



UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Estudo de novos eletrólitos poliméricos e aplicação em células
solares de TiO₂/corante**

Dissertação de Mestrado

Flávio Santos Freitas

Orientadora: Profa. Dra. Ana Flávia Nogueira

Campinas

2009

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE
QUÍMICA DA UNICAMP

F884e Freitas, Flávio Santos.
Estudo de novos eletrólitos poliméricos e aplicação
em células solares de TiO₂/corante / Flávio Santos
Freitas. -- Campinas, SP: [s.n], 2009.

Orientadora: Ana Flávia Nogueira.

Dissertação - Universidade Estadual de Campinas,
Instituto de Química.

1. Células solares. 2. Eletrólito polimérico. 3. Líquido
iônico. I. Nogueira, Ana Flávia. II. Universidade Estadual
de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: Study of new polymer electrolytes and application in TiO₂/dye solar cells

Palavras-chaves em inglês: Solar cells, Polymer electrolyte, Ionic liquid

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Mestre em Química na área de Química Inorgânica

Banca examinadora: Ana Flávia Nogueira (orientadora), Agnieszka Joanna Pawlicka Maule (IQSC-USP), Paulo Cesar Muniz de Lacerda Miranda (IQ-UNICAMP)

Data de defesa: 16/07/2009

*Utopia [...] ella está en el horizonte.
Me acerco dos pasos, ella se aleja dos pasos.
Camino diez pasos y el horizonte se corre diez pasos más allá.
Por mucho que yo camine, nunca la alcanzaré.
Para que sirve la utopia?
Para eso sirve: para caminar*

Eduardo Galeano, 1994

*Á minha mãe Vera,
ao meu pai José (in memoriam)
e aos meus irmãos Bruno e Eduardo
que sempre foram os meus maiores incentivadores.*

AGRADECIMENTOS

À Ana Flávia Nogueira, pela oportunidade de trabalho, orientação, motivação, compreensão e paciência em todas as discussões no decorrer de todo o mestrado.

À Jilian Nei de Freitas, pelo companheirismo, pela participação ativa e por todas as contribuições e intervenções realizadas para aprimorar ainda mais este trabalho – muito obrigado!

Ao Prof. Marco-Aurélio De Paoli e Profa. Cláudia Longo, pela contribuição de idéias e esclarecimento de dúvidas sempre tão pertinentes.

Aos colegas Agnaldo, César, João Eduardo, Lucas e Luiz Carlos, pelas proveitosas discussões, análises críticas e pelo companheirismo.

Aos demais colegas do Laboratório de Nanotecnologia e Energia Solar (LNES) e do Laboratório de Polímeros Condutores e Reciclagem (LPCR), Aline, Bárbara, Bruno, Daniela, Elem, Emanuely, Fabrício, Filippe, Giovanni, Hugo, Ivo, Joyce, Laura, Léa, Lívia, Marcelo, Márcia, Marcos, Mayara, Ryan, Soraya, Thaís, Vanessa e Wanderson, pela descontração e auxílio em algumas tarefas.

Aos meus professores de graduação e de pós-graduação, especialmente aos meus ex-orientadores Antônio Eduardo da Hora Machado e Valdemir Velani, pela iniciação à busca científica e por possibilitarem o meu gosto pela pesquisa.

Aos colegas estrangeiros, Jaykrushna, Messai e Alejandro, pelas oportunidades de crescimento profissional e pelos trabalhos que desenvolvemos juntos.

Aos funcionários do IQ que possibilitaram a realização de algumas medidas.

À Daiso Co. Ltd, Osaka/Japão, pelo fornecimento dos copolímeros para a realização deste trabalho.

Ao CNPq, pela bolsa de estudo e auxílios concedidos.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncroton (LNLS), pelas microscopias eletrônicas de varredura com emissão de campo.

Aos meus queridos amigos, especialmente Adriângela, Bárbara, Cleuzilene, Daniel, Danielle, Denise, Douglas Arend, Douglas Sete, Flávia, Helder, Janaína, José Tiago, Juliana, Kenji, Marília, Olício, Simone, Stefanie e Tatiane, que sempre forneceram palavras acolhedoras e atos irmãos – indispensáveis para toda a vida.

Ao Fábio, pelo companheirismo em todas as horas e correções realizadas nos meus textos.

A todos os meus queridos familiares, pelo apoio constante e incondicional tão primordial à minha existência.

A todos que diretamente ou indiretamente contribuíram para o bom andamento dos meus estudos e experimentações.

E a Deus, por sempre me proporcionar mais que mereço.

Curriculum vitae

Dados Pessoais

Nome: Flávio Santos Freitas

Nascimento: 20/09/1982 - Livramento de Nossa Senhora/BA - Brasil

Formação Acadêmica

2003 - 2007 Graduação em Química: Bacharelado e Licenciatura Plena.
Universidade Federal de Uberlândia, UFU, Uberlândia, Brasil

Atividades de Pesquisas

1. Iniciação Científica:

“Avaliação da atividade fotocatalítica de compósitos de dióxido de titânio e ftalocianina de zinco”.

Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais – FAPEMIG
(processos A-016/2005 e A-018/2006) – Período: 03/2005 a 02/2007

Orientação: Prof. Dr. Antônio Eduardo da Hora Machado / Dr. Valdemir Velani

2. Produção bibliográfica

MACHADO, A. E. H., FRANÇA, M. D., VELANI, V., MAGNINO, G. A., VELANI, H. M. M., FREITAS, F. S., MULLER JR., P. S., SATTLER, C., SCHMUCKER, M. “Characterization and Evaluation of the Efficiency of TiO₂/Zinc Phthalocyanine Nanocomposites as Photocatalysts for Wastewater Treatment Using Solar Irradiation”, *Int. J. Photoenergy (Online)*, p.Article ID 4823, 2008.

FREITAS, F.S., FREITAS, J.N., ITO, B., DE PAOLI, M.-A., NOGUEIRA, A.F. “Electrochemical and structural characterization of polymer gel electrolytes based on a PEO copolymer and an imidazolium-based ionic liquid for dye-sensitized solar cells”, submetido.

DAS, J., FREITAS, F.S., EVANS, I., NOGUEIRA, A.F., KHUSHALANI, D. “A Facile Nonaqueous Route for Fabricating Titania Nanorods and Its Viability in Quasi-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cell”, submetido.

3. Trabalhos mais relevantes apresentados em eventos e congressos

1. FREITAS, F. S., ITO, B. I., FREITAS, J. N., NOGUEIRA, A. F. "Investigação de eletrólitos poliméricos contendo líquido iônico e sua aplicação em células solares", XVII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Fortaleza/CE, 2009.

2. FREITAS, F. S., FREITAS, J. N., ITO, B. I., NOGUEIRA, A. F. "High efficiency dye-sensitized solar cells using polymer electrolyte based on ionic liquid", LatinDisplay 2008, Campinas/SP, 2008.

3. FREITAS, F. S., BENEDETTI, J. E., ITO, B. I., FREITAS, J. N., NOGUEIRA, A. F. "Addition of an Ionic Liquid in Polymer Electrolytes for Application in Dye-Sensitized Solar Cells", The 11th International Symposium on Polymer Electrolytes, Ofir/Portugal, 2008.

5. FREITAS, F. S., VELANI, V., MACHADO, A. E. H. "Comparação da atividade do TiO₂ e TiO₂ fotossensibilizado por ftalocianina de zinco sob luz ultravioleta e visível", 29^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia/SP, 2006.

7. FREITAS, F. S., VELANI, V., MACHADO, A. E. H. "Avaliação da atividade fotocatalítica do TiO₂ puro e TiO₂ sensibilizado por ftalocianina de zinco" III Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados, Campinas/SP, 2005.

Estágios

1. Estágio de conclusão de curso na empresa Nanobrax Soluções Tecnológicas e Prestação de Serviços LTDA durante o período de 10/04/2007 a 31/07/2007 (457 horas), na área de Físico-Química.

2. Estágio no Programa de Estágio Docente C (PED C) na disciplina Química Inorgânica II (QI-542) do Instituto de Química/UNICAMP, para o curso de Graduação em Química diurno, no primeiro semestre de 2009.

Resumo

ESTUDO DE NOVOS ELETRÓLITOS POLIMÉRICOS E APLICAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES DE TiO₂/CORANTE

Neste trabalho foram investigados eletrólitos poliméricos baseados em poli(óxido de etileno-co-2-(2-metoxietoxi) etilglicidiléter) - P(EO-EM) com adição do oligômero dibenzoato de etileno-glicol (DIB)/LiI/I₂ e poli(óxido de etileno-co-óxido de propileno) - P(EO-PO), com adição do líquido iônico iodeto de 1-metil-3-propilimidazólio (MPII)/I₂ (com e sem a presença de LiI), visando a aplicação em células solares de TiO₂/corante. Os eletrólitos foram caracterizados por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (¹H RMN) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). Para o sistema P(EO-EM)/DIB, os estudos realizados por DSC e FTIR mostraram alta homogeneidade entre os componentes, com evidências de coordenação de sal no copolímero e no oligômero. Nas medidas de condutividade iônica, verificou-se saturação em $\sim 10^{-5}$ S cm⁻¹ a partir de 10 % de LiI para todas as proporções de PEO-EM/DIB. Como consequência, a aplicação de eletrólitos com 20 % de LiI apresentou resultados bem similares, independente da proporção de DIB no sistema, indicando que os processos cinéticos relacionados ao transporte de carga são diferentes dos eletrólitos géis reportados na literatura, não sendo verificada mudança no potencial de circuito aberto (V_{OC}) dos dispositivos. Para o sistema P(EO-PO)/MPII, as análises por DSC, FTIR e ¹H RMN evidenciaram interações entre o oxigênio do copolímero e o hidrogênio do cátion imidazólio, possibilitando aumento na difusão do par I⁻/I₃⁻ (estimado em $1,9 \times 10^{-7}$ cm² s⁻¹ para o eletrólito com 70 % de MPII). A maior condutividade iônica foi obtida para o eletrólito com 70 % de MPII ($2,4 \times 10^{-3}$ S cm⁻¹), possibilitando a montagem de células solares com eficiência de 5,66 %. Para todos os dispositivos, a presença de íons I₃⁻ promoveu aumento nas reações de recombinação, observando-se valores menores para o V_{OC} com o aumento da concentração de MPII nos eletrólitos. Após a adição de LiI, não foram observadas melhores eficiências em comparação aos dispositivos montados sem a adição do sal. Esses resultados indicam que eletrólitos poliméricos baseados na combinação de polímero e líquido iônico consistem em sistemas promissores para aplicação em células solares.

Abstract

STUDY OF NEW POLYMER ELECTROLYTES AND APPLICATION IN TiO₂/DYE SOLAR CELLS

New polymer electrolytes based on poly(ethylene oxide-co-2-(2-methoxyethoxy)ethylglycidylether) - P(EO-EM) with addition of the oligomer ethyleneglycol dibenzoate (DIB)/LiI/I₂, and poly(ethylene oxide-co-propylene oxide) - P(EO-PO) with addition of the ionic liquid 1-methyl-3-propylimidazolium (MPII)/I₂ (with and without LiI) were investigated in this work aiming at the application in dye-sensitized solar cells. The electrolytes were characterized using Differential Scanning Calorimetry (DSC), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Nuclear Magnetic Resonance (¹H NMR) and Complex Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). For the P(EO-EM)/DIB system, the DSC and FTIR measurements revealed a homogeneous mixture, with evidence of coordination of the salt with both the copolymer and the oligomer. The ionic conductivity measurements presented saturation in $\sim 10^{-5}$ S cm⁻¹ for samples containing at least 10 % of LiI, for all P(EO-EM)/DIB concentration ratios. As consequence, the solar cells assembled with electrolytes containing 20 % of LiI presented similar performance, regardless of the DIB concentration, indicating that the kinetic processes related to the charge transport in these systems are different from those usually observed for gel electrolytes (which cause changes in the open circuit potential, V_{OC} , of the devices). For the P(EO-PO)/MPII system, the DSC, FTIR and ¹H NMR measurements revealed the presence of interactions between the oxygen atoms in the copolymer and the hydrogen atoms from the imidazolium cation, which increased the diffusion of the I⁻/I₃⁻ redox couple (estimated to be $1,0 \times 10^{-7}$ cm² s⁻¹ for the electrolyte containing 70 % of MPII). The highest ionic conductivity was observed for the electrolyte containing 70 % of MPII ($2,4 \times 10^{-3}$ S cm⁻¹), leading to the assembly of solar cells with 5,66 % of efficiency. In all the devices assembled, the presence of I₃⁻ ions leads to an increase of the recombination reactions, thus reducing the V_{OC} values. This effect is more pronounced for higher concentrations of MPII in the electrolyte. After addition of LiI to these systems, no improvements in the device efficiency were observed. These results show that polymer electrolytes based on the mixture of polymer and ionic liquids are very promising systems for application in solar cells.

Sumário

Lista de Tabelas	xix
Lista de Figuras.....	xxi
Capítulo I - Introdução.....	1
I.1. Energia	3
I.2. Células Solares.....	4
I.3. Células Solares de TiO ₂ /Corante	9
I.4. Eletrólito.....	15
I.4.1. Par redox.....	17
I.4.2. Eletrólito líquido.....	17
I.4.3. Líquidos iônicos.....	19
I.4.4. Eletrólito polimérico	23
<i>I.4.4.1. Eletrólito Polimérico Gel</i>	<i>27</i>
Capítulo II - Objetivos	29
Capítulo III - Eletrólito Polimérico Gel de P(EO-EM) com DIB.....	33
III.1. Introdução	35
III.2. Parte Experimental	37
III.2.1. Preparação de soluções dos eletrólitos poliméricos	37
III.2.2. Propriedades térmicas	37
III.2.3. Difração de Raios-X (DRX)	37
III.2.4. Condutividade iônica.....	38
III.2.5. Espectroscopia de Infravermelho (FTIR).....	38
III.3. Resultados e Discussão	39
III.3.1. Propriedades térmicas	39
III.3.2. Difração de Raios-X (DRX)	42
III.3.3. Condutividade iônica.....	44
III.3.4. Espectroscopia de Infravermelho (FTIR).....	48
III.4. Conclusões Parciais	51
Capítulo IV - Eletrólito Polimérico Gel de P(EO-PO) com MPIL.....	53
IV.1. Introdução	55

IV.2. Parte Experimental	56
IV.2.1. Preparação de soluções dos eletrólitos poliméricos	56
IV.2.2. Propriedades térmicas	57
IV.2.3. Difração de Raios-X (DRX)	57
IV.2.4. Condutividade Iônica e Caracterização Eletroquímica.....	57
IV.2.4.1. Condutividade Iônica.....	57
IV.2.4.2. Caracterização Eletroquímica	57
IV.2.4.2.1. Voltametria Cíclica	57
IV.2.4.2.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	58
IV.2.5. Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)	58
IV.2.6. Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (¹ H RMN).....	58
IV.3. Resultados e Discussão	58
IV.3.1. Propriedades térmicas	58
IV.3.2. Difração de Raios-X (DRX)	62
IV.3.3. Condutividade iônica.....	64
IV.3.4. Caracterização Eletroquímica	67
IV.3.4.1. Voltametria Cíclica	67
IV.3.4.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	69
IV.3.5. Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)	73
IV.3.6. Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (¹ H RMN).....	76
IV.4. Conclusões Parciais	78
Capítulo V - Aplicação de Eletrólitos Poliméricos Géis em Células Solares	
de TiO₂/corante.....	81
V.1. Introdução	83
V.2. Parte Experimental	83
V.2.1. Preparação e caracterização dos eletrodos.....	83
V.2.2. Montagem e caracterização das células solares	84
V.3. Resultados e Discussão	85
V.3.1. Caracterização do filme de TiO ₂	85
V.3.2. Caracterização das células solares com P(EO-EM)/DIB	86
V.3.3. Caracterização das células solares com P(EO-PO)/MPII	89

V.4. Conclusões Parciais	94
Capítulo VI - Considerações Finais	97
Capítulo VII - Referências bibliográficas.....	103

Lista de Tabelas

Tabela I-1 – Reações e cinéticas de transferência eletrônica em células sensibilizadas por um complexo de rutênio (III), onde S, S* e S ⁺ representam o corante no estado fundamental, no estado excitado e na forma oxidada, respectivamente.....	12
Tabela III-1 – Temperatura de transição vítrea (T _g) dos componentes puros e dos eletrólitos com P(EO-EM)/DIB com diferentes concentrações do sal Lil.....	41
Tabela III-2 – Condutividades iônicas dos eletrólitos com P(EO-EM) obtidas em atmosfera de argônio e temperatura de 30 °C.	47
Tabela III-3 – Atribuição de bandas nos espectros FTIR para os componentes P(EO-EM) e DIB puros, a mistura entre eles na proporção 30:70 sem e com a adição de Lil (I ₂ na proporção molar 1:10 em relação a concentração de Lil).	49
Tabela IV-1 – Temperatura de transição vítrea (T _g) do P(EO-PO) puro e dos eletrólitos com P(EO-PO)/MPII com diferentes concentrações do sal Lil.....	62
Tabela IV-2 – Valores de condutividade iônica de eletrólitos P(EO-PO)/MPII com e sem adição de Lil, obtidos por EIE a 30 °C. A concentração de I ₂ foi ajustada na proporção 1:10 em relação a concentração de I ⁻	66
Tabela IV-3 – Parâmetros obtidos por ajuste nos espectros de impedância em filmes de eletrólito entre eletrodos de platina, utilizando o circuito equivalente R _S (C)(R _{TcO}).	72
Tabela IV-4 – Atribuição de bandas nos espectros FTIR para os componentes P(EO-EM) e DIB puros, a mistura entre eles na proporção 30:70 sem e com a adição de Lil (I ₂ na proporção molar 1:10 em relação a concentração de Lil).	74
Tabela V-1 – Parâmetros de células solares obtidos com eletrólitos poliméricos com 30 e 70 % de DIB em P(EO-EM) e 20 % de Lil e I ₂ (proporção molar de 1:10 em relação a Lil) a 10 e 100 mW cm ⁻²	86

Tabela V-2 – Parâmetros de células solares obtidos com eletrólitos poliméricos com 40 e 70 % de MP11 e I₂ (proporção molar de 1:10 em relação a concentração de I⁻) em P(EO-PO) a 10 e 100 mW cm⁻² 89

Tabela V-3 – Parâmetros de células solares obtidos com eletrólitos poliméricos contendo 40 e 70 % de MP11 em P(EO-PO) a 10 e 100 mW cm⁻² com adição de 20 % de LiI e I₂ (proporção molar de 1:10 em relação a concentração de I⁻). 92

Lista de Figuras

- Figura I-1 – Circuito equivalente para uma célula solar sob iluminação, onde I_L é a corrente gerada pela luz, I_{SAT} é a corrente de saturação, R_S é a resistência em série, R_{SHUNT} é a resistência *Shunt* e V é o potencial aplicado. 5
- Figura I-2 – Efeito das resistências em série (R_S) e Shunt (R_{SHUNT}) nas curvas corrente-potencial ($I-V$) de células solares. Adaptado da referência 8..... 6
- Figura I-3 - Representação gráfica de uma curva $I-V$ típica com parâmetros de avaliação. Adaptado da referência 8..... 7
- Figura I-4 – Separação entre as bandas de valência e de condução (*band gap*) apresentados em elétron-volt (eV) de semicondutores, usando o eletrodo normal de hidrogênio (NHE) como referência. Adaptado da referência 5..... 10
- Figura I-5 - Representação esquemática e reações envolvidas no processo de conversão de energia de uma célula fotoeletroquímica de TiO_2 sensibilizada por corante. (S = corante sensibilizador). Adaptado da referência 16..... 11
- Figura I-6 – Espectro solar com distribuição espectral da radiação solar difusa e direta com ângulo de $48,2^\circ$ incidente acima da atmosfera e ao nível do mar (AM 1.5). A luz solar acima da atmosfera corresponde a AM0 (*Air Mass zero*), que não é afetada pela atmosfera, correspondendo a uma potência de irradiação de 1360 W m^{-2} , enquanto para irradiação AM1.5 corresponde a 1000 W m^{-2} . Adaptado da referência 13
- Figura I-7 – Estrutura do corante cis-bis(isotiocianato)bis(2,2-bipiridina-4,4-dicarboxilato)rutenato(II) de bis(tetrabutilamônio), também conhecido comercialmente como N719 ou Rutênio 535-bisTBA..... 14
- Figura I-8 – Modelo esquemático para condução de cátions alcalinos em PEO... 24
- Figura I-9 – Estrutura do copolímero poli(óxido de etileno-co-epicloridrina) contendo os co-monômeros nas proporções m e n , respectivamente. 25
- Figura I-10 –Estrutura do copolímero poli(óxido de etileno-co-2-(2-metoxietóxi)-etilglicidil-éter), P(EO-EM) contendo os co-monômeros nas proporções m e n , respectivamente..... 26

Figura III-1 – Estrutura química do dibenzoato de oligo-etileno glicol (DIB) e do copolímero poli(óxido de etileno-co-2-(2-metoxietoxi) etil glicidil éter) – P(EO-EM).....	36
Figura III-2 – Curvas de DSC do copolímero P(EO-EM) e do oligômero DIB puros, em atmosfera de nitrogênio com taxa de aquecimento de 10 °C min ⁻¹	39
Figura III-3 – Curvas de DSC do copolímero P(EO-EM) com (A) 30, (B) 50 e (C) 70% em massa de DIB com diferentes concentrações de Lil em atmosfera de nitrogênio com taxa de aquecimento de 10 °C min ⁻¹	40
Figura III-4 – Intervalos de transição vítrea considerando o início e o término da transição com indicação da temperatura no ponto de inflexão (Tg) como ponto médio para os eletrólitos poliméricos com (A) 30, (B) 50 e (C) 70 % de DIB em P(EO-EM) com diferentes concentrações de Lil/I ₂	41
Figura III-5 – Difratoograma de raios-X do PEO (5 x 10 ⁶ g mol ⁻¹) reproduzido da referência 109.	43
Figura III-6 – Difratoograma de raios-X do copolímero P(EO-EM) e do oligômero DIB puros.	43
Figura III-7 – Difratoograma de raios-X da mistura entre o copolímero P(EO-EM) e o oligômero DIB (30 e 70%), do sal Lil puro e dos eletrólitos com 30 e 70% de DIB e 20% de Lil (I ₂ na proporção molar 1:10 em relação a concentração de Lil).	44
Figura III-8 – Diagrama de Nyquist representativo para um filme de eletrólito polimérico entre eletrodos bloqueantes. O eixo Z'' representa a impedância imaginária, o eixo Z' representa a impedância real, o valor R _b representa a resistência do eletrólito e ω é freqüência de perturbação do sistema.....	45
Figura III-9 – Diagramas de Nyquist de filmes de eletrólitos de P(EO-EM) com 30 % de DIB e diferentes concentrações de sal obtidos entre eletrodos de aço inoxidável em atmosfera de argônio a 30 °C com espessura do filme não fixa. A escala de freqüência utilizada foi de 10 ⁰ – 10 ⁶ Hz com amplitude de potencial de 10 mV.	45
Figura III-10 – Variação da condutividade iônica de P(EO-EM) com proporções de (○) 30 %, (Δ) 50 % e (□) 70 % de DIB em função da concentração de Lil (I ₂ na	

proporção molar 1:10 em relação a concentração de Lil), obtida entre eletrodos de aço inoxidável em atmosfera de argônio e temperatura de 30 °C.	46
Figura III-11 – Espectro FTIR do dibenzoato de oligo-etileno glicol (DIB) e do copolímero poli(óxido de etileno-co-2-(2-metoxietoxi) etil glicidil éter) (P(EO-EM)).	48
Figura III-12 – Espectro FTIR da mistura de P(EO-EM) com 70 % de DIB e do eletrólito com 70 % de DIB com 20 % de Lil.	50
Figura IV-1 – Número de publicações verificado através de busca no <i>Web of Science</i> utilizando as palavras-chaves <i>ionic liquid, electrolyte</i> e <i>solar cells</i> ...	55
Figura IV-2 – Estrutura química do iodeto de 1-metil-3-propilimidazólio (MPII) e do copolímero poli(óxido de etileno-co-óxido de propileno) (P(EO-PO)).	56
Figura IV-3 – Curvas de DSC do copolímero P(EO-PO) e MPII puros, em atmosfera de nitrogênio com taxa de aquecimento de 10 °C min ⁻¹	59
Figura IV-4 – Curvas de DSC de eletrólitos contendo o copolímero P(EO-PO) e MPII/I ₂ em diferentes proporções, em atmosfera de nitrogênio com taxa de aquecimento de 10 °C min ⁻¹	60
Figura IV-5 – Curvas de DSC de eletrólitos poliméricos de P(EO-PO) com (A) 20 , (B) 40 e (C) 70 % de MPII em diferentes concentrações de Lil e I ₂ (proporção molar de 1:10 em relação a concentração de I ⁻), em atmosfera de nitrogênio com taxa de aquecimento de 10 °C min ⁻¹	61
Figura IV-6 – Difrátogramas de raios-X do copolímero P(EO-PO), do líquido iônico MPII com e sem a adição de I ₂ (proporção molar 1:10 em relação a concentração de I ⁻).	63
Figura IV-7 – Difrátogramas de raios X de eletrólitos poliméricos P(EO-PO) contendo 70 % de MPII com e sem adição de Lil. Na parte inferior é mostrado o difratograma do Lil.	64
Figura IV-8 – Variação da condutividade iônica de P(EO-PO) com adição de MPII (I ₂ na proporção molar 1:10 em relação a concentração de I ⁻), obtida por EIE em atmosfera de argônio e temperatura de 30 °C.	65

Figura IV-9 – Variação da condutividade iônica em diferentes concentrações de MPIL com adição de Lil (I ₂ na proporção molar 1:10 em relação a concentração de I ⁻), obtida por EIE em atmosfera de argônio e temperatura de 30 °C.	66
Figura IV-10 – Voltamogramas cíclicos de eletrólitos poliméricos com 20, 40 e 70 % em massa de MPIL entre eletrodos de platina com área ativa de 1 cm ² e velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹	67
Figura IV-11 – Circuito equivalente para o sistema Pt/eletrólito/Pt e ajustes nos diagramas de Nyquist e Bode de acordo com o circuito equivalente R _S (C)(R _{TCO}). A faixa de frequência utilizada foi de 10 ⁻⁴ a 10 ⁶ Hz com amplitude de potencial de 10 mV.	70
Figura IV-12 – Espectro FTIR do copolímero P(EO-PO) e do líquido iônico MPIL puros.	73
Figura IV-13 – Espectro FTIR dos eletrólitos poliméricos P(EO-PO) com 20 e 70 % de MPIL.	75
Figura IV-14 – ¹ H RMN (250 MHz) na região de 7,00 a 10,50 ppm, mostrando os deslocamentos químicos de hidrogênios atribuídos às posições 1 (posição α aos átomos de N), 3 e 4 identificadas na estrutura do MPIL para o líquido iônico puro e para os eletrólitos poliméricos. A mesma região de deslocamento químico foi mostrada para o P(EO-PO) puro para comparação.	76
Figura IV-15 – Representação da ligação de hidrogênio formada pela interação entre o cátion imidazólio e o heteroátomo presente na unidade de óxido de etileno.	77
Figura V-1 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo FEG-EM de filme de TiO ₂ depositados sobre FTO com aumentos de 55.000, 150.000 e 300.000 vezes.	85
Figura V-2 – Curvas I-V de células TiO ₂ /corante com eletrólito polimérico P(EO-EM) e (A) 30 e (B) 70 % de DIB, com 20 % de Lil e I ₂ (proporção molar de 1:10 em relação a Lil) a 10 e 100 mW cm ⁻²	87

Figura V-3 – Curvas *I-V* de células TiO_2 /corante contendo eletrólito polimérico P(EO-PO) com (A) 40 e (B) 70 % de MPIL e I_2 (proporção molar de 1:10 em relação a concentração de I^-), com irradiação de 10 e 100 mW cm^{-2} 90

Figura V-4 – Curvas *I-V* de células TiO_2 /corante com eletrólito polimérico com (A) 40 e (B) 70% de MPIL com adição de 20 % de Lil e I_2 (proporção molar de 1:10 em relação a concentração de I^-), com irradiação de 10 e 100 mW cm^{-2} .
..... 93

Capítulo I - Introdução

I.1. Energia

A produção energética é primordial à sobrevivência humana em todas as suas formas e mais do que a luta pela sobrevivência, a humanidade buscou sempre evoluir, descobrindo formas alternativas para atendimento de suas necessidades. Desta forma, a escassez de determinado recurso energético ou até mesmo a previsão sobre a sua indisponibilidade, impulsiona o surgimento de outros.

Das diversas fontes de energia, o petróleo é a mais importante, sendo responsável por 39 % da produção de energia no mundo. Porém, a crescente resistência mundial ao uso de combustíveis e tecnologias poluentes, o receio em relação ao efeito estufa e a permanente instabilidade das principais regiões produtoras de petróleo são aspectos que reforçam cada vez mais o processo de diversificação da matriz energética e a redução da importância do petróleo [1].

A associação entre consumo energético e níveis de gases na atmosfera pode ser ilustrada através da quantidade de energia consumida a partir de combustíveis fósseis. Por exemplo, no ano de 1998, 80 % da energia global consumida foi gerada a partir da queima de combustíveis fósseis, responsável pela emissão de quase 7×10^{12} quilos de carbono para a atmosfera. Com a manutenção da média de desenvolvimento industrial atual, no ano de 2100 estima-se que o consumo energético seria responsável por um aumento de aproximadamente 343 % nestas emissões, se mantido o combustível fóssil como recurso energético principal [2]. Tais perspectivas geraram discussões mundiais diante das possíveis conseqüências sociais, econômicas e ambientais, culminando em um tratado internacional conhecido como Protocolo de Quioto [3], que estabelece compromissos para a redução da emissão de gases, considerada a principal causa do aquecimento global.

Diante deste cenário, a aposta na produção de uma energia segura, renovável e limpa, como a energia solar, mostra-se totalmente indispensável. Além de ser responsável pela manutenção da vida na Terra, a radiação solar apresenta um potencial anual de 10 mil vezes o consumo energético mundial, o

que a caracteriza como uma inesgotável fonte com capacidade de captação em espaços improdutíveis e conversão em outras formas de energia, como térmica ou elétrica [4].

I.2. Células Solares

Considerando a diversidade de células solares existentes atualmente, os dispositivos que convertem energia solar em energia elétrica podem ser classificados em quatro tipos: (i) células solares de silício cristalino, (ii) células solares de filmes finos, (iii) células solares orgânicas e (iv) células solares sensibilizadas por corante. Dentre estas, os módulos construídos a partir de células solares de silício apresentam maior eficiência de conversão de energia, em torno de 24% [5], determinando o domínio comercial de tais dispositivos.

A conversão de luz solar em energia elétrica pode ser entendida como um processo de transferência energética. A absorção de fótons provoca a excitação de elétrons em alguns materiais, promovendo-os a estados mais energéticos, com geração de portadores de carga. Posteriormente, a energia absorvida pode ser coletada por um circuito externo, gerando corrente elétrica [6]. Tal processo ocorre em materiais conhecidos como semicondutores e são possibilitados pelo efeito fotovoltaico, descoberto por Becquerel em 1839 [7].

No funcionamento de uma célula solar sob iluminação e em condições de curto-circuito, a corrente originada no dispositivo sofre influência de dois componentes opostos: (i) a fotocorrente gerada (I_L) promovida pelos portadores de carga induzidos pela luz e (ii) a corrente de saturação (I_{SAT}) promovida por reações de recombinação. A diferença entre elas fornece a corrente medida externamente (I) [8], indicada por:

$$I = I_L - I_{SAT} \quad \text{Equação I-1}$$

A Equação I-1 mostra que, mesmo quando não existe potencial aplicado (condições de curto-circuito), nem todo portador de carga contribui para a geração de eletricidade. Isto ocorre porque uma fração de portadores de carga é gerada distante de pontos coletadores, possibilitando reações de recombinação. A atribuição de um circuito-equivalente para a célula solar (Figura I-1) permite uma melhor definição da I_{SAT} em função da resistência em série (R_S) e da resistência Shunt (R_{SHUNT}) [8].

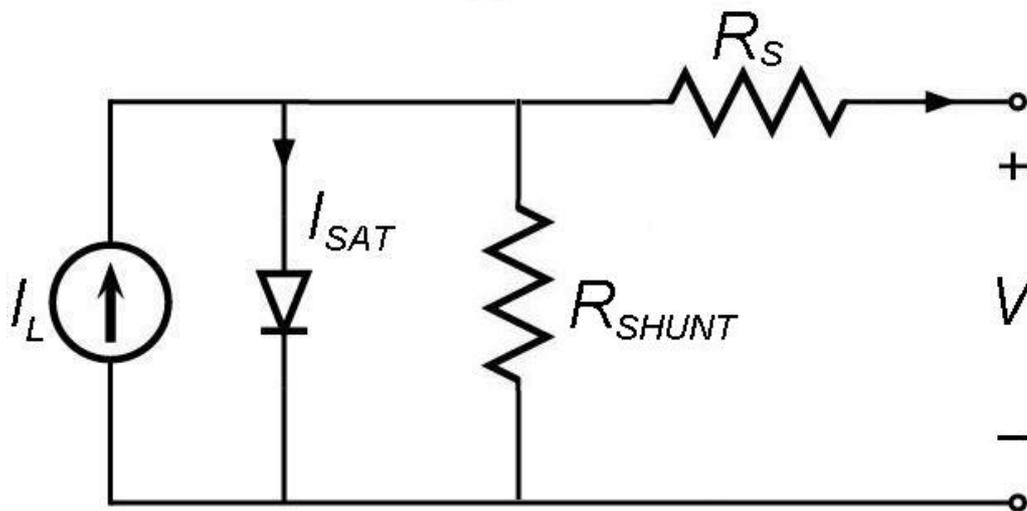


Figura I-1 – Circuito equivalente para uma célula solar sob iluminação, onde I_L é a corrente gerada pela luz, I_{SAT} é a corrente de saturação, R_S é a resistência em série, R_{SHUNT} é a resistência Shunt e V é o potencial aplicado.

Um aumento da R_S indica uma dificuldade maior na coleta de elétrons para o circuito externo, aumentando as perdas de corrente e, portanto, aumento da I_{SAT} . De forma oposta, um aumento na R_{SHUNT} provoca diminuição da I_{SAT} , pois representa um aumento na resistência relativa ao fluxo oposto das cargas geradas, direcionando a corrente elétrica para uma coleta mais eficiente. O efeito de cada uma das resistências presentes no circuito pode ser melhor visualizado na Figura I-2.

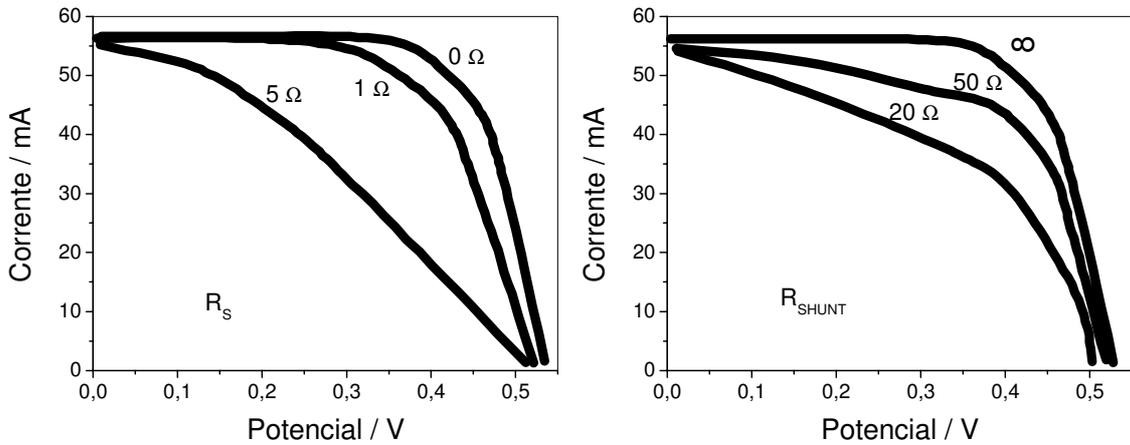


Figura I-2 – Efeito das resistências em série (R_s) e Shunt (R_{SHUNT}) nas curvas corrente-potencial ($I-V$) de células solares. Adaptado da referência 8.

A partir de tais considerações, é possível reescrever a Equação I-1, considerando os efeitos das R_s e R_{SHUNT} como:

$$I = I_L - I_0 \left[\exp \frac{e(V + IR_s)}{mkT} - 1 \right] - \frac{V + IR_s}{R_{SHUNT}} \quad \text{Equação I-2}$$

onde I_0 é a corrente de escuro, e é a carga do elétron, V é o potencial aplicado, m é um fator de não idealidade ($1 < m < 2$), k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta.

Como verificado pela Equação I-2, o maior valor de fotocorrente é obtido em condições de curto-circuito (I_{SC}), quando o V é igual a zero. Logo,

$$I_{SC} \equiv I(V = 0) = I_L \quad \text{Equação I-3}$$

De forma oposta, se o dispositivo for mantido em condição de circuito aberto, I é igual a zero e a maior voltagem é verificada no dispositivo. Este maior valor é denominado de potencial de circuito aberto (V_{OC}) e é definido a partir da simplificação da Equação I-2 em:

$$V_{OC} = m \frac{kT}{e} \ln \left[\frac{I_L}{I_0} + 1 \right] \quad \text{Equação I-4}$$

Considerando as definições da I_{SC} e do V_{OC} apresentadas pelas equações I-3 e I-4, é possível descrever uma curva corrente-potencial (I - V) característica como:

$$I = I_{SC} \left[1 - \exp \left(- \frac{e(V_{OC} - V)}{mkT} \right) \right] \quad \text{Equação I-5}$$

A análise da uma curva I - V , como indicado na Figura I-3, demonstra que a célula solar apresenta geração de energia somente na região da curva entre os pontos correspondentes a I_{SC} e V_{OC} . Isto porque em condições de curto-circuito e de circuito aberto, o dispositivo não gera potência.

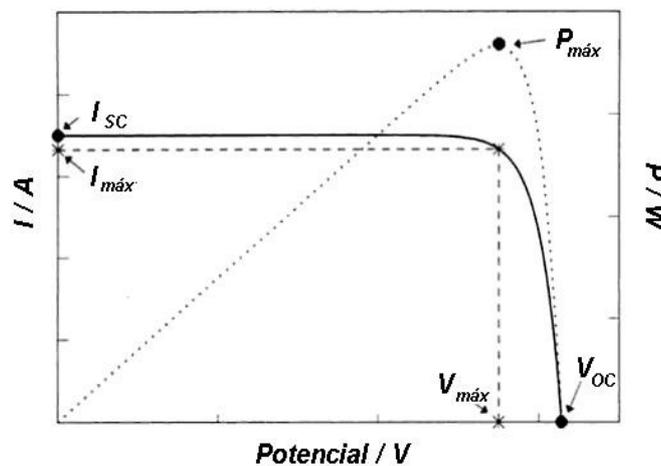


Figura I-3 - Representação gráfica de uma curva I - V típica com parâmetros de avaliação. Adaptado da referência 8.

A potência teórica (P_t) gerada pelo dispositivo é calculada através do produto da corrente de curto circuito (I_{SC}) com o potencial de circuito aberto (V_{OC}), como apresentado na Equação I-6.

$$P_t = V_{OC} \times I_{SC} \quad \text{Equação I-6}$$

Já a potência máxima ($P_{máx}$) é obtida quando a resistência externa se iguala a resistência interna da célula, sendo seu valor calculado através do maior produto entre os pares de corrente e potencial correspondentes, ou seja, o produto da corrente de ponto máximo ($I_{máx}$) pelo potencial de ponto máximo ($V_{máx}$), expresso pela Equação I-7.

$$P_{máx} = V_{máx} \times I_{máx} \quad \text{Equação I-7}$$

A relação entre a P_t e a $P_{máx}$ obtidas é descrita através de um parâmetro conhecido como fator de preenchimento (FF), mostrado na Equação I-8 e indicado na Figura I-3 como uma relação entre a área do retângulo formado pelo produto $V_{máx} \times I_{máx}$ e o produto $V_{OC} \times I_{SC}$. O FF fornece uma medida quantitativa da forma da curva I - V , sendo que quanto mais ela se aproxima da forma retangular, maior é a $P_{máx}$ e a eficiência (η).

$$FF = \frac{P_{máx}}{P_t} \quad \text{Equação I-8}$$

A definição da eficiência de conversão energética (η) para uma célula solar é definida como a relação entre a $P_{máx}$ e as condições utilizadas na realização das medidas, como a irradiância (potência da iluminação) e a área do dispositivo, conforme mostrado na Equação I-9.

$$\eta = \left(\frac{P_{máx}}{\text{Irradiância} \times \text{Área}} \right) \times 100\% \quad \text{Equação I-9}$$

Todos os parâmetros apresentados até agora são obtidos de forma análoga tanto para células fotovoltaicas tradicionais ou células solares de TiO_2 /corante. A obtenção de curvas I - V permite a análise de desempenho dos dispositivos sob diferentes condições de luminosidade e propriedades de eletrólitos, por exemplo, permitindo a otimização dos componentes antes da aplicação direta ao sol.

I.3. Células Solares de TiO_2 /Corante

Apesar da eficiência superior apresentada pelas células solares baseadas no silício, o alto custo associado às suas fabricações e a necessidade de ganhos em eficiência impulsionam o desenvolvimento de novos materiais para aplicação em conversão de energia solar. A constatação de que células solares com 10 % de eficiência seriam capazes de suprir toda a demanda energética atual utilizando uma área correspondente a 0,1 % da superfície da Terra [9] destaca a necessidade de diminuição nos custos das células solares atuais. A utilização de novos materiais visa a diminuição de gastos com processos e matérias-primas, mas esbarra na baixa conversão energética obtida com materiais como o dióxido de titânio (TiO_2) [5]. Os estudos que originaram a utilização de TiO_2 como material para células solares iniciaram-se a partir da fotólise da água com eletrodos desse semicondutor reportado por Honda e Fujishima em 1972 [10]. O experimento realizado apresentou baixa conversão energética devido à limitação na absorção de luz (região do ultravioleta) ocasionada pelo alto valor de separação energética entre as bandas de valência e de condução (*band gap*) do óxido ($\sim 3,2$ eV).

Dentre os semicondutores economicamente viáveis (Figura I-4), destacam-se também o dióxido de estanho (SnO_2), o trióxido de tungstênio (WO_3) e o óxido de zinco (ZnO). Porém, o uso destes semicondutores é dificultado pelo alto *band gap*, limitando o aproveitamento da luz solar por absorverem somente na região do ultravioleta.

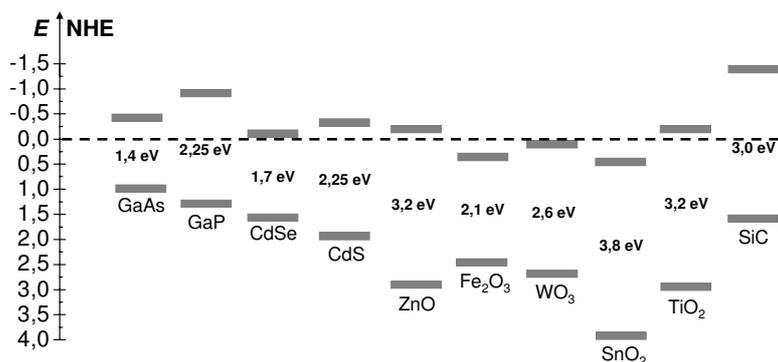


Figura I-4 – Separação entre as bandas de valência e de condução (*band gap*) apresentados em elétron-volt (eV) de semicondutores, usando o eletrodo normal de hidrogênio (NHE) como referência. Adaptado da referência 5.

Com a dificuldade de se encontrar materiais com menor *band gap*, estabilidade fotoquímica e absorção da luz visível satisfatória capazes de serem utilizados em dispositivos fotovoltaicos clássicos, foi necessária a separação das funções no dispositivo. A utilização de um sensibilizador (corante) que pudesse injetar elétrons no semicondutor com absorção no espectro visível possibilitaria o aproveitamento de fótons em comprimentos de onda mais abundantes na luz solar [11], gerando uma corrente anódica*.

É importante destacar que a aplicação dos novos materiais implica em uma nova configuração das células solares, divergente dos dispositivos fotovoltaicos clássicos de estado sólido baseados numa junção p-n de semicondutores dopados. A substituição de uma das fases por um eletrólito configura uma célula fotoeletroquímica que, no final dos anos 70, apresentava eficiência muito baixa devido à alta energia de *band gap* dos óxidos utilizados. A melhora do desempenho consistiu na sensibilização do semicondutor por um corante absorvedor de luz que, além de aumentar a radiação absorvida, diminuía a recombinação, facilitando a separação dos excitons (par elétron-buraco) [12, 13].

Baseados em tais características, Grätzel e O'Regan apresentaram uma célula solar utilizando um eletrodo nanocristalino de TiO₂ sensibilizado com uma monocamada de um complexo de rutênio com eficiência de conversão energética

* O corante também pode injetar buracos (carga positiva) no eletrólito, gerando uma corrente catódica.

próxima de 8 % [6]. A maior área superficial do filme e a melhor transferência de carga conferida pelo corante possibilitaram uma maior absorção de luz, despertando o interesse mundial em células solares sensibilizadas por corante.

Atualmente, as células solares TiO_2 /corante atingem eficiência de cerca de 11 % para áreas menores que $0,2 \text{ cm}^2$ com eletrólito líquido [14] e, embora com menor eficiência, apresentam avanços em sua configuração a cada ano, com ganhos de eficiência que se comparam aos pioneiros trabalhos com as células fotovoltaicas que, inicialmente, apresentavam eficiência na conversão energética abaixo de 1 % [15].

A configuração básica de uma célula solar de TiO_2 /corante apresenta-se como um eletrodo de nanopartículas do semiconductor depositado sobre a superfície de um substrato condutor com um corante adsorvido na superfície do óxido. O filme de TiO_2 poroso e sensibilizado é então preenchido com um eletrólito contendo um par redox (usualmente um solvente orgânico contendo um sistema redox, tal com o par iodeto/triodeto), permitindo a interpenetração no contato entre o filme e o eletrólito. O contra-eletrodo de platina (Pt) finaliza a montagem do dispositivo, originando uma célula fotoeletroquímica regenerativa [16], como apresentado na Figura I-5.

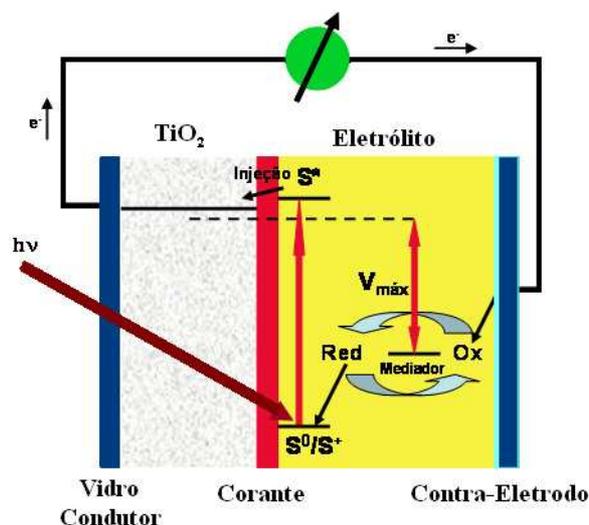


Figura I-5 - Representação esquemática e reações envolvidas no processo de conversão de energia de uma célula fotoeletroquímica de TiO_2 sensibilizada por corante. (S = corante sensibilizador). Adaptado da referência 16.

A injeção eletrônica na banda de condução do TiO₂ é eficiente e muito mais rápida do que o decaimento do estado excitado do corante para o estado fundamental e é possibilitada pela ligação entre o grupamento carboxílico do ligante presente no corante e a superfície do óxido metálico [17 - 19]. Esses elétrons são então transportados até o substrato condutor e posteriormente coletados por um circuito externo, gerando eletricidade. O corante é reduzido pelos íons iodeto (I⁻), enquanto no contra-eletrodo de Pt, íons triiodeto (I₃⁻) são também reduzidos. As reações e cinéticas dos processos que ocorrem durante o funcionamento das células solares sob iluminação são apresentadas na Tabela I-1.

Tabela I-1 – Reações e cinéticas de transferência eletrônica em células sensibilizadas por um complexo de rutênio (III), onde S, S* e S⁺ representam o corante no estado fundamental, no estado excitado e na forma oxidada, respectivamente.

Decaimento do estado excitado	$S^* \rightarrow S$	~ 30 ns [20]
Injeção de elétrons	$S^* + TiO_2 \rightarrow S^+ + TiO_2 (e^-)$	< 200 fs [20]
Recombinação com o corante oxidado	$S^+ + TiO_2 (e^-) \rightarrow S + TiO_2$	~ 800 μs [21]
Regeneração	$S^+ + 3 I^- \rightarrow S + I_3^-$	~20 ns [20]
Recombinação com íons triiodeto	$I_3^- + 2 e^- \rightarrow 3 I^-$	10 ms [21]

Considerando que somente fótons de energia igual ou maior que a diferença de energia entre o orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO) e o orbital molecular vazio de menor energia (LUMO) são absorvidos pelo corante, o ideal seria que o sensibilizador absorvesse luz em todos os comprimentos de onda, com maior aproveitamento do espectro solar [22], como mostrado na Figura I-6. O corante a ser utilizado, além de possuir espectro de absorção compatível com a irradiação AM 1.5 (do inglês *Air Mass*, correspondendo à radiação solar difusa e direta com ângulo de 48,2º incidente acima da atmosfera e ao nível do mar), deve possuir três características fundamentais como: (i) ser adsorvido de forma eficiente, permitindo a injeção de elétrons na banda de condução, (ii) possuir níveis energéticos que possibilitem a regeneração rápida pelos elétrons do

eletrólito ou pelo condutor de buracos e (iii) ser capaz de efetuar no mínimo 10^8 ciclos sob iluminação, correspondendo a 20 anos de irradiação solar [22].

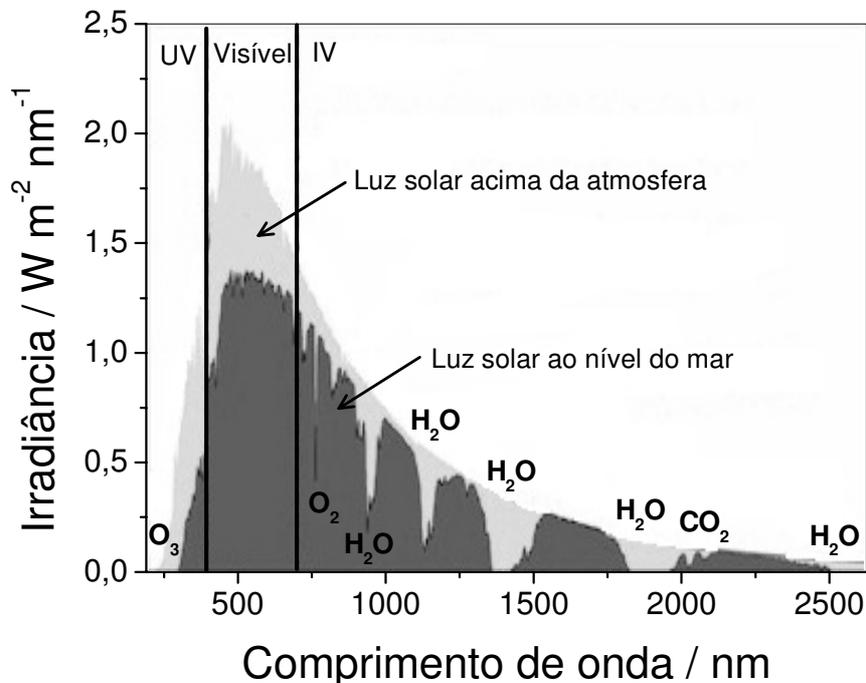


Figura I-6 – Espectro solar com distribuição espectral da radiação solar difusa e direta com ângulo de $48,2^\circ$ incidente acima da atmosfera e ao nível do mar (AM 1.5). A luz solar acima da atmosfera corresponde a AM0 (*Air Mass zero*), que não é afetada pela atmosfera, correspondendo a uma potência de irradiação de 1360 W m^{-2} , enquanto para irradiação AM1.5 corresponde a 1000 W m^{-2} . Adaptado da referência 23.

Atualmente, os complexos de rutênio (II) com grupamentos bipyridínicos carboxilados apresentam maior eficiência e estabilidade na aplicação como sensibilizadores [24 , 25], sendo o *cis-bis(isotiocianato)bis(2,2-bipiridina-4,4-dicarboxilato)rutenato(II)* de *bis(tetrabutilamônio)* ($\text{RuL}_2(\text{NCS})_2(\text{TBA})_2$, onde $\text{L} = 2,2\text{-bipiridina-4,4-dicarboxilato}$), cuja estrutura é apresentada na Figura I-7, o mais utilizado. A grande utilização deste corante deve-se à sua disponibilidade comercial, sua estabilidade, seu elevado coeficiente de absorvidade molar (ϵ) e seu rendimento quântico de injeção eletrônica satisfatório.

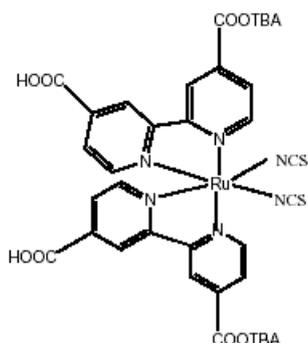


Figura I-7 – Estrutura do corante cis-bis(isotiocianato)bis(2,2-bipiridina-4,4-dicarboxilato)rutenato(II) de bis(tetrabutilamônio), também conhecido comercialmente como N719 ou Rutênio 535-bisTBA.

A taxa de injeção eletrônica depende diretamente do rendimento quântico de injeção eletrônica ($\Phi_{injeção}$), que representa a fração de fótons absorvidos pelo corante convertidos em elétrons na banda de condução do TiO_2 . Esse processo sofre competição com outras formas de decaimento energético, contribuindo para o valor observado para o rendimento quântico (Equação I-10):

$$\Phi_{injeção} = \frac{k_{injeção}}{k_{decaimento} + k_{injeção}} \quad \text{Equação I-10}$$

onde $k_{injeção}$ e $k_{decaimento}$ representam as taxas de injeção na banda de condução e decaimento do estado excitado, respectivamente.

Para um bom rendimento quântico é necessário que a taxa de injeção seja da ordem de fento a picossegundos [22], visto que o decaimento do estado excitado ocorre na ordem de nanossegundos, como já apresentado na Tabela I-1. É importante observar que o LUMO do corante deve interagir efetivamente com a banda de condução do semicondutor, diminuindo as perdas energéticas durante a reação de transferência de elétrons [16]. Assim, durante a excitação ocorre uma transição eletrônica referente à transferência de carga do metal para o ligante, que ligado à superfície do TiO_2 , possibilita a injeção eletrônica na banda condução por meio da redução de íons Ti (IV) [26, 27]. A partir da injeção eletrônica no óxido semicondutor, os elétrons difundem-se pelas nanopartículas através de

armadilhas localizadas entre as bandas de valência e condução do TiO_2 , sendo o transporte eletrônico proporcionado por múltiplos saltos entre esses estados (*hopping*) [28].

I.4. Eletrólito

Um eletrólito é uma solução que contém íons dissociados e funciona como um meio condutor onde o transporte de carga é proporcionado pelo movimento dos íons. Diferentemente dos semicondutores, onde o portador de carga é dominado por um tipo (elétrons ou buracos), em uma solução eletrolítica cátions e ânions são responsáveis pela condução [29].

A mobilidade iônica em um eletrólito depende das propriedades dos íons (como o raio e a carga), da concentração das espécies e das características do solvente. A lei de Stokes demonstra a relação entre a mobilidade (μ), a carga (q) e o raio (r) dos íons e a viscosidade do meio (η_m) (Equação I-11).

$$\mu = \frac{q}{6\pi r \eta_m} \quad \text{Equação I-11}$$

A condutividade iônica (σ) de um eletrólito é então definida como:

$$\sigma = \vec{E} \times n \times \mu \quad \text{Equação I-12}$$

onde \vec{E} é o campo elétrico aplicado e n é o número de portadores de carga.

Da Equação I-12 é possível verificar que a condutividade do eletrólito pressupõe o transporte dos íons com aplicação de um campo elétrico. Na ausência de campo, os íons movem-se através da difusão, uma grandeza que pode ser analisada em termos de coeficiente de difusão (D), descrito através da relação de Stokes-Einstein, apresentada pela Equação I-13.

$$D = \frac{kT}{6\pi r \eta_m} \quad \text{Equação I-13}$$

onde k e T são a constante de Boltzmann e a temperatura, respectivamente.

A análise da Equação mostra que a difusão das espécies está intimamente ligada a viscosidade do meio (η_m), inferindo-se que um eletrólito líquido apresenta, portanto, as melhores características para a obtenção de correntes elevadas. De fato, o termo D aparece como determinante da corrente limite observada em eletrólitos para células solares de TiO_2 /corante contendo o par redox I_3^-/I^- , como observado na Equação I-14.

$$J_{\text{lim}} = \frac{2nFD[\text{I}_3^-]}{d} \quad \text{Equação I-14}$$

onde n é o número de elétrons transferidos ($n = 2$ para o par redox I_3^-/I^-) e d é a distância entre os eletrodos.

A concentração é outro fator também determinante para a obtenção de correntes maiores, mostrando que no caso de eletrólitos contendo o par I_3^-/I^- , ocorre limitação da corrente por gradiente de concentração. Essa dependência é expressa em termos da concentração de I_3^- , visto que essa espécie apresenta difusão limitante no sistema. Entretanto, a condução também pode apresentar mecanismos alternativos de transferência de carga, garantindo maiores valores de corrente em eletrólitos mesmo com viscosidade elevada. Esses sistemas são constituídos de polímeros, oligômeros ou líquidos iônicos (ou a combinação deles) e serão apresentados posteriormente.

Apesar dos desvios observados na relação de Stokes-Einstein e na determinação da corrente limite apresentada na Equação I-14, basicamente, a escolha de um eletrólito para células solares de TiO_2 /corante deve respeitar algumas características como a relação entre os potenciais redox do corante e do par, a reversibilidade das espécies, a difusão aparente permitida no meio, além da

formação de um bom contato interfacial com os poros do filme de óxido e o contra-eletródo [30]. Os eletrólitos que usualmente apresentam tais características são baseados em solventes orgânicos e são denominados eletrólitos líquidos.

I.4.1. Par redox

O par redox utilizado nos eletrólitos desempenha papel crucial no funcionamento das células solares de TiO_2 /corante, proporcionando o transporte de carga entre o contra-eletródo e o fotoeletrodo. Todas as características discutidas até o momento devem ser levadas em consideração para a escolha de um par redox, que deve possuir um potencial redox adequado para a redução do corante oxidado.

Usualmente, o par redox mais utilizado e reportado pela literatura é o $\text{I}^- / \text{I}_3^-$ e, embora seja o mais eficiente por apresentar potencial redox adequado para a redução de vários corantes, a corrosão provocada no contato com diversos materiais, especialmente metais, acarretam dificuldades na montagem, aplicação e estabilidade em larga escala de células solares com maiores áreas ativas [30].

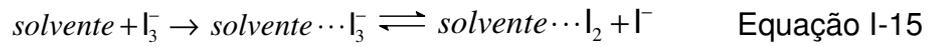
Na tentativa de contornar tal complicação, outros tipos de pares redox como $\text{Br}^- / \text{Br}_2$ [31], $\text{SCN}^- / (\text{SCN})_2$, $\text{SeCN}^- / (\text{SeCN})_2$ [32] e complexos de cobalto (III/II) com ligantes bipyridinas substituídas [33] têm sido investigados. Porém, por possuírem potenciais redox mais positivos que a energia do HOMO de corantes e cinéticas de regeneração mais lentas, a eficiência de conversão energética é baixa, com parâmetros de V_{OC} e I_{SC} muito menores se comparados com o par redox $\text{I}^- / \text{I}_3^-$.

I.4.2. Eletrólito líquido

A primeira célula solar de TiO_2 /corante eficiente [6] utilizou uma mistura de carbonato de etileno e acetonitrila como solvente no eletrólito líquido, o que garantiu a montagem de células solares com eficiência superior a 7 %. Mais tarde, outros solventes com altas constantes dielétricas como 3-metoxipropionitrila, carbonato de propileno, gama-butirolactona e N-metilpirrolidona foram propostos,

considerando que características como a basicidade de Lewis, a constante dielétrica e a viscosidade afetariam diretamente o desempenho das células solares [30].

O fornecimento de um meio para dissolução e difusão do par I^-/I_3^- denota, principalmente, a importância da basicidade de Lewis como determinante das disponibilidades das espécies iônicas nos eletrólitos, sendo seu equilíbrio determinado pela força básica do solvente [34], demonstrado na Equação I-15.



Portanto, o deslocamento deste equilíbrio determina a disponibilidade de espécies I_3^- no eletrólito e está ligado intrinsecamente às características do solvente. Assim, as variações no equilíbrio e, conseqüentemente da basicidade do solvente, provocam grande influência no V_{OC} obtido pelas células solares. Tais efeitos são determinados por três fatores, listados a seguir:

(i) O solvente sendo uma base de Lewis mais forte desloca o equilíbrio da reação apresentada na Equação I-15 para a direita, diminuindo a concentração de íons I_3^- , o que contribui para o aumento do V_{OC} , de acordo com a Equação I-16.

$$V_{OC} = \left(\frac{kT}{e} \right) \ln \left(\frac{I_{injeção}}{n_{BC} k_{recombinação} [I_3^-]} \right) \quad \text{Equação I-16}$$

onde $I_{injeção}$ é a corrente devido à injeção de elétrons pelo corante, n_{BC} é a concentração de elétrons na banda de condução do TiO_2 , $k_{recombinação}$ é a constante da reação de recombinação entre os elétrons da banda de condução do TiO_2 com íons I_3^- e $[I_3^-]$ é a concentração de íons I_3^- no eletrólito.

(ii) A interação ácido-base de Lewis entre a superfície ativa do TiO_2 e o solvente pode bloquear sítios onde ocorreria a recombinação com íons I_3^- . Uma melhor

base de Lewis bloqueia mais eficientemente os sítios ativos [35], diminuindo a $k_{recombinação}$ e, conseqüentemente aumentando o V_{OC} de acordo com Equação I-16.

(iii) O potencial de banda plana (V_{BP}) do TiO_2 em contato com o solvente tem um importante efeito no V_{OC} . O contato com um solvente de maior basicidade provoca um aumento no V_{BP} , o que acarreta em um aumento no V_{OC} , como verificado na Equação I-17.

$$V_{OC} = |V_{BP} - V_{redox}| \quad \text{Equação I-17}$$

onde V_{redox} é o potencial padrão de redução do par redox.

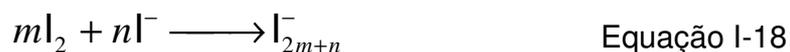
Porém, a necessidade da selagem para supressão do vazamento e/ou da evaporação do solvente diminui as vantagens proporcionadas pelo meio líquido. Estas limitações causam agravantes às aplicações práticas das células solares, atrasando o lançamento de células comerciais baseadas nesta tecnologia. Assim, a obtenção de novos eletrólitos com líquidos iônicos, oligômeros e polímeros mostra-se como uma excelente alternativa aos entraves apresentados pelos eletrólitos líquidos, garantindo meios mais viscosos sem a presença de componentes voláteis que diminuem a estabilidade térmica dos dispositivos [36].

I.4.3. Líquidos iônicos

Desde a sua descoberta em 1951 [37], os líquidos iônicos têm apresentado inúmeras aplicações nas áreas de eletroquímica e de catálise. Tal diversidade de utilização deve-se a sua estrutura iônico-covalente, que permitem a existência de compostos iônicos líquidos em temperatura ambiente.

As principais características desses sistemas são a estabilidade química e térmica, baixa pressão de vapor, alta condutividade iônica, não inflamabilidade, elevada densidade e baixa viscosidade [38]. Além disso, a maioria dos líquidos iônicos apresenta ampla janela eletroquímica, muito atrativa para aplicação em dispositivos eletroquímicos [39 - 44].

O trabalho pioneiro envolvendo líquidos iônicos como eletrólitos para células solares foi reportado em 1996 [45]. A aplicação envolveu o estudo das diferenças das propriedades do iodeto de 1-metil-3-hexilimidazólio na presença de solventes orgânicos e de outro líquido iônico, denotando diferenças no mecanismo de transporte iônico quando comparado com sais com cátions alcalinos em solventes orgânicos. O aumento da condutividade em eletrólitos com líquidos iônicos de iodeto de dialquilimidazólio com a adição de I₂, que não possui carga, apresentou um comportamento contrário ao esperado. Este fenômeno está relacionado com a formação de poliodetos como I₃⁻ e I₅⁻ [46] através da reação indicada na Equação I-18:



A utilização de líquidos iônicos promove o aumento da concentração iônica no meio, o que poderia resultar na diminuição da difusão das espécies por formação de pares iônicos. Porém, os resultados mostraram que a alta concentração de íons promove o aumento da difusão, contrário ao observado com sais inorgânicos. Os dados experimentais indicaram que o coeficiente de difusão de íons I₃⁻ não obedecia a relação fundamental de Stokes-Einstein, apresentada pela Equação I-13, demonstrando uma mudança no mecanismo de transferência de massa e de carga. O transporte de carga foi então atribuído a um mecanismo de troca de elétrons entre as espécies, com saltos não difusionais do tipo Grotthuss [45, 47 - 49], afetando o transporte principalmente em alta concentração de I₂, pela formação de espéciesceptoras de elétrons I_{2m+n}⁻. Este mecanismo para os íons I₃⁻ pode ser representado pela Equação I-19.



Em especial na aplicação em eletrólitos para células solares de TiO_2 /corante, outra característica de líquidos iônicos fonte de íons I^- é a elevada viscosidade devido ao comprimento da cadeia alquílica apresentada pelo cátion imidazólio. O caráter competitivo de interações coulômbicas e de van der Waals conferem uma maior fluidez com a diminuição da cadeia carbônica, o que implica em aumento da condutividade iônica promovido pela maior mobilidade das espécies.

A associação destas propriedades permitiu a combinação ternária dos líquidos iônicos iodeto de 1-etil-3-metilimidazólio, iodeto de 1,3-dimetilimidazólio e tetracianoborato de 1-etil-3-metilimidazólio com I_2 , tiocianato de guanidina e *N*-benzilimidazol em eletrólitos para células solares de TiO_2 /corante com eficiência de conversão energética superior a 8 % [50]. Porém, o melhor transporte de I_3^- foi atribuído à diminuição da viscosidade do eletrólito em relação aos constituintes puros, gerando os mesmos problemas advindos da selagem e vazamento apresentados por solventes orgânicos em eletrólitos líquidos.

Uma tentativa na resolução deste problema é a solidificação dos eletrólitos, com a tentativa de manutenção de todas as propriedades associadas aos líquidos iônicos. Neste sentido, a associação com sistemas poliméricos tem se apresentado como uma promissora alternativa, sendo investigada na literatura de duas formas: (i) na combinação com polímeros puros ou oligômeros capazes de solidificarem o eletrólito através de reações ou simplesmente aumento das propriedades mecânicas e (ii) na polimerização ou copolimerização de líquidos iônicos, produzindo um polímero iônico.

No primeiro caso, a solidificação de eletrólitos utilizando poli(vinilpiridina) tem sido amplamente investigada [51 - 55]. A combinação de um oligômero com grupos carboxílicos terminais possibilitou a reação com os grupos piridinícos, formando ligações entre as cadeias poliméricas [52]. A formação de ligações de hidrogênio entre grupamentos terminais de polietilenoglicol também foi capaz de promover a solidificação do líquido iônico, como o iodeto de 1-metil-3-propilimidazólio (MPIL), apresentando eletrólito com condutividade iônica na ordem de $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ e células solares com eficiência de 3,34 % a 100 mW cm^{-2} [56]. A

utilização de polióxido de etileno (PEO) como matriz polimérica para o líquido iônico MP11 também mostrou resultados promissores. O eletrólito apresentou condutividade iônica na ordem de $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$, porém, a baixa penetração do eletrólito no eletrodo de TiO_2 resultou em células solares com eficiência de conversão energética menor que 1 % [57, 58]. A associação entre líquido iônico sem fonte de íons I^- com sal inorgânico também apresentou as mesmas limitações, resultando em células solares com baixa eficiência [59 - 62].

Em 2002, Grätzel *et al.* [63] apresentaram a associação entre o copolímero poli(fluoreto de vinilideno-co-hexafluoropropileno) (PVDF-HFP) e MP11 como eletrólito para células solares de TiO_2 /corante com eficiência de conversão energética superior a 5 %. A presença de 10 % do copolímero permitiu a formação de dutos iônicos, possibilitando um coeficiente de difusão para o par I^-/I_3^- similar ao eletrólito sem polímero. Aplicação similar com eficiência superior a 6 % de eficiência foi obtido utilizando-se iodeto de 1-propil-2,4-dimetilimidazólio com 5 % do mesmo copolímero [64].

No segundo caso, a combinação de unidades de PEO com cátions imidazólio, por exemplo, possibilita a obtenção de polímeros iônicos. Yanagida *et al.* apresentaram a copolimerização *in situ* de grupos imidazol e iodoalquil para formação de eletrólitos géis. A conversão energética obtida com esse eletrólito foi superior a 1 %, com destaque para o fato de a reação ocorrer mesmo na presença de I_2 [65]. Outros polímeros iônicos também foram testados, seja pela formação de ligações cruzadas [66] ou pela polimerização de monômeros de hexa(óxido de etileno-metacrilato) na presença de líquido iônico [67], ambos apresentando células solares com eficiências de conversão superiores a 3 %.

Com a utilização de oligômeros iônicos, foram obtidas células solares com eficiência de ~3 % [68]. Os eletrólitos com $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de LiI e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de I_2 apresentaram condutividades iônicas e coeficientes de difusão para os íons I_3^- na ordem de $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ e $10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, respectivamente, independente do aumento da massa molecular do oligômero. A condutividade através do mecanismo do tipo Grotthus (Equação I-19) explica tais resultados, onde foi possível a obtenção de condutividades similares mesmo com o aumento da viscosidade do eletrólito.

Outros oligômeros também foram testados, como o cloreto de 1-oligo(etilenoglicol-metacrilato)-3-metilimidazólio [69]. A otimização do eletrólito com uma mistura binária de líquidos iônicos, Lil e I₂ possibilitou a obtenção de células solares com eficiência de conversão de 6,1 % [70].

I.4.4. Eletrólito polimérico

A capacidade de aliar propriedades condutoras de eletrólitos com a versatilidade de materiais poliméricos foi possibilitada através da descoberta de condutividade iônica em complexos formados com PEO e tiocianato de potássio apresentada no início dos anos 70 por Wright [71, 72]. Mas, apesar desta divulgação, somente em 1978, com a aplicação de PEO como matriz para baterias recarregáveis de íons lítio por Armand, Chabagno e Duclot [73], a comunidade científica atentou-se para as possibilidades versáteis na utilização de eletrólitos poliméricos.

Um eletrólito polimérico é definido como um polímero constituído de heteroátomos doadores de elétrons ao longo da cadeia (-O-, -S-, -N-) com um sal dissociado em sua matriz. O polímero deve possuir baixas barreiras de rotação das ligações na cadeia polimérica e possuir distância adequada entre os centros de coordenação, promovendo ligações múltiplas [74]. A solubilização do sal é então possibilitada através de interações ácido-base de Lewis entre o cátion e os heteroátomos do polímero, produzindo um complexo com característica mais cristalina ou mais amorfa do que a estrutura inicial do polímero [75]. A entalpia de solvatação dos íons depende da maior força de interação íon-dipolo, superando a energia de rede do retículo cristalino do sal e promovendo a dissolução na matriz polimérica [76].

Nos polímeros, os sítios básicos de solvatação dos cátions são covalentemente ligados por ligações flexíveis, possibilitando a mobilidade iônica na matriz através de processos de solvatação e dessolvatação [74]. O movimento segmental das cadeias poliméricas promove a difusão dos cátions pela região amorfa do polímero [77], como exemplificado na Figura I-8.

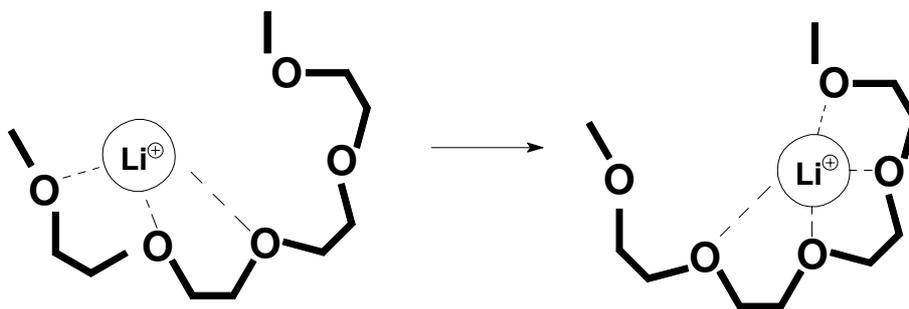


Figura I-8 – Modelo esquemático para condução de cátions alcalinos em PEO.

Apesar dos mecanismos de transporte iônico em eletrólitos poliméricos ainda serem pouco explicitados, o entendimento da condução dos íons está baseado em algumas considerações: (i) a alta mobilidade iônica é observada predominantemente na fase amorfa do polímero, com movimentos segmentais da cadeia acima da temperatura de transição vítrea (T_g) [78]; (ii) o movimento iônico é promovido pela movimentação do polímero, sendo este modelo mais característico para cátions, que são coordenados por quatro ou cinco heteroátomos [79]; (iii) os ânions se movem mais rapidamente que os cátions, possuindo maior grau de liberdade por não estarem diretamente ligados aos heteroátomos na cadeia polimérica [80].

Como o PEO foi a primeira matriz polimérica estudada em eletrólitos, a condução iônica foi atribuída primeiramente à passagem de cátions no interior da estrutura helicoidal presente na fase cristalina, similar aos condutores iônicos sólidos convencionais [74]. O arranjo favorável é possibilitado por uma interação efetiva dos pares de elétrons livres do oxigênio presentes nas unidades de repetição ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$) que, na conformação helicoidal, apresentam cavidade ideal para complexação de cátions de metais alcalinos [36]. Estudos posteriores, através da utilização de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), elucidaram que a condutividade iônica ocorria tanto na fase cristalina como na fase amorfa [81], explicando o fato do aumento da temperatura promover aumento da condutividade, com indicativos que o transporte iônico ocorria predominantemente na fase amorfa [74].

Os eletrólitos poliméricos clássicos formados por PEO e sais como LiI, NaI, LiClO₄, LiCF₃SO₃, LiSCN, NaSCN, NaClO₄ ou LiPF₆ apresentam condutividade iônica na ordem de 10⁻⁸ S cm⁻¹ a 10⁻⁴ S cm⁻¹ em temperaturas acima de 40 °C, limitando aplicações à temperatura ambiente. Esta limitação ocorre pela estrutura regular apresentada pelo PEO, que favorece a acomodação das cadeias poliméricas com alto grau de cristalinidade [36]. Baseadas em tais fundamentações, muitas pesquisas concentraram-se em modificações visando à diminuição do grau de cristalinidade e o aumento da fração amorfa através da utilização de blendas [82, 83], aditivos de baixa viscosidade [84, 85] e copolimerizações na estrutura do PEO [86, 87].

As primeiras aplicações de PEO como matriz de eletrólito polimérico em células solares apresentaram baixa conversão de energia [88, 89], em função da aplicação de um corante pouco eficiente e eletrólito com limitações advindas das características já discutidas anteriormente. A utilização pioneira de um copolímero de PEO foi apresentada em 1999 [90], resultando também em baixa eficiência. Porém, no ano 2000, a substituição do sensibilizador por um complexo de rutênio e aplicação do mesmo eletrólito, constituído de poli(óxido de etileno-co-epicloridrina) (P(EO-EPI)) (Figura I-9) complexados com NaI/I₂, possibilitou ganhos nos parâmetros obtidos pelo dispositivo [91].

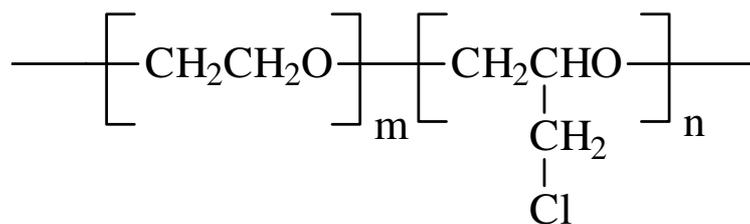


Figura I-9 – Estrutura do copolímero poli(óxido de etileno-co-epicloridrina) contendo os comonômeros nas proporções *m* e *n*, respectivamente.

A condutividade iônica de eletrólitos poliméricos baseados em P(EO-EPI) foi estudada em vários trabalhos [90 - 94], onde a condutividade iônica com NaI/I₂ alcançou valores na ordem de 10⁻⁴ S cm⁻¹ [94]. O copolímero P(EO-EPI), formado por unidades de PEO e epicloridrina, possibilitou significativa redução do grau

de cristalinidade em relação ao PEO puro, chegando até a desaparecer em alguns casos, originando um polímero totalmente amorfo [92, 94].

Em 2001, a utilização do corante cis-bis(isotiocianato)bis(2,2-bipiridina-4,4-dicarboxilato)rutenato(II) de bis(tetrabutilamônio) com o eletrólito polimérico P(EO-EPI)/NaI/I₂ possibilitou a construção de uma célula solar com conversão superior a 1% [95]. A maior condutividade iônica obtida com NaI em comparação a Lil foi atribuída à superação da menor energia de rede do NaI pela energia de solvatação do cátion Na⁺ [92].

O valor do V_{OC} reportado nesse estudo é superior ao obtido em células solares de TiO₂/corante com eletrólitos líquidos [6, 36]. Como a limitação do V_{OC} é definida pela recombinação de elétrons injetados com espécies oxidadas no eletrólito, o caráter mais básico e aprótico do polímero possibilitaram o deslocamento para potencial mais negativo [96], aumentando o V_{OC} do dispositivo.

Com a possibilidade de aplicações promissoras de modificações na estrutura do PEO, a investigação de copolímeros com diferentes proporções de monômeros de óxido de etileno e epicloriglicidrina demonstrou que as condutividades iônicas e propriedades térmicas dos eletrólitos poliméricos são diretamente dependentes tanto da concentração do sal como da proporção entre os monômeros [36, 97]. A utilização de outro monômero, o 2-(2-metoxietoxi) etil glicidil éter, conjuntamente com o óxido de etileno (Figura I-10) também foi apresentada com condutividade iônica na ordem de 10⁻⁴ S cm⁻¹ na complexação com trifluorometanosulfonimida de lítio (LiTFSI) [87].

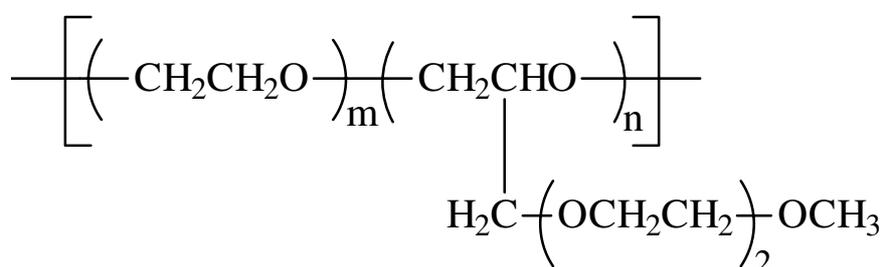


Figura I-10 –Estrutura do copolímero poli(óxido de etileno-co-2-(2-metoxietóxi)-etil-glicidil-éter), P(EO-EM) contendo os co-monômeros nas proporções m e n , respectivamente

A limitação da condutividade na ordem de 10^{-4} S cm^{-1} em eletrólitos poliméricos com copolímeros de baixo grau de cristalinidade sugere que o baixo coeficiente de difusão das espécies, a menor penetração do eletrólito no filme nanoestruturado de TiO_2 e o aumento da resistência de transferência de carga na interface eletrodo/eletrólito devem-se à alta viscosidade do meio.

O aumento da dissociação do sal e do coeficiente de difusão iônica e, conseqüentemente, o aumento da condutividade iônica nos eletrólitos poliméricos, é possível com a incorporação de aditivos líquidos com baixa viscosidade [98]. Assim, a otimização dos eletrólitos poliméricos através da utilização de aditivos como oligômeros de baixa massa molecular e líquidos iônicos possibilitam a melhora nos mecanismos de transporte, garantindo melhores valores de condutividade iônica.

1.4.4.1. Eletrólito Polimérico Gel

Aditivos líquidos com baixa viscosidade em eletrólitos poliméricos caracterizam-se pela possibilidade de aumento da condutividade iônica, porém apresentando propriedades mecânicas inferiores. A adição de componentes ao sistema polímero/sal, além de aumentar a dissociação das espécies iônicas, atua também como um solvente para o polímero, possibilitando um aumento na mobilidade das cadeias poliméricas, sendo mais utilizados os aditivos poliéteres de baixa massa molar como polietileno glicol [99], solventes orgânicos polares como carbonato de propileno, carbonato de etileno [100], gama-butirolactona [85, 84], éter coroa [84] e líquidos iônicos [57 - 63].

A primeira aplicação de um eletrólito gel foi feita através da diminuição da viscosidade de um eletrólito sólido utilizando poli(acrilonitrila), carbonato de propileno, carbonato de etileno e NaI/I_2 por Cao, Oskan e Searson. [100]. A baixa eficiência de conversão de energia obtida quando comparada com a aplicação de eletrólito líquido, foi atribuída à baixa penetração de eletrólito polimérico no interior do filme de TiO_2 [101]. Porém, com a adição de carbonato de propileno e carbonato de etileno ao copolímero poli(acrilonitrila-co-estireno), Wu *et al.* [102]

reportaram uma célula solar com eficiência de 3,1 % a 100 mW cm^{-2} , cujo eletrólito apresentou condutividade da ordem de $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ [103].

Recentemente, Benedetti *et al.* [84] obtiveram uma célula solar com eficiência superior a 3 % utilizando eletrólito gel com P(EO-EM) e 70 % de gama-butirolactona. A maior condutividade iônica no eletrólito ($\sim 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$) contribuiu para o aumento da fotocorrente gerada no dispositivo, porém possibilitou o aumento de reações de recombinação, causando diminuição do V_{OC} (0,66 V) quando comparado com o valor obtido com outro copolímero de PEO (0,82 V) [95].

Diante deste contexto, a obtenção de células solares com altos valores de I_{SC} possibilitadas pela utilização de eletrólitos géis, porém sem perdas no V_{OC} , tem sido uma das diretrizes dos trabalhos desenvolvidos no Laboratório de Nanotecnologia e Energia Solar (LNES).

Capítulo II - Objetivos

O Laboratório de Nanotecnologia e Energia Solar (LNES) tem focado sua pesquisa em eletrólitos poliméricos para aplicação em células solares com ganhos no desempenho de dispositivos preparados com eletrólito polimérico. Dentro deste contexto, o objetivo principal deste trabalho foi a preparação, a caracterização e a aplicação de eletrólitos poliméricos para células solares de TiO_2 /corante, visando ganhos na fotocorrente gerada pelos dispositivos sem perdas no potencial de circuito aberto (V_{OC}).

Desta forma, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- Preparação e caracterização de eletrólitos poliméricos complexados com iodeto de lítio e iodo utilizando o copolímero poli(óxido de etileno-co-2-(2-metoxietoxi) etil glicidil éter) com adição do oligômero dibenzoato de oligo-etilenoglicol, onde será investigada a influência da concentração do aditivo nas propriedades dos eletrólitos com adição de LiI/I_2 e na aplicação em células solares de TiO_2 /corante.
- Preparação, caracterização e aplicação de eletrólitos poliméricos utilizando o copolímero poli(óxido de etileno-co-óxido de propileno) e o líquido iônico iodeto de 1-metil-3-propilimidazólio com I_2 , onde será investigada a influência da concentração do líquido iônico nas propriedades dos eletrólitos e na aplicação em células solares de TiO_2 /corante com e sem a adição de LiI .

Capítulo III - Eletrólito Polimérico
Gel de P(EO-EM) com DIB

III.1. Introdução

Eletrólitos poliméricos baseados em copolímeros de PEO tem sido extensivamente aplicados em células solares de TiO_2 /corante com eficiências de conversão energética bastante promissoras [36, 95]. O aumento da condutividade iônica em complexos polímero/sal através da adição de componentes líquidos é possibilitado pela boa compatibilidade química com a matriz polimérica, aumentando a dissociação e a mobilidade dos íons responsáveis pelo transporte de carga nos dispositivos.

Geralmente, células solares de TiO_2 /corante montadas com eletrólitos poliméricos sólidos apresentam baixa eficiência na conversão energética se comparados com eletrólitos líquidos, resultante da baixa condutividade iônica e menor penetração do eletrólito no filme de TiO_2 . Um melhor contato interfacial pode ser feito utilizando polímeros que possuem cadeias com raios de giro* compatíveis com o diâmetro dos poros no filme de TiO_2 , ou seja, com PEO de massas moleculares menores que $18\,000\text{ g mol}^{-1}$, considerando o diâmetro do poro de $16,5\text{ nm}^8$ [105].

Oligômeros de polietilenoglicol (PEG) apresentam unidades $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-)$ que contribuem para o aumento da dissociação do sal e promovem interações ácido-base de Lewis com sítios ativos do TiO_2 e, desta forma, minimizam a recombinação. Além disso, PEG com massas moleculares entre $400 - 500\text{ g mol}^{-1}$ são líquidos a temperatura ambiente, caracterizando-se como bons aditivos para formação de eletrólitos géis com boa penetração nos poros do filme de TiO_2 . Porém, os grupos funcionais presentes na terminação da cadeia têm demonstrado grande influência nos parâmetros fotovoltaicos obtidos pelas células solares, onde oligômeros com grupos terminais $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$ e COOH apresentam menores condutividades iônicas e maior deslocamento no potencial de banda plana (V_{BP}) do TiO_2 , resultando em células solares com menores eficiências [105].

* O tamanho do polímero é comumente representado pelo raio de giro (R_g), representado por $R_g = C (M_w)^{1/2}$, onde M_w é a massa molecular e $C = 0,063 (\text{nm} (\text{g mol}^{-1})^{-1/2})$ para o PEO [104].

Nesta etapa do trabalho optou-se por empregar o oligômero dibenzoato de oligo-etilenoglicol (DIB) como componente líquido adicionado ao copolímero poli(óxido de etileno-co-2-(2-metoxietoxi) etil glicidil éter) – P(EO-EM). O aditivo possui unidades de óxido de etileno, possibilitando a coordenação de íons pelos heteroátomos de oxigênio com boa compatibilidade química com o copolímero, além da ausência de grupos terminais com átomos de hidrogênio que poderiam resultar em modificações no V_{BP} do TiO_2 . As estruturas químicas do oligômero DIB e do copolímero P(EO-EM) encontram-se representadas na Figura III-1.

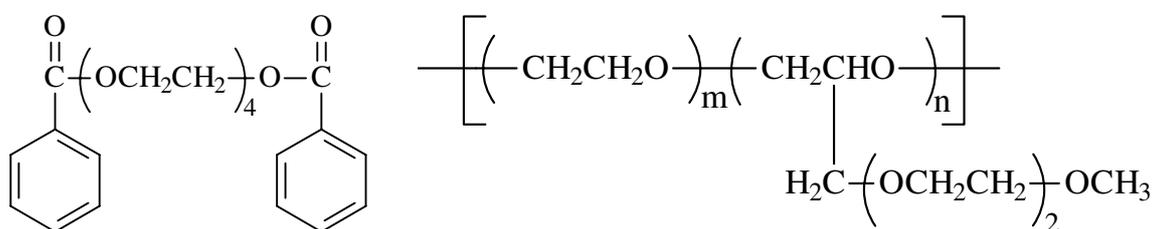


Figura III-1 – Estrutura química do dibenzoato de oligo-etileno glicol (DIB) e do copolímero poli(óxido de etileno-co-2-(2-metoxietoxi) etil glicidil éter) – P(EO-EM).

Trabalhos anteriores desenvolvidos no LNES mostraram que a montagem de células solares de TiO_2 /corante com eletrólitos de P(EO-EM) com um solvente de alta temperatura de ebulição (gama-butirolactona) [84] apresentam valores de V_{OC} menores quando comparados com dispositivos montados com um copolímero de PEO sem aditivo [96]. Além disso, à medida que a quantidade do aditivo aumenta no eletrólito, é verificada a diminuição progressiva nos valores de V_{OC} , demonstrando que o aditivo promove um aumento nas reações de recombinação e, conseqüentemente, diminui o V_{OC} , conforme demonstrado na Equação I-16. Assim, a presença de unidades no oligômero similares ao copolímero contribuiria para ganhos no V_{OC} , configurando-se como uma matriz com basicidade similar ao do copolímero puro.

III.2. Parte Experimental

III.2.1. Preparação de soluções dos eletrólitos poliméricos

As soluções em acetona dos eletrólitos poliméricos foram preparadas com a dissolução do copolímero P(EO-EM) ($M_w = 1,3 \times 10^6$ – proporção molar EO:EM de 78:22 – Daiso Co. Ltd.) e DIB (410 g mol^{-1} – Aldrich) nas proporções de 30 %, 50 % e 70 % em massa em relação à massa de copolímero, com agitação por 24 horas em frascos lacrados. Após este período, foi adicionado Lil (99 % – Aldrich) em concentrações de 5 %, 10 %, 15 %, 20 % e 30% em relação à massa total de polímero e aditivo. A concentração de I_2 (≥ 99.99 % – Aldrich) foi ajustada retirando-se uma alíquota de uma solução $4,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de I_2 em acetona, considerando a proporção molar de 1:10 de I_2 em relação a Lil. Antes das caracterizações, as soluções permaneceram sob agitação durante 72 horas.

III.2.2. Propriedades térmicas

Todos os eletrólitos poliméricos com diferentes proporções de DIB e de Lil/ I_2 foram caracterizados através da técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). As medidas foram obtidas em um aparelho T.A. Instruments Thermal Analyser Model 2100 acoplado a um T.A. 2100 Data Analysis System. As medidas foram realizadas sob fluxo constante de nitrogênio de 100 mL min^{-1} , com aquecimento a $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ a partir da temperatura ambiente até $100 \text{ }^\circ\text{C}$, isoterma a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 5 minutos, resfriamento a $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ de $100 \text{ }^\circ\text{C}$ até $-100 \text{ }^\circ\text{C}$, aquecimento a $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $100 \text{ }^\circ\text{C}$. A obtenção dos dados foi feita a partir do segundo aquecimento.

III.2.3. Difração de Raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X dos eletrólitos foram obtidos em um difratômetro de raios-X Shimadzu, modelo XRD-6000 com radiação Cu $K\alpha$ de

comprimento de onda (λ) de 0,154 nm. A tensão aplicada foi de de 45 kV, com corrente de 40 mA e valores de 2θ entre 5° e 50° .

III.2.4. Condutividade Iônica

As medidas de condutividade iônica dos eletrólitos foram determinadas através da técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), utilizando um potenciostato Autolab PGSTAT 12 com módulo FRA interfaceado a um computador em câmara seca MBraun com umidade relativa menor que 1 ppm sob atmosfera de argônio e temperatura de 30°C . A escala de frequência utilizada foi de $10^0 - 10^6$ Hz com amplitude de potencial de 10 mV.

Para realizar as medições, os eletrólitos foram depositados sobre eletrodos polidos de aço inoxidável com área e espessura controladas por discos de Teflon[®]. Os filmes foram mantidos em um dessecador semi-aberto por 48 horas para a evaporação do solvente. Após este período, o dessecador foi fechado em presença de 15 g de P_2O_5 (98 % – Vetec) durante 48 horas para a eliminação da umidade residual. Em seguida, os filmes foram fechados com outros eletrodos de aço inoxidável e deixados sob vácuo por 72 horas. Os eletrodos foram então transferidos para a câmara seca 30 minutos antes da realização das medições de condutividade iônica.

III.2.5. Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

O copolímero P(EO-EM) e o aditivo DIB puros, assim como os eletrólitos foram analisados por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) prensados entre janelas de cloreto de sódio (NaCl) em um espectrofotômetro FTIR-Bomem MB-Series, modelo B-100. A faixa espectral investigada foi de 650 a 4000 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} e 19 acumulações por minuto.

III.3. Resultados e Discussão

III.3.1. Propriedades térmicas

A condutividade iônica em eletrólitos poliméricos é fortemente influenciada pela mobilidade das cadeias que permitem os processos de solvatação e dessolvatação dos íons. Desta forma, é importante analisar a influência da adição de DIB e do sal LiI nas propriedades térmicas do sistema.

Na Figura III-2 estão apresentadas as curvas de DSC do copolímero P(EO/EM) e do oligômero DIB puros. A partir da análise das curvas, verifica-se uma temperatura de transição vítrea (T_g) em $-66\text{ }^\circ\text{C}$ para o copolímero P(EO/EM) e $-51\text{ }^\circ\text{C}$ para o DIB.

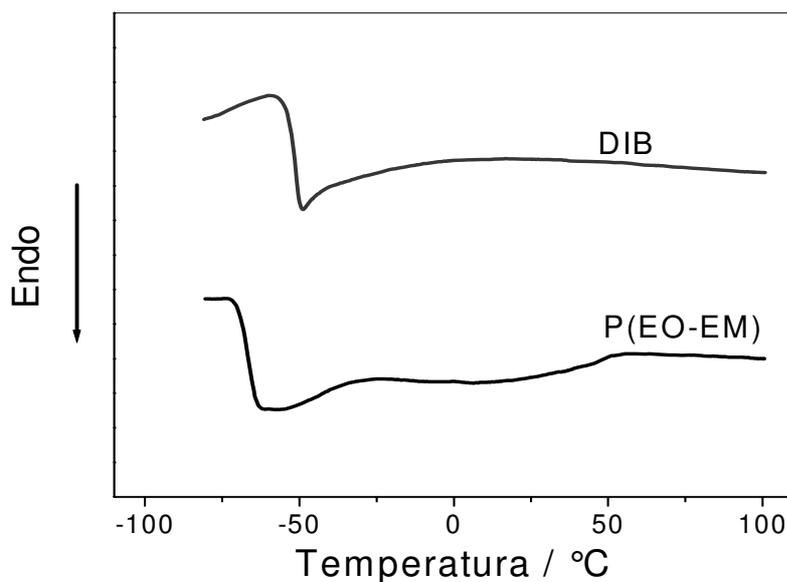


Figura III-2 – Curvas de DSC do copolímero P(EO-EM) e do oligômero DIB puros, em atmosfera de nitrogênio com taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

Quando o copolímero é misturado em proporções de 30 %, 50 % e 70 % em massa de DIB, os sistemas apresentam somente uma T_g (Figura III-3), indicando que P(EO/EM) e DIB são miscíveis, originando um sistema bastante homogêneo, sem separação de fases entre os componentes. Na ausência de sal

no sistema, os valores de Tg observados são intermediários aos valores de Tg do P(EO-EM) e do DIB puros, com maior influência do componente majoritário. A presença de uma transição vítrea para todos as composições de eletrólito demonstra que o sistema P(EO-EM)/DIB apresenta-se como única matriz polimérica capaz de dissociar o sal LiI.

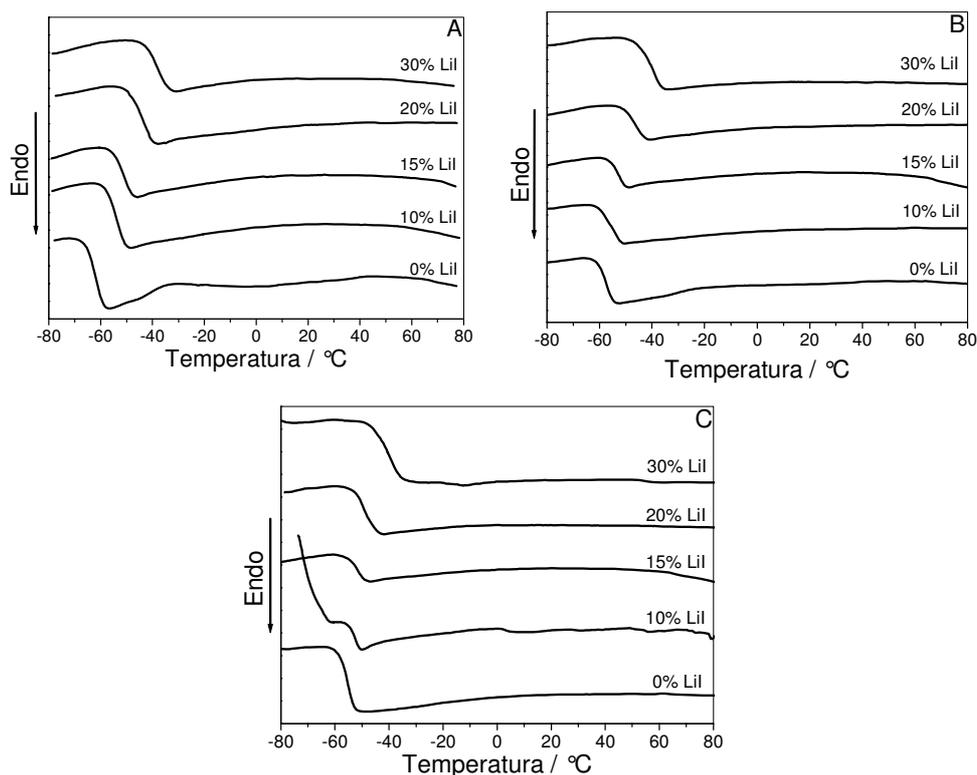


Figura III-3 – Curvas de DSC do copolímero P(EO-EM) com (A) 30, (B) 50 e (C) 70% em massa de DIB com diferentes concentrações de LiI em atmosfera de nitrogênio com taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} .

Em eletrólitos poliméricos, a adição de sal provoca o enrijecimento do sistema, verificado pelo aumento da Tg do sistema. O aumento é verificado em virtude da diminuição da mobilidade das cadeias poliméricas atribuídas às interações íon-dipolo intercadeias e/ou intracadeias entre os cátions e os heteroátomos presentes na estrutura do copolímero e do DIB, conforme observado também por Nogueira *et al.* [106] para eletrólitos com o copolímero P(EO-EPI).

Na Tabela III-1 são apresentadas as temperaturas de transição vítrea dos componentes puros e dos eletrólitos com diferentes proporções do sal LiI.

Tabela III-1 – Temperatura de transição vítrea (Tg) dos componentes puros e dos eletrólitos com P(EO-EM)/DIB com diferentes concentrações do sal Lil

Concentração de DIB / % em massa	Concentração de Lil (I ₂ na proporção molar 1:10 em relação ao sal Lil)				
	0 %	10 %	15 %	20 %	30 %
0 %	- 66	-	-	-	-
30 %	- 64	- 55	- 54	- 47	- 40
50 %	- 59	- 57	- 55	- 49	- 44
70 %	- 56	- 54	- 54	- 50	- 43
100 %	- 51	-	-	-	-

A análise dos dados indica que no sistema P(EO-EM)/DIB, o aumento da concentração do par Lil/I₂ provoca o deslocamento da Tg para valores maiores em todas as composições investigadas, conforme visualizado graficamente na Figura III-4.

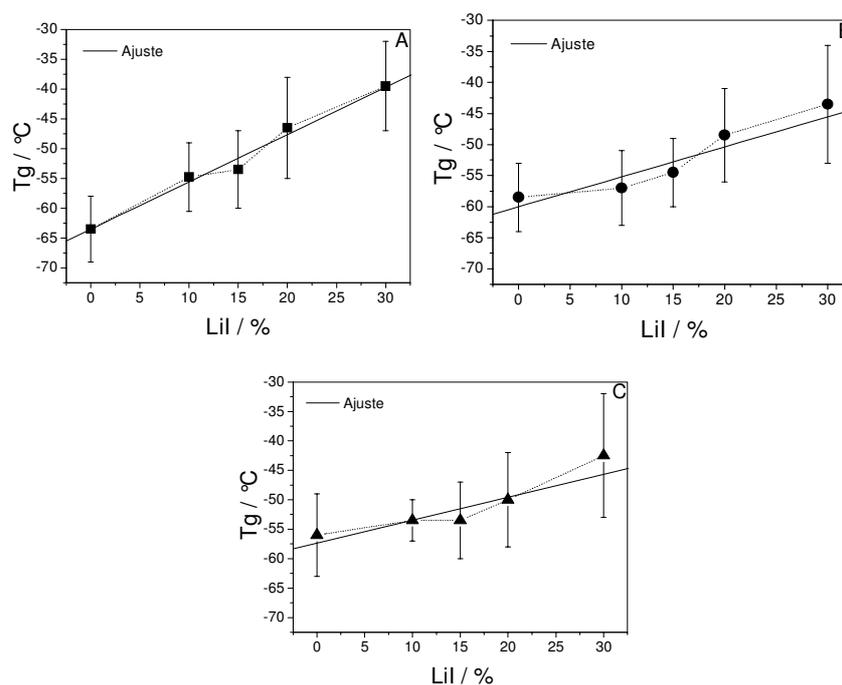


Figura III-4 – Intervalos de transição vítrea considerando o início e o término da transição com indicação da temperatura no ponto de inflexão (Tg) como ponto médio para os eletrólitos poliméricos com (A) 30, (B) 50 e (C) 70 % de DIB em P(EO-EM) com diferentes concentrações de Lil/I₂.

A variação na transição vítrea para as diferentes proporções mostra que a T_g é mais sensível (maior coeficiente angular) para o eletrólito com menor proporção de DIB (30 %), ou seja, para o sistema com características mais próximas de um eletrólito polimérico sólido. Nesse caso, com uma menor quantidade de DIB, sal e polímero interagem mais fortemente.

De modo geral, os intervalos de transição vítrea ocorrem entre temperaturas bem próximas, independente das proporções de DIB no sistema. Com a adição de até 15 % em massa de Lil ao sistema, a T_g do eletrólito alcança um patamar médio de $-53\text{ }^\circ\text{C}$, considerando o início e o término da transição. Com 20 % e 30 % de Lil são verificados valores próximos, independente da razão P(EO-EM)/DIB. Este fato pode ser atribuído ao fato da estrutura do DIB possuir unidades de PEO, com similaridade à parte da cadeia presente no P(EO-EM). Desta forma, as interações íon-dipolo intercadeias e/ou intracadeias entre os cátions e os heteroátomos presentes tanto no copolímero como no oligômero apresentam características muito próximas, não distinguidas entre um componente e outro, como se os íons Li^+ “enxergassem” igualmente os átomos de oxigênio do copolímero e do DIB.

III.3.2. Difração de Raios-X (DRX)

A difração de raios-X (DRX) é freqüentemente utilizada para determinação de quantidades relativas de fase cristalina e amorfa nos compostos poliméricos, de tamanho e perfeição dos cristais, orientação, ordem e empacotamento, e para investigar arranjos atômicos ou moleculares através de interação da radiação eletromagnética com o cristal [107].

A cristalinidade de polímeros tem sido investigada através de medidas de DRX, com a observação de picos cristalinos para o PEO puro, por exemplo, em $14,0^\circ$, $16,7^\circ$, $19,3^\circ$ e $23,4^\circ$ [108], como observado na Figura III-5. Kang *et al.* [109] observaram picos cristalinos intensos em $19,2^\circ$, $23,4^\circ$ e $26,7^\circ$ para o polietilenoglicol, mostrando que mesmo para oligômeros a cristalinidade pode ser observada através dessa técnica.

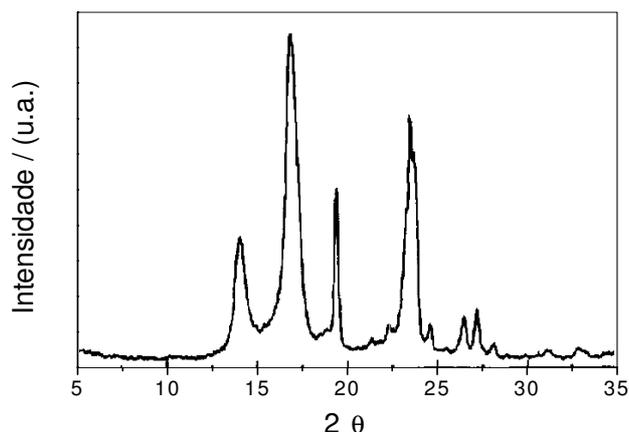


Figura III-5 – Difratograma de raios-X do PEO ($5 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$) reproduzido da referência 108.

Nos difratogramas obtidos para o copolímero P(EO-EM) e para o oligômero DIB (Figura III-6) é possível observar um pico amplo (entre 2θ igual a 12° e 30°) e de baixa intensidade, centralizado em 21° para o P(EO-EM) e 20° para o DIB. A característica amorfa dos componentes provoca o alargamento e a não definição dos picos verificados no PEO e PEG cristalinos. O P(EO-EM) e o DIB apresentam-se essencialmente na fase amorfa, configurando-se uma matriz capaz de promover a condução iônica, como já verificado por medidas de DSC.

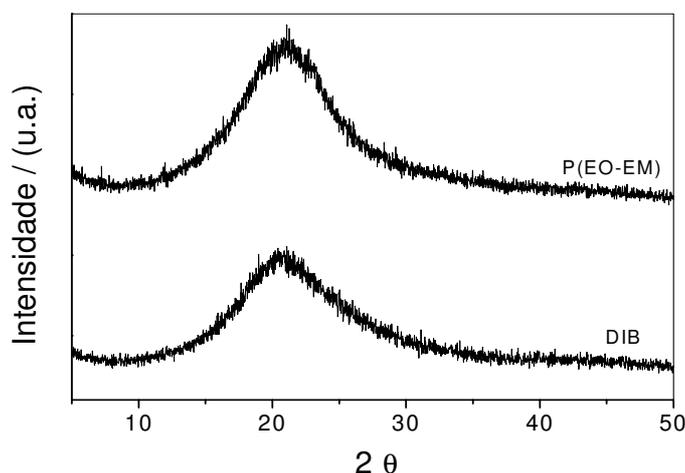


Figura III-6 – Difratograma de raios-X do copolímero P(EO-EM) e do oligômero DIB puros.

A mistura entre os componentes mostra picos com as mesmas características observadas para o P(EO-EM) e o DIB puros, conforme observado

nos difratogramas apresentados na Figura III-7. A adição de LiI/I_2 diminui drasticamente os picos alargados para os eletrólitos com 30 % e 70 % de DIB, indicando que a adição de sal aumenta ainda mais a desordem no sistema, com comportamento similar ao observado para sistemas com PEO [108, 109]. Além disso, não são observados picos relativos ao sal LiI , mostrando, desta forma, que o sal encontra-se completamente dissolvido na matriz.

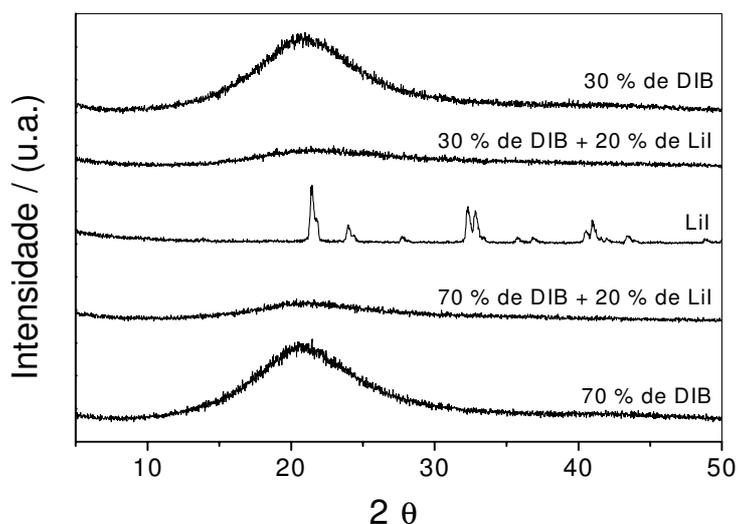


Figura III-7 – Difratograma de raios-X da mistura entre o copolímero P(EO-EM) e o oligômero DIB (30 e 70%), do sal LiI puro e dos eletrólitos com 30 e 70% de DIB e 20% de LiI (I_2 na proporção molar 1:10 em relação a concentração de LiI).

III.3.3. Condutividade iônica

A medida de condutividade iônica através da técnica de EIE consiste basicamente na medida da resistência do eletrólito através da interseção da curva obtida em diagramas de Nyquist. Um diagrama ideal, representado na Figura III-8, mostra em região de alta frequência de perturbação, a formação de um semicírculo que corresponde a capacitância do eletrólito. O valor da interseção com o eixo real Z' corresponde à resistência do eletrólito (R_b), já que ocorre saturação da carga pela não ocorrência de reações de redução ou oxidação nos eletrodos.

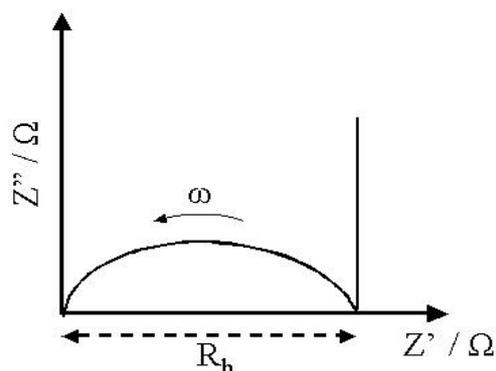


Figura III-8 – Diagrama de Nyquist representativo para um filme de eletrólito polimérico entre eletrodos bloqueantes. O eixo Z'' representa a impedância imaginária, o eixo Z' representa a impedância real, o valor R_b representa a resistência do eletrólito e ω é frequência de perturbação do sistema.

A exemplificação de diagramas de Nyquist obtidos experimentalmente para os eletrólitos é mostrada com 30 % de DIB (Figura III-9). Os eletrólitos contendo 50 % e 70 % de DIB apresentaram o mesmo comportamento e por isso não serão mostrados aqui.

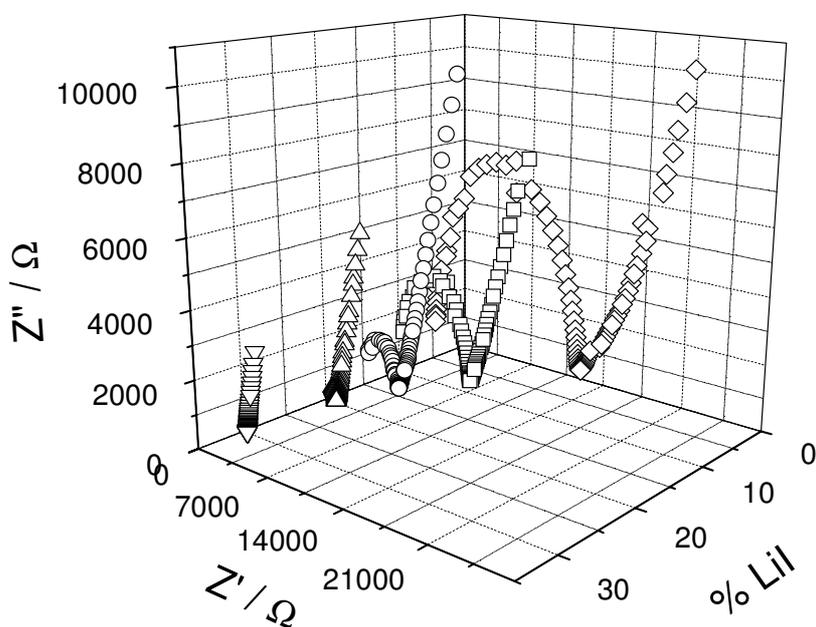


Figura III-9 – Diagramas de Nyquist de filmes de eletrólitos de P(EO-EM) com 30 % de DIB e diferentes concentrações de sal obtidos entre eletrodos de aço inoxidável em atmosfera de argônio a 30 °C com espessura do filme não fixa. A escala de frequência utilizada foi de $10^0 - 10^6$ Hz com amplitude de potencial de 10 mV.

É possível observar que o acréscimo de LiI/I₂ no eletrólito diminui o raio do semicírculo da curva indicando uma menor capacitância no sistema. Também são verificados menores valores de impedância real para concentrações maiores de LiI/I₂, revelando menor resistência apresentada pelos eletrólitos.

Através dos valores de resistência dos eletrólitos obtidos dos diagramas de Nyquist experimentais, foi possível calcular as condutividades iônicas utilizando a Equação III-2.

$$\sigma = \frac{l(cm)}{R_b(\Omega) \times A(cm^2)} \quad \text{Equação III-1}$$

onde *l* é a espessura do filme de eletrólito, *R_b* é o valor da resistência do eletrólito e *A* é a área do eletrodo em contato com o eletrólito.

Os resultados calculados para a condutividade iônica do sistema P(EO-EM)/DIB em diferentes proporções em função da quantidade de LiI encontram-se listados na Tabela III-2 e representados na Figura III-10. Observa-se que o aumento da concentração de sal provoca aumento nos valores de condutividade iônica até aproximadamente 10 % de LiI em todas as proporções de P(EO-EM)/DIB. A partir desta quantidade de sal, estabelece-se um patamar em ~10⁻⁵ S cm⁻¹ que se estende até 30 % em massa de LiI.

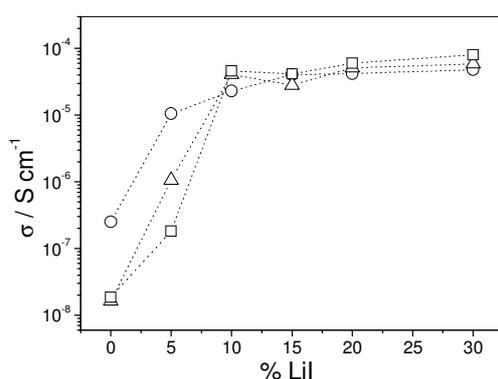


Figura III-10 – Variação da condutividade iônica de P(EO-EM) com proporções de (○) 30 %, (Δ) 50 % e (□) 70 % de DIB em função da concentração de LiI (I₂ na proporção molar 1:10 em relação a concentração de LiI), obtida entre eletrodos de aço inoxidável em atmosfera de argônio e temperatura de 30 °C.

Tabela III-2 – Condutividades iônicas dos eletrólitos com P(EO-EM) obtidas em atmosfera de argônio e temperatura de 30 °C.

Concentração de DIB / % em massa	Concentração de Lil (I ₂ na proporção molar 1:10 em relação ao sal Lil)					
	0 %	5 %	10 %	15 %	20 %	30 %
	Condutividade iônica / S cm ⁻¹					
30 %	2,5 x 10 ⁻⁷	1,0 x 10 ⁻⁵	2,3 x 10 ⁻⁵	4,0 x 10 ⁻⁵	4,2 x 10 ⁻⁵	4,8 x 10 ⁻⁵
50 %	1,6 x 10 ⁻⁸	1,1 x 10 ⁻⁶	4,1 x 10 ⁻⁵	2,8 x 10 ⁻⁵	5,1 x 10 ⁻⁵	5,9 x 10 ⁻⁵
70 %	1,9 x 10 ⁻⁸	1,8 x 10 ⁻⁷	4,6 x 10 ⁻⁵	4,1 x 10 ⁻⁵	6,0 x 10 ⁻⁵	8,0 x 10 ⁻⁵

O comportamento observado para o sistema P(EO-EM)/DIB é muito diferente do comportamento encontrado tanto para sistemas polímero/sal como para eletrólitos géis. A discussão em torno desse comportamento deve levar em conta as propriedades térmicas discutidas anteriormente.

Como apresentado anteriormente, o sistema P(EO-EM)/DIB se comporta como um sistema bastante homogêneo, devido à forte compatibilidade química entre as cadeias do copolímero e do DIB. Portanto, o sistema pode ser analisado como uma única matriz coordenante para os íons Li⁺, sem distinção pelas unidades de óxido de etileno presentes no copolímero e no aditivo. Desta forma, os maiores valores iniciais de condutividade iônica para o sistema com 30 % de DIB, devem estar relacionados à maior flexibilidade das cadeias poliméricas, vista pelos valores de T_g apresentados na Figura IV.4 (o sistema com 30 % de DIB sem sal apresenta T_g de – 63 °C, enquanto para o sistema com 70 % de DIB o valor é – 55 °C).

Já o estabelecimento do patamar de condutividade iônica em ~10⁻⁵ S cm⁻¹ acima de 10 % de Lil mostra um fenômeno intrigante. Este resultado corrobora com a análise das propriedades térmicas que mostra pouca (ou quase nenhuma) diferença entre os valores de T_g para todas as proporções de P(EO-EM)/DIB estudadas acima dessa quantidade de sal. Isso significa que de fato, independente da proporção entre polímero e aditivo, a mistura entre eles é tão efetiva que o sistema se comporta como único, respondendo igualmente às variações na quantidade de sal. Além disso, o sistema P(EO-EM)/DIB parece atingir saturação com 10 % de sal, sem queda nos valores de condutividade iônica

Por possuir cadeia com unidades de óxido de etileno, o P(EO-EM) apresenta banda intensa e principal em $\sim 1108 \text{ cm}^{-1}$ relacionada ao grupamento C-O-C. A banda apresenta-se larga possivelmente pelo fato do copolímero apresentar três unidades de óxido de etileno com vizinhanças diferentes. Em números de onda maiores à banda principal, aparecem bandas relacionadas a deformações C-O-C com ramificação em carbono adjacente ao oxigênio, caracterizando a ligação ramificada presente em uma das unidades do copolímero.

No espectro FTIR do aditivo DIB (Figura III-11) é possível identificar bandas mais definidas para as unidades C-O-C. Como o oligômero apresenta somente uma unidade de repetição sem ramificação nos carbonos e carbonila nas extremidades das cadeias, aparecem bandas em $\sim 1070 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1110 \text{ cm}^{-1}$ relacionadas à deformação axial simétrica e em $\sim 1276 \text{ cm}^{-1}$ relacionadas ao estiramento do grupamento C-O-C, com desdobramentos causados pela ressonância nas extremidades da cadeia. Outra banda intensa verificada é $\sim 1718 \text{ cm}^{-1}$ relacionada aos grupos ésteres presentes nas terminações da cadeia. O oligômero apresenta também bandas próximas a $\sim 1602 \text{ cm}^{-1}$ relacionadas ao grupo aromático terminal na cadeia. A Tabela III-3 apresenta as atribuições das principais bandas dos componentes puros, da mistura entre eles e do eletrólito com 20 % de Lil.

Tabela III-3 – Atribuição de bandas nos espectros FTIR para os componentes P(EO-EM) e DIB puros, a mistura entre eles na proporção 30:70 sem e com a adição de Lil (I_2 na proporção molar 1:10 em relação a concentração de Lil).

	P(EO-EM)	DIB	P(EO-EM) com 70 % de DIB sem sal	P(EO-EM) com 70 % de DIB com 20 % de Lil	
Atribuição [10^3]	$\delta(\text{C-O-C})$	1108	1276, 1110, 1070	1276, 1110, 1072	1276, 1108, 1070
	$\nu(\text{CH}_{\text{aromático}})$	-	1602	1600	1602
	$\nu(\text{COO})$	-	1718	1720, 1693	1714, 1681
	$\nu(\text{CH})$ e $\delta(\text{CH})$	2871,1460	2948, 2873, 1452	2948, 2875, 1452	2947, 2895, 1452
	$\delta(\text{CH}_3)$	1352	-	1352	1353

No espectro FTIR da mistura entre os componentes P(EO-EM) com 70 % de DIB (ausência de sal) apresentado na Figura III-12, é possível observar o

alargamento nas bandas relacionadas aos grupos éter e éster indicando perda de graus de liberdade nas vibrações da cadeia, corroborando com o aumento da T_g no sistema. Na presença de sal, o alargamento das bandas é ainda maior, denotando a complexação de íons [111, 112]. As mudanças nos perfis das bandas mostra que os íons Li^+ são complexados pelos átomos de oxigênio das unidades éter e dos grupos éster terminais da cadeia do oligômero.

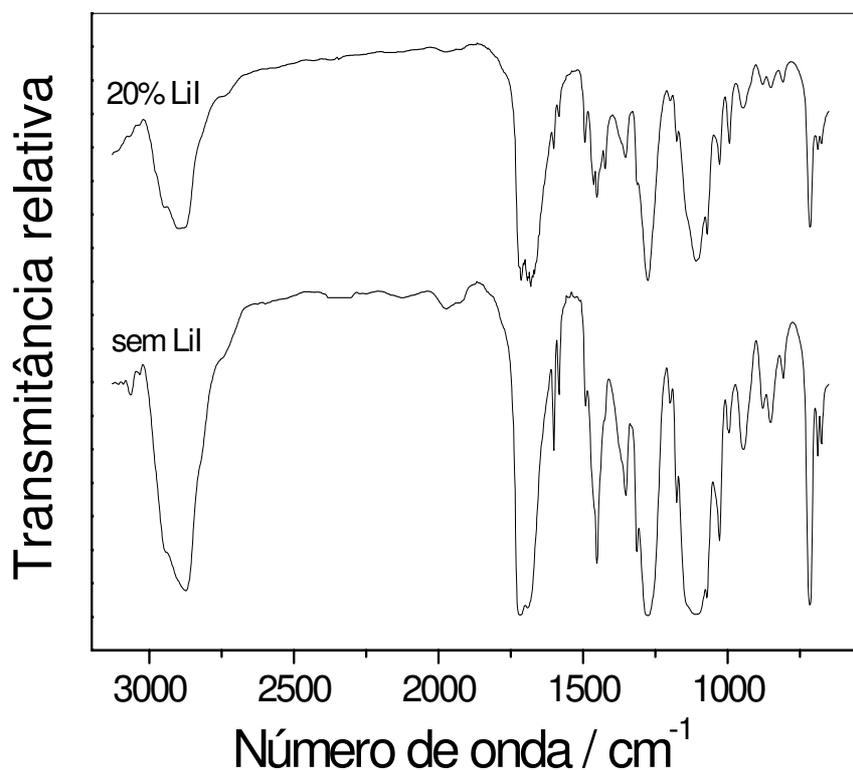


Figura III-12 – Espectro FTIR da mistura de P(EO-EM) com 70 % de DIB e do eletrólito com 70 % de DIB com 20 % de LiI.

A possibilidade de coordenação do cátion em qualquer sítio básico da cadeia polimérica e do oligômero indica que a basicidade dos componentes possuem caráter similar, com interações intercadeias e/ou intracadeias próximas às dos componentes puros.

III.4. Conclusões Parciais

Os resultados apresentados neste capítulo mostraram que a adição de DIB ao copolímero P(EO-EM) promoveu a formação de eletrólitos com forte interação entre os componentes. As medidas de DSC revelaram que o sistema DIB/P(EO-EM) apresenta apenas uma transição vítrea, indicando boa miscibilidade entre os componentes. Os valores de Tg aumentaram com o aumento da quantidade de DIB, mostrando uma diminuição da flexibilidade do sistema após introdução do aditivo, provavelmente causada pela presença dos anéis benzênicos nas terminações das cadeias do oligômero. Com a adição de Lil, também foi observado o aumento da Tg do sistema decorrente do aumento das interações intra ou intercadeias na presença de íons na matriz. Porém, esse aumento mostrou uma resposta similar à adição do sal para diferentes concentrações do aditivo. Embora, o DIB não atue como plastificante para o P(EO-EM), os sistemas preparados com a mistura desses componentes são amorfos. Análises de DSC e FTIR em eletrólitos contendo diferentes proporções de (EO-EM) e DIB, bem como diferentes concentrações de Lil, mostraram que ambos os materiais interagem da mesma forma com os cátions do sal, devido ao fato de possuírem basicidade semelhante.

Medidas de condutividade iônica em função da concentração de sal foram obtidas para eletrólitos contendo diferentes proporções entre P(EO-EM) e DIB, revelando um comportamento similar entre todos os sistemas. Para as amostras com concentrações igual ou superior a 10 % de Lil, observou-se que condutividade iônica permanece constante, em $\sim 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$. Esse comportamento difere daquele usualmente observado para eletrólitos poliméricos ou géis, e foi atribuído a um balanço entre dois efeitos: a combinação do aumento do número de portadores de carga com a menor mobilidade da matriz polimérica, promovendo a estabilização da condutividade iônica. Neste caso, o aditivo líquido não se comportou como um solvente para o sal e/ou copolímero, não contribuindo para o aumento da condutividade iônica.

As características apresentadas pelos eletrólitos indicam que a aplicação em células solares de TiO_2 /corante poderá mostrar parâmetros de V_{OC} e I_{SC} mais próximos dos observados para células do estado sólido. Assim, no Capítulo V serão apresentadas as caracterizações para estes dispositivos focando principalmente no efeito que a quantidade de DIB poderia provocar nos parâmetros fotovoltaicos obtidos.

Adicionalmente, no Capítulo IV será apresentada uma alternativa para o aumento da condutividade iônica através da adição de um componente líquido, porém, de natureza iônica, como fonte de íons I^- para eletrólitos de células solares de TiO_2 /corante.

Capítulo IV - Eletrólito Polimérico
Gel de P(EO-PO) com MPlI

IV.1. Introdução

O uso de líquidos iônicos em eletrólitos para células solares tem crescido muito nos últimos anos. A pesquisa no site *Web of Science* mostra um aumento de 950 % no número de publicações de 2003 para 2008 (Figura IV-1) para a busca de palavras-chaves relacionadas com células solares.

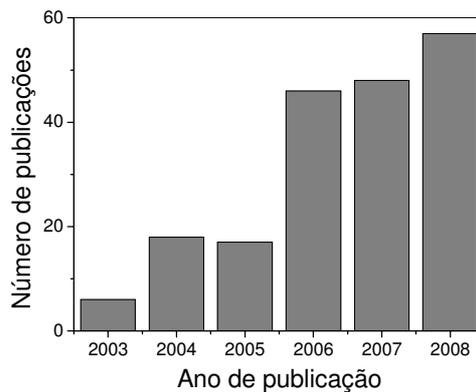


Figura IV-1 – Número de publicações verificado através de busca no *Web of Science* utilizando as palavras-chaves *ionic liquid*, *electrolyte* e *solar cells*.

A principal característica apresentada pela incorporação de um líquido iônico em eletrólitos é a maior disponibilidade de íons livres no sistema, permitindo um aumento do número de portadores de carga capazes de promover uma condutividade iônica superior aos eletrólitos com igual concentração de sal de cátion alcalino. Esta característica proporcionou a montagem de dispositivos com alta eficiência [50, 63], configurando-se como uma excelente matéria-prima para a preparação de novos eletrólitos poliméricos.

Neste trabalho, a escolha do líquido iônico iodeto de 1-metil-3-propilimidazólio (MP11) (estrutura na Figura IV-2) para aplicação em eletrólitos poliméricos foi baseada na maior condutividade iônica observada na literatura para eletrólitos contendo esse sal [50]. A viscosidade apresentada pelo MP11 possibilita o aumento da concentração de íons I^- em eletrólitos poliméricos sem perdas significativas nas propriedades mecânicas. Além disso, a alta

concentração de íons não provoca a reticulação observada em eletrólitos com adição de sal inorgânico [92, 94].

Outra característica também apresentada no uso de líquido iônico com o cátion imidazólio é a possibilidade de diminuição das reações de recombinação entre os elétrons da banda de condução do TiO_2 com íons I_3^- , através da adsorção do cátion em sítios ativos do semicondutor. Porém, esta propriedade não é verificada em cátions como o Li^+ e H^+ [113].

Para garantir uma maior dissociação na matriz polimérica, também se atentou para a escolha de um polímero com fase predominantemente amorfa e com grupos substituintes sem impedimentos estéricos para o cátion imidazólio. O copolímero escolhido foi o poli(óxido de etileno-co-óxido de propileno), P(EO-PO), que possui uma estrutura mais linear, apresentada na Figura IV-2.

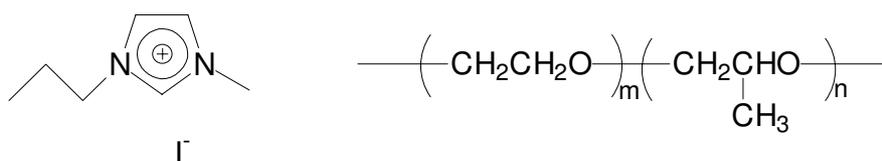


Figura IV-2 – Estrutura química do iodeto de 1-metil-3-propilimidazólio (MPIL) e do copolímero poli(óxido de etileno-co-óxido de propileno) (P(EO-PO)).

Assim, neste capítulo serão apresentadas as otimizações e caracterizações dos eletrólitos poliméricos constituídos de P(EO-PO) com adição do líquido iônico MPIL na presença e ausência de LiI .

IV.2. Parte Experimental

IV.2.1. Preparação de soluções dos eletrólitos poliméricos

As soluções em acetona dos eletrólitos poliméricos com P(EO-PO) ($M_w = 1,0 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$ – proporção molar EO:PO de 77:23 – Daiso Co. Ltd.) foram preparadas com a dissolução do copolímero e MPIL (Solaronix) em concentrações de 20 %, 40 % e 70 % em massa em relação à massa de copolímero, com

agitação por 24 horas em frascos lacrados. As concentrações de LiI estudadas foram 5 %, 10 %, 20 % e 30 % em massa total de polímero e líquido iônico com adição de I₂ a partir de uma alíquota de uma solução 4,0 x 10⁻² mol L⁻¹ de I₂ em acetona, considerando a proporção molar de 1:10 de I₂ em relação a LiI. As soluções permaneceram sob agitação durante 72 horas.

IV.2.2. Propriedades térmicas

Análogo ao item III.2.2.

IV.2.3. Difração de Raios-X (DRX)

Análogo ao item III.2.3.

IV.2.4. Condutividade Iônica e Caracterização Eletroquímica

As medidas de condutividade iônica e estudos por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) foram feitas utilizando um potenciostato Autolab PGSTAT 12 com módulo FRA interfaceado a um computador em câmara seca MBraun com umidade relativa menor que 1 ppm sob atmosfera de argônio.

IV.2.4.1. Condutividade Iônica

Análogo ao item III.2.4.

IV.2.4.2. Caracterização Eletroquímica

IV.2.4.2.1. Voltametria Cíclica

As propriedades eletroquímicas foram investigadas por voltametria cíclica de - 2,5 V a 2,5 V com velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹, utilizando dois

eletrodos de óxido de estanho dopado com flúor (FTO, do inglês *fluorine doped tin oxide*) recobertos com platina, onde o eletrólito foi depositado em área ativa de 1 cm^2 e espessura de $60 \text{ }\mu\text{m}$.

IV.2.4.2.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Medidas de impedância eletroquímica foram efetuadas em filmes de eletrólitos com espessura de $60 \text{ }\mu\text{m}$ entre dois eletrodos de FTO recobertos com platina e área ativa de 1 cm^2 . A faixa de frequência utilizada foi de 10^{-4} a 10^6 Hz com amplitude de potencial de 10 mV .

IV.2.5. Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

Análogo ao item III.2.5.

IV.2.6. Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (^1H RMN)

O copolímero P(EO-PO), o líquido iônico e os eletrólitos foram analisados por Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (^1H RMN) utilizando clorofórmio deuterado (CDCl_3) como solvente. As medidas foram realizadas em um espectrômetro Bruker 250 operado a 250 MHz .

IV.3. Resultados e Discussão

IV.3.1. Propriedades térmicas

A influência das propriedades térmicas nos eletrólitos P(EO-PO)/MP11 e dos componentes puros foi investigada através de curvas de DSC. A temperatura de transição vítrea, o ponto de fusão e a estabilidade térmica dos materiais são parâmetros importantes, com influência na microestrutura e morfologia do sistema [114]. Estes parâmetros afetam as propriedades dos eletrólitos

poliméricos aplicados em células solares de TiO_2 /corante com indicativos da proporção da fase amorfa e da flexibilidade do polímero a temperatura ambiente.

Na Figura IV-3 estão apresentadas as curvas de DSC para o P(EO-PO) e MPII puros. Para o P(EO-PO) puro foi observada T_g em $-66\text{ }^\circ\text{C}$, enquanto para o MPII foi observado ponto de fusão em $-65\text{ }^\circ\text{C}$, concordando com valores experimentais obtidos para líquidos iônicos com cátion imidazólio de cadeia alquílica maior que dois carbonos [115].

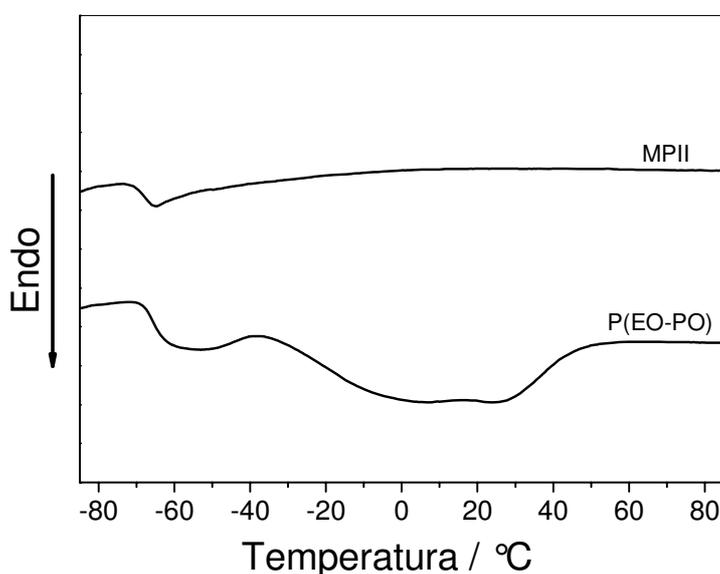


Figura IV-3 – Curvas de DSC do copolímero P(EO-PO) e MPII puros, em atmosfera de nitrogênio com taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

A partir do dado de entalpia da fusão verificada entre $-28\text{ }^\circ\text{C}$ e $50\text{ }^\circ\text{C}$ obtido na curva de DSC para o copolímero puro, foi possível a estimativa do grau de cristalinidade do P(EO-PO) em 6 %, calculado através da Equação III-1 como apresentada anteriormente, considerando a entalpia de fusão do PEO puro como referência de um polímero 100 % cristalino. A baixa cristalinidade estimada para o copolímero proporciona uma maior condutividade iônica, visto que a mobilidade iônica em eletrólitos poliméricos ocorre majoritariamente na fase amorfa.

Para os eletrólitos constituídos de P(EO-PO)/MPII/ I_2 (Figura IV-4), é verificado pelas curvas DSC que a adição do par MPII/ I_2 ao copolímero, desloca a

T_g dos sistemas para ~ - 56 °C, independente da quantidade de MP11 adicionada. Esse fato revela alguma perda na mobilidade das cadeias poliméricas causada possivelmente por interações íon-dipolo inter e/ou intracadeias entre o polímero e o MP11, como o observado em eletrólitos com a presença de sais inorgânicos [74]. A competição entre as interações coulômbicas nos íons e as interações cátion/oxigênio parecem balancear os efeitos de enrijecimento da matriz polimérica, mesmo em alta concentração de íons no eletrólito, mantendo a transição vítrea em temperaturas próximas.

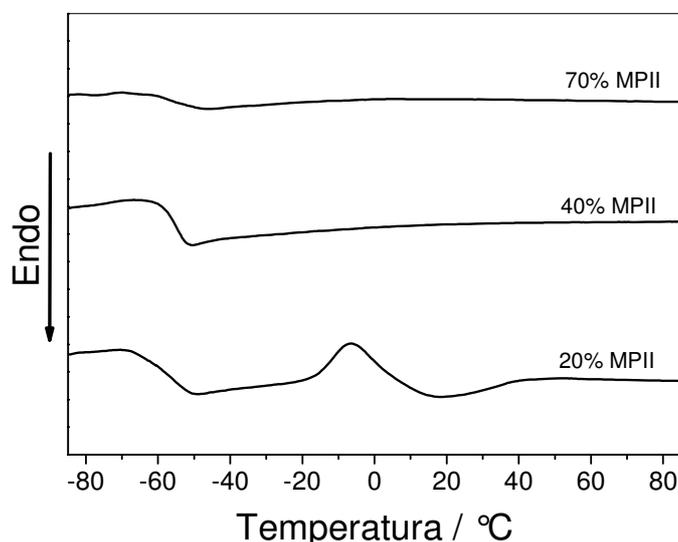


Figura IV-4 – Curvas de DSC de eletrólitos contendo o copolímero P(EO-PO) e MP11/I₂ em diferentes proporções, em atmosfera de nitrogênio com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

Nas curvas DSC para os eletrólitos não é observado indicativo da fusão do líquido iônico, mesmo com 70 % de MP11. A ausência desta transição nos eletrólitos demonstra que as mesmas interações íon-dipolo que causam enrijecimento do sistema, não possibilitam a solidificação do MP11, mesmo quando resfriado a - 100 °C. Os eletrólitos poliméricos mostram que os íons encontram-se bem dissociados em sua matriz, possibilitando um maior número de espécies disponíveis para transporte de carga no sistema durante sua operação.

Para o eletrólito com 20 % de MP11, foi observado um pico de cristalização em - 6 °C, seguido de fusão entre 3 °C e 41 °C com entalpia calculada de

- 4,42 J g⁻¹. Através deste dado, o grau de cristalinidade foi estimado em 2 %, com o uso da Equação III-1, indicando que a adição de MP11 diminui a cristalinidade do sistema em relação ao copolímero puro. Para 40 % e 70 % de MP11 não foram observados picos de cristalização e fusão, indicando presença majoritária da fase amorfa no polímero.

Na Figura IV-5 encontram-se as curvas de DSC obtidas para os eletrólitos com a adição de LiI. Os valores de T_g para os eletrólitos apresentam-se listados na Tabela IV-1.

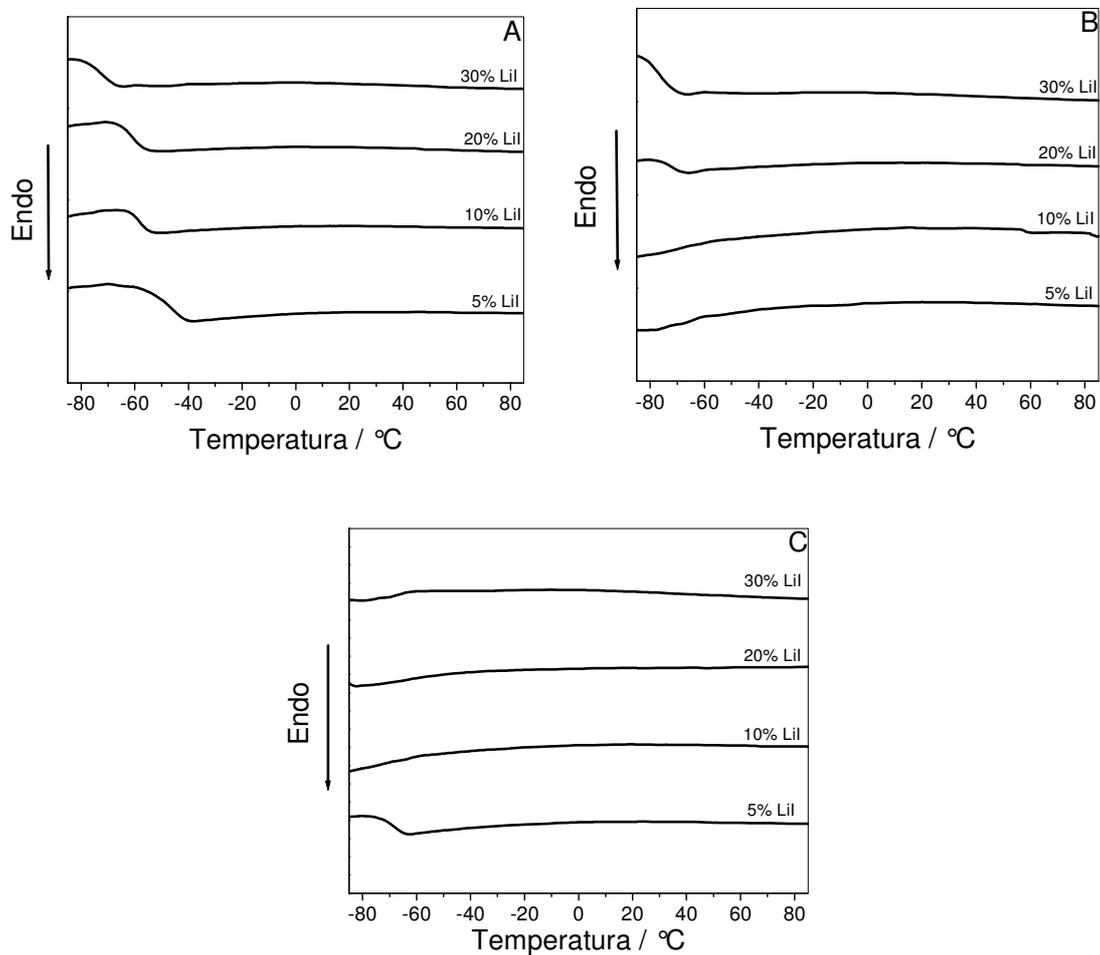


Figura IV-5 – Curvas de DSC de eletrólitos poliméricos de P(EO-PO) com (A) 20 , (B) 40 e (C) 70 % de MP11 em diferentes concentrações de LiI e I₂ (proporção molar de 1:10 em relação a concentração de I⁻), em atmosfera de nitrogênio com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

Com a adição de 5 % de Lil ao eletrólito com 20 % de MPII é possível observar um aumento na Tg em relação ao eletrólito sem sal (Figura IV-5A). Com o aumento na concentração de Lil é verificada a diminuição da Tg de – 49 para – 73 °C.

Tabela IV-1 – Temperatura de transição vítrea (Tg) do P(EO-PO) puro e dos eletrólitos com P(EO-PO)/MPII com diferentes concentrações do sal Lil

Concentração de MPII / % em massa	Concentração de Lil (I ₂ na proporção molar 1:10 em relação ao sal Lil)				
	0 %	5 %	10 %	20 %	30 %
0 %	- 66	a	a	a	a
20 %	- 58	- 49	- 58	- 61	- 73
40 %	- 56	b	b	- 72	- 76
70 %	- 56	- 68	b	b	b

a – Estudo não realizado. b – Não observado no intervalo de estudo.

Para os eletrólitos com 40 % de MPII, a transição vítrea é observada somente na presença de 20 e 30 % de Lil no eletrólito, enquanto que no sistema com 70 % de MPII observa-se somente a Tg com 5 % de Lil. Este comportamento anômalo para eletrólitos poliméricos com adição de sal pode ser explicado pelo aumento da entropia no sistema, verificado em misturas eutéticas de sais inorgânicos [116] e de líquidos iônicos [50].

IV.3.2. Difração de Raios-X (DRX)

A competição entre os cátions Li⁺ e imidazólio pela coordenação com átomos de oxigênio em altas concentrações de líquido iônico poderia promover a saturação de sítios coordenantes no copolímero, induzindo a combinação de pares iônicos. Entretanto, como não foram observadas transições de fusão do líquido iônico nas curvas de DSC dos eletrólitos, as medidas de DRX poderiam mostrar indicativos de alguma organização do sistema.

Os difratogramas apresentados na Figura IV-6 mostram uma estrutura predominantemente amorfa tanto para o copolímero como para o líquido iônico na

presença e ausência de I_2 (proporção molar 1:10 em relação a concentração de I^-), indicando que a formação de íons I_3^- não promove qualquer organização no MPIL. Para o P(EO-PO), o pico alargado com máximo em 21° no difratograma indica baixa cristalinidade, já estimada em 6 % através de medidas de DSC.

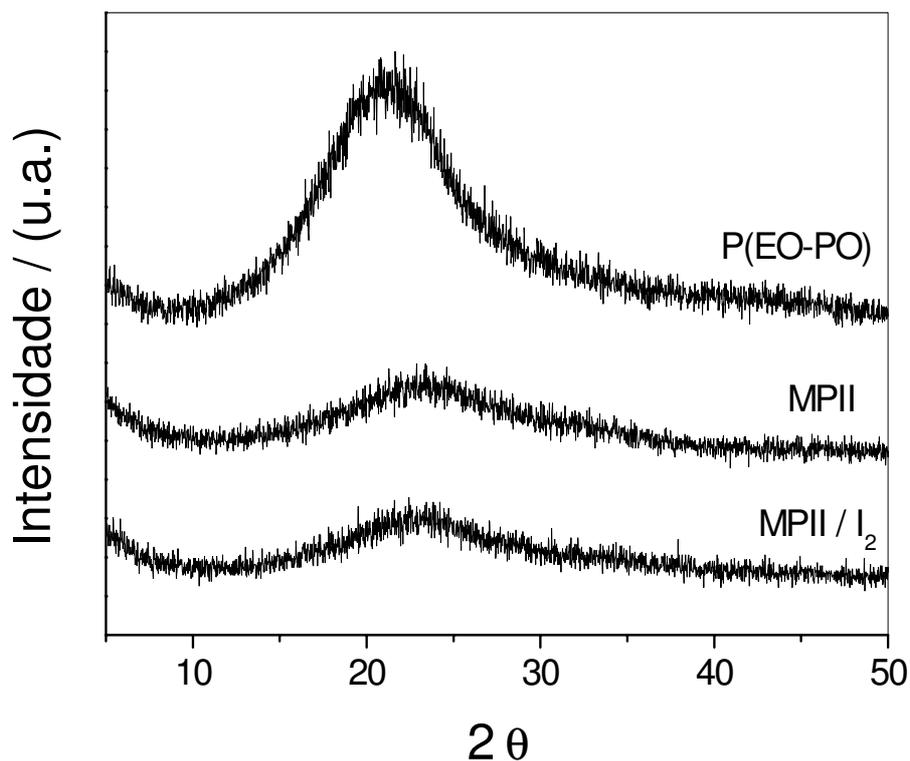


Figura IV-6 – Difratogramas de raios-X do copolímero P(EO-PO), do líquido iônico MPIL com e sem a adição de I_2 (proporção molar 1:10 em relação a concentração de I^-).

A análise dos difratogramas dos eletrólitos apresentados na Figura IV-7 mostra que, com adição de 70 % de MPIL, é verificada a diminuição brusca na intensidade do pico alargado verificado para o P(EO-PO) puro. A diminuição da intensidade indica aumento da fase amorfa e baixa cristalinidade do eletrólito, já observado em medidas de DSC. Um decréscimo ainda maior da cristalinidade do eletrólito com adição de LiI foi observado nos difratogramas com a adição de 10 e 20 % de sal. A ausência dos picos cristalinos observados para o sal de lítio nos eletrólitos indica que o sal adicionado encontra-se completamente dissociado no

eletrólito. A característica predominantemente amorfa do sistema demonstra que a competição dos cátions na coordenação pelos heteroátomos não promove a formação de agregados iônicos.

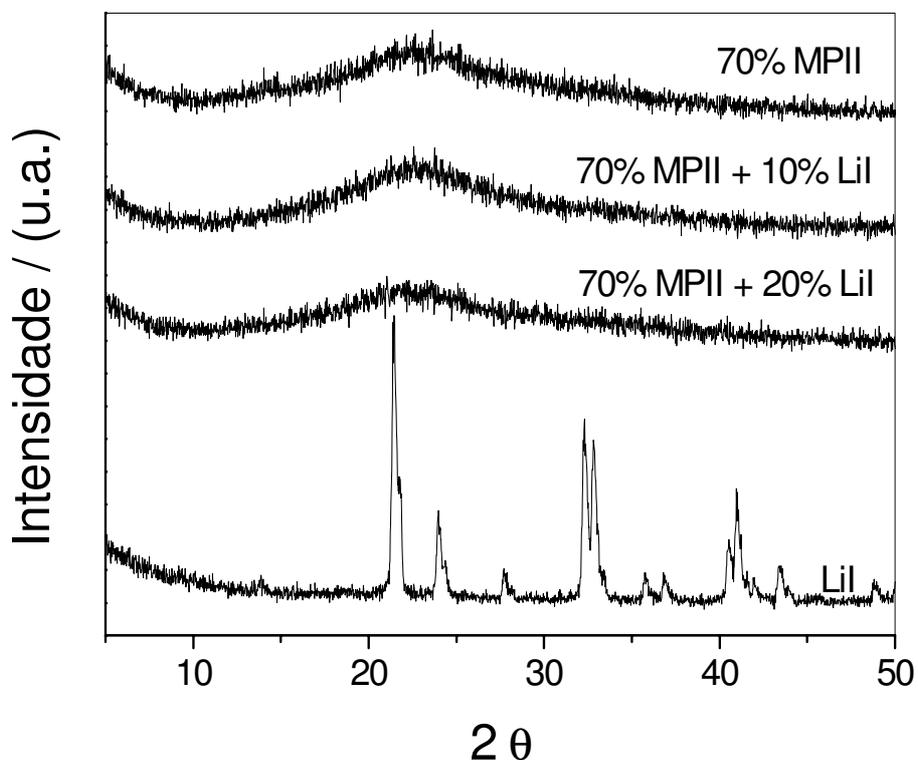


Figura IV-7 – Difratomogramas de raios X de eletrólitos poliméricos P(EO-PO) contendo 70 % de MP11 com e sem adição de LiI. Na parte inferior é mostrado o difratograma do LiI.

IV.3.3. Condutividade iônica

A partir dos dados obtidos através dos gráficos de Nyquist e da Equação III-1 foram calculados os valores de condutividade iônica para o sistema P(EO-PO) apresentados na Figura IV-8. Com o aumento da concentração de MP11 é verificado aumento na condutividade iônica do eletrólito polimérico com máximo em $2,4 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$. A concentração máxima de 70 % de MP11 adicionada ao sistema foi definida através de testes preliminares, pois até esta concentração o

filme ainda apresenta uma boa propriedade mecânica, ou seja, não há escoamento (em detalhe na Figura IV-8).

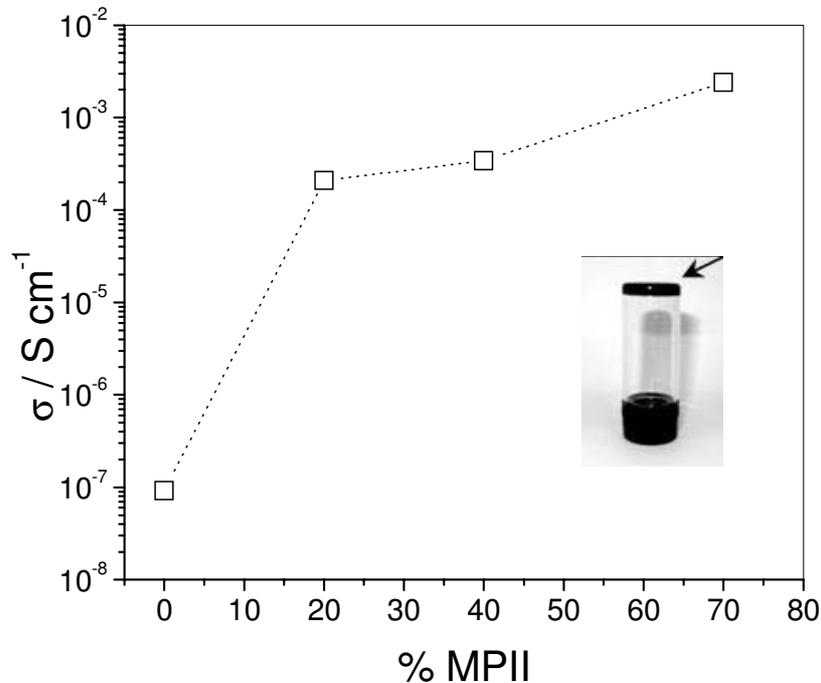


Figura IV-8 – Variação da condutividade iônica de P(EO-PO) com adição de MP11 (I₂ na proporção molar 1:10 em relação a concentração de I⁻), obtida por EIE em atmosfera de argônio e temperatura de 30 °C.

A condutividade observada para o eletrólito com 70 % de MP11 ($2,4 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$) alcança valores atribuídos à condutividade iônica de eletrólitos poliméricos géis [84, 85], sendo também próxima aos valores obtidos para solução de sal em solvente orgânico [117]. O aumento considerável da condutividade a partir de 20 % de MP11 pode ser explicado pela elevada concentração de ânions livres no sistema. A alta concentração de I⁻ e I₂ possibilita a formação de poliiodetos, que promovem o aumento da condutividade através de um mecanismo adicional de condução eletrônica do tipo Grotthuss [47 - 49].

O aumento no número de portadores de carga nos eletrólitos com maiores condutividades iônicas também foi testado através da adição de LiI. A Tabela IV-2 mostra os valores de condutividade iônica obtidos para os eletrólitos.

Tabela IV-2 – Valores de condutividade iônica de eletrólitos P(EO-PO)/MP11 com e sem adição de LiI, obtidos por EIE a 30 °C. A concentração de I₂ foi ajustada na proporção 1:10 em relação a concentração de I⁻.

Concentração de MP11 / % em massa	Concentração de LiI (I ₂ na proporção molar 1:10 em relação ao sal LiI)			
	0 %	10 %	20 %	30 %
20 %	2,1 x 10 ⁻⁴	-	-	-
40 %	3,4 x 10 ⁻⁴	1,3 x 10 ⁻³	1,6 x 10 ⁻³	1,7 x 10 ⁻³
70 %	2,4 x 10 ⁻³	2,6 x 10 ⁻³	9,4 x 10 ⁻⁴	5,7 x 10 ⁻⁴

No eletrólito com 70 % de MP11 é verificada queda da condutividade iônica a partir de 10 % de LiI, enquanto que o eletrólito com 40 % de MP11 apresenta aumento da condutividade, conforme observado na Figura IV-9.

Para o sistema com 70 % de MP11 sem adição de LiI, a concentração de íons I⁻ é igual a 2,5 x 10⁻³ mol por grama de eletrólito, enquanto que com 40 % de MP11 a concentração é de 1,7 x 10⁻³ mol g⁻¹. O eletrólito com 40 % de MP11 e 20 % de LiI apresenta a mesma concentração observada para 70 % de MP11 (2,5 x 10⁻³ mol g⁻¹).

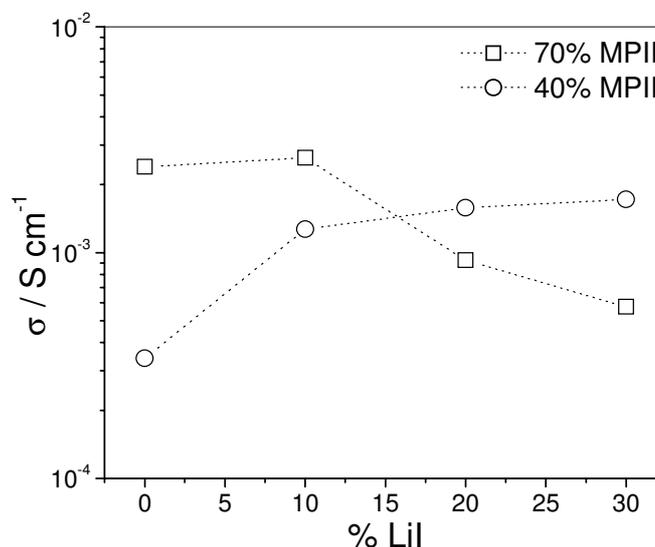


Figura IV-9 – Variação da condutividade iônica em diferentes concentrações de MP11 com adição de LiI (I₂ na proporção molar 1:10 em relação a concentração de I⁻), obtida por EIE em atmosfera de argônio e temperatura de 30 °C.

Para o sistema com 70 % de MP11, a adição de 10 % de LiI ao eletrólito não contribui para o aumento da condutividade iônica, mas com a adição de 20 % de LiI, é verificada a queda da condutividade. O aumento do número de íons no meio favorece uma maior interação eletrostática entre as espécies, diminuindo a mobilidade e, conseqüentemente, provocando a queda na condutividade iônica.

IV.3.4. Caracterização Eletroquímica

IV.3.4.1. Voltametria Cíclica

A resposta eletroquímica dos eletrólitos foi investigada através de filmes dos eletrólitos entre eletrodos de platina. A Figura IV-10 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos para o copolímero e para os eletrólitos poliméricos com três diferentes proporções de MP11, onde é possível observar que o P(EO-PO) possui estabilidade eletroquímica dentro da janela eletroquímica estudada, não apresentando qualquer processo de oxidação ou redução.

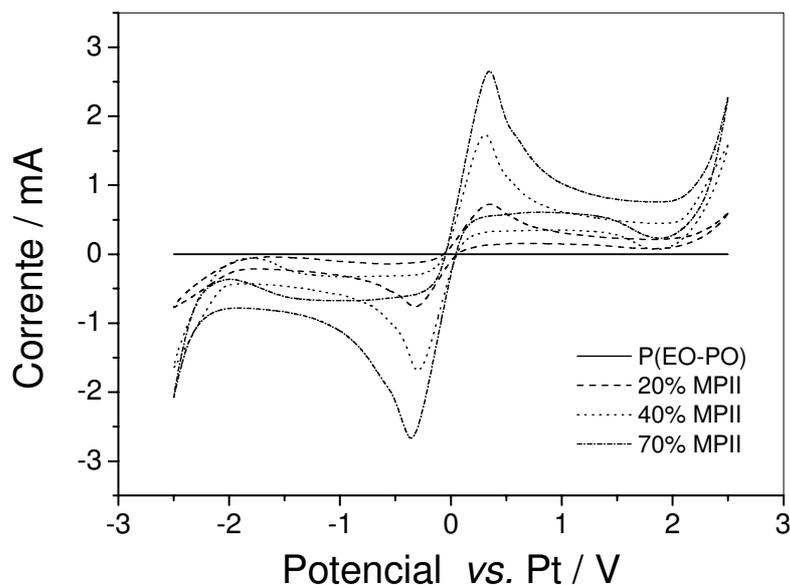


Figura IV-10 – Voltamogramas cíclicos de eletrólitos poliméricos com 20, 40 e 70 % em massa de MP11 entre eletrodos de platina com área ativa de 1 cm^2 e velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

Com a adição de MPIL e I_2 na matriz polimérica não são verificados deslocamentos nos picos de oxidação e redução do par redox I^- / I_3^- , com potenciais praticamente constantes tanto para o pico catódico como para o pico anódico. A janela eletroquímica verificada para todos os eletrólitos é similar ($\sim 4,0$ V) independente da quantidade de MPIL e I_2 . Os eletrólitos poliméricos relatados na literatura apresentam janelas de potenciais bem próximas [118,119] aos encontrados para todas as quantidades de MPIL.

Para líquidos iônicos com o cátion imidazólio, o limite catódico indica a redução do cátion. Todos os eletrólitos do sistema P(EO-PO)/MPIL apresentaram potenciais de redução do cátion imidazólio próximos aos valores observados na literatura para diferentes cadeias alquílicas [120]. Já o limite anódico é devido à oxidação do ânion. No caso do MPIL, a oxidação do I^- é observada em ~ 0 V, sendo a próxima reação de oxidação possivelmente associada à eletrólise da água [118] absorvida durante a preparação dos eletrólitos. O MPIL é um líquido iônico bastante higroscópico devido à presença de haleto [121 - 123] e da cadeia carbônica $[C_nIm]^+$ com $n < 6$ [122] (onde Im representa o grupo imidazol). Tais características induzem a uma baixa hidrofobicidade, favorecendo a absorção de água e dificultando sua secagem após a exposição a vapor de água.

Todos os eletrólitos apresentaram picos bem definidos para a oxidação e a redução do par I^- / I_3^- . A densidade de corrente aumenta com a quantidade de MPIL no eletrólito, em função do aumento de espécies eletroativas na matriz polimérica. Para todos os eletrólitos estudados, a diferença entre os potenciais de oxidação e redução é maior se comparada a sistema de líquidos iônicos com cátions imidazólio com cadeia alquílica maior [124, 125] e sistemas polímero e líquido iônico sem o cátion imidazólio [62]. O eletrólito mostra características de um processo eletroquimicamente irreversível, mostrando similaridade com sistemas com o cátion imidazólio apresentando cadeia carbônica menor [126, 127].

IV.3.4.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) é uma técnica que envolve medidas de corrente alternada para determinação das propriedades elétricas dos eletrólitos poliméricos [74]. A aquisição de dados através de gráficos de Nyquist (Z' - Impedância real x Z'' - Impedância imaginária) e de Bode (logaritmo da frequência de perturbação x logaritmo de Z' - Impedância real) fornecem informações sobre processos cinéticos ocorridos na interface eletrodo/eletrólito [128], possibilitando o entendimento do transporte de massa envolvido para o par redox.

A capacidade de separar os processos envolvidos nos eletrólitos é proporcionada pela geração de perturbações no sistema em uma determinada frequência a partir de potencial igual a zero. Cada frequência imposta gera um sinal de corrente elétrica proporcional a ela, considerando o mais simples processo no eletrodo. O parâmetro chamado de Impedância (Z) é então obtido com proporcionalidade representada na Equação IV-1, onde i é a corrente gerada e ω é a frequência de perturbação.

$$Z \propto (i\omega)^{-1/2} \quad \text{Equação IV-1}$$

Para os eletrólitos com 40 e 70 % de MP11, os gráficos de Nyquist e Bode obtidos (Figura IV-11) mostram em regiões de alta frequência onde a fase é zero, uma resistência ôhmica em série (R_S), relacionada à resistência dos eletrodos de FTO revestidos com um filme de Pt.

Em frequências entre 10^1 a 10^3 Hz, a impedância é controlada pelos processos ocorridos na interface Pt/eletrólito, relacionada com uma resistência de transferência de carga (R_{TC}) e uma capacitância da dupla camada elétrica (C). Em baixas frequências, na faixa de 10^1 a 10^{-4} Hz é observada uma impedância relacionada a uma difusão finita (O). O circuito equivalente, $R_S(C)(R_{TC}O)$ ajustado aos gráficos de EIE também é apresentado na Figura IV-11.

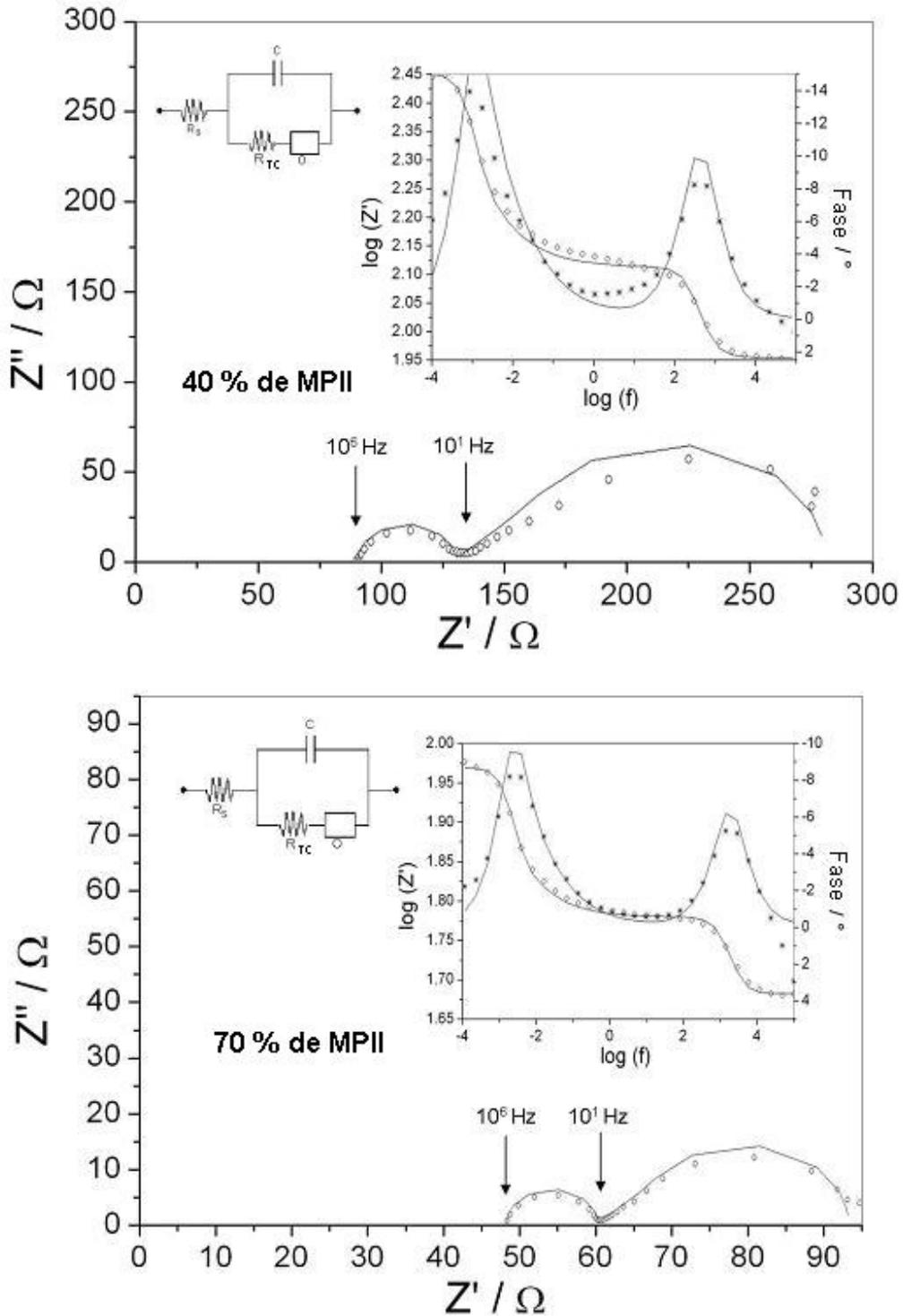


Figura IV-11 – Circuito equivalente para o sistema Pt/eletrólito/Pt e ajustes nos diagramas de Nyquist e Bode de acordo com o circuito equivalente $R_s(C)(R_{tc}O)$. A faixa de frequência utilizada foi de 10^{-4} a 10^6 Hz com amplitude de potencial de 10 mV.

Hauch e Georg [129] também verificaram um circuito equivalente com parâmetros similares, com impedância de difusão, diferenciando-se somente no limite de análise em baixas frequências. A identificação entre os parâmetros verificados tanto para o eletrólito líquido como para o eletrólito polimérico com LiI/I₂ mostra que os eletrólitos com P(EO-PO)/MP11 possuem similaridades com tais atribuições. Em células solares com eletrólito polimérico estudadas por EIE, os ajustes também apresentaram similaridades entre os elementos atribuídos aos processos ocorridos na interface Pt/eletrólito [130].

O ajuste para um capacitor ideal apresentou coeficiente da constante de elemento de fase (CEF) igual a 0,89 (onde 1 representa o capacitor ideal), onde desvios ocorreram possivelmente devido à rugosidade na superfície do FTO e irregularidades apresentadas na interface Pt/eletrólito. A impedância do CEF (Z_{CEF}) [131] foi determinada por:

$$Z_{CEF} = B(i\omega)^{-\beta} \quad 0 \leq \beta \leq 1 \quad \text{Equação IV-2}$$

onde ω é frequência angular, B é o parâmetro CEF e β é o coeficiente de elemento de fase.

A partir da determinação do parâmetro atribuído ao elemento de difusão finita, é possível obter dois parâmetros (Y_0 e B) e, a partir do parâmetro B obtido pelo ajuste, foi realizado o cálculo do coeficiente de difusão aparente, apresentados na Tabela IV-3, através da Equação V.3 [132].

$$D = \frac{d^2}{B^2} \quad \text{Equação IV-3}$$

onde d representa a espessura do filme.

A difusão finita “O” descreve a impedância relacionada com a difusão das espécies no eletrólito. Assim, o valor de difusão obtido foi atribuído ao íon I₃⁻, em

virtude do mesmo possuir difusão limitante ao sistema em relação ao I^- [129], (admitindo que o cátion imidazólio possui difusão comparada ao ânion I_3^-).

Tabela IV-3 – Parâmetros obtidos por ajuste nos espectros de impedância em filmes de eletrólito entre eletrodos de platina, utilizando o circuito equivalente $R_S(C)(R_{TC}O)$.

	O					
	R_S (Ω cm ²)	R_{TC} (Ω cm ²)	C (μ F cm ²)	Y_0 (S)	B (s ^{1/2})	D (I_3^-) (cm ² s ⁻¹)
70 % de MPIL	48,0	11,4	8,45	0,4086	13,74	$1,91 \times 10^{-7}$
40 % de MPIL	90,1	39,1	10,86	0,1344	20,33	$8,71 \times 10^{-8}$

Como esperado, no eletrólito com 40 % de MPIL foram verificados maiores valores nas resistências em série e de transferência de carga, em virtude da maior rigidez do sistema. Também foi observada uma maior capacitância no eletrólito, em virtude da transferência de carga ser mais dificultada. No transporte de massa, o coeficiente de difusão aparente dos íons I_3^- calculado apresenta diminuição em uma ordem de magnitude, em relação ao eletrólito com 70 % de MPIL (Tabela IV-3), devido à menor concentração de espécies eletroativas.

Para o eletrólito com 70 % de MPIL, o coeficiente de difusão para o I_3^- foi estimado em $1,91 \times 10^{-7}$ cm² s⁻¹, muito próximo ao observado para a difusão do ânion no eletrólito somente com MPIL/ I_2 ($1,5 \times 10^{-7}$ cm² s⁻¹) [133], indicando que a matriz polimérica não dificulta o transporte de massa do líquido iônico.

Hauch e Georg estudaram o espectro de impedância eletroquímica do eletrólito líquido de composição 0,5 mol L⁻¹ de LiI, 0,05 mol L⁻¹ de I_2 em acetonitrila, cujo coeficiente de difusão foi da ordem de 10^{-5} cm² s⁻¹ para o íon I_3^- [129]. Nazmutdinova *et al.* aplicaram o mesmo circuito equivalente para eletrólitos com os líquidos iônicos MPIL e bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazólio ([EMIM][Tf₂N]), apresentando coeficiente de difusão aparente na ordem de 10^{-7} cm² s⁻¹ para todas as proporções de MPIL, similar ao observado para o sistema com 70 % de MPIL. Tais resultados indicam que a limitação do transporte de massa nos eletrólitos de P(EO-PO) com MPIL está ligada a difusão intrínseca das espécies no líquido iônico puro, principalmente para os íons I_3^- .

IV.3.5. Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

A caracterização estrutural dos componentes puros foi feita por FTIR, sendo apresentados na Figura IV-12 os espectros do P(EO-PO) e do MPII. As atribuições dos espectros vibracionais mostram que, para o copolímero é possível identificar que a banda principal aparece em $\sim 1109 \text{ cm}^{-1}$, relacionada ao estiramento do grupamento C-O-C. Em $\sim 1348 \text{ cm}^{-1}$ aparece a banda relacionada ao estiramento C-CH₃, além das bandas intensas em $\sim 2869 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 2968 \text{ cm}^{-1}$ relativas às vibrações C-H.

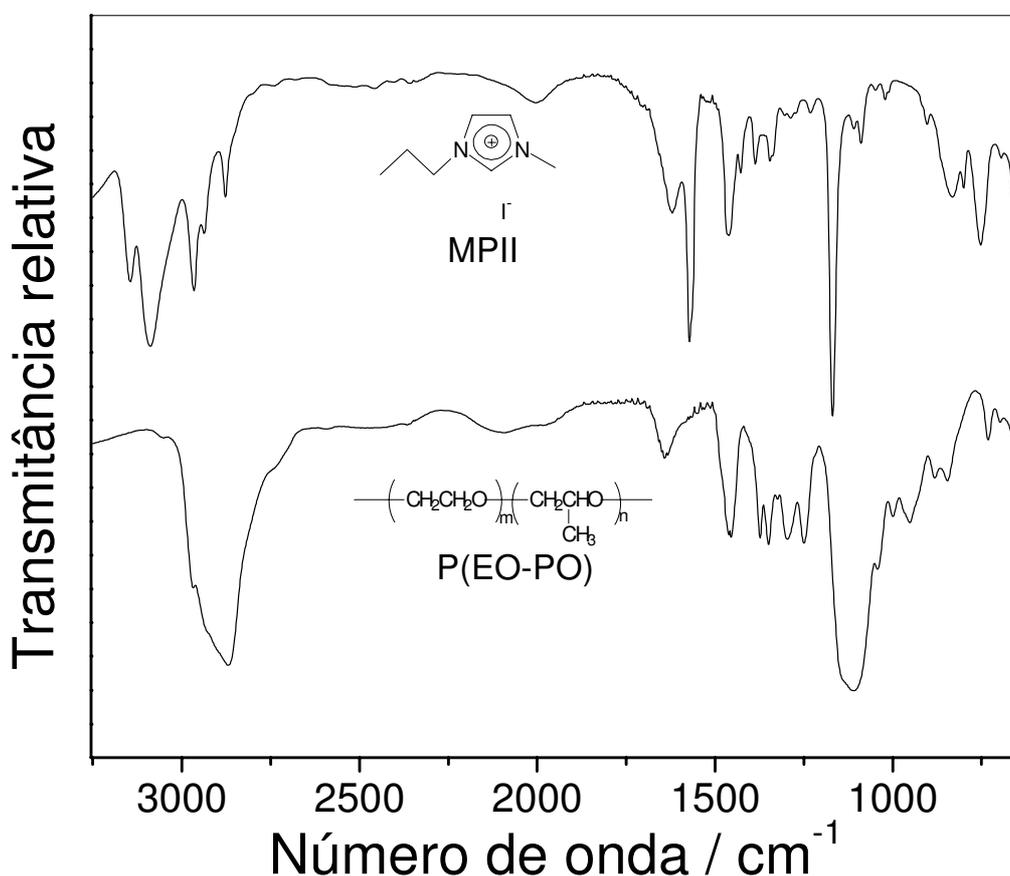


Figura IV-12 – Espectro FTIR do copolímero P(EO-PO) e do líquido iônico MPII puros.

Para o líquido iônico MPII a maioria das bandas são relacionadas às vibrações C-N. Além da banda intensa em $\sim 1169 \text{ cm}^{-1}$ que caracteriza a ligação

C-N, em $\sim 1461\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1572\text{ cm}^{-1}$ aparecem bandas relacionadas aos estiramentos de C-N e C-C no anel, respectivamente.

Em cadeias carbônicas, o estiramento C-H em cátions imidazólio livres de interações aparece em banda próxima de 3170 cm^{-1} [46]. Interações com ânions causam deslocamento da frequência do modo de vibração para $\sim 3140\text{ cm}^{-1}$ e uma nova banda que aparece na região entre 3050 cm^{-1} e 3080 cm^{-1} [134]. No caso do MPIL, a banda é deslocada para $\sim 3144\text{ cm}^{-1}$ e a nova banda aparece em $\sim 3088\text{ cm}^{-1}$, relacionada com interações do ânion I^- com o anel. Essas interações causam a diminuição da ordem de ligação C-H, deslocando a frequência de vibração para número de onda menor.

Na Tabela IV-4 encontram-se listada a atribuição das principais bandas apresentadas pelos espectros FTIR dos eletrólitos com 40 e 70 % de MPIL e dos componentes puros.

Tabela IV-4 – Atribuição de bandas nos espectros FTIR para os componentes P(EO-EM) e DIB puros, a mistura entre eles na proporção 30:70 sem e com a adição de LiI (I_2 na proporção molar 1:10 em relação a concentração de LiI).

	P(EO-PO)	MPIL	P(EO-PO) com 20 % de MPIL	P(EO-PO) com 70 % de MPIL	
Atribuição [110]	$\delta(\text{C-O-C})$	1109	-	1105	1103
	$\delta(\text{CN})$	--	1461, 1169	1458, 1168	1458
	$\nu(\text{CC})_{\text{anel}}$	--	1572	1570	1571
	$\nu(\text{CH})$ e $\delta(\text{CH}_3)$	2968, 2869, 1348	3144, 3088, 2966, 2937, 2877, 1346	3147, 3088, 2966, 2869, 1348	3145, 3089, 2966, 2935, 2877, 1348

Na Figura IV-13 são apresentados os espectros FTIR dos eletrólitos com 20 e 70 % de MPIL. A adição de MPIL aos polímeros derivados de PEO possibilita interações do cátion imidazólio com os heteroátomos de oxigênio na cadeia polimérica.

No espectro com adição de 20 % de MPIL ao copolímero P(EO-PO) é possível verificar interações com o oxigênio do copolímero, visualizadas por um pequeno deslocamento da banda relacionada à deformação axial assimétrica do grupamento C-O-C de ~ 1109 para $\sim 1105\text{ cm}^{-1}$. Este deslocamento pode ser associado à diminuição da ordem de ligação no grupo éter presente na cadeia

polimérica, resultado da coordenação com cátions imidazólio. Já o aumento da largura de banda evidencia que a interação provoca modificações na vibração do grupamento éter.

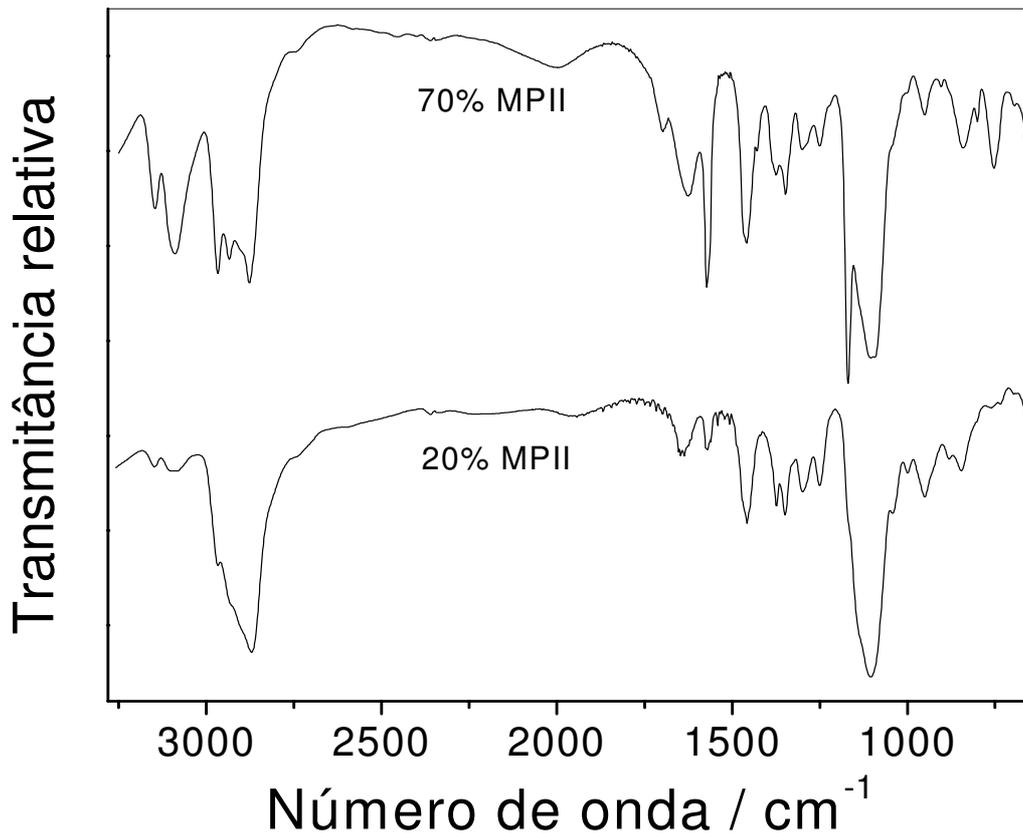


Figura IV-13 – Espectro FTIR dos eletrólitos poliméricos P(EO-PO) com 20 e 70 % de MPII.

Quando a proporção de MPII adicionada ao P(EO-PO) aumenta para 70 % é verificada a contínua diminuição da ordem de ligação para 1103 cm^{-1} , além do alargamento observado na banda relativa ao grupamento C-O-C. A presença majoritária de líquido iônico no eletrólito com 70 % de MPII é denotada pela presença das banda relacionadas às interações entre o I^- e os grupos C-H mais intensas, similares às observadas no componente puro.

IV.3.6. Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (^1H RMN)

A existência de interações entre o líquido iônico com o grupamento éter do P(EO-PO) pôde ser verificada através de FTIR, mas a ocorrência de manifestações vibracionais no cátion imidazólio não foi bem definida. Assim, a ^1H RMN foi utilizada para investigação dos efeitos estruturais no cátion orgânico referentes à interação com os sítios básicos na cadeia polimérica.

A Figura IV-14 apresenta os espectros de ^1H RMN do sistema P(EO-PO)/MPII para os hidrogênios com deslocamento químico (δ) em campo baixo (7,00 a 10,50 ppm), que apresentam-se como sítios mais ácidos na estrutura. O sinal presente em $\delta = 7,28$ ppm é devido a presença do solvente CDCl_3 .

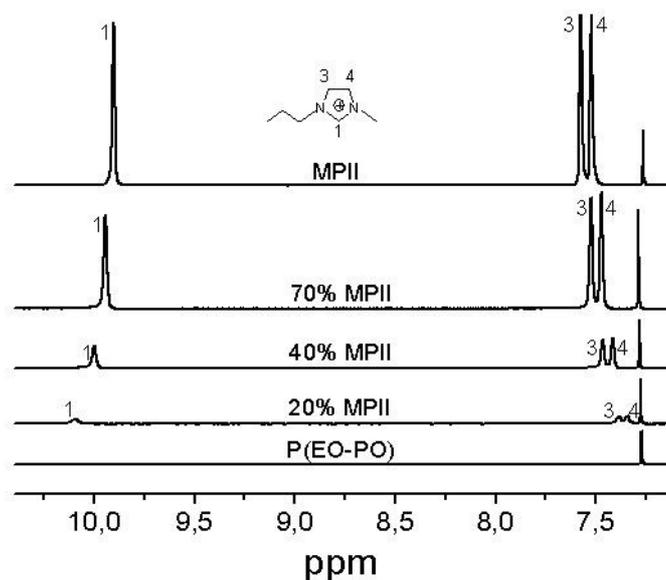


Figura IV-14 – ^1H RMN (250 MHz) na região de 7,00 a 10,50 ppm, mostrando os deslocamentos químicos de hidrogênios atribuídos às posições 1 (posição α aos átomos de N), 3 e 4 identificadas na estrutura do MPII para o líquido iônico puro e para os eletrólitos poliméricos. A mesma região de deslocamento químico foi mostrada para o P(EO-PO) puro para comparação.

No espectro obtido para o MPII puro são observados três singletos, atribuídos aos prótons 1 ($\delta = 9,90$ ppm), 3 ($\delta = 7,58$ ppm) e 4 ($\delta = 7,52$ ppm) presentes no cátion. O próton 1 (posição α aos átomos de N) apresenta caráter

mais ácido como evidenciado pelo deslocamento químico em campo baixo. Quando o copolímero é inserido no sistema, é verificado um deslocamento químico para regiões de campo baixo referente ao próton 1, e de campo alto para os prótons 3 e 4. Este comportamento fica mais evidente quando a quantidade de polímero aumenta no sistema (para 40 % de MP11 $\delta = 10,00$ ppm e 20 % de MP11 $\delta = 10,10$ ppm).

O deslocamento observado para o próton 1 é devido ao efeito de desblindagem provocado pela presença do polímero, que através dos sítios básicos, permite interações ácido-base de Lewis. Dinares *et. al.* [135] também observaram tais efeitos com a adição de oxiânions, ou seja, desblindagem do hidrogênio 1 com o aumento da basicidade do meio. O comportamento oposto observado para os prótons 3 e 4 é decorrente do aumento da basicidade do meio e do sítio ácido no cátion imidazólio localizar-se no próton 1. A ligação de hidrogênio formada (representada na Figura IV-15) diminui a ressonância no anel, aumentando o caráter sp^2 dos carbonos ligados aos prótons 3 e 4. O aumento de densidade eletrônica e, portanto, o aumento na força de ligação destes carbonos com os respectivos hidrogênios, explicam o deslocamento para campo alto. Campbell e Johnson [136] também verificaram fenômenos similares com a adição de cloreto (Cl^-) e inversos com o aumento da acidez do meio na presença de cátions imidazólio.

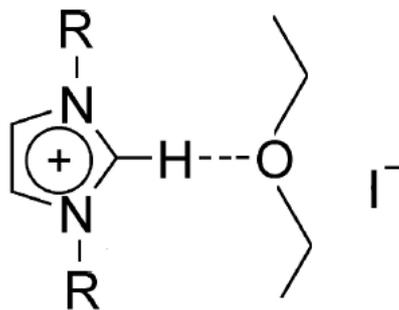


Figura IV-15 – Representação da ligação de hidrogênio formada pela interação entre o cátion imidazólio e o heteroátomo presente na unidade de óxido de etileno.

IV.4. Conclusões Parciais

As caracterizações apresentadas neste capítulo mostraram que a adição do líquido iônico MPIL ao copolímero promoveu a formação de eletrólitos bastante miscíveis. Medidas de DSC indicaram que o sistema apresenta somente uma T_g, porém com valores maiores ao observado para o copolímero puro. A diminuição da flexibilidade foi causada pelo aumento das interações intercadeias na presença de íons, entretanto, todos os eletrólitos apresentaram-se amorfos. Em nenhum dos sistemas foi observada a solidificação/fusão do MPIL, indicando que os íons encontram-se bem dissociados na matriz. As análises por FTIR mostraram que a adição de líquido iônico promove modificações nas vibrações dos grupamentos éter do P(EO-PO) e, através de medidas de ¹H RMN foi evidenciada a ocorrência de interação entre os átomos de oxigênio e os átomos de hidrogênio na posição α (aos átomos de N) do cátion imidazólio.

Medidas de voltametria cíclica para os eletrólitos contendo P(EO-PO)/MPIL mostraram correntes proporcionais à concentração de líquido iônico, com janela de estabilidade eletroquímica de 4 V para todas as composições. O copolímero puro não apresentou processos redox na região investigada, sendo os limites anódicos e catódicos decorrentes da oxidação da água adsorvida e da redução dos cátions imidazólio, respectivamente.

Medidas de condutividade iônica em função da concentração de MPIL foram efetuadas, mostrando que o máximo de 70 % de MPIL possibilita uma condutividade iônica de $2,4 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$. Estudos através da técnica de EIE para os eletrólitos com 40 e 70 % de MPIL, evidenciaram menores valores de resistência e capacitância para o eletrólito com 70 % de MPIL, além de um maior coeficiente de difusão para os íons I_3^- estimado em $1,91 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

A adição do sal Lil aos eletrólitos com 40 e 70 % de MPIL mostrou resultados diferentes em cada um dos sistemas. Para o eletrólito com 40% de MPIL foi observado um aumento na condutividade iônica de $3,4 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ para $1,6 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ com 20 % de Lil. Para o eletrólito com 70 % de MPIL não foi observada modificação na condutividade na presença de

10 % do sal, porém a adição de maiores quantidades de LiI diminuiu os valores para a ordem de $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$. A formação de pares iônicos poderia promover essa queda, porém medidas obtidas por DRX para esse eletrólito não mostraram picos cristalinos que pudessem indicar uma menor dissociação do sal na matriz.

As propriedades dos eletrólitos com 40 e 70 % de MP11 apresentaram vantagens para a aplicação como eletrólitos poliméricos géis em células solares de TiO_2 /corante. Assim, no próximo capítulo serão apresentadas caracterizações de células utilizando estes eletrólitos, com e sem a adição de LiI.

**Capítulo V - Aplicação de
Eletrólitos Poliméricos Géis em
Células Solares de TiO₂/corante**

V.1. Introdução

A substituição do eletrólito líquido em células solares de TiO₂/corante têm sido extensivamente proposta por diversos autores através da utilização de eletrólitos poliméricos [63, 84, 85] e eletrólitos com a combinação de líquidos iônicos [30, 50]. Porém, os problemas advindos da baixa condutividade iônica, da baixa penetrabilidade ou da possibilidade de vazamento pela natureza “líquida” ainda presente nos líquidos iônicos abrem espaço para eletrólitos géis com condutividades iônicas similares ao eletrólito líquido e propriedades mecânicas próximas do eletrólito sólido.

As características elétricas de uma célula solar de TiO₂/corante são obtidas de forma análoga às células fotovoltaicas tradicionais, através de curvas I-V, onde os parâmetros como corrente de curto-circuito (I_{SC}), potencial de circuito aberto (V_{OC}), potência máxima ($P_{máx}$), fator de preenchimento (FF) e eficiência de conversão energética (η), podem ser obtidos. A descrição de cada um dos itens foi apresentada em detalhes anteriormente (Capítulo I, item I.2)

Neste Capítulo serão descritas a montagem e a caracterização de células solares de TiO₂/corante utilizando eletrólitos poliméricos géis previamente descritos nos Capítulos III e IV. Mostrar-se-á que os eletrólitos possuem algumas propriedades diferentes dos sistemas descritos até o momento na literatura, constituindo uma alternativa promissora na construção de dispositivos sem o emprego do eletrólito líquido.

V.2. Parte Experimental

V.2.1. Preparação e caracterização dos eletrodos

Para preparação dos filmes de TiO₂ foi utilizada uma solução coloidal (Solaronix) espalhada pelo método *doctor blading* em um vidro recoberto com um substrato transparente condutor FTO (Hartford) com resistividade $\sim 10 \Omega \square$, usando três fitas adesivas (Scotch Magic Tape 3M) como espaçador (espessura de 50 μm).

Após secos, esses filmes receberam tratamento térmico de 350 °C por 10 minutos e 450 °C por 30 minutos com velocidade de aquecimento de 10 °C por minuto em um forno (EDG3P – S da EDG). As determinações de espessura destes filmes foram feitas em um equipamento da marca Alpha-Step, apresentando espessura de 7 µm. A caracterização morfológica foi obtida em um microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo JEOL JSM 6340 F operando com uma tensão de 5 KV e corrente de 12 µA. As amostras foram colocadas em um suporte metálico e previamente recobertas com uma fina camada de carbono utilizando um instrumento Bal-Tec MD 020 pela técnica de sputtering. Estas medidas foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - LNLS/Campinas.

Após o tratamento térmico, os filmes de TiO₂ foram imersos em uma solução $1,5 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de cis-bis(isotiocianato)bis(2,2-bipiridina-4,4-dicarboxilato)rutenato(II) de bis(tetrabutilamônio) (RuL₂(NCS)₂(TBA)₂, onde L = 2,2'-bipiridina-4,4-dicarboxilato - Solaronix) em etanol durante 18 horas. Posteriormente, os eletrodos foram lavados em etanol e deixados em atmosfera ambiente por um tempo de 5 minutos para a evaporação do solvente.

Os filmes de platina foram preparados por deposição de uma alíquota da solução $5,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹ de H₂PtCl₆ em isopropanol sobre FTO, seguido de tratamento térmico a 350 °C por 20 minutos.

V.2.2. Montagem e caracterização das células solares

Os filmes de TiO₂ sensibilizados por corante com área ativa de 0,25 cm² foram colocados sobre uma placa de aquecimento a 80 °C. Em seguida, depositou-se ~200 µL em alíquotas de 40 µL de eletrólito polimérico para recobrimento total do filme, aguardando 15 minutos após a última deposição para a evaporação do solvente. A célula foi então montada em “sanduíche” com o contra-eletródo transparente de platina utilizando filme de PVC como espaçador (espessura de 30 µm). As células solares foram então caracterizadas por curvas I-V utilizando um potenciostato Autolab PGSTAT 10 com velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹. As caracterizações foram feitas com irradiação de luz policromática

com intensidades de 10 mW cm⁻² e 100 mW cm⁻². O banco ótico foi constituído de uma lâmpada de Xenônio-Mercúrio, lentes de colimação de feixe e filtro AM 1.5. A intensidade de luz foi calibrada utilizando um radiômetro Newport Optical Power Meter 1830-C. Todas as medidas foram efetuadas após um tempo de estabilização de 15 minutos. Os resultados apresentados na caracterização do dispositivo correspondem às células solares que apresentaram eficiência de conversão próxima à média de triplicatas.

V.3. Resultados e Discussão

V.3.1. Caracterização do filme de TiO₂

A Figura V-1 mostra as micrografias do filme de TiO₂ obtidas com aumentos de 55 000, 150 000 e 300 000 vezes. Nas imagens é possível observar uma estrutura porosa no filme de TiO₂, originando uma elevada área superficial.

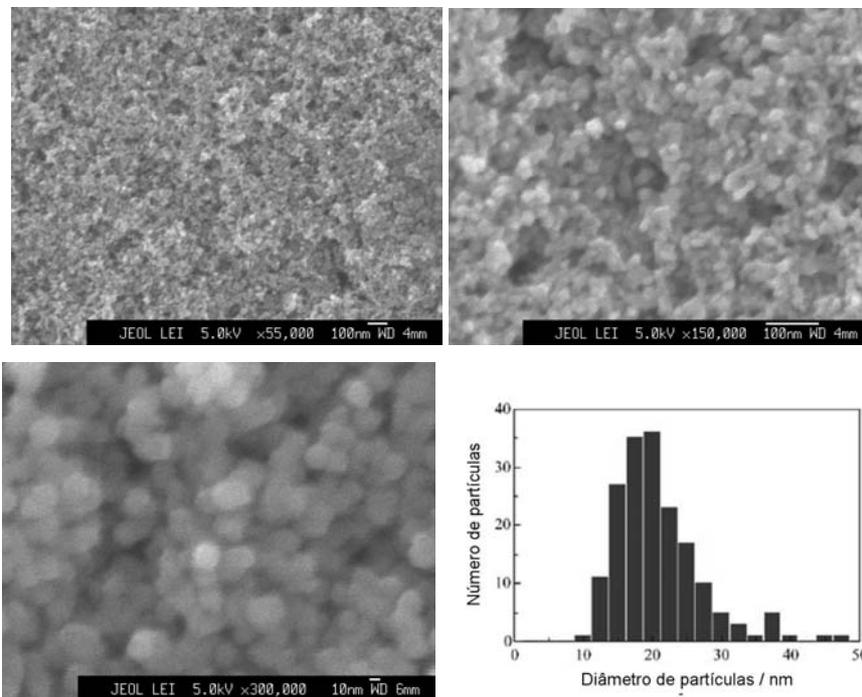


Figura V-1 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo FEG-EM de filme de TiO₂ depositados sobre FTO com aumentos de 55.000, 150.000 e 300.000 vezes.

A partir da micrografia com aumento de 300 000 vezes foi possível estimar o tamanho das nanopartículas de TiO₂ em ~20 nm, conectadas entre si, formando um arranjo tridimensional. O fotoeletrodo de TiO₂ com tais características, além de possibilitar elevada área para adsorção do corante, possibilita uma maior penetração do eletrólito na montagem das células solares, facilitando o processo de redução do corante oxidado.

V.3.2. Caracterização das células solares com P(EO-EM)/DIB

Os valores de condutividade iônica para o sistema P(EO/EM)/DIB apresentam saturação a partir de 10 % de Lil independente da proporção de DIB. A avaliação do efeito da concentração do aditivo foi feita com a adição de 20 % de Lil, devido a resultados anteriores obtidos no grupo [85], observando que acima dessa concentração de sal, a corrente de escuro que indica a recombinação aumenta consideravelmente.

Na Figura V-2 são apresentadas curvas *I-V* de células solares com eletrólito polimérico composto por P(EO-EM) com 30 e 70 % em massa de DIB, 20 % de Lil e I₂ (proporção molar de 1:10 em relação a Lil). Os parâmetros avaliados para os dispositivos estão listados na Tabela V-1.

Tabela V-1 – Parâmetros de células solares obtidos com eletrólitos poliméricos com 30 e 70 % de DIB em P(EO-EM) e 20 % de Lil e I₂ (proporção molar de 1:10 em relação a Lil) a 10 e 100 mW cm⁻².

		30 % de DIB	70 % de DIB
100 mW cm ⁻²	V_{OC} / V	0,68	0,68
	$I_{SC} / mA cm^{-2}$	5,35	4,60
	$P_{m\acute{a}x} / mW cm^{-2}$	1,81	1,48
	FF	0,50	0,47
	$\eta / \%$	1,81	1,48
10 mW cm ⁻²	V_{OC} / V	0,63	0,62
	$I_{SC} / mA cm^{-2}$	2,23	1,44
	$P_{m\acute{a}x} / mW cm^{-2}$	0,78	0,52
	FF	0,56	0,58
	$\eta / \%$	7,81	5,22

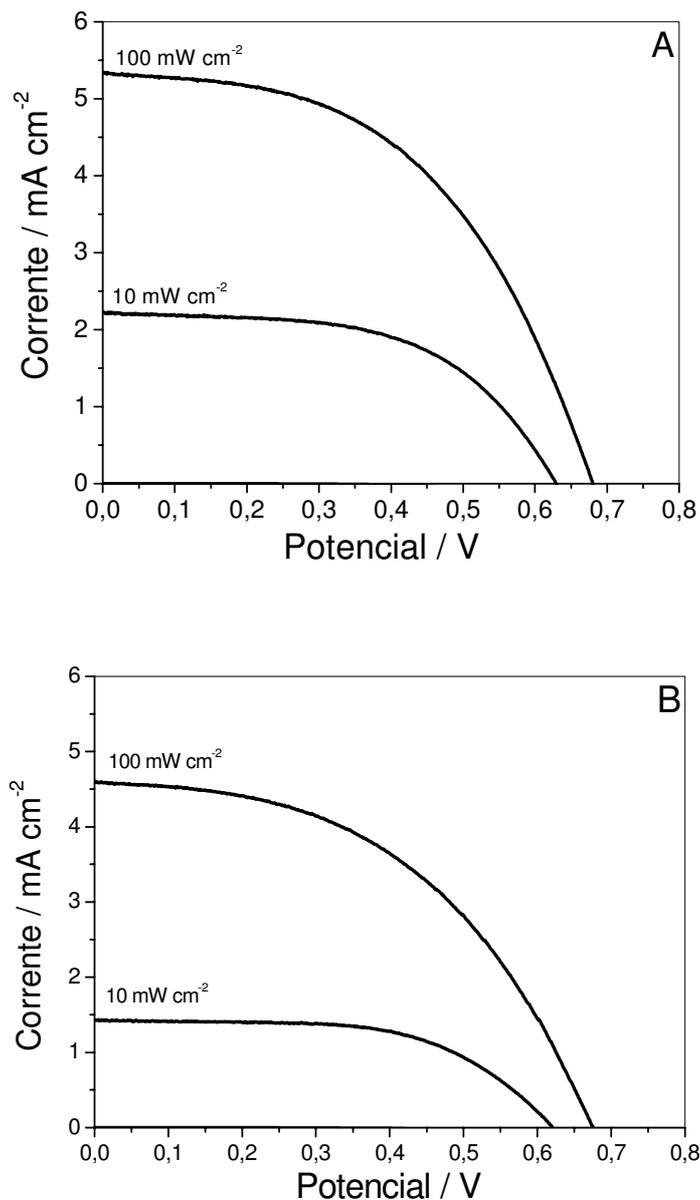


Figura V-2 – Curvas I - V de células TiO_2 /corante com eletrólito polimérico P(EO-EM) e (A) 30 e (B) 70 % de DIB, com 20 % de Lil e I_2 (proporção molar de 1:10 em relação a Lil) a 10 e 100 mW cm^{-2} .

De acordo com os parâmetros apresentados na Tabela V-1, pode-se observar que a maior quantidade do componente líquido não provoca a redução do V_{OC} , diferente do observado com a adição de gama-butirolactona (solvente de baixa massa molecular) no mesmo copolímero e com a mesma concentração de

sal [84]. Benedetti *et al.* [137] atribuíram este efeito à maior concentração de poliodetos no eletrólito com maior quantidade do solvente, indicando que nesta composição ocorre aumento nas reações de recombinação.

Para os eletrólitos com P(EO-EM)/DIB, os valores de V_{OC} observados nos dois dispositivos embora similares, são menores que o observado para eletrólito polimérico sólido de outro copolímero derivado de PEO sem aditivo ($\sim 0,8$ V [95]). Os resultados indicam que de fato, independente da quantidade de DIB, o sistema binário é tão homogêneo que a matriz polimérica se comporta como única e as variações nas composições não alteram os processos cinéticos relacionados a ela.

Quando a I_{SC} é analisada, para o dispositivo com 70 % de DIB é verificada uma corrente menor que a observada para o dispositivo com 30 % de DIB, tanto para irradiação com 10 mW cm^{-2} e 100 mW cm^{-2} . Tal fato pode ser interpretado da seguinte forma: considerando que é necessária uma boa interação na interface corante/eletrólito para que ocorra a redução do corante oxidado, possivelmente os grupos volumosos presentes na terminação da cadeia do DIB acarretam em um efeito negativo, diminuindo o contato por impedimento estérico.

Em baixa luminosidade, foram observadas maiores eficiências de conversão energética, denotando que os processos cinéticos apresentam parâmetros mais concordantes com a capacidade de transporte de carga pelo eletrólito. Para ambos os sistemas, verifica-se que os valores de FF não mudam, demonstrando que os dois dispositivos apresentam resistências similares às reações de recombinação.

Quando comparados com sistemas sem a presença de aditivos líquidos, nota-se que os valores de corrente são similares aos observados para eletrólitos poliméricos clássicos (sem a presença de aditivo). Isso corrobora com os resultados anteriores que sugerem uma interação tão forte entre o P(EO-EM) e o DIB, como se o sistema fosse formado por um único polímero. Assim o DIB não age com comportamento independente, como esperado para um aditivo líquido em um eletrólito gel. Ao contrário, o DIB age como um polímero alternativo ao P(EO-EM) perante o sal LiI . Assim, a mobilidade dos íons I^- nesse sistema se

assemelha a mobilidade em uma matriz sólida e não um gel, apresentando estes valores de I_{SC} .

V.3.3. Caracterização das células solares com P(EO-PO)/MPII

Para os eletrólitos poliméricos baseados em P(EO-PO)/MPII, os valores de condutividade iônica mostraram-se bastante favoráveis à aplicação em células solares de TiO₂/corante. As curvas I - V de dispositivos com eletrólitos contendo 40 e 70 % de MPII estão apresentadas na Figura V-3, com seus respectivos parâmetros na Tabela V-2.

Tabela V-2 – Parâmetros de células solares obtidos com eletrólitos poliméricos com 40 e 70 % de MPII e I₂ (proporção molar de 1:10 em relação a concentração de I⁻) em P(EO-PO) a 10 e 100 mW cm⁻².

		40 % de MPII	70 % de MPII
100 mW cm ⁻²	V_{OC} / V	0,76	0,65
	$I_{SC} / mA\ cm^{-2}$	10,5	18,6
	$P_{m\acute{a}x} / mW\ cm^{-2}$	4,24	5,66
	FF	0,53	0,47
	$\eta / \%$	4,24	5,66
10 mW cm ⁻²	V_{OC} / V	0,67	0,55
	$I_{SC} / mA\ cm^{-2}$	1,5	1,6
	$P_{m\acute{a}x} / mW\ cm^{-2}$	0,64	0,53
	FF	0,66	0,61
	$\eta / \%$	6,40	5,31

A maior condutividade iônica proporcionada pelo maior número de portadores de carga no eletrólito com 70 % de MPII possibilita ao dispositivo uma elevada fotocorrente igual a 18,6 mA cm⁻². O melhor transporte de massa evidenciado pelo maior coeficiente de difusão para os íons I₃⁻ (1,91 x 10⁻⁷ cm² s⁻¹), promove uma melhor eficiência na redução do corante oxidado. Ao mesmo tempo, a alta concentração de cátions imidazólio proporciona uma maior difusão dos elétrons no filme de TiO₂, como observado em outros eletrólitos com líquidos iônicos [138]. O primeiro fator contribui para a diminuição da recombinação de elétrons com o corante oxidado, enquanto o segundo possibilita uma melhor

eficiência na coleta de corrente para o circuito externo. Ambos os fatores contribuem para a corrente obtida neste dispositivo, ressaltando que a interação do cátion imidazólio com sítios ativos na superfície do TiO_2 poderia também aumentar a difusão dos íons I^- pela diminuição da interação do tipo par iônico.

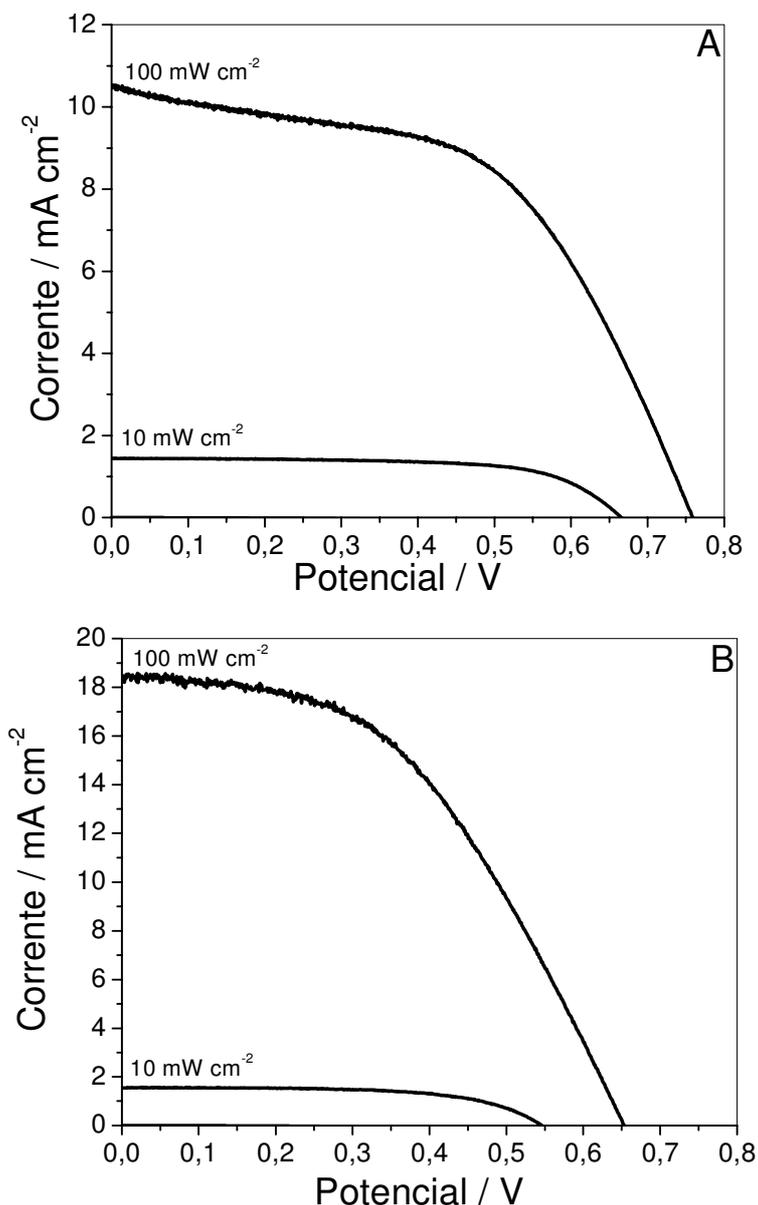


Figura V-3 – Curvas I - V de células TiO_2 /corante contendo eletrólito polimérico P(EO-PO) com (A) 40 e (B) 70 % de MP11 e I_2 (proporção molar de 1:10 em relação a concentração de I^-), com irradiação de 10 e 100 mW cm⁻².

Entretanto, o mesmo fator que contribui para um aumento da fotocorrente gerada (alta concentração de íons I⁻), também possibilita a formação de poliiodetos, tais como I₃⁻, I₅⁻, I₇⁻ e I₉⁻, que tem efeito contrário à presença do cátion imidazólio. O caráter ácido apresentado por essas espécies acarretam a eles um bom caráter receptor de elétrons [139] que, em contato com sítios ativos na superfície do TiO₂, geram uma corrente de recombinação [138]. A verificação de valores menores para o *FF* na célula solar com 70 % de MP11 confirma o aumento deste tipo de recombinação, demonstrando que dispositivo é mais sensível ao aumento da resistência na coleta de corrente para o circuito externo. Singh *et al.* [57, 58] e Wang *et al.* [63] também verificaram baixos valores de *V_{OC}* na aplicação de altas concentrações de MP11 em outras matrizes poliméricas. Tais fatos corroboram com o aumento das reações de recombinação provocado pela alta concentração de íons I₃⁻.

No eletrólito com 40 % de MP11, a menor concentração do par I⁻ / I₃⁻ reduz a ocorrência dessas reações, obtendo-se assim valor de *V_{OC}* maior que o observado para o eletrólito com 70 % do líquido iônico. Ao mesmo tempo, a menor concentração de íons possibilita uma menor *I_{SC}*, com limitações do transporte de massa. Porém, em situações onde as células operam em modo regenerativo, a 10 mW cm⁻², as correntes observadas são similares (1,5 e 1,6 mA cm⁻²). A baixa intensidade de luz possibilita então correntes limitadas ao número de fótons convertidos em moléculas de corante excitadas, sem limitação do transporte de massa nos eletrólitos.

Para o sistema com 40 % de MP11, é verificado o aumento da eficiência de conversão energética (*η*), enquanto que para o eletrólito com 70 % de MP11 é verificado um comportamento oposto. Os valores de *P_{máx}* obtida para os dispositivos fornecem um indicativo, pois com a irradiação a 10 mW cm⁻², as correntes obtidas nos dispositivos são menores e mais susceptíveis a perdas. Uma maior concentração de íons I₃⁻ favorece o aumento das reações de recombinação de carga, diminuindo a *P_{máx}* gerada pelas células solares.

A 100 mW cm⁻², a célula solar com adição de 70 % de MPIL apresentou eficiência maior que o dispositivo apresentado por Wang *et al.* [63] ($\eta = 5,3 \%$) onde foi utilizado MPIL misturado ao copolímero PVDF-HFP. A melhor eficiência pode ser entendida pelo fato do PVDF-HFP possuir flúor como heteroátomo na cadeia polimérica, de alta eletronegatividade, não sendo uma base de Lewis disponível para coordenação de cátions.

A influência da adição de Lil ao sistema foi testada, visto que ocorreu um aumento da condutividade iônica para o eletrólito com 40 % de MPIL de $3,4 \times 10^{-4}$ para $1,6 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ com 20 % de Lil). Para comparação, também foi testada a adição da mesma concentração de sal ao eletrólito com 70 % de MPIL.

Como visualizado na Figura V-4 e Tabela V-3, a célula solar com 40 % de MPIL e 20 % de Lil apresentou ganho na fotocorrente gerada. Esse aumento é proporcionado pelo aumento na concentração de íons I₃⁻ no sistema, com respectivo aumento na condutividade iônica observada com a adição do sal.

Tabela V-3 – Parâmetros de células solares obtidos com eletrólitos poliméricos contendo 40 e 70 % de MPIL em P(EO-PO) a 10 e 100 mW cm⁻² com adição de 20 % de Lil e I₂ (proporção molar de 1:10 em relação a concentração de I⁻).

		40 % de MPIL	70 % de MPIL
100 mW cm ⁻²	V_{OC} / V	0,59	0,65
	$I_{SC} / \text{mA cm}^{-2}$	12,6	17,9
	$P_{m\acute{a}x} / \text{mW cm}^{-2}$	3,66	5,71
	FF	0,50	0,49
	$\eta / \%$	3,66	5,71
10 mW cm ⁻²	V_{OC} / V	0,50	0,51
	$I_{SC} / \text{mA cm}^{-2}$	2,2	1,5
	$P_{m\acute{a}x} / \text{mW cm}^{-2}$	0,71	0,38
	FF	0,64	0,51
	$\eta / \%$	7,14	3,79

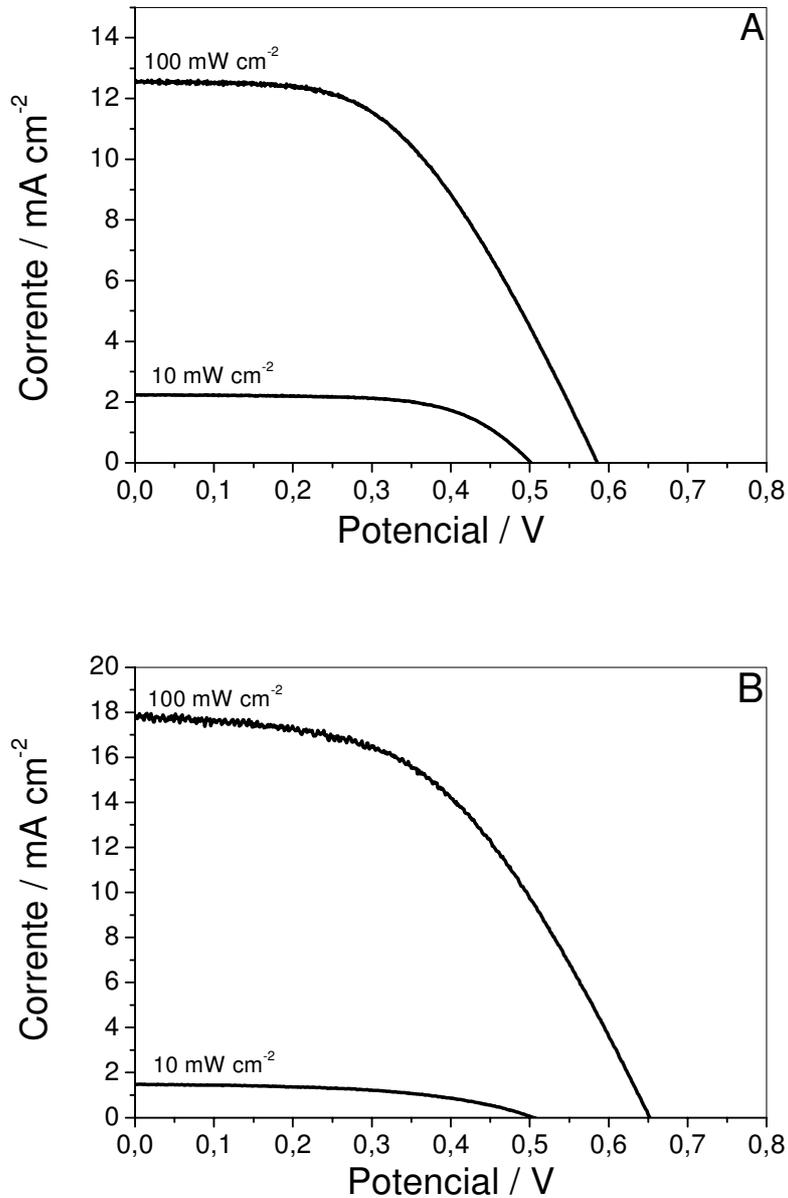


Figura V-4 – Curvas I-V de células TiO₂/corante com eletrólito polimérico com (A) 40 e (B) 70% de MPIL com adição de 20 % de LiI e I₂ (proporção molar de 1:10 em relação a concentração de I⁻), com irradiação de 10 e 100 mW cm⁻².

O aumento da condutividade iônica no eletrólito com 40 % de MPIL que propicia ganhos na fotocorrente gerada também implica em perdas no V_{OC} (0,76 para 0,59 V). Isso se deve a um aumento na recombinação dos elétrons com o

eletrólito (espécie I₃⁻) já que esse sistema possui maior quantidade de sal e I₂. Uma queda nos valores de V_{OC} pela presença de cátions Li⁺ no meio também não pode ser descartada. Esses íons de pequeno raio iônico intercalam na estrutura do TiO₂, diminuindo o V_{BP} e, conseqüentemente, o V_{OC} [140]. Porém, para o eletrólito com 70 % de MP11, a alta concentração de cátions imidazólio parece contra-balancear estes efeitos através da interação desse cátion com sítios ativos do TiO₂, não mudando o V_{OC} com a adição de LiI.

A interpretação para a pequena queda no valor de I_{SC} observada para o sistema com 70 % de MP11 após a adição de LiI (18,6 para 17,9 mA cm⁻²) pode ser interpretada pela menor condutividade obtida para esse eletrólito ($9,24 \times 10^{-4}$ S cm⁻¹), que contribui para a menor eficiência na redução do corante.

V.4. Conclusões Parciais

A avaliação das células solares de TiO₂/corante preparadas com os eletrólitos poliméricos géis mostram que, de modo geral, os dispositivos apresentam perdas nos valores de V_{OC} quando comparados com células preparadas com eletrólito polimérico sólido. Porém, para os eletrólitos com P(EO-EM)/DIB não foram observadas quedas neste parâmetro independente da quantidade de aditivo líquido, denotando que ambos os componentes coordenam os íons e promovem a condução deles de forma similar. Para o eletrólito com 30 % de DIB foi obtida uma fotocorrente de 5,35 mA cm⁻² a 100 mW cm⁻², enquanto para o sistema com 70 % foi de 4,60 mA cm⁻². O maior valor de I_{SC} obtido para a célula solar com menor quantidade de DIB mostra que o contato na interface eletrólito/corante é prejudicado em decorrência dos anéis benzênicos presentes na terminação da cadeia do oligômero. O impedimento estérico produzindo pelo grupo volumoso diminui regeneração do corante oxidado, aumentando as perdas de corrente.

Já para os eletrólitos com P(EO-PO)/MP11, a alta condutividade apresentada possibilitou a construção de células solares com fotocorrentes de 10,5 e 18,6 mA cm⁻² para os sistemas com 40 e 70 % de MP11, respectivamente. A maior

concentração do par I^- / I_3^- no eletrólito quando comparada com dispositivos montados com sal inorgânico (LiI), proporcionou uma melhor eficiência na regeneração do corante. A combinação desta característica com o efeito de supressão de sítios ativos no TiO₂ por cátions imidazólio garante uma diminuição nas perdas de corrente por reações de recombinação, possibilitando a obtenção de maiores valores de I_{SC} .

Embora a presença de altas concentrações de espécies I_3^- e poliodetos, favoreça a obtenção de correntes elevadas, os valores para o V_{OC} são reduzidos. Este efeito é ainda mais agravado na presença de cátions Li^+ , causando a queda no valor do V_{OC} de 0,76 para 0,59 V para o eletrólito com 40 % de MP11. Em conclusão, os resultados indicam que o eletrólito P(EO-PO) com MP11 apresenta melhores resultados sem a adição de LiI, originando células solares de TiO₂/corante mais eficientes.

Capítulo VI - Considerações Finais

A utilização de eletrólitos poliméricos géis em células solares de TiO_2 /corante tem mostrado vantagens expressivas perante a aplicação de eletrólitos líquidos e sólidos, devido às suas propriedades diferenciadas, onde combina-se a elevada condutividade iônica de líquidos com a natureza sólida (propriedades mecânicas) do eletrólito polimérico clássico. Neste trabalho, novos eletrólitos poliméricos géis contendo copolímeros derivados de PEO foram estudados em relação às propriedades térmicas, estruturais e eletroquímicas, visando a aplicação em células solares de TiO_2 /corante.

O primeiro sistema contendo o copolímero poli(óxido de etileno-co-2-(2-metoxietoxi) etil glicidil éter), P(EO-EM), e o oligômero dibenzoato de oligo-etilenoglicol (DIB) complexados com LiI/I_2 apresentou condutividade iônica máxima na ordem de $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$, limitada pelo aumento da rigidez da matriz com a adição do aditivo. Inicialmente, esperava-se que o DIB fosse um plastificante para o polímero, aumentando a flexibilidade do sistema e aumentando a mobilidade dos íons. Alternativamente, a introdução do aditivo líquido poderia levar à formação de um gel, onde a fase líquida atuaria como um novo caminho para a condução dos íons, com menor resistência à difusão das cargas. Em ambos os casos, seria observado um aumento da condutividade iônica e, como consequência, um aumento da corrente na célula solar. Como o aditivo líquido utilizado possui características semelhantes à do polímero, provavelmente (i) a força de dissociação do sal deve ser a mesma e (ii) sua capacidade de coordenação/solvatação é muito próxima à do polímero, o que resultou em dispositivos com valores próximos de corrente (I_{SC}). Os valores de potencial (V_{OC}) também foram os mesmos, por dois efeitos: (i) se a basicidade do DIB é similar à do polímero, ambos interagem da mesma maneira na superfície do TiO_2 ; (ii) se a dissociação e difusão dos íons é independente da quantidade de DIB adicionada, os dispositivos apresentarão a mesma quantidade de Li^+ intercalado no TiO_2 e a mesma corrente de escuro, gerando processos cinéticos similares.

Estes resultados levaram a conclusão de que a simples introdução de um aditivo líquido no eletrólito polimérico não é suficiente para melhorar o desempenho das células solares de TiO_2 /corante. É importante que esse aditivo

apresente também propriedades distintas das do polímero, para que possa contribuir no aumento da dissociação e/ou difusão das espécies iônicas de forma efetiva.

O segundo sistema contendo o copolímero poli(óxido de etileno-co-óxido de propileno), P(EO-PO), com a adição de iodeto de 1-metil-3-propilimidazólio e I_2 apresentou condutividade iônica máxima para o eletrólito com 70 % de MP11 ($2,4 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$). Este valor maior foi possibilitado pela maior quantidade de espécies iônicas presentes no eletrólito, bem como pelo aumento da difusão dos íons I_3^- proporcionado por interações entre os heteroátomos do copolímero e o cátion imidazólio, além da natureza amorfa apresentada pelo eletrólito. Todos os eletrólitos apresentaram janelas de estabilidade eletroquímica de 4 V, o que permitiu a aplicação como eletrólitos de células solares de TiO_2 /corante.

O melhor desempenho sob irradiação de 100 mW cm^{-2} foi apresentado pelo dispositivo contendo o eletrólito com 70 % de MP11, com I_{SC} igual a $18,6 \text{ mA cm}^{-2}$, V_{OC} de 0,65 V e eficiência de conversão energética de 5,66 %. A diminuição no V_{OC} da célula solar foi causada pela alta concentração de íons I_3^- que favorecem reações de recombinação. Já o elevado valor de I_{SC} obtido foi possibilitado pela maior concentração de íons I^- , o que garantiu uma melhor eficiência na regeneração do corante.

A adição de LiI aos sistemas P(EO-PO)/MP11 não apresentou resultados favoráveis na sua utilização como eletrólitos para células solares de TiO_2 /corante. É verificada a diminuição no V_{OC} causada pelo aumento da recombinação de elétrons, potencializado pelo aumento da concentração de íons I_3^- combinada com a intercalação de cátions Li^+ no filme de TiO_2 .

Em geral, foi observado que para todos os eletrólitos, a baixa difusão de I_3^- combinada com a baixa concentração limita a fotocorrente coletada para o circuito externo, em virtude da menor regeneração do corante oxidado. Assim, para compensar a menor habilidade de transporte de carga, uma alta concentração de íons I_3^- é requerida, porém, gerando efeitos como (i) a limitação causada pela solubilidade ou rigidez no sistema, como apresentado pelo sistema P(EO-EM)/DIB,

e/ou (ii) o aumento das reações de recombinação que afetam diretamente o V_{OC} obtido nos dispositivos, como apresentado pelo sistema P(EO-PO)MPII.

Os resultados da aplicação em células solares de TiO_2 /corante ressaltaram, acima de tudo, a necessidade da combinações de propriedades nos materiais para um melhor desempenho dos dispositivos montados. Os efeitos conjuntos proporcionados pela utilização de P(EO-EM)/DIB e P(EO-PO)/MPII revelaram que a garantia de bons parâmetros fotovoltaicos depende não só das propriedades intrínsecas de cada componente, mas também das propriedades sinérgicas advindas de suas combinações. Desta forma, a avaliação de novos aditivos aos eletrólitos apresentados neste trabalho poderia contribuir para a melhora nos parâmetros obtidos pelas células solares, tais como a adição de terc-butilpiridina e tiocianato de guanidina, reportados na literatura como supressores eficientes das reações de recombinação do elétron injetado no TiO_2 com espécies I_3^- . Estas medidas poderiam contribuir para o aumento do V_{OC} , aumentando a eficiência das células solares.

Estudos de estabilidade ao longo do tempo de operação das células também poderão ser efetuados, assim como a observação da estabilidade térmica e as variações ocorridas no eletrólito com o aumento da temperatura. Estas etapas poderiam fornecer indícios das características dos sistemas em uma situação real, de exposição direta ao sol. Porém, os resultados obtidos até o momento já apresentam perspectivas de aplicação futura, com a possibilidade de construção de módulos solares visando a comercialização de células de TiO_2 /corante.

Capítulo VII - Referências bibliográficas

-
- [1]. A. Pires *As alternativas ao petróleo*, disponível em <http://exame.abril.com.br/revista/exame/edicoes/0856/economia/m0080223.html>, acessado em 10 de junho de 2009.
- [2]. R. Eisenberg, D.G. Nocera *Inorg. Chem.* **44** (2005) 6799.
- [3]. Protocolo de Quioto - Editado e traduzido pelo Ministério da Ciência e Tecnologia (1997), disponível em <http://www.mct.gov.br>, acessado em 14 de maio de 2009.
- [4]. Centro de Referência para a Energia Solar e Eólica Sérgio de Salvo Brito - CRESESB. *Tutorial de Energia Solar - Princípios e Aplicações*, Rio de Janeiro, disponível em <http://www.cresesb.cepel.br/tutorial/>, acesso em 01 de julho de 2008.
- [5]. M. Grätzel *Nature* **414** (2001) 338.
- [6]. B. O'Regan, M. Grätzel *Nature* **353** (1991) 737.
- [7]. Becquerel, E.C.R. *Acad. Sci.* **9** (1839) 145.
- [8]. E. Lorenzo *Solar Electricity: Engineering of Photovoltaic Systems*, Universidad Politecnica de Madri, Progensa (1994).
- [9]. M. Grätzel *Nature* **403** (2000) 363.
- [10]. A. Fujishima, K. Honda *Nature* **238** (1972) 37.
- [11]. A. Hagfeldt, M. Grätzel *Chem. Rev.* **95** (1995) 49.
- [12]. W.D.K. Clark, N. Sutin *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 4676.
- [13]. A. Hammett, R.D. Wright, K.R. Seddon, J.B. Goodenough *J. Phys. Chem.* **25** (1979) 3280.
- [14]. J.M. Kroon, N.J. Bakker, H.J.P. Smit, P. Liska, K.R. Thampi, P. Wang, S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel, A. Hinsch, S. Hore, U. Würfel, R. Sastrawan, J. R. Durrant, E. Palomares, H. Pettersson, T. Gruszecki, J. Walter, K. Skupien, G. E. Tulloch, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **15** (2007) 1.
- [15]. J. Perli *From space to Earth: The Story of Solar Electricity*, Earthscan (1999).
- [16]. M. Grätzel *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **164** (2004) 3.
- [17]. A. Vittadini, A. Selloni, F.P. Rotzinger and M. Grätzel *J. Phys. Chem. B* **104** (2000), 1300.

- [18]. K.S. Finnie, J.R. Bartlett and J.L. Woolfrey *Langmuir* **14** (1998) 2744.
- [19]. M.K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Liska and M. Grätzel *J. Phys. Chem. B* **107** (2003), 8981.
- [20]. J.-J. Lagref, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel *Inorg. Chim. Acta* **361** (2008) 735.
- [21]. A.N.M. Green, E. Palomares, S.A. Haque, J.M. Kroon, J.R. Durrant *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 12525.
- [22]. M. Grätzel *Inorg. Chem.* **44** (2005) 6841.
- [23]. *Solar Energy* <http://www.eyesolarlux.com/Solar-simulation-energy.htm>, acessado em 15 de junho de 2009.
- [24]. J. Kallioinen, G. Benko, V. Sundstrom, J.E.I. Korppi-Tommola, A.P. Yartsev *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 4396.
- [25]. T. Hannappel, B. Burfeindt, W. Storck, F. Willig *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 6799.
- [26]. Y. Tachibana, J.E. Moser, M. Grätzel, D.R. Klug, J.R. Durrant *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 20056.
- [27]. J.E. Moser, M. Grätzel *Chimia* **52** (1998) 160
- [28]. L.M. Peter *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9** (2007) 2630.
- [29]. A.J. Bard, L.R. Faulkner *Electrochemical methods Fundamentals and applications*, 2^a edition, John Wiley & Sons Inc, New York (2001).
- [30]. J. Wu, Z. Lan, S. Hao, P. Li, J. Lin, M. Huang, L. Fang, Y. Huang *Pure Appl. Chem.* **80** (2008) 2241.
- [31]. Z.-S. Wang, K. Sayama, H. Sugihara *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 22449.
- [32]. G. Oskam, B.V. Bergeron, G.J. Meyer, P.C. Searson *J. Phys. Chem. B* **105** (2001) 6867.
- [33]. S.A. Sapp, C.M. Elliot, C. Contado, S. Caramori, C.A. Bignozzi *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 11215.
- [34]. A. Fukui, R. Komiya, R. Yamanaka, A. Islam *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **90** (2006) 649.
- [35]. M.K. Nazeetuddin, M. Grätzel *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 6382.
- [36]. J.N. Freitas, A.F. Nogueira, M.-A. De Paoli *J. Mater. Chem.* (2009) DOI: 10.1039/b9000928k.

-
- [37]. F.H. Hurley, T.P. Wier *J. Electrochem. Soc.* **98** (1951) 203.
- [38]. J. Dupont, C.S. Consorti, J. Spencer *J. Braz. Chem. Soc.* **11** (2000) 337.
- [39]. J. Fuller, A.C. Breda, R.T. Carlin *Electrochem. Soc.* **144** (1997) L67.
- [40]. A.B. McEwen, H.L. Ngo, K. LeCompte, J.L. Goldman *Electrochem. Soc.* **146** (1999) 1687.
- [41]. P. Wasserscheid, W. Keim *Angw. Chem.* **39** (2000) 3773.
- [42]. E. Naudin, H.A. Ho, S. Branchaud, L. Breau, D. Belanger *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 10585.
- [43]. T.E. Sutto, H.C. De Long, P.C.Z.T. *Naturforsch. A: Phys. Sci.* **57** (2002) 839.
- [44]. W. Lu, A.G. Fadeev, B. Qi, E. Smela, B.R. Mattes, J. Ding, G.M. Spinks, J. Mazurkiewicz, D. Zhou, G.G. Wallace, D.R. MacFarlane, S.A. Forsyth, M. Forsyth *Science* **297** (2002) 983.
- [45]. N. Papageorgiou, Y. Athanassov, M. Armand, P. Bonhôte, H. Pettersson, A. Azam and M. Grätzel *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996) 3099.
- [46]. I. Jerman, V. Jovanovski, A.S. Vuk., S.B. Hocevar, M. Gaberscek, A. Jesih, B. Orel *Electrochim. Acta* **53** (2008) 2281.
- [47]. H. Matsumoto, T. Matsuda, T. Tsuda, R. Hagiwara, Y. Ito and Y. Miyazaki, *Chem. Lett.* (2001) 26.
- [48]. W. Kubo, K. Murakoshi, K. Kitamura, Y. Yoshida, M. Haruki, H. Hanabusa, H. Shirai, Y. Wada, S. Yanagida *J. Phys. Chem. B* **105** (2001) 12809.
- [49]. G.P. Kalaignan, M.-S. Kang, Y.S. Kang *Solid State Ionics* **177** (2006) 1091.
- [50]. Y. Bai, Y. Cao, J. Zhang, M. Wang, R. Li, P. Wang, S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel *Nat. Mater.* **7** (2008) 626.
- [51]. S. Sakaguchi, H. Ueki, T. Kato, T. Kado, R. Shiratuchi, W. Takashima, K. Kaneto, S. Hayase *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **164** (2004) 177.
- [52]. T. Kato, A. Okazaki, S. Hayase *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **179** (2006) 42.
- [53]. S. Mikoshiba, S. Murai, H. Sumino, S. Hayase *Chem. Lett.* **31** (2002) 918.
- [54]. T. Kato, M. Fujimoto, T. Kado, S. Sakaguchi, D. Kosugi, R. Shiratuchi, W. Takashima, K. Kaneto, S. Hayase *J. Electrochem. Soc.* **152** (2005) A1105.
- [55]. T. Kato, A. Ozaki, S. Hayase *Chem. Commun.* (2005) 363.

-
- [56]. Y.J. Kim, J.H. Kim, M.-S. Kang, M.J. Lee, J. Won, J.C. Lee, Y.S. Kang *Adv. Mater.* **16** (2004) 1753.
- [57] P.K. Singh, K.-W Kim, H.-W. Rhee *Polym. Eng. Sci.* **49** (2009) 862.
- [58]. P.K. Singh, K.-W. Kim, N.-G. Park, H.-W. Rhee *Synth. Met.* **158** (2008) 590.
- [59]. B. Bhattacharya, S. K. Tomar, J.-K. Park *Nanotechnology* **18** (2007) 485711.
- [60]. P.K. Singh, K. Kim, J. Lee, H. Rhee *Phys. Status Solidi A* **203** (2006) R88.
- [61]. P.K. Singh, K. Kim, N. Park, H. Rhee *Macromol. Symp.* **249/250** (2007) 162.
- [62]. A.C.F. Dalsin, A.F. Nogueira, M.-A. De Paoli, S. Passerini, W. A. Henderson, C. Longo *SPIE* **2** (2007) 1.
- [63] P. Wang, S.M. Zakeeruddin, I. Exnar, M. Grätzel *Chem. Commun.* (2002) 2972.
- [64]. P. Wang, S.M. Zakeeruddin, J.E. Moser, M.K. Nazeeruddin, T. Sekiguchi, M. Grätzel *Nat. Mater.* **2** (2003) 402.
- [65] K. Suzuki, M. Yamaguchi, S. Hotta, N. Tanabe, S. Yanagida *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **164** (2004) 81.
- [66]. L. Wang, S. Fang, Y. Lin *Polym. Adv. Technol.* **17** (2006) 512.
- [67]. W. Kubo, Y. Makimoto, T. Kitamura, Y. Wada, S. Yanagida *Chem. Lett.* **31** (2002) 948.
- [68]. M. Wang, X. Xiao, X. Zhou, X. Li, Y. Lin *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **91** (2007) 785.
- [69]. H. Ohno *Electrochim. Acta* **46** (2001) 1407.
- [70]. M. Wang, X. Yin, X. R. Xiao, X. W. Zhou, Z. Z. Yang, X. P. Li, Y. Lin *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **194** (2008) 20.
- [71]. D. E. Fenton, J. M. Parker and P. V. Wright *Polymer* **14** (1973) 589.
- [72]. P.V. Wright *Polymer* **7** (1975) 319.
- [73]. M.B. Armand, J.M. Chabagno, M.J. Duclot *2nd Int. Meet. Solid Electrolytes*, St. Andrew, Scotland, UK (1978) 20.
- [74]. V.P.R. Silva, V. Caliman, G.G. Silva *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **4** (2005) 249.
- [75]. M. Melchioris, H. Keul, H. Hocker *Polymer* **37** (1996) 1519.
- [76] F.M. Gray *Polymer electrolytes*, RSC Materials Monographs, Cambridge (1998).

-
- [77]. J. Owen *Comprehensive Polymer Science*, C. Booth e C. Price eds. Pergamon Press, Oxford **2** (1989).
- [78].N.A. Stolwijk, S. Obeidi *Diffusion and defect data part A Defect and Diffusion Forum* **237/240** part 2 (2005) 1004.
- [79]. M. Forsyth, V.A. Payne, M.A. Ratner, S.W. de Leeuw, D.F. Shriver *Solid State Ionics* **53-56** (1992) 1011.
- [80]. D. Fauteux, M.D. Lupien, C.D. Robitaille *J. Electrochem. Soc.* **134** (1987) 2761.
- [81]. C. Berthier, W. Gorecki, M. Minier, M.B. Armand, J.M. Chabagno, P. Rigaud *Solid State Ionics* **11** (1983) 91.
- [82]. M. Matsumoto *Polymer* **37** (1996) 625.
- [83]. B. Bhattacharya, J.Y. Lee, J. Geng, H.-T. Jung, J.-K. Park *Langmuir* **25** (2009) 3276.
- [84]. J.E. Benedetti, M.A. De-Paoli, A.F. Nogueira *Chem. Commun.* (2008) 1121.
- [85]. J.N. Freitas, A.S. Gonçalves, J.R. Durrant, M.-A. De Paoli, A.F. Nogueira *Electrochim. Acta* **53** (2008) 7166.
- [86]. J.E. Weston, B.C.H. Steele *Solid State Ionics* **7** (1982) 75.
- [87]. Y. Matoba, S. Matsui, M. Tabuchi, T. Sakai *J. Power Sources* **137** (2004) 284.
- [88]. T. Yohannes, T. Solomon, O. Inganäs *Synth. Met.* **82** (1996) 215.
- [89]. T. Yohannes, O. Inganäs *Sol. Energy Mater. Sol.Cells* **51** (1998) 193.
- [90]. A.F. Nogueira, N. Alonso-Vante and M. A. De Paoli *Synth. Met.* **105** (1999) 23.
- [91]. A.F. Nogueira, M.-A. De Paoli *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **61** (2000) 135.
- [92]. A.F. Nogueira *Células solares de Grätzel com eletrólito polimérico*. Tese de Doutorado, IQ-Unicamp (2001).
- [93]. A.F. Nogueira, C. Longo, M.-A. De-Paoli *Coor. Chem. Rev.* **248** (2004) 1455.
94. V.C. Nogueira *Otimização do eletrólito polimérico baseado no complexo poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) com NaI/I₂ para células solares de TiO₂/corante*. Dissertação de Mestrado. IQ-Unicamp (2005).
- [95]. A.F. Nogueira, J.R. Durrant, M.-A. De Paoli *Adv. Mater.* **13** (2001) 826.

- [96]. A.F. Nogueira, M.-A. De Paoli, I. Montanari, R. Monkhouse, J. Nelson, J.R. Durrant, *J. Phys. Chem. B* **105** (2001) 7517.
- [97]. W.A. Gazotti, M.A.S. Spinacé, E.M. Giroto, M.-A. De Paoli *Solid State Ionics* **130** (2000) 281.
- [98]. C. Longo, M.-A. De Paoli *J. Braz. Chem. Soc.* **14** (2003) 889.
- [99]. Y. Ito, K. Kanehori, K. Miyauchi, T. Kodu *J. Mater. Sci.* **22** (1987) 1845.
- [100]. F. Cao, G. Oskan, P.C. Searson *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 17071.
- [101]. Y. Reng, Z. Zhang, E. Gao, S. Fang, S. Cai *J. Appl. Electrochem.* **31** (2001) 445.
- [102]. J. Wu, Z. Lan, D. Wang, S. Hao, J. Lin ,Y. Huang, S. Yin, T. Sato *Electrochim. Acta* **51** (2006) 4243.
- [103]. J. Wu, Z. Lan, D. Wang, S. Hao, J. Lin ,Y. Huang, S. Yin, T. Sato *Electrochim. Acta* **51** (2006) 4243.
- [104]. C. Vandermiers, P. Damman and M. Dosière *Polymer* **39** (1998) 5627.
- [105]. M.-S. Kang, Y.J. Kim, J. Won, Y.S. Kang *Chem. Comm.* (2005) 2686.
- [106]. A.F. Nogueira, M.A.S. Spinacé, W.A. Gazotti, E.M. Giroto, M.-A. de Paoli *Solid State Ionics* **140** (2001) 327.
- [107]. S. Canevarolo Jr. *Técnicas de Caracterização de Polímeros*, Artliber Editora Ltda., São Paulo (2004).
- [108]. Y. Dai, S. Greenbaum, D. Golodnitsky, G. Ardel, E. Strauss, E. Peled, Yu. Rosenberg *Solid State Ionics* **106** (1998) 25.
- [109]. M.-S. Kang, J.H. Kim, J. Won, Y. S. Kang *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **183** (2006) 15.
- [110]. R.M. Silverstein, G.C. Bassler, T.C. Morrill *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, Wiley, 2005.
- [111]. B.L. Papke, M.A. Ratner, D.F. Shriver *J. Phys. Chem. Solids* **42** (1981) 493.
- [112].L.F. Nazar, H. Wu, W.P. Power *J. Mat. Chem.* **5** (1995) 1985.
- [113]. B. Bhattacharya, J.Y. Lee, J. Geng, H.-T. Jung, J.-K. Park *Langmuir* **25** (2009) 3276.
- [114]. D. Saikia, C.C. Han, Y.W.C. Yang *J. Power Sources* **185** (2008) 570.

- [115]. J.S. Torrecilla, F. Rodríguez, J.L. Bravo, G. Rothenberg, K.R. Seddon, I.L. Martin *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10** (2008) 5826.
- [116]. J.-P. Belieres, D. Gervasio, C. Angell *Chem. Commun.* (2006) 4799.
- [117]. A. Fukui, R. Komiya, R. Yamanaka, A. Islam, L. Han *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **90** (2006) 649.
- [118]. U.J.D. Wadhawan, R.G. Compton, F. Marken, S. der, P.A.Z. Suarez, C.S. Consorti, R.F. Souza, J. Dupont *New J. Chem.* **24** (2000) 1009.
- [119]. A. Lewandowski, A. Swiderska *Appl. Phys. A* **82** (2006) 579.
- [120]. A.M. O'Mahony, D.S. Silvester, L. Aldous, C. Hardacre, R.G. Compton *J. Chem. Eng. Data* **53** (2008) 2884.
- [121]. H. Kato, K. Nishikawa, Y. Koga *J. Phys. Chem. B* **112** (2008) 2655.
- [122]. J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker, R. D. Rogers *Green Chem.* **3** (2001) 156.
- [123]. F. Endres, D.R. MacFarlane, A. Abbot *Electrodeposition from Ionic Liquids*, Wiley, 2008.
- [124]. N. Papageorgiou, W. F. Maier, M. Grätzel *J. Electrochem. Soc.* **144** (1998) 4156.
- [125]. N. Papageorgiou, C. Barbé, M. Grätzel *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 4156.
- [126]. E.I. Rogers, D.S. Silvester, L. Aldous, C. Hardacre, R.G. Compton *J. Phys. Chem. C*, **112** (2008) 6551.
- [127]. P.K. Singh, K.-W. Kim, H. -W. Rhee *Electrochem. Commun.* **10** (2008) 1769.
- [128]. J. Bisquert *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 325.
- [129]. A. Hauch, A. Georf *Electrochim. Acta* **46** (2001) 3457.
- [130]. C. Longo, A.F. Nogueira, M.-A. De Paoli, H. Cachet *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 5925.
- [131]. J. R. Macdonald *Impedance Spectroscopy*, Wiley, 1987.
- [132]. E. M. Giroto, M.-A. De Paoli *Quím. Nova* **22** (1999) 358.
- [133]. G. Nazmutdinova, S. Sensfuss, M. Schödner, A. Hinsch, R. Sastrawan, D. Gerhard, S. Himmler, P. Wasserscheid *Solid State Ionics* **177** (2006) 3141.
- [134]. A. Elaievi *J. Chem. Soc. Dalton Trans* (1995) 3467.

- [135] I. Dinares, C.G. Miguel, N. Mesquida, E. Alcalde *J. Org. Chem.* **74** (2009) 482.
- [136]. K. Campbell, E. Johnson *Inorg. Chem.* **32** (1993) 3809.
- [137] J.E. Benedetti, A.S. Gonçalves, X. Li, J.R. Durrant, M.-A. De Paoli, A.F. Nogueira, *submetido*.
- [138] S. Nakade, S. Kambe, T. Kitamura, Y. Wada, Y. Yanagida *J. Phys. Chem. B* **105** (2001) 9150.
- [139]. T. Matsuda, H. Matsumoto *Electrochemistry* **70** (2002) 446.
- [140] S.A. Haque, Y. Tachibana, R.L. Willis, J.E. Moser, M. Grätzel, D.R. Klug, J.R. Durrant *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 538.