. Todas as medidas de espectroscopia de absorção transiente foram realizadas a temperatura ambiente.

Nas medidas de espectroscopia de absorção transiente sob a aplicação de um potencial negativo em relação ao filme semicondutor, adicionou-se 0,9 % I_2 (m/m) na solução do eletrólito e após a deposição desta solução sobre o filme de TiO_2 /corante, este foi recoberto com um vidro condutor transparente de platina (método A, item IV.2.3).

Com a finalidade de confirmar os efeitos causados devido a aplicação de um potencial externo ao filme de TiO_2 , experimentos de controle foram realizados em uma célula eletroquímica com 3 eletrodos em eletrólito líquido, A célula eletroquímica consiste de um eletrodo de trabalho de TiO_2 sensibilizado com o corante 2, um eletrodo de referência de Ag|AgCl e um fio de platina como contra eletrodo. Medidas de espectroscopia de absorção transiente foram feitas em função do potencial aplicado para diferentes eletrólitos. Foram preparadas três soluções eletrolíticas em carbonato de propileno contendo 0,1 M LiClO_4 , 0,1 M NaClO_4 e 0,1 M NaClO_4 + 0,5 M de *t*-butilpiridina.

V.2.4. Medidas de espectroscopia de absorção transiente

Os experimentos de espectroscopia de absorção transiente na escala de micro a milissegundos foram realizados utilizando o espectrofotômetro previamente detalhado no item V.2.1. Neste estudo, os resultados foram coletados com pulsos de excitação de baixa intensidade em 600 nm ($0,3 \text{ mJcm}^{-2}$, taxa de repetição de 0,1 a 0,2 Hz, duração < 1 ns). O

comprimento de onda do pulso de excitação foi selecionado de acordo com o espectro de absorção do corante *cis*-RuL₂(NCS)₂, (onde L = 2,2'-bipiridina-4,4'-ácido dicarboxílico (Capítulo IV, item IV.4.2). Para garantir aproximadamente um elétron injetado em cada partícula coloidal, não foi escolhido o comprimento de onda do máximo de absorção do corante ($\lambda \sim 540$ nm), já que o corante absorve intensamente nesta região. O comprimento de onda do feixe sonda é selecionado de acordo com o espectro de absorção da espécie transiente a qual se deseja monitorar o decaimento do estado excitado para o estado fundamental. Em nosso estudo foi monitorado o decaimento do estado excitado do corante oxidado (denominado D⁺, Figura V.1) originado após a injeção do elétron no filme de TiO₂. Deste modo o monocromador foi fixado no comprimento de onda de maior absorção do cátion do corante, 800 nm.¹⁴⁷

O controle do potencial aplicado durante as medidas de absorção transiente foi feito por um potenciostato construído pelo grupo do Imperial College.¹⁴⁷ Estes experimentos foram conduzidos tanto na presença como na ausência de uma luz branca adicional (~ 20 mWcm⁻², $\lambda > 475$ nm) gerada por uma lâmpada de 150 W de tungstênio. O mesmo equipamento monitorou a corrente elétrica gerada pela célula durante o experimento.

V.3. Resultados e Discussões

A Figura V.8 mostra o espectro de absorção transiente diferencial obtido para filmes de TiO_2 sensibilizados recobertos com o eletrólito polimérico P(EO-EPI)/NaI em 10 μs (curva a) e 1 ms (curva b) após excitação da amostra com laser em 600 nm. Para a obtenção de toda a faixa de absorção, variou-se o comprimento de onda do feixe sonda, mantendo a escala de tempo constante. O espectro obtido em 10 μs (curva a, Figura V.8) é característico do estado excitado do corante oxidado formado pela injeção do elétron no eletrodo de TiO_2 .¹⁴⁷ O espectro exibe uma banda negativa entre 450 e 580 nm atribuída ao desaparecimento (*bleaching*) da absorção do corante no estado fundamental e uma banda positiva acima de 600 nm atribuída a uma transição de transferência de carga metal-ligante do cátion do corante.¹⁴⁷ Elétrons injetados no filme de TiO_2 também apresentam uma banda de absorção positiva acima de 600 nm. Entretanto, esta absorção é muito fraca em comparação com a absorção do cátion do corante e não pôde ser observada diretamente em nosso experimento. O espectro transiente obtido para a mesma amostra em 1 ms (curva b, Figura V.8) exibe duas bandas positivas, uma entre 400-550 nm e outra acima de 650 nm. Uma comparação com estudos prévios de radiólise pulsada indica que o espectro é consistente com o espectro do radical $\text{I}_2^{\bullet-}$.¹⁹³ A absorção de elétrons injetados no filme de TiO_2 também pode contribuir para este espectro, porém esta absorção é muito fraca em comparação à absorção da espécie $\text{I}_2^{\bullet-}$. Nós atribuímos a formação dos radicais $\text{I}_2^{\bullet-}$ observados na curva b (Figura V.8) à reação de redução do cátion do corante pelos íons iodeto presentes no eletrólito (Equação V.6). Uma rota alternativa para formação de $\text{I}_2^{\bullet-}$, baseada na redução das espécies I_2 ou I_3^- pelos elétrons fotoinjectados pode ser descartada uma vez que os experimentos foram realizados com amostras sem adição de iodo no eletrólito. Como já mencionado anteriormente, a oxidação de I^- ao radical $\text{I}_2^{\bullet-}$ é termodinamicamente mais favorável que a reação que produz iodo.¹⁹⁴

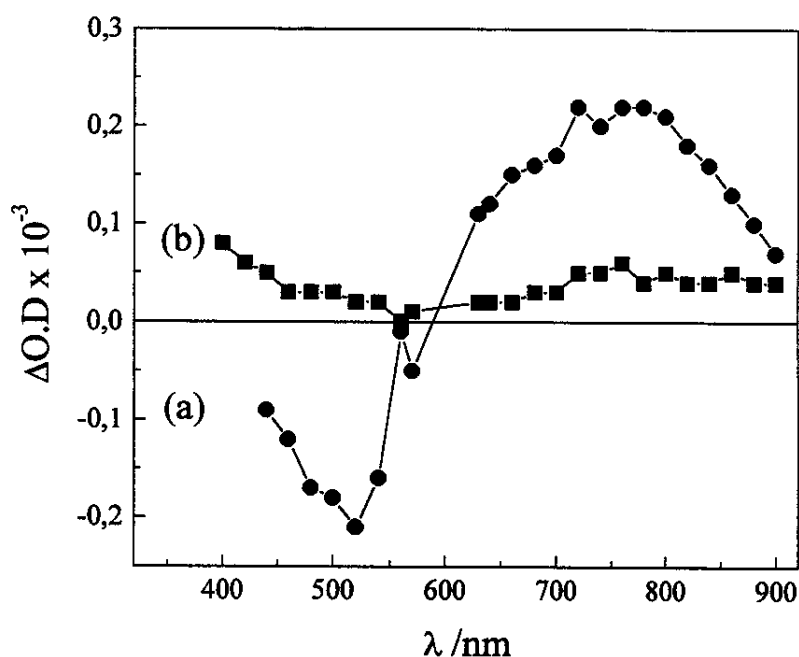


Figura V.8: Espectro de absorção transiente diferencial obtido para os filmes de TiO_2 sensibilizados recobertos com o eletrólito polimérico P(EO-EPI)/NaI à 10 μs (curva a) e 1 ms (curva b) após excitação da amostra com laser em 600 nm.

A Figura V.9 mostra o decaimento do sinal de absorção transiente do cátion do corante em 800 nm para filmes de TiO_2 sensibilizados, na presença de um eletrólito polimérico não ativo (P(EO-EPI) + 9 % NaClO_4 (m/m), curva a) e em presença do eletrólito contendo iodeto (P(EO-EPI) + 9 % NaI (m/m), curva b). Em ambos casos, o decaimento do sinal de absorção induzido pelo pulso de excitação é multiexponencial. Na ausência de um eletrólito ativo, curva a, o decaimento do estado excitado do cátion é devido a recombinação com os elétrons que ocupam a banda de condução/estados de superfície do filme de TiO_2 (k_{CR1}). Este processo é relativamente lento e foi estimado quantitativamente através do tempo necessário para que o valor da absorbância inicial decaia pela metade, $\tau_{1/2}$, igual a 2 ms. Em nosso experimento o valor de $\tau_{1/2}$ observado para o processo de recombinação é similar aos valores obtidos previamente para filmes de TiO_2 sensibilizados em eletrólito líquido sem adição de um par redox ativo. ^{148,168}

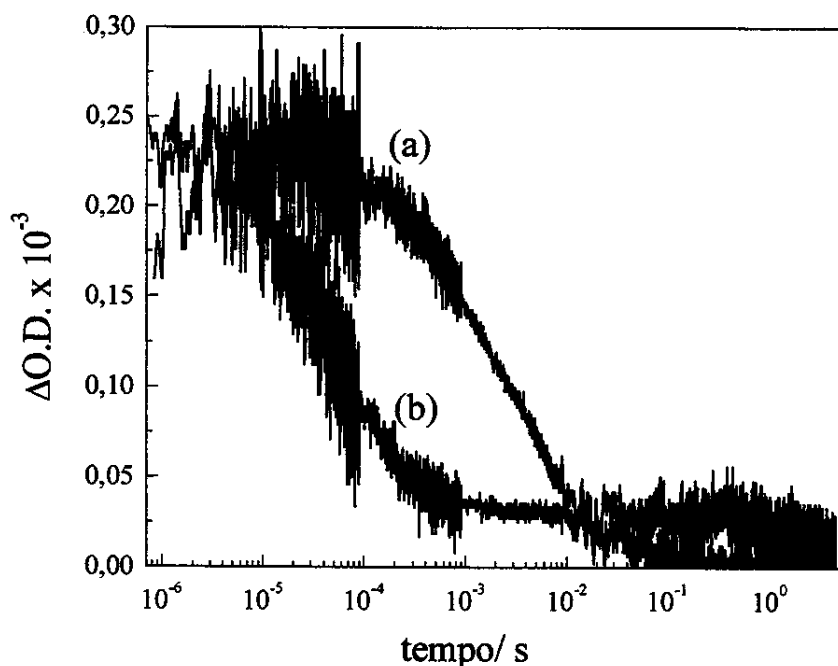


Figura V.9: Decaimento dos sinais de absorção transiente do cátion do corante em 800 nm para filmes de TiO_2 sensibilizados na presença de um eletrólito polimérico inerte ($\text{P(EO-EPI)} + 9\% \text{ NaClO}_4$ (m/m)), curva a, e em presença do polímero contendo Γ^- ($\text{P(EO-EPI)} + 9\% \text{ NaI}$ (m/m)), curva b.

Na presença de íons Γ^- (Figura V.9, curva b), o decaimento do sinal de absorção transiente em 800 nm ocorre em duas etapas. Seguindo as conclusões prévias obtidas através dos espectros transientes mostrados na Figura V.8, a etapa mais rápida ($\tau_{1/2} \sim 50 \mu\text{s}$) é atribuída ao decaimento do cátion do corante, enquanto que a etapa mais lenta é atribuída ao decaimento da absorção transiente do radical I_2^{\bullet} , gerado de acordo com a Equação V.6. O rendimento inicial do cátion do corante, que pode ser estimado pela amplitude do sinal inicial, é independente da composição do eletrólito polimérico, consistente com o alto rendimento quântico do processo de injeção de elétrons no eletrodo de TiO_2 .^{147,181,182}

O decaimento do corante oxidado é resultado da sua redução pelos íons Γ^- presentes no eletrólito, k_{RR} , bem como pela recombinação com os elétrons injetados, k_{CR1} . A observação de um rendimento significativo da espécie I_2^{\bullet} é uma forte indicação de que o primeiro processo ocorre com maior rendimento. Esta conclusão é consistente com a aceleração do decaimento do cátion do corante observada na presença de íons iodeto ($\tau_{1/2}$ variou de 2 ms para 50 μs). De

fato, k_{RR} é 40 vezes maior que k_{CR1} , ou seja, somente 1 dos 40 cátions do corante deve recombinar com os elétrons, os outros 39 devem reagir com os íons iodeto do eletrólito.

A competição entre o processo de recombinação, k_{CR1} , e o processo de regeneração do corante, k_{RR} , pode ser confirmada pela obtenção da cinética de absorção transiente em 800 nm em função da concentração de iodeto presente no eletrólito polimérico. A concentração de NaI variou de 1 a 20 % (m/m). A concentração de Na^+ foi mantida constante pela co-adição de NaClO_4 . A Figura V.10 mostra o gráfico do tempo de meia vida do decaimento do cation do corante, $\tau_{1/2}$ e do rendimento relativo da espécie $\text{I}_2^{\bullet-}$, $\Phi(\text{I}_2^{\bullet-})$, em função da concentração de iodeto. Observa-se uma forte dependência de $\tau_{1/2}$ e $\Phi(\text{I}_2^{\bullet-})$ até uma concentração de 9 % NaI (m/m). Esta dependência com a concentração torna-se praticamente constante para valores maiores que 9 %.

A observação de que $\tau_{1/2}$ e $\Phi(\text{I}_2^{\bullet-})$ dependem da concentração de NaI para valores menores que 9 % (m/m), é uma indicação clara da existência de uma competição entre a reação de recombinação, k_{CR1} e a reação de regeneração do corante, k_{RR} . Com o aumento da concentração de íons I^- , a velocidade da reação de regeneração (k_{RR}) aumenta, ocorrendo também um aumento no rendimento da espécie, $\text{I}_2^{\bullet-}$. É observada uma saturação deste comportamento para concentrações maiores que 9 % NaI (m/m). Isso é consistente com os resultados de condutividade iônica do eletrólito polimérico, onde o máximo de condutividade foi encontrado para esta concentração do sal.

Nesta concentração, o rendimento da espécie $\text{I}_2^{\bullet-}$ é $\sim 0,7$ do valor de saturação, indicando que ~ 70 % dos cátions do corante gerados pela injeção de elétrons no filme de TiO_2 reagem com os íons I^- gerando o radical $\text{I}_2^{\bullet-}$ e os outros 30 % reagiriam com os elétrons presentes na banda de condução e/ou estados de superfície do óxido, produzindo calor. Este valor está de acordo com os valores de eficiência de conversão de fótons em elétrons obtidos na curva IPCE (Figura IV.3).

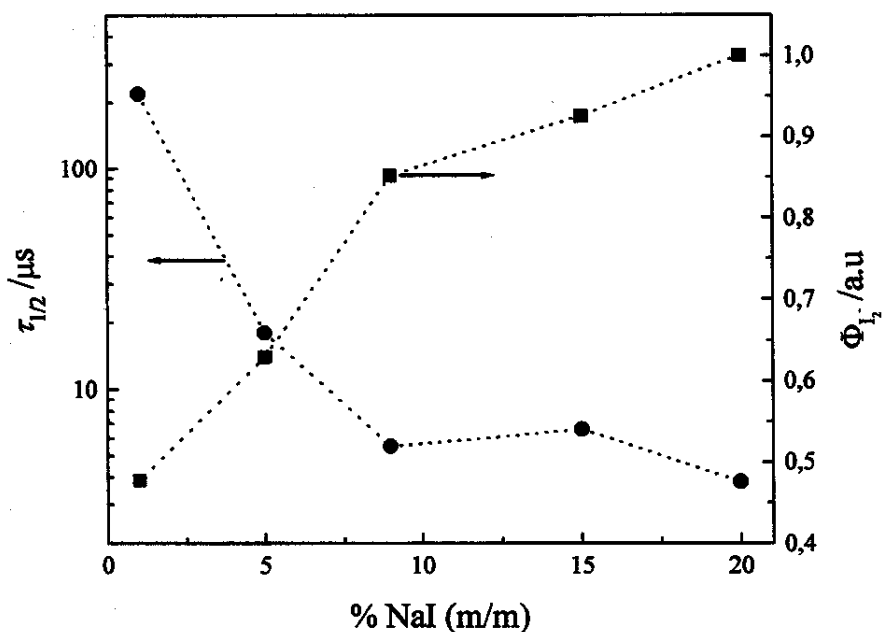


Figura V.10: Gráficos de $\tau_{1/2}$ e $\Phi_{I_2^{\bullet}}$ em função da concentração de íons I^- . Os decaimentos dos sinais de absorção transiente foram obtidos em 800 nm. $\tau_{1/2}$ é definido como o tempo necessário para que a concentração do cátion do corante decaia pela metade. O valor de $\tau_{1/2}$ foi calculado na etapa mais rápida. O rendimento relativo de I_2^{\bullet} foi calculado a partir da magnitude do sinal da etapa em escala de tempo menor.

Uma comparação dos resultados mostrados nas Figuras V.9 e V.10 também indica que o decaimento do cátion do corante depende não somente da concentração dos íons I^- mas também da concentração dos íons Na^+ . O tempo de meia vida para o decaimento do cátion do corante, $\tau_{1/2}$, varia de 50 μs para o eletrólito polimérico na presença de $[Na^+] = 9\%$ (curva b, Figura V.8) para 6 μs para o eletrólito polimérico carregado com $[Na^+] = 20\%$ (Figura V.9). Em ambas medidas a concentração de íons I^- foi constante e igual a 9%. Recentemente, Pelet e cols. sugeriram que a velocidade de regeneração do cátion do corante depende fortemente da natureza e concentração de cátions “determinantes de potencial”.¹⁹⁴ A aceleração na cinética da redução do cátion do corante pode ser atribuída a carga positiva induzida pelos íons Na^+ adsorvidos na superfície das partículas de TiO_2 . Estes cátions são responsáveis por uma adsorção mais eficiente dos íons I^- , conduzindo a uma formação mais rápida dos radicais I_2^{\bullet} .

Podemos concluir que existe uma competição entre a reação de recombinação e a reação de regeneração do corante no dispositivo sólido, originada pela baixa condutividade iônica do eletrólito polimérico. Esta competição limita a geração de fotocorrente neste tipo de dispositivo, como sugerido previamente. Nas células análogas com eletrólito líquido, esta competição praticamente não existe (exceto em condições próximas do circuito aberto), uma vez que a regeneração do corante pelos íons I^- é muito rápida (~ 100 ns).

Em estudos anteriores empregando um eletrólito líquido inativo, foi demonstrado que a dinâmica do processo de recombinação depende fortemente da posição do nível de Fermi no filme de TiO_2 , ou seja, do potencial aplicado ao eletrodo, como esquematizado na Figura V.3. Se este for o caso para o dispositivo com o eletrólito polimérico estudado neste trabalho, é esperado que a competição entre k_{CR} e k_{RR} também dependa do nível de Fermi do TiO_2 e, portanto, da voltagem da célula. Com a finalidade de investigar esta possibilidade, medidas espectroscopia de absorção transiente foram realizadas em condições de iluminação contínua em uma célula fotoeletroquímica completa, ou seja, utilizando o eletrólito polimérico P(EO-EPI)/NaI- I_2 e um contra eletrodo de vidro recoberto com platina. Também foram realizadas medidas no escuro sob condições de circuito aberto para garantir que nem a adição de iodo nem a presença do contra-eletrodo pudessem afetar o decaimento do estado excitado do cátion do corante.

A Figura V.11 mostra o decaimento do cátion do corante medido em 800 nm para os dispositivos sob iluminação em condições de curto circuito ($I_{sc} = 0,6 \text{ mAcm}^{-2}$) (curva a) e em condições de circuito aberto (curva b), $V_{oc} \sim 0,75$ V. Os valores de $\tau_{1/2}$ calculado para os decaimentos em condições de curto circuito e circuito aberto são indistinguíveis dentro do erro experimental ($\tau_{1/2} = 46$ and $48 \mu\text{s}$, respectivamente). A diferença entre os dois decaimentos observada em escala de tempo menor é originada, provavelmente, de contribuições residuais das espécies $I_2^{\bullet-}$. Estes valores são similares àqueles observados na ausência de luz branca (curva b, Figura V.8, $\tau_{1/2} = 50 \mu\text{s}$). Também foi observada uma redução no tempo de vida do radical $I_2^{\bullet-}$. Podemos concluir que a cinética de decaimento do cation do corante também é independente tanto da iluminação como da voltagem da célula. A magnitude do sinal transiente inicial também é independente da iluminação e voltagem, ou seja, o processo de injeção de elétrons a partir do estado excitado do corante não depende destes fatores. Estudos

recentes envolvendo a utilização desta técnica na investigação da cinética de injeção de elétrons em células análogas com eletrólito líquido, têm originado resultados semelhantes.¹⁹⁵

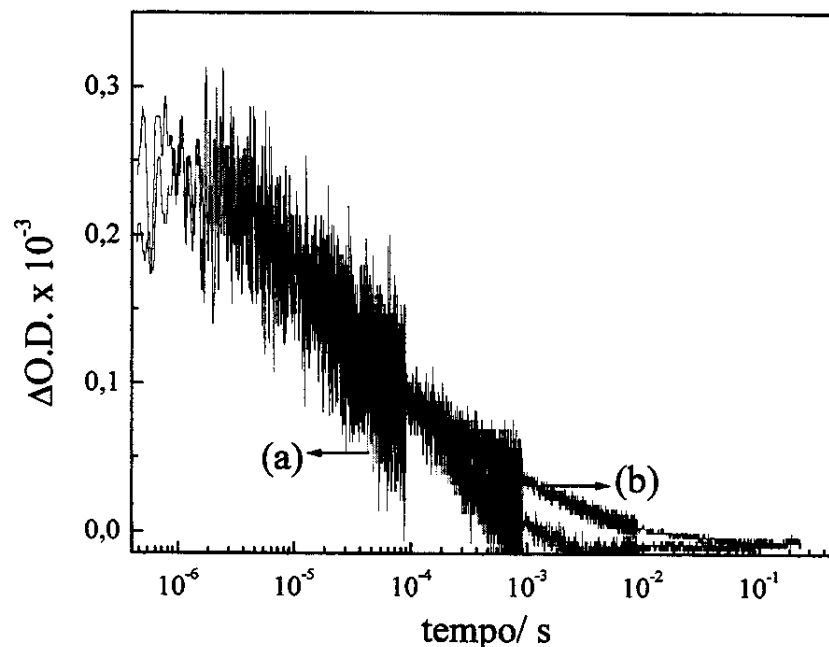


Figura V.11: Decaimentos dos sinais de absorção transiente em 800 nm para uma célula fotoeletroquímica completa de TiO_2 sensibilizado com eletrólito polimérico. Os filmes foram excitados com pulsos de laser em 600 nm. Os resultados foram coletados sob iluminação com luz branca de aproximadamente 20 mWcm^{-2} em condições de curto-circuito (a) e circuito aberto (b), $V_{oc} \sim 0,75 \text{ V}$.

Os resultados indicam que o rendimento quântico do corante oxidado (ver magnitude do sinal transiente inicial) e a sua cinética de decaimento são essencialmente independentes da voltagem da célula. Isso sugere que o rendimento da espécie $\text{I}_2^{\bullet-}$ também deve ser invariante com a aplicação do potencial. Com a finalidade de investigar esta questão, novos experimentos de espectroscopia de absorção transiente foram realizados, mantendo o feixe sonda em 500 nm. Neste comprimento de onda, o cátion do corante bem como os radicais $\text{I}_2^{\bullet-}$ geram variações de absorção com sinais opostos (ver Figura V.8) e, portanto, podem ser facilmente separadas. Entretanto, este comprimento de onda tem a desvantagem de que o feixe sonda é fortemente absorvido pela amostra, assim não foi possível coletar os dados comparativos “no escuro”. A Figura V.12 exibe os resultados do decaimento cátion do corante

em 500 nm para a célula fotoeletroquímica com eletrólito polimérico sob iluminação em condições de curto circuito e circuito aberto. Em ambos os casos, um sinal positivo é observado em escala de tempo maior que 200 μ s, atribuído à formação de I_2^{\bullet} . A magnitude deste sinal positivo é independente da voltagem da célula. Nós concluímos que o rendimento do radical I_2^{\bullet} também é independente da voltagem.

A observação de que a cinética de decaimento do cátion do corante e o rendimento de I_2^{\bullet} são independentes do potencial da célula até -0,75 V, sugere que, pelo menos dentro desta faixa de potenciais, nem k_{RR} nem k_{CR1} dependem fortemente da voltagem da célula. Para k_{RR} isto não é surpresa, uma vez que Montanari e cols. obtiveram resultados similares em uma célula análoga com eletrólito líquido.¹⁹⁶ Entretanto, a não dependência em relação a k_{CR1} realmente não era esperada, uma vez que Haque e cols. mostraram que a cinética de recombinação do cátion do corante, em diversos eletrólitos líquidos, depende fortemente do potencial.¹⁶⁸

Com o intuito de comprovar os resultados obtidos com o dispositivo sólido, foram realizadas medidas espectroscopia de absorção transiente em uma célula eletroquímica com 3 eletrodos utilizando carbonato de propileno como solvente para o eletrólito. Devido a alta viscosidade deste solvente, os resultados de cinética de redução do corante com íons I^- apresentam constantes de tempo muito próximas às constantes obtidas com o dispositivo que utiliza o eletrólito polimérico. Deste modo foram empregadas soluções de eletrólito em carbonato de propileno contendo 0,1 M $LiClO_4$, 0,1 M $NaClO_4$ e 0,1 M $NaClO_4$ com coadição de 0,5 M *t*-butilpiridina. A *t*-butilpiridina é uma base de Lewis que foi adicionada com a finalidade de investigar o caráter básico das unidades $-CH_2-CH_2-O-$ do copolímero empregado. Os sais de lítio são rotineiramente empregados nas células com eletrólito líquido, assim a adição de sais de lítio neste experimento foi necessária para analisar o efeito do cátion. Como já mencionado no capítulo anterior, esses cátions são conhecidos como cátions "determinantes de potencial" e, por estarem adsorvidos na superfície do óxido ou intercalados na estrutura cristalina do mesmo, alteram a posição do potencial da borda da banda de condução, V_{cb} para valores mais positivos.¹⁶⁵⁻¹⁶⁷

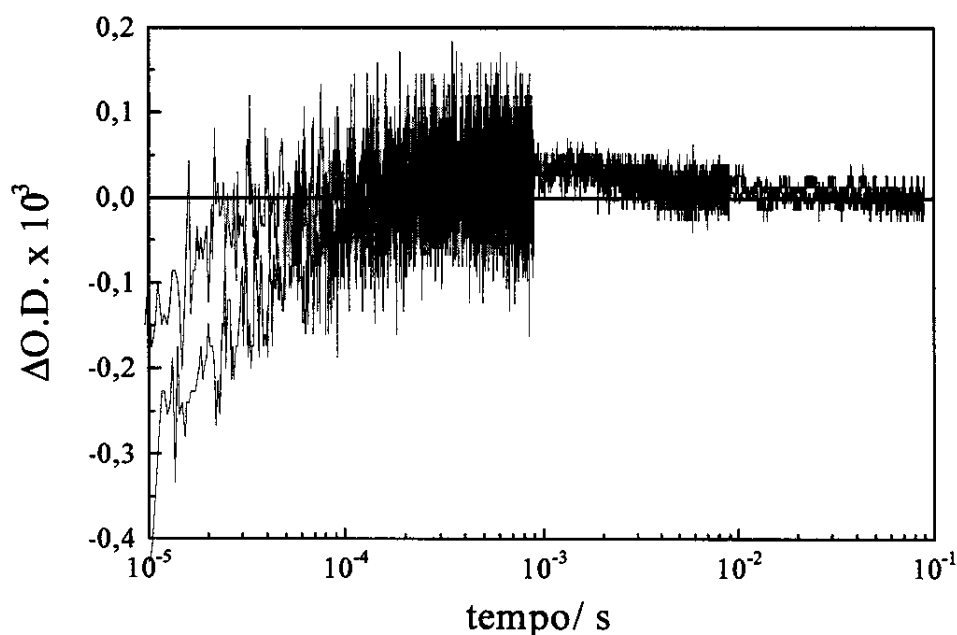


Figura V.12: Sinais de absorção transiente em 500 nm para uma célula fotoeletroquímica completa de TiO_2 sensibilizado com eletrólito polimérico. Os filmes foram excitados com pulsos de laser em 600 nm. Os resultados foram coletados sob iluminação com luz branca de aproximadamente 20 mWcm^{-2} em condições de curto-circuito e circuito aberto $V_{oc} \sim 0,75 \text{ V}$. As curvas se sobrepõem indicando que a cinética é independente do potencial aplicado.

A Figura V.13 mostra o gráfico dos valores de $\tau_{1/2}$ obtidos a partir do decaimento do sinal de absorção transiente para um filme de TiO_2 /corante em três eletrólitos diferentes. As medidas foram realizadas em função do potencial aplicado ao eletrodo de TiO_2 em relação ao eletrodo de referência de Ag|AgCl . Não foi observado um efeito significativo nos valores de $\tau_{1/2}$ em função do potencial quanto a natureza do cátion. Entretanto, a adição da base *t*-butilpiridina resultou em um retardamento significativo do processo de recombinação, deslocando a dependência desta reação com relação ao potencial para valores mais negativos. Na presença desta base a cinética de recombinação permaneceu inalterada na faixa de potenciais de 0 a $-0,6 \text{ V}$ e, somente quando o potencial se aproxima de $-0,8 \text{ V}$, podemos observar uma rápida aceleração deste processo. Assumindo que o potencial redox do par I^-/I_3^- é aproximadamente $0,2 \text{ V}$, isto sugere que o processo de recombinação de carga para as

células de TiO₂ nanocristalino sensibilizado utilizando um eletrólito de natureza básica, deve ser independente da voltagem da célula até 0,8 V. Este resultado é consistente com as medidas de cinéticas em condições de curto circuito e circuito aberto previamente discutidas.

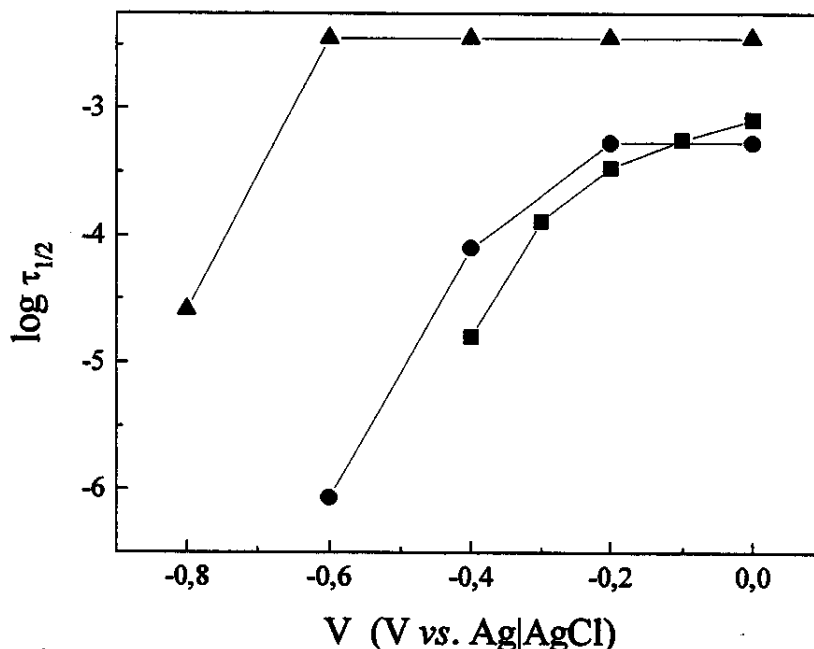


Figura V.13: Gráfico do logaritmo $\tau_{1/2}$ em função do potencial aplicado ao eletrodo de TiO₂ sensibilizado em uma célula eletroquímica com 3 eletrodos, empregando diferentes eletrólitos em carbonato de propileno: 0,1 M LiClO₄ (-■-), 0,1 M NaClO₄ (-●-) e 0,1 M NaClO₄ com co-adição de 0,5 M *t*-butilpiridina (-▲-).

Como conclusão, podemos atribuir o alto valor obtido para o potencial de circuito aberto em nosso dispositivo sólido à independência da cinética de recombinação em função da voltagem da célula. Esta independência é causada pela natureza básica do copolímero utilizado neste trabalho pelas razões discutidas acima.

A Figura V.14 mostra os dados de absorção transiente para os filmes de TiO₂ sensibilizados recobertos com eletrólito polimérico P(EO-EPI) contendo 9% NaI (m/m), para amostras irradiadas com um pulso de excitação em 540 nm no sentido eletrólito-eletrodo (irradiação EE) e substrato-eletrodo (irradiação SE). O decaimento do estado excitado do cátion do corante é indistinguível em ambos sentidos de irradiação. Esta é mais uma indicação

de que, tanto o rendimento da redução do cátion do corante pelo eletrólito polimérico como também a dinâmica desta reação de redução são as mesmas por todo o filme de TiO_2 sensibilizado. Esta observação suporta nossa conclusão prévia de que o eletrólito polimérico apresenta uma boa penetração dentro dos poros do semiconductor, distribuindo-se de forma uniforme por todo o filme.

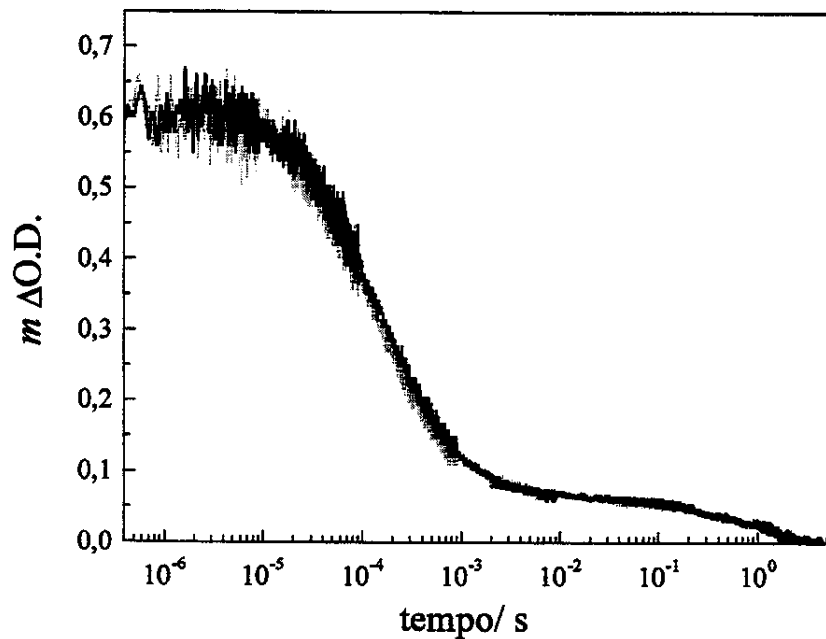


Figura V.14: Decaimentos dos sinais de absorção transiente em 800 nm para filmes de TiO_2 nanocristalino sensibilizados recobertos com eletrólito polimérico. Os filmes foram excitados com pulsos de laser em 540 nm no sentido eletrólito-eletrodo (irradiação EE) e substrato-eletrodo (SE). As curvas se sobrepõem, indicando que os processos cinéticos não dependem do sentido de irradiação da amostra.

Capítulo VI

Conclusões

Criamos a época da velocidade, mas nos sentimos enclausurados dentro dela. A máquina, que produz abundância, tem nos deixado em penúria. Nossos conhecimentos fizeram-nos céticos; nossa inteligência, emperdenidos e cruéis. Pensamos em demasia e sentimos bem pouco. Mais do que máquinas, precisamos de humanidade. Mais do que inteligência, precisamos de afeição e doçura. Sem essas virtudes, a vida será de violência e tudo será perdido.

Charles Chaplin

VI- CONCLUSÕES

Os estudos envolvendo as células solares de TiO_2 nanocristalino sensibilizado com corante, ou células solares de “Grätzel” têm se baseado em células que utilizam um eletrólito líquido para seu funcionamento. Neste trabalho, foi desenvolvida e caracterizada uma célula de “Grätzel” empregando um eletrólito polimérico sólido, P(EO-EPI) contendo NaI e I_2 . Esse dispositivo sólido é particularmente atrativo devido ao uso de um material polimérico no lugar de uma solução líquida. Seu uso evita que seja necessária uma vedação perfeita do dispositivo, elimina a possibilidade de evaporação de solventes, entrada de água e/ou impurezas, facilitando muito a sua montagem e manuseio. O eletrólito polimérico atua simultaneamente como vedante, adesivo e eletrólito. A utilização de um material polimérico sólido e seco como eletrólito é de extrema importância porque viabiliza a produção e o uso em larga escala deste tipo de célula solar.

Foram estudados duas soluções sólidas de um sal em um polímero, a partir do copolímero poli(epicloridrina-co-óxido de etileno), P(EO-EPI) e dos sais NaI e LiI, com relação às propriedades térmicas e elétricas, visando suas aplicações como eletrólitos poliméricos sólidos. O complexo P(EO-EPI) contendo 9 % NaI e 0,9 % I_2 (m/m) ($n_{\text{EO}} = 24$) apresentou maior condutividade iônica ($\sigma = 1,5 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ em $[\text{H}_2\text{O}] < 1\text{ppm}$ e 30°C) em relação ao complexo P(EO-EPI) contendo 7,5 % LiI (m/m) ($n_{\text{EO}} = 27$) ($\sigma = 0,8 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ em $[\text{H}_2\text{O}] < 1\text{ppm}$ e 30°C). A diferença nos valores de condutividade foi atribuída ao menor grau de dissociação do LiI na matriz polimérica, devido a sua maior energia de retículo. Ambos complexos investigados apresentaram uma boa condutividade iônica e excelente estabilidade térmica até aproximadamente 300°C . O complexo P(EO-EPI)/NaI- I_2 exibiu o melhor desempenho com relação à condutividade iônica e propriedades térmicas e foi utilizado como eletrólito polimérico em uma célula solar de “Grätzel”.

O melhor desempenho do dispositivo sólido foi obtido quando a célula foi irradiada a 10 mWcm^{-2} , produzindo um fator de preenchimento (FF) igual a 73 %, densidade de corrente de curto circuito, I_{sc} de $0,5 \text{ mAcm}^{-2}$, potencial de circuito aberto, V_{oc} de 0,74 V e uma eficiência de conversão total, η de 2,6 %. Quando a intensidade de luz foi aumentada para

100 mWcm⁻² os valores de I_{sc} e V_{oc} subiram para 4,2 mAcm⁻² e 0,82 V, respectivamente; FF e η diminuíram de forma acentuada para 47 e 1,6 %, respectivamente. De nosso conhecimento, estes resultados são os maiores obtidos até o momento para uma célula solar de "Grätzel" de estado sólido (quando comparado aos condutores de "buraco" orgânicos e inorgânicos).

O maior problema relacionado à substituição de um eletrólito líquido por um eletrólito polimérico ainda é a baixa condutividade iônica deste sistema, em comparação a condutividade de um eletrólito líquido ($\sim 10^{-3}$ Scm⁻¹ para uma solução eletrolítica em acetonitrila)¹⁴¹ e a baixa concentração de íons iodeto presentes no mesmo. De um modo geral, podemos citar três implicações no desempenho deste sistema relacionadas ao eletrólito polimérico:

❖ Neste tipo de célula utilizando eletrólito líquido, a *fotocorrente*, I_{sc} , é limitada pela difusão das espécies eletroativas dentro da estrutura nanoporosa do filme de TiO₂. Em adição, para o dispositivo sólido este fator é acentuado uma vez que problemas de transporte de massa dentro dos poros do semicondutor, causados pela natureza polimérica e portanto viscosa do eletrólito reduzem o coeficiente de difusão dos íons. Esse efeito causa a baixa condutividade iônica do eletrólito e reflete diretamente na fotocorrente gerada pela célula. Esta é aproximadamente três vezes menor que a fotocorrente de uma célula análoga com eletrólito líquido.³⁴ O efeito da condutividade iônica do eletrólito sobre a fotocorrente pode ser observado pelo alto valor da resistência em série do dispositivo obtido pelo ajuste das curvas experimentais *IV*. Este efeito torna-se mais pronunciado em condições de alta luminosidade, resultando em uma perda de até 0,2 V entre a junção interna e os contatos externos. A célula solar em questão opera em condições de 100 % de sua capacidade somente em condições de baixa intensidade de luz, onde ela pode gerar, transportar e converter os portadores de carga de forma eficiente, com o mínimo de perdas na voltagem e corrente elétrica. Deste modo, o dispositivo apresenta maior potencial para aplicação em ambientes onde a luminosidade é baixa. Podemos citar o uso deste tipo de dispositivo em calculadoras, relógios ou outro bem de consumo que opera com menor potência. Uma aplicação possível em um futuro não muito distante, seria a implementação de módulos desta célula solar em regiões afastadas, como a floresta tropical, onde não seria requerido o desmatamento para a sua instalação.

❖ O modelo que usamos para explicar estes resultados assume que a baixa mobilidade iônica das espécies que compõem o eletrólito retarda os processos cinéticos que dependem do transporte de massa, como por exemplo a reação dos íons I^- com o cátion do corante. A velocidade da reação de redução do cátion do corante apresenta $\tau_{1/2} = 50 \mu s$, duas a três ordens de magnitude menor que a velocidade de redução em uma solução de acetonitrila contendo íons iodeto na mesma concentração. Uma consequência desta implicação está relacionada à reação de recombinação entre os elétrons na banda de condução/estados de superfícies do TiO_2 que foram previamente foto-injetados e o corante oxidado. Esta reação torna-se muito importante para o desempenho final da célula. De fato, os estudos cinéticos em função da concentração de íons I^- sugerem uma competição entre a reação de regeneração do cátion do corante, k_{RR} e a reação de recombinação, k_{CR1} . Esta competição contribui adicionalmente para uma diminuição na fotocorrente gerada no dispositivo.

❖ Além disso, a baixa condutividade iônica origina gradientes de concentração das espécies eletroativas no eletrólito polimérico em condições de alta densidade de corrente. A baixa mobilidade dos íons I_3^- pode conduzir ao seu acúmulo dentro dos poros do filme de TiO_2 em relação ao seio do eletrólito. Isto deve conduzir a um aumento na probabilidade da reação entre os elétrons foto-injetados com os íons I_3^- (corrente de escuro, k_{CR2}). Analogamente, também pode ocorrer uma depleção de íons iodeto nos poros do filme de TiO_2 . Esse efeito pode conduzir à um retardamento da reação de regeneração do cátion do corante pelo eletrólito (k_{RR}), aumentando a probabilidade da recombinação entre elétrons e o cation do corante (k_{CR1}), como já mencionado anteriormente, bem como uma oxidação irreversível do corante que não está em contato com o eletrólito. O termo adicional na Equação IV.10, com a finalidade de ajustar as curvas *IV* experimentais, é uma tentativa de considerar estes processos. É importante lembrar que, o termo adicional é necessário somente no ajuste de curvas *IV* para o dispositivo utilizando eletrólito polimérico, não sendo necessário para células análogas com eletrólito líquido.

❖ A baixa concentração de íons iodeto no eletrólito contribue principalmente em retardar o processo de regeneração ou redução do corante (k_{RR}). Foi observado que um aumento da concentração de iodeto de 1 para 20 % I^- (m/m) mantendo $[Na^+] = 20 \%$

(m/m), diminui $\tau_{1/2}$ de 0,2 ms para aproximadamente 2 μ s (Figura V.10), ou seja, esta reação se torna mais rápida com o aumento da concentração desta espécie. Em trabalhos futuros é necessário aumentar a concentração do sal dissolvido na matriz polimérica até cerca de 30 % (m/m), uma vez que a diminuição na condutividade iônica com o aumento da concentração do sal não é tão acentuada, mas deve compensar pelo maior número de íons que devem acelerar o processo de redução. Além disso, a baixa concentração destes íons também contribui para uma oxidação irreversível do cátion do corante, principalmente em condições de alta luminosidade. Nestas condições, mais cátions do corante são formados e conseqüentemente é preciso um número maior de íons iodeto para poder regenerá-los.

Todos os fatores descritos acima convergem para uma primeira conclusão. Embora os resultados sejam promissores, é necessário aumentar a condutividade iônica, bem como a concentração de íons iodeto do eletrólito polimérico com a finalidade de aumentar a potência gerada pela célula, bem como viabilizar sua aplicação.

Uma característica impressionante em relação ao desempenho deste dispositivo sólido é o alto valor do potencial de circuito aberto obtido a 100 mWcm⁻², $V_{oc} = 0,82$ V. Este valor é comparável, e até superior, aos valores obtidos para células análogas utilizando eletrólito líquido e significativamente superior aos valores obtidos em dispositivos utilizando outros eletrólitos sólidos. O alto valor de V_{oc} pode ser em parte atribuído ao uso do par redox I_3^-/I^- no eletrólito polimérico e também à baixa velocidade da reação de recombinação entre os elétrons injetados e as espécies I_3^- , k_{CR2} .¹⁵⁹ Estudos em células com eletrólito líquido têm indicado que esta reação é muito lenta.¹⁹⁷ De fato, a baixa corrente de escuro observada em nosso dispositivo é consistente com estas observações.

Estudos anteriores em células fotoeletroquímicas de TiO₂ sensibilizado com corante com três eletrodos, indicaram que a reação de recombinação entre os elétrons injetados e os cátions do corante fotoexcitados, k_{CR1} , depende fortemente da posição do nível de Fermi do semicondutor.^{148,168} Devido a menor velocidade da reação de regeneração do corante pelos íons I^- , era esperado que a dependência de k_{CR1} fosse um ponto crítico para este dispositivo sólido. Entretanto, os resultados cinéticos em função da aplicação de um potencial negativo ao filme de TiO₂ mostram que a reação de recombinação, e portanto a posição do nível de Fermi,

não depende do potencial da célula até aproximadamente $-0,75$ V. A não dependência de k_{CR1} pode ser relacionada à natureza básica do copolímero empregado no eletrólito polimérico. Nossos resultados indicaram que, mesmo na presença de cátions “determinantes de potencial” como Li^+ e Na^+ , a adição de uma base de Lewis ao eletrólito líquido resulta em um deslocamento da dependência do nível de Fermi em relação à k_{CR1} para potenciais mais negativos.¹⁶⁵⁻¹⁶⁷ Na presença da base *t*-butilpiridina foi observada uma aceleração da cinética de recombinação, com $\tau_{1/2} < 1$ ms somente para potenciais aplicados menores que $-0,6$ V vs. Ag|AgCl, correspondendo a uma voltagem da célula (vs. par redox I_3^-/I^-) de $\sim 0,8$ V. Assim, a natureza básica do copolímero P(EO-EPI) é crítica para o desempenho do dispositivo sólido.

Em resumo, o caráter básico do copolímero minimiza a dependência do nível de Fermi do filme de TiO_2 com relação ao potencial aplicado, influenciando em ambos os processos de recombinação, k_{CR1} e k_{CR2} . Adicionalmente, nós também atribuímos a excelente penetração do eletrólito polimérico dentro da estrutura nanoporosa do filme de TiO_2 à forte interação do tipo ácido-base de Lewis entre o filme semicondutor e o eletrólito. Podemos estender nossa conclusão, afirmando que, polímeros baseados em derivados de poli(óxido de etileno) e de natureza básica são materiais promissores no desenvolvimento de novos eletrólitos poliméricos visando aplicações neste tipo de célula fotoeletroquímica. A natureza do polímero, possibilita a combinação de dois fatores de grande importância para se obter um bom desempenho na célula solar: ela permite um excelente entusmescimento do filme semicondutor pelo eletrólito polimérico e, ao mesmo tempo, torna o filme de TiO_2 parcialmente “insensível” à aplicação de um potencial externo (até $\sim 0,75$ V vs. Ag|AgCl) retardando os processos de recombinação.

O dispositivo sólido apresentou uma boa estabilidade durante os primeiros 75 dias de exposição sob condições de 10 e 100 $mWcm^{-2}$. Embora o teste de estabilidade ainda seja um estudo preliminar, podemos destacar alguns fatores responsáveis pela diminuição inicial tanto de I_{sc} quanto de V_{oc} como a migração do corante de rutênio para o filme polimérico bem como sua fotodegradação; evaporação da acetona residual utilizada na preparação da solução do eletrólito; baixa concentração de íons iodeto e evaporação de iodo presentes no eletrólito; estabilidade do contra-eletrodo e fotodegradação do copolímero. De acordo com o teste de repetibilidade, um outro ponto que precisa ser mais bem explorado, e principalmente

otimizado, está relacionado à preparação dos filmes de TiO₂ nanoporosos. É necessário obter filmes uniformes em relação à estrutura e morfologia, com a finalidade de produzir células solares com maiores eficiências e desempenho reprodutível.

Em conclusão, esta tese demonstrou que é possível construir um dispositivo fotoeletroquímico tipo célula de “Grätzel” usando um eletrólito polimérico seco preparado a partir de um produto industrial (P(EO-EPI) é produzido pela Daiso Co. Ltd. de Osaka, Japão). A eficiência e a estabilidade desta célula solar permitem antever possibilidades de aplicação prática em médio prazo. Foi protocolado um pedido de depósito de patente no INPI sob o no. 101.013-1 em 16/02/2001.

Capítulo VII

Bibliografía

VII- BIBLIOGRAFIA

- [1] E. B. Pereira e S. Colle, *Ciência Hoje* **22**, (1997) 24; C.C.Swan, “*Suncell- Energy, Economy & Photovoltaics*”, Sierra Club Books, São Francisco (1986); I. Chambouleyron, *Ciência Hoje* **9**, (1989) 32;
<http://www.uol.com.br/cienciahoje/especial/naturais/altern1.htm>
<http://www2.uol.com.br/super/revista/reportag/0501/1647.html>
<http://www.uol.com.br/cienciahoje/especial/naturais/eletri1.htm> dia 05/06/2001
<http://www.shell.com/rw-br/content/0,6126,30451-51316,00.html> dia 08/06/2001
<http://www.nrel.gov/ncpv/> dia 08/06/2001
<http://www.electrosolar.co.uk/> dia 08/06/2001
<http://acs-info.open.ac.uk/StudentWeb/t265/update/pv.htm> dia 13/06/2001
- [2] S.M. Sze, “*Physics of Semiconductor Devices*”, 2a. edição (1981) (John Wiley & Sons., Nova Iorque, EUA).
- [3] R.J. Komp, “*Practical Photovoltaics, Electricity from Solar Cells*”, 3a. edição (1995) (AATEC, Publications, Michigan, EUA).
- [4] A.L. Fahrenbruch e R.H. Bube, “*Fundamentals of Solar Cells- Photovoltaic Solar Energy Conversion*”, 1ª edição (1983) (Academic Press, Nova Iorque, EUA).
- [5] D.M. Chapin, C.S. Fuller e G.L. Pearson, *J. Appl. Phys.*, **25**, (1954) 676.
- [6] D.C. Reynolds, G. Leies, L.L. Antes e R.E. Marburger, *Phys. Rev.*, **96**, (1954) 533.
- [7] F.C. Tribble, “*Generating Electricity from the Sun*”, Editado por Fred C. Treble, Cap. 3 (1991) (Pergamon Press, Oxford, Inglaterra); T. Markvart, “*Solar Electricity*”, Cap. 3 (1994) (John Wiley & Sons., Chichester, Inglaterra); J. Twidell e T. Weir, “*Renewable Energy Sources*”, Cap. 7 (1986) (Chapman & Hall, Londres, Inglaterra); J. Nelson, Apostila do seminário sobre Teoria Fotovoltaica no curso de Energia Fotovoltaica, realizado no Imperial College em Londres, maio 2000.
- [8] L. Smart e E. Moore, “*Solid State Chemistry, an Introduction*”, 2a. edição (1995) (Chapman & Hall, Londres, Inglaterra).
- [9] <http://www.shell.com/rw-br/content/0,6126,30451-51316,00.html> dia 08/06/2001 às 13:00h; <http://www.nrel.gov/ncpv/> dia 08/06/2001 às 13:30h

- [10] W.A. Gazotti, A.F. Nogueira, E.M. Giroto, L.Micaroni, M. Martini, S. das Neves e M.-A. De Paoli, "Optical Devices Based on Conductive Polymers", em *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials*, Cap. 2 Vol. 10 (2000), Editado por H. S. Nalwa (Academic Press, San Diego, EUA).
- [11] C.J. Brabec, N. Serdar Sariciftci e J. C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.*, **11**, (2001) 15.
- [12] A.M.O. Brett e C.M.A. Brett, "Electroquímica, Princípios, Métodos, e Aplicações", (1996) (Livraria Almedina, Coimbra, Portugal).
- [13] A.J. Bard e L.R. Faulkner, "Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications", (1980) (John Wiley & Sons., Nova Iorque, EUA).
- [14] A. Fujishima e K.Honda, *Nature*, **238**, (1972) 37.
- [15] H. Gerischer, *Z. Phys. Chem.*, (Munich) **26**, (1960) 223; H. Gerischer, *Z. Phys. Chem.*, (Munich) **27**, (1960) 48; H. Gerischer, *Electrochim. Acta*, **35**, (1990) 1677.
- [16] A. J. Nozik e R. Memming, *J.Phys.Chem.*, **100**, (1996) 13061.
- [17] H. O. Finklea "Semiconductor Electrodes", (1988) (Elsevier, Nova Iorque, EUA)
- [18] L. Micaroni, Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP, Campinas (1997).
- [19] S.R. Morrison, "Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes", (1980) (Plenum Press, Nova Iorque, EUA).
- [20] H. Gerischer em "Photovoltaic and Photoelectrochemical Solar Energy Conversion", (1981) Editado por S. Cardon, W.P.Gomes e W. Dekeyser, (Plenum Press, Nova Iorque, EUA).
- [21] A. Hagfeldt e M.Grätzel, *Chem. Rev.*, **95**, (1995) 49.
- [22] M.S. Wrighton, *J. Chem. Educ.*, **60**, (1983) 877.
- [23] J.T. McDevitt, *J. Chem. Educ.*, **61**, (1984) 217.
- [24] H. Meier, "Spectral Sensitization", (1967) (The Focal Press: Londres, Inglaterra).
- [25] H.Gerischer, M.E.Michel-Beyerle, F.Rebentrost e H.Tributsch, *Electrochim. Acta*, **13**, (1968) 1509.
- [26] H.Gerischer, *Photochem. Photobiol.*, **16**, (1972) 243.
- [27] C.G. Garcia, Tese de Mestrado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, (1998).

- [28] B. Durham, J.V.Caspar, J.K.Nagle e T.J.Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, (1982) 4803.
- [29] M. Gleria e R.Memming, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main)*, **98**, (1975) 303.
- [30] W.D.K. Clark e N.Sutin, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, (1977) 4676.
- [31] A. Hamnet, R.D.Wright, K.R.Seddon e J.B.Goodenough, *J. Phys. Chem.*, **25**, (1979) 3280.
- [32] M. Fujihira e T.Osa, *Nature*, **264**, (1976) 349.
- [33] B.O'Reagan e M.Grätzel, *Nature*, **353**, (1991) 737.
- [34] M.K. Nazeruddin, A.Kay, I.Rodicio, R.Humphry-Baker e M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, (1993) 6382.
- [35] Y. Tachibana, J. E. Moser, M. Grätzel, D. R. Klug e J. R. Durrant, *J. Phys. Chem.*, **100**, (1996) 20056.
- [36] <http://sta.com.au/opening.htm>, dia 14/06/2001
- [37] <http://acs-info.open.ac.uk/StudentWeb/t265/update/pv.htm>, dia 13/06/2001
- [38] P. Bonhôte, E. Gogniat, F. Campus, L. Walder, M. Grätzel, *Displays*, **20**, (1999) 137.
- [40] A. Kay e M.Grätzel, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **44** (1996) 99.
- [40] H. Rensmo, K. Keis, H. Lindström, S. Södergren, A. Solbrand, A. Hagfeldt, S.-E. Lindquist, L. N.Wang e M. Muhammed, *J. Phys. Chem. B.*, **101**, (1997) 2598.
- [41] P.V.Kamat, I.Bedja, S.Hotchandani e .K.Patterson, , *J. Phys. Chem.*, **100**, (1996) 4900.
- [42] K. Vinodgopal, X. Hua, R.L. Dahlgren, A.G. Lappin, L.K. Patterson e P.V. Kamat, *J. Phys. Chem.*, **99**, (1995) 10883.
- [43] F. Binder, G. Calzaferri e N. Gfeller, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **38**, (1995) 175.
- [44] S. Licht, O. Khaselev, P.A. Ramakrishnan, D.Faiman, E.A.Katz, A.Shames e S.Goren, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **51**, (1998) 9.
- [45] Y. Li, J. Hagen, W. Schaffrath, P. Otschik e D. Haarer, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **56**, (1999) 167.
- [46] S. Yanagida, S. Kambe, W. Kubo, K. Murakoshi, Y. Wada e T. Kitamura, *Zeitschrift für Physikalische Chemie, Bd.*, **212**, (1999) 31.
- [47] C. J. Barbé, F. Arendse, P. Comte, M. Jirousek, F. Lenzmann, V. Shklover e M. Grätzel, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, (1997) 3157.
- [48] F. Pichot e B. A. Gregg, *J. Phys. Chem. B*, **104**, (2000) 6.
- [49] R. Könenkamp, R. Henniger e P.Hoyer, *J. Phys. Chem.*, **97**, (1993) 7328.

-
- [50] A.Kay, R.Humphry-Baker e M.Grätzel, *J. Phys. Chem.*, **98**, (1994) 952.
- [51] P. Hoyer, R.Eichberger e H.Weller, *Ber.Bunsen-Ges Phys.Chem.*, **97**, (1993) 630.
- [52] D. Cohen, G. Hodes, M. Grätzel, J. F. Guillemoles e I. Riess, *J. Phys. Chem.*, **104**, (2000) 2053.
- [53] F. Cao, G. Oskam, G.J.Meyer, P.C. Serason, *J. Phys. Chem.*, **100**, (1996) 17021.
- [54] J. S. Curran e D. Mamouche, *J. Phys. Chem.*, **87**, (1983) 5405.
- [55] B. O'Reagan, J. Moser, M. Anderson e M. Grätzel, *J. Phys. Chem.*, **94**, (1990) 8720.
- [56] B. Enright e D. Fitzmaurice, *J. Phys. Chem.*, **100**, (1996) 1027
- [57] S. Södergren, A. Hagfeldt, J. Olsson e S-E. Lindquist, *J. Phys. Chem.*, **98**, (1994) 5552.
- [58] A. Hagfeldt, U. Björkstén e S-E. Lindquist, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **27** (1992) 293.
- [59] J. Weidmann, Th. Dittrich, E. Konstantinova, I. Lauermann, I. Uhlendorf e F. Koch, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **56**, (1999) 153.
- [60] V. Shklover, Y.E. Ovchinnikov, L.S. Braginsky, S.M. Zakeeruddin e M. Grätzel, *Chem. Mater.*, **10**, (1998) 2533.
- [61] H.Weller, *Adv.Mater.*, **5**, (1993) 88.
- [62] R.Vogel, K.Pohl, H.Weller, *Chem. Phys. Lett.*, **174**, (1990), 241.
- [63] H.Weller, *Ber.Bunsenges, Phys. Chem.*, **95**, (1991) 1361.
- [64] C.A. Bignozzi, R. Argazzi, M.T. Indelli e F. Scandola, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **32** (1994) 229.
- [65] C.A.Bignozzi, R.Argazzi, J.R. Schoonover, G.J. Meyer e F.Scandola, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **38** (1995) 187.
- [66] V. Balzani, S. Campagna, G. Denti, A. Juris, S. Serroni e M. Venturi, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **38** (1995) 159.
- [67] C.A. Bignozzi, R. Argazzi, C.G. Garcia, F. Scandola, J.R. Schoonover e T.J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, (1992) 8727.
- [68] R. Argazzi, C.A. Bignozzi, T.A. Heimer, F.N. Castellano e G.J. Meyer, *J. Phys. Chem. B.*, **101**, (1997) 2591.
- [69] P. Bonhôte, J.E. Moser, N. Vlachopoulos, L. Walder, S.M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker e M.Grätzel, *Chem. Commun.*, (1996) 1163.
- [70] Md.K. Nazeeruddin, P. Péchy e M. Grätzel, *Chem.Commun.*, **18**, (1997) 1705.
- [71] A. Kay e M. Grätzel, *J. Phys. Chem.*, **97**, (1993) 6272.

- [72] Md. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, M.Grätzel, D. Wohrle, G. Schnurpfeil, G. Schneider, A. Hirth e N. Trombach, *J. Porphyrins and Phthalocyanines*, **3**, (1999) 230.
- [73] K. Tennakone, G.R.R.A. Kumara, K.G.U. Wijayantha, V.P.S. Perera e G.M.L.P. Aponsu, *Semicond. Sci. Techno.*, **13**, (1998) 134.
- [74] N. Alonso-Valente, J-F. Nierengarten e J-P. Sauvage, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1994) 1649.
- [75] P.V. Kamat, *J. Phys. Chem.*, **93**, (1989) 859.
- [76] Z. Kebede e S-E. Lindquist, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **57** (1999) 259.
- [77] R. Grünwald e H. Tributsch, *J. Phys. Chem. B*, **101**, (1997) 2654.
- [78] W. H. Meyer, *Adv. Mater.*, **10**, (1998) 439.
- [79] B. Scrosati e R. J. Neat, em "*Applications of Electroactive Polymers*", Editado por B. Scrosati, (1993) (Chapman & Hall, Londres, Inglaterra).
- [80] C. Arbizani, M. Mastragostino e B. Scrosati, em "*Organic Conductive Molecules and Polymers*", Editado por H. S. Nalwa, (1977) (John Wiley & Sons, Chichester, Inglaterra).
- [81] W. A. Gazotti, G. Casalbordi-Miceli, A. Geri e M-A. De Paoli, *Adv. Mater.* **10**, (1998) 60.
- [82] O. Ingãnas, C. Carlberg e T. Yohannes, *Electrochim. Acta* **43**, (1998) 1615.
- [83] Q. Pei, G. Yu, C. Zhang, Y. Yang e A. J. Heeger, *Science* **269**, (1995) 1086.
- [84] J. M. Sansiñena, V. Olazábal, T. F. Otero, C. N. Polo da Fonseca e M-A. De Paoli, *J. C. S. Chem. Commun.* (1997) 2217.
- [85] K. Tsunemi, H. Ohno e T. Tsuchida, *Electrochim. Acta.*, **28**, (1983) 833.
- [86] J. Owen em "*Comprehensive Polymer Science*", Editado por C. Booth e C. Price, Volume 2 (1989) (Pergamon Press, Oxford, Inglaterra).
- [87] K. Shigehara, N. Kobayshi e E. Tsuchida, *Solid State Ionics*, **14**, (1984) 85.
- [88] M.B. Armand em "*Polymer Electrolyte Reviews-1*", Editado por J. R. MacCallum e C. A. Vincent (1987), (Elsevier, Essex, Inglaterra).
- [89] W. Preechatiwong e J.M. Schultz, *Polymer*, **37**, (1996) 5109.
- [90] R.F. Lundberg, F.E. Bailey e R. W. Callard, *J. Polym. Sci., A1*, **4**, (1966) 1563.
- [91] D.E. Fenton, J.M. Parker e P.V. Wright, *Polymer* **14**, (1973) 589.
- [92] M.B. Armand, J.M. Chabagno e M.J. Duclot, em "*Fast Ion Transport in Solids*", Editado por P. Vashisha, J.N. Mundy e G.K. Shenoy, (1979) (North Holland, Nova Iorque, EUA)
- [93] M.B. Armand, *Solid State Ionics*, **69**, (1994) 309.

-
- [94] P.V. Wright, *Electrochim. Acta*, **43**, (1998) 1137.
- [95] G.C. Farrington e R. G. Linford em “*Polymer Electrolyte Reviews-2*”, Editado por J. R. MacCallum e C. A. Vincent (1987), (Elsevier, Essex, Inglaterra).
- [96] M. Watanabe e N. Ogata em “*Polymer Electrolyte Reviews-1*”, Editado por J. R. MacCallum e C. A. Vincent (1987), (Elsevier, Essex, Inglaterra).
- [97] J.R. MacCallum e C.A. Vincent em “*Polymer Electrolyte Reviews-1*”, Editado por J. R. MacCallum e C. A. Vincent (1987), (Elsevier, Essex, Inglaterra).
- [98] Y. Marcus, “*Ion Solvation*”, (1985) (John Willey & Sons., Chichester, Inglaterra).
- [99] L.A. Dominey, V.R. Koch e T.J. Blakely, *Electrochim. Acta*, **37**, (1992) 1551.
- [100] D. Benrabah, D. Baril, J.-Y.Sanchez, M. Armand e G.G. Gard, *J.Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89**, (1993) 355.
- [101] T. Takeota, H. Ohno e E. Tsuchida, “*Polymer for Advanced Technologies*” Volume 4, (1993) (John Willey & Sons., Chichester, Inglaterra).
- [102] C. Berthier, W. Gorecki, M. Minier, M. B. Armand, J. M. Chabagno e P. Rigaud, *Solid State Ionics*, **11**, (1983) 91.
- [103] J.M. Cowie em em “*Polymer Electrolyte Reviews-1*”, Editado por J. R. MacCallum e C. A. Vincent (1987), (Elsevier, Essex, Inglaterra).
- [104] D.R. MacFarlane, J.Sun, P.Meakin, P. Fasoulopoulos, J. Hey e M. Forsyth, *Electrochim. Acta*, **40**, (1995) 2131.
- [105] J.E. Weston e B.C.H. Steele, *Solid State Ionics*, **7**, (1982) 75.
- [106] F. Croce, G. B. Appetecchi, L. Persi e B. Scrosati, *Nature*, **394**, (1998) 456.
- [107] B. Kumar e L.G. Scalon, *Solid State Ionics*, **124**, (1999) 239.
- [108] W. Wieczorek, K. Such, Z. Florjanczyk e J. Przulski, *Electrochim. Acta*, **37**, (1992) 1565.
- [109] J. Li e M. Khan, *Macromolecules*, **26**, (1993) 4544.
- [110] J.L. Acosta e E. Morales, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, (1996) 1185.
- [111] S. Kohjiva, S. Takesako, Y. Ykeda e S. Yamashita, *Polym. Bull.*, **23**, (1990) 299.
- [112] A.E. Wolfenson, R.M. Torresi, T.J. Bonagamba, M.-A. De Paoli e H. Panepucci, *Solid State Ionics*, **85**, (1996) 219.
- [113] A.E. Wolfenson, R.M. Torresi, T.J. Bonagamba, M.-A. De Paoli e H. Panepucci, *J. Phys. Chem. B*, **101**, (1997) 3469.

- [114] G. Goulart Silva, N.H.T. Lemes, C.N. Polo da Fonseca e M-A. De Paoli, *Solid State Ionics*, **93** (1997) 105.
- [115] A.P. de Almeida, G. Goulart Silva e M-A. De Paoli, *Polym. Eng. Sci.*, **39**, (1999) 430.
- [116] T. Yohannes e O. Ingãnas, *Sol. Energy Mater. Solar Cells*, **51**, (1998) 193.
- [117] M. Matsumoto, H. Miyasaki, K. Matsuhiro, Y. Kumashiro e Y. Takaoka, *Solid State Ionics*, **89**, (1996) 263.
- [118] Carla M. P. da Fonseca, Tese de doutorado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas (1997).
- [119] W.A. Gazotti, M.A.S. Spinacé, E.M. Giroto e M-A. De Paoli, *Solid State Ionics*, **130**, (2000), 281.
- [120] A.F. Nogueira, M.A.S. Spinacé, W.A. Gazotti, E.M. Giroto e M.-A. De Paoli, *Solid State Ionics*, **140**, (2001) 327.
- [121] J.E. Huheey, E.A. Keiter e R.L. Keiter, "*Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*", 4a edição (1993), (Harper Collins College Publishers, Nova Iorque, EUA).
- [122] J.-F. Le Nest, A.Gandini, H. Cheradame, *Br. Polymer J.*, **20**, (1988) 253.
- [123] R. French, S. Sangamithra, P.G. Bruce e C.A. Vincent, *Chem. Commun.*, (1997) 157.
- [124] M. H. Cohen e D. Turnbull, *J. Phys. Chem.*, **31** (1959) 1164.
- [125] M.A. Ratner, em: *Polymer Electrolyte Reviews-1*, Editado por J. R. MacCallum e C. A. Vincent (1987), (Elsevier, Essex, Inglaterra).
- [126] J.L. Souquet, M. Duclot e M. Levy, *Solid State Ionics*, **85**, (1996) 149.
- [127] M.A. Ratner e D.F. Shriver, *Chem. Rev.*, **88** (1988) 109.
- [128] J.H. Gibbs e E. A. Di Marzio, *J. Chem. Phys.*, **28** (1958) 373.
- [129] G. Adams e J. H. Gibbs, *J. Chem. Phys.*, **43**, (1965) 139.
- [130] C.A. Furtado, G. Goulart Silva, J.C. Machado, M.A. Pimenta e R.A. Silva, *J. Phys. Chem. B*, **103**, (1999) 7102.
- [131] W.-P. Pan, M.J. Whiteley, M.A. Serageldin e G. Cai, *Thermochim. Acta*, **173**, (1990) 85.
- [132] St. Stoeva, K. Gjurova e M. Zagorcheva, *Polym. Degrad. Stab.*, **67** (2000) 117.
- [133] A. Kaminska, H. Kaczmarek e J. Kowalonik, *Polymer*, **40**, (1999). 5781.
- [134] K. Murakoshi, R. Kogure, Y. Wada e S. Yanagida, *Chem. Lett.* (1997), 471.
- [135] K. Murakoshi, R. Kogure, Y. Wada e S. Yanagida, *Sol. Energy Mat. Sol. Cells* **55**, (1998) 113.

- [136] T.K. Däubler, I. Glowacki, U. Scherf, J. Ulanski, H.-H. Hörhold e D. Neher, *J. Appl. Phys.*, **86**, (1999) 6915.
- [137] U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser; F. Weissortel, J. Salbeck, H. Spreitzer e M. Grätzel, *Nature*, **395**, (1998) 583.
- [138] B.O' Reagan e D. T. Schwartz, *J. Appl. Phys.*, **80**, (1996) 4749.
- [139] B.O' Reagan, D.T. Schwartz, S. M. Zakeeruddin e M. Grätzel, *Adv. Mater.*, **12**, (2000) 1263.
- [140] F. Cao, G. Oskam e P. C. Searson, *J. Phys. Chem.*, **99**, (1995) 17071.
- [141] M. Matsumoto, H. Miyasaki, K. Matsuhiro, Y. Kumashiro e Y. Takaoka, *Solid State Ionics*, **89**, (1996) 263.
- [142] K. Tennakone, G.K.R. Senadeera, V.P.S. Perera, I.R.M. Kottegoda e L.A.A. De Silva, *Chem. Mater.*, **11**, (1999) 2474.
- [143] W. Kubo, K. Murakoshi, T. Kitamura, Y. Wada, K. Habusa, H. Shirai e S. Yanagida, *Chem. Lett.*, **12**, (1998) 1241.
- [144] Anotação pessoal.
- [145] R. Knödler, I. Sopka, F. Harbach e H. W. Grünling, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **30**, (1993) 277.
- [146] A.F. Nogueira e M.-A. De Paoli, *Sol. Energy Mat. Sol. Cells*, **61**, (2000) 135.
- [147] Y. Tachibana, J.E. Moser, M. Grätzel, D.R. Klug e J.R. Durrant, *J. Phys. Chem.*, **100**, (1996) 20056.
- [148] S.A. Haque, Y. Tachibana, D.R. Klug e J.R. Durrant, *J. Phys. Chem. B*, **102**, (1998) 1745.
- [149] Carlo Alberto Bignozzi, anotação pessoal
- [150] E. Topoglidis, T. Lutz, R. Willis, C. Barnett, A.E.G. Cass e J.R. Durrant, *Faraday Disc.*, **116**, (2000) 35.
- [151] www.solaronix.ch/rutheniu2.htm, dia 28/08/1998 às 15:39h
- [152] S. Ito, K. Ishikawa, C.-J. Wen, S. Yoshida e T. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **73**, (2000) 2609.
- [153] Z. Kebede e S.-E. Lindquist, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **51** (1998) 291.
- [154] N. Papageorgiou, Y. Athanassov, M. Armand, P. Bonhôte, H. Pettersson, A. Azam e M. Grätzel, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, (1996) 3099.

- [155] R.A. Caruso, M. Giersig, F. Willig e M. Antonietti, *Langmuir*, **14**, (1998) 6333.
- [156] R.A. Caruso, M. Giersig, F. Willig e M. Antonietti, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **102** (1998) 1540.
- [157] A.F. Nogueira, Tese de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas-Unicamp, Campinas, 1998.
- [158] A.F. Nogueira, J.R. Durrant e M.-A. De Paoli, *Adv. Mater.*, **13**, (2001) 826.
- [159] S.Y. Huang, G. Schlichthörl, A.J. Nozik, M. Grätzel e A.J. Frank, *J.Phys.Chem.B*, **101**, (1997) 2576.
- [160] R. Grünwald e H. Tributsch, *J. Phys. Chem.*, **101** (1997) 2564.
- [161] Resultado obtido no Imperial College em Londres pelo grupo de Prof. James Durrant ao estudar os processos de recombinação em células análogas com junção líquida.
- [162] M.L. Rosenbluth e N.S. Lewis, *J. Phys. Chem.*, **93**, (1989) 3735.
- [163] M.X. Tan, P.E. Laibinis, S.T. Nguyen, J.M. Kesselman, C.E. Stantone e N.S. Lewis, *Prog. Inorg. Chem.*, **41**, (1994) 21.
- [164] A.Kumar, P.G.Santangelo e N.S.Lewis, *J. Phys. Chem.*, **96**, (1992) 834.
- [165] G. Redmond, D. Fitzmaurice, *J. Phys. Chem.* **97**, (1993) 1426.
- [166] B. Enright, G. Redmond e D. Fitzmaurice, *J. Phys. Chem.*, **98**, (1994) 6195.
- [167] Y. Liu, A.Hagfeldt, X.R. Xiao e S.-E. Lindquist, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **55**, (1998) 267.
- [168] S.A. Haque, Y. Tachibana, R.L. Willis, J.E. Moser, M. Grätzel, D.R. Klug e J.R. Durrant, *J. Phys. Chem. B*, **104**, (2000) 538.
- [169] S. Mathur e B.M. Moudgil, *J. Colloid Interface Sci.*, **95**, (1997) 573.
- [170] S. Chibowski e M. Paszkiewicz, *Adsorption Sci. Tech.*, **17**, (1999) 845.
- [171] O. Kohle, M. Grätzel, A.F. Meyer e T.B. Meyer, *Adv. Mater.*, **9**, (1997) 904.
- [172] M. Turrion, B. Macht, P. Salvador e H. Tributsch, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **212**, (1999) 51.
- [173] M. Amirasr, Md. K. Nazeeruddin e M. Grätzel, *Thermochim. Acta*, **348**, (2000) 105.
- [174] D.C. Dragunski, A. R. Freitas, A.F. Rubira e E.C. Muniz, *Polym. Degrad. Stab.*, **67**, (2000) 239.
- [175] E. Olsen, G. Hagen e S-E. Lindquist, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **63**, (2000) 267.
- [176] M. Soto-Oviedo e M.-A. De Paoli, submetido para publicação

- [177] Y. Miyasaki, Z. Kamiya, M. Matsumoto, K. Matsuhiro, Y. Takaoka e S. Murasawa, 4th Workshop of High Effective Solar Cells, Nara, Japão (1994).
- [178] A.F. Nogueira, M.-A. De Paoli, I. Montanari, R. Monkhouse, J. Nelson e J.R. Durrant, *J. Phys. Chem. B.*, (2001), no prelo.
- [179] U. Bach, Y. Tachibana, J.-E. Moser, S. A. Haque, J. R. Durrant, M. Grätzel, D. Klug, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, (1999) 7445.
- [180] [http:// www.er.doe.gov/production/bes/chm/photochem/panela1.html](http://www.er.doe.gov/production/bes/chm/photochem/panela1.html) dia 11/04/1997
- [181] J.B. Asbury, R.J. Ellingson, H.N. Ghosh, S. Ferrere, A.J. Nozik e T. Lian, *J. Phys. Chem.*, **103**, (1999) 3110.
- [182] R. Huber, S. Spörlein, J.-E. Moser, M Grätzel e J. Wachtveitl, *J. Phys. Chem. B*, **104**, (2000) 8995.
- [183] G. Smestad, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **32**, (1994) 273.
- [184] A. Zaban, S. Ferrere, B. Gregg, *J. Phys. Chem. B*, **102**, (1998) 452.
- [185] A. Zaban, A. Meier, B. Gregg, *J. Phys. Chem. B*, **101**, (1997) 7985.
- [186] J.-E. Moser e M. Grätzel, *Helv. Chim. Acta*, **65**, (1982) 1436.
- [187] J. Nelson, *Phys. Rev. B*, **59**, (1999) 15374.
- [188] S.A. Haque, "Charge recombination kinetics in dye sensitised nanocrystalline solar cells", PhD, Imperial College, Londres, Inglaterra, (2000).
- [189] P. Foggi e L. Bussotti em *European Photochemistry Association Newsletter*, **66** (1999) 1.
- [190] J.R. Durrant, "Transient Absorption Spectroscopy of Photosystem II", Ph.D., University of London, Londres, Inglaterra (1992).
- [191] G. Porter em "Flash Photolysis and Spectroscopy. A New Method for the Study of Free Radical Reactions" Proc. Roy. Soc. A **200** (1950) 284.
- [192] P.A. Anfinrud, C.K. Johnson, R. Sension e R.M. Hochstrasser em "Applied Laser Spectroscopy: Techniques, Instrumentation and Applications", editado por D.L. Andrews, Cap. 10 (1992) (VCH Publishers, Nova Iorque, EUA); N.J. Turro, "Modern Molecular Photochemistry" (1991) (University Science Books, Sausalito, EUA).
- [193] R. Devonshire e J. Weiss, *J. Phys. Chem.*, **72**, (1968) 3815.
- [194] S. Pelet, J.-E. Moser e M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B*, **104**, (2000) 1791.
- [195] S.G. Yan, J.S. Prieskorn, Y.J. Kim e J.T. Hupp, *J. Phys. Chem. B*, **104**, (2000) 10871.

[196] I. Montanari, D.R. Klug e J.R. Durrant, submetido.

[197] A.C Fisher, L.M. Peter, E.A. Ponomarev, A.B. Walker e K.G.U. Wijyantha, *J. Phys. Chem. B*, **104**, (2000) 949.