



GARBAS ANACLETO DOS SANTOS JUNIOR

**DESENVOLVIMENTO DE UM NOVO ELETRÓLITO BASEADO NUM DERIVADO
DE PEO E METAIS DE TRANSIÇÃO PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS
FOTOELETROQUÍMICOS**

**CAMPINAS
2014**



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

GARBAS ANCLETO DOS SANTOS JUNIOR

**DESENVOLVIMENTO DE UM NOVO ELETRÓLITO BASEADO NUM DERIVADO
DE PEO E METAIS DE TRANSIÇÃO PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS
FOTOELETROQUÍMICOS**

ORIENTADORA: PROFA. DRA. ANA FLÁVIA NOGUEIRA

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA
AO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP PARA
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM QUÍMICA NA
ÁREA DE QUÍMICA INORGÂNICA.**

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA
POR GARBAS ANACLETO DOS SANTOS JUNIOR, E ORIENTADA PELA PROFA.DRA. ANA
FLÁVIA NOGUEIRA.**

Assinatura da Orientadora

**CAMPINAS
2014**

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca do Instituto de Química
Danielle Dantas de Sousa - CRB 8/6490

Santos Junior, Garbas Anacleto, 1988-
Sa59d Desenvolvimento de um novo eletrólito polimérico baseado num derivado de PEO e metais de transição para aplicação em dispositivos fotoeletroquímicos / Garbas Anacleto dos Santos Junior. – Campinas, SP : [s.n.], 2014.

Orientador: Ana Flávia Nogueira.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Célula solar de TiO₂/corante. 2. Eletrólito polimérico. 3. Condutividade iônica. I. Nogueira, Ana Flávia. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Development of new polymer electrolyte based on a PEO derivative and transition metals for photoelectrochemical devices application

Palavras-chave em inglês:

Dye sensitized TiO₂ solar cell

Polymer electrolyte

Ionic conductivity

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Mestre em Química na área de Química Inorgânica

Banca examinadora:

Ana Flávia Nogueira [Orientador]

Glaura Goulart Silva

Heloise de Oliveira Pastore

Data de defesa: 20-01-2014

Programa de Pós-Graduação: Química

Dedico esse trabalho à minha família

La vida son ironías en forma de capicúa. Y más tarde o más temprano, todo vuelve a un punto inicial, como un dibujo en forma de perverso lazo. La meta se parece al punto de partida, y lo del medio es sólo un camino que sirve para que, al final, comprendamos el inicio. (...) Entiéndeme. De alguna manera tenía que sacar provecho de la historia (...), tengo bastantes defectos pero no podrás negar que, con el tiempo, he ido espabilando. La ironía del asunto es que, dentro de unos años, tú estarás algo más diluido. (...) Y, de repente, todo ha cogido sentido.

Aquí dentro encontrarás, simplemente, una selección de emociones. La mayoría de ellas, inmensas, inabarcables. Este compendio de imágenes con agradables ruidos quieren hablar de la alquimia: convertir una historia algo triste en una auténtica celebración(...).

Me explicaré. Aquí está todo muy convenientemente mezclado. Pasado, presente y me atrevería a decir que futuro (...). La batalla entre realidad y pura fantasía sigue en tablas. Como en aquellos tiempos, aún hoy, podría enervarte. En eso no he cambiado.

Me he hecho mayor sin haber madurado.

Pero ahora va una verdad.

Aquí hay mucho esfuerzo, química, y magia, te lo aseguro. (...) Aquí dentro (...) años encapsulados, (...) años de ilusiones compartidas (...). Y estar allí, junto a personas que quieres, te lo aseguro, es un auténtico regalo.

Pero aún vive el monstruo y aún no hay paz. Son ese tipo de sensaciones con las que uno tiene que aprender a convivir, hasta el fin. Y sigo pensando en que no pienso crecer más. Y sigo queriendo romper tus ventanas. No te aconsejo que te relajes. Sí.

Voy a romper tus ventanas... y voy a entrar como el aire.

(Love of Lesbian- Epílogo 1999)

AGRADECIMENTOS

.(...) I'm sorry, I've been gutted. (...) Remember, that this life is just another illusion. If only I could move in and out of nonexistence to the space between places.(...) Don't be afraid ... love everything(...)fear only brings death to the soul (...). I know that now.
Sigur Rós - Leaning Towards Solace

Aqui vão meus singelos agradecimentos a todos que tornaram essa vida – “ilusória”- valer a pena cada dia mais, especialmente nesses anos que estive ligado a UNICAMP. Além disso, me antecipo em pedir desculpas a todos que por ventura não citei neste breve agradecimento.

Primeiramente agradeço à minha família (mãe – Ana -, pai – Garbas - e irmãs - Aline e Emanuele) que durante todos esses anos tiveram paciência e me apoiaram nas minhas decisões. Por todos os momentos bons e maus que dividimos, pelo apoio moral e pelos “entendimentos”. Não existem palavras para descrever a gratidão e felicidade em poder dividir mais essa conquista com todos vocês.

Meus imensos agradecimentos a minha orientadora Prof. Dra. Ana Flávia Nogueira. Agradeço a confiança em um momento tão delicado que passava na época na qual a sra. me acolheu dentro do seu laboratório, jamais esquecerei tal atitude. Nesses dois anos sempre foi mais do que somente orientadora, seu amor à química contagiante sempre me inspira a tomar as decisões corretas na busca pela plenitude e satisfação profissional.

As professoras de graduação Carla Polo Fonseca e Silmara Neves por todos os ensinamentos desde a iniciação científica além de permitirem a utilização dos equipamentos para a realização das medidas de EIE em função da variação da temperatura.

Ao professor Fábio Augusto do Amaral, que mesmo distante, ainda é parte essencial nas minhas conquistas pelas palavras e força constante que me fornece.

As minhas amigas de Elaine C. Marques e Roberta Costa por todos esses anos de parceria e amizade que foram indispensáveis para eu chegar aonde cheguei com tanta luta.

As minhas amigas Sandra Martins e Eloá Camargo pelo carinho, amor e pelas divertidas discussões sobre assuntos aleatórios e desabafos.

Aos colegas de laboratório (LNES-UNICAMP) principalmente ao João Benedetti, pelas experiências compartilhadas e amizade diária.

Aos professores Anders Hagfeldt e Gerrit Boschloo da Universidade de Uppsala, Suécia, onde todas as caracterizações dos dispositivos DSSCs foram realizadas. Agradeço a acolhida e ensinamentos. Agradeço também aos colegas Hanna Ellis e Narjes Baghri.

Ao Instituto de Química da UNICAMP pela infra-estrutura para realização do presente trabalho.

Aos demais Professores do IQ-UNICAMP pelos conhecimentos compartilhados.

A Universidade São Francisco que se tornou minha segunda casa desde a graduação até hoje.

CURRICULUM

FORMAÇÃO ACADÊMICA

Bacharel em Química Industrial

Universidade São Francisco (2006-2009)

ATUAÇÃO PROFISSIONAL

Docente Nível Superior - Professor Auxiliar

Universidade São Francisco (2011-atual)

PUBLICAÇÃO

Livros e Capítulos

SANTOS JUNIOR, G. A. . [Antologia Acadêmica] Múltiplos olhares na Construção do Conhecimento. 1. ed. Jundiaí: Editora in House, 2013. v. VIII. 99-111p .

PARTICIPAÇÃO EM REUNIÕES CIENTÍFICAS

1. **SANTOS JUNIOR, G. A.** ; MARQUES, E. C. ; FONSECA, C. M. N. P. ; NEVES, S. . Caracterização e aplicação do composto de PANi / NTC / óxido de manganês como eletrodo em supercapacitores. In: 34 ° Reunião Anual Sociedade Brasileira de Química - Química para um mundo melhor, 2011, Florianópolis. 34a. SBQ, 2011.
2. MARQUES, E. C. ; **SANTOS JUNIOR, G. A.** ; FONSECA, C. M. N. P. ; NEVES, S. . Influência do Agente Oxidante na Síntese de Compósitos PANi / NTCs e seu USo como Eletrodo em Supercapacitores. In: 34 ° Reunião Anual Sociedade Brasileira de Química - Química para um mundo melhor, 2011, Florianópolis. 34a. SBQ, 2011.
3. **SANTOS JUNIOR, G. A.** ; ALMEIDA, G. M .C. ; FORMIGA, A. L. B. . Síntese e Caracterização de Análogo ao Azul da Prússia com Pirazina como Ligante-ponte utilizando Poli(vinilpirrolidona) como Agente Dispersante. In: 34 ° Reunião Anual Sociedade Brasileira de Química - Química para um mudo melhor, 2011, Florianópolis. 34a. SBQ, 2011.

4. FONSECA, C. M. N. P. ; AMARAL, F. A ; MARQUES, E. C. ; **SANTOS JUNIOR, G. A.** ; NEVES, S. . Estudo do Processo de Carga/Descarga de Catodos de Baterias de Íons Lítio. In: 34 ° Reunião Anual Sociedade Brasileira de Química - Química para um mundo melhor, 2011, 34a. RASBQ. 34a. RASBQ, 2011.
5. **SANTOS JUNIOR, G. A.** ; FONSECA, C. M. N. P. ; NEVES, S. . Síntese e Caracterização de Compósitos de Poliéster de Glicerol / Ácido Ftálico / Polianilina. In: 33 ° Reunião Anual Sociedade Brasileira de Química - A Química Construindo Um Futuro Melhor, 2010, Águas de Lindóia. SBQ, 2010.
6. FONSECA, C. M. N. P. ; AMARAL, F. A ; MARQUES, E. C. ; **SANTOS JUNIOR, G. A.** ; NEVES, S. . A combined recovery process of cathode material in spent lithium-ion batteries. In: 61st Annual Meeting of The Internacional Society of Electrochemistry, 2010, Nice, France. 61st ISE, 2010.
7. **SANTOS JUNIOR, G. A.** ; AMARAL, F. A ; FONSECA, C. M. N. P. ; NEVES, S. . Investigação do efeito da adição de cézio como dopante no desempenho eletroquímico de óxidos de manganês litiados. In: 32a Reunião Anual da SBQ, 2009, Fortaleza. 32a Reunião Anual da SBQ,

RESUMO

DESENVOLVIMENTO DE UM NOVO ELETRÓLITO BASEADO NUM DERIVADO DE PEO E METAIS DE TRANSIÇÃO PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS FOTOELETROQUÍMICOS

Neste trabalho são apresentados os resultados da preparação e caracterização de eletrólitos poliméricos usando matriz polimérica de um copolímero derivado de PEO - poli (óxido de etileno-co-2-(2-metoxietoxi) etil glicidil éter) – P(EO-EM) - visando à substituição do par redox, I/I_3^- , usualmente mais comum em células solares do tipo DSSC, por pares de íons de metais de transição, como $Fe^{II/III}$ e $Co^{II/III}$. Os eletrólitos foram preparados utilizando razões mássicas fixas de P(EO-EM) :GBL de 30-70%. Para os eletrólitos de ferro foram utilizados os sais de $FeCl_2$ + $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ e para os eletrólitos de cobalto $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ + CoF_3 . Em ambos os casos foram estudados razões molares entre os cátions de valência II:III de 1:1 e 10:1. Diferentes razões mássicas foram estudadas, sendo estas de 2, 5, 8 e 16% para os eletrólitos de ferro e de 1, 2, 3 e 5% para os eletrólitos de cobalto. Valores máximos de condutividade para os eletrólitos contendo sais de ferro foram de $1,88 \times 10^{-5}$ e $1,40 \times 10^{-5} S cm^{-1}$, para concentrações de 16% de sal e razões de 1:1 e 10:1 ($Fe^{II}:Fe^{III}$), respectivamente. Enquanto que no caso dos eletrólitos contendo cátions de cobalto foram de $1,41 \times 10^{-6}$ e $1,16 \times 10^{-6} S cm^{-1}$, para concentrações de 5% de sal e razões de 1:1 e 10:1 ($Co^{II}:Co^{III}$), respectivamente. Testes de PIA- *Photoinduced Absorption Spectroscopy* mostraram a eficiência do par redox $Fe^{II/III}$ para regeneração dos corantes L0, N719, D35 e Z907. Entretanto, os mesmos testes mostraram a eficiência do par redox $Co^{II/III}$ para regeneração somente do corante L0. A confecção de dispositivos do tipo DSSC com eletrólitos contendo sais de $Fe^{II/III}$ e $Co^{II/III}$ apresentaram resultados insatisfatórios, possivelmente relacionado com a alta taxa de recombinação do elétron ejetado no TiO_2 com os mediadores redox.

Palavras chaves: célula solar TiO_2 /corante, eletrólito polimérico, condutividade iônica

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF A NEW POLYMER ELECTROLYTE BASED ON A PEO DERIVATIVE AND TRANSITION METALS FOR PHOTOELECTROCHEMICAL DEVICES APPLICATION

This work presents the results of the preparation and characterization of polymer electrolytes using polymeric matrix of a PEO copolymer - poly (ethylene oxide - co - 2 - (2 - methoxyethoxy) ethyl glycidyl ether) - P (EO- EM) – in order to substitute the redox couple , I/I_3^- , usually most common mediators in DSSC solar cells, by transition metal ions pairs, such as $Fe^{II/III}$ and $Co^{II/III}$. The electrolytes were prepared using fixed P(EO- EM) : GBL weight ratios of 30-70 % . The iron electrolytes were prepared using $FeCl_2 + FeCl_3 \cdot 6H_2O$ salts and $CoCl_2 \cdot 6H_2O + CoF_3$ were used for the cobalt electrolytes. In both cases, it was studied the molar ratios between cations with valence of II: III of 1:1 to 10:1. Different weight ratios were studied, 2 , 5, 8 and 16% for iron electrolytes and 1 , 2, 3 and 5% for the cobalt electrolytes . Maximum conductivity values for the electrolyte containing iron salts were 1.88×10^{-5} and $1.40 \times 10^{-5} S cm^{-1}$ at salts concentrations of 16 % and ratios from 1:1 to 10:1 ($Fe^{II} : Fe^{III}$), respectively. While in the case of electrolyte containing cobalt cations the conductivity values were 1.41×10^{-6} and $1.16 \times 10^{-6} S cm^{-1}$ at salts concentrations of 5 % and ratios from 1:1 to 10:1 ($Co^{II} : Co^{III}$), respectively . PIA tests - Photoinduced Absorption Spectroscopy- showed the efficiency of the $Fe^{II/III}$ redox couple for the regeneration of L0 , N719 , Z907 and D35 dyes. However, the same tests have shown that the $Co^{II/III}$ redox couple were only able to regenerate the L0 dye. The DSSC devices with electrolytes containing $Fe^{II/III}$ and $Co^{II/III}$ salts showed unsatisfactory results, possibly related to the high rate of recombination of the electron ejected in TiO_2 with the redox mediators.

Keywords: dye sensitized TiO_2 solar cell, polymer electrolyte, ionic conductivity

ÍNDICE

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	xxiii
LISTA DE TABELAS	xxix
LISTA DE FIGURAS	xxxii
CAPÍTULO 1	001
1. INTRODUÇÃO	003
1.1 As Fontes de energia e a sociedade	003
1.2. Células Solares sensibilizadas por corante (DSSC)	008
1.3. Eletrólito Polimérico	018
1.4. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	028
CAPÍTULO 2	037
2. OBJETIVOS	039
CAPÍTULO 3	041
3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	043
3.1 Materiais	043
3.2 Eletrólito Polimérico Gel	044
3.2.1. Preparação	044
3.2.2. Caracterização	047
3.2.2.1. Caracterização Térmica.....	047
3.2.2.1.1. Caracterização Termogravimétrica (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA)	047

3.2.2.1.2. Caracterização Exploratória Diferencial (DSC)	047
3.2.2.2. Caracterização Eletroquímica	048
3.2.2.2.1. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	048
3.2.2.2.2. Determinação do Potencial dos Eletrólitos	049
3.3. Células Solares	051
3.3.1. Montagem dos Dispositivos	051
3.3.1.1. Preparação do contra eletrodo	051
3.3.1.2. Preparação do eletrodo de trabalho	051
3.3.1.3. Selagem das células solares	054
3.3.2. Caracterização das Células Solares	055
3.3.2.1. PIA <i>Photoinduced Absorption Spectroscopy</i>	055
3.3.2.2. Curvas de i vs. V	056
CAPÍTULO 4	057
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	059
4.1. Eletrólitos	059
4.1.1. Caracterização dos eletrólitos	060
4.1.1.1. Caracteriação Térmica	060
4.1.1.1.1. Termogravimetria (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA)	060
4.1.1.1.2. Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	064

4.1.1.2. Caracterização Eletroquímica	068
4.1.1.2.1. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	068
4.1.1.2.2. Estudo da condutividade em função da temperatura	076
4.1.1.2.3. Potencial redox dos eletrólitos	081
4.2. Células Solares	085
4.2.1. Caracterização	085
4.2.1.1. PIA - <i>Photoinduced Absorption Spectroscopy</i>	085
4.2.1.2. Curvas de i vs. V	090
CAPÍTULO 5	103
5. CONCLUSÕES	105
ANEXO A	107
ANEXO A - O comportamento dielétrico dos eletrólitos.....	109
CAPÍTULO 6	127
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	129

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ν	Frequência
σ^*	Condutividade complexa
ε^*	Permissividade complexa
σ'	Contribuinte real da condutividade
ε'	Contribuinte real da permissividade
σ''	Contribuinte imaginário da condutividade
ε''	Contribuinte imaginária da permissividade
ε_0	Permissividade do vácuo
σ_{DC}	Condutividade em corrente direta
$ Z $	Vetor impedância
μ_i	Mobilidade dos transportadores de carga
A	Área da amostra
A.E.C.	Antes da era comum
BC	Banda de condução
C	Capacitor
C_0	Capacitância geométrica
Ca	Corrente alternada
Cc	Corrente contínua
CE	<i>Control electrode</i>
<i>Cheno</i>	Ácido quenodesoxicólico
c_{ox}	Concentração de espécies oxidadas
D.E.C.	Depois da era comum
DBP	Dibutil ftalato
DMA	Dimetilamida

DSC	Calorimetria diferencial de varredura
DSSC	<i>Dye sensitized solar cells</i>
DTA	Análise térmica diferencial
E	Potencial
E^0	Potencial Padrão
E_a	Energia de Ativação
e^-_{bc}	Elétron injetado na banda de condução do TiO_2
EECC	Energia de Estabilização do campo cristalino
EIE	Espectroscopia de impedância
EMimDCN	(1-etil-3-metilimidazólio dicianamida)
EP	Polarização do eletrodo
ESP	Eletrólito sólido polimérico
F	Frequência
FF	Fator de preenchimento
$f_p(\sigma'')$	Frequência no pico da relaxação da condutividade
$f_p(EP)$	Frequência no pico da relaxação da polarização do eletrodo
FTO	Óxido de estanho dopado com flúor
GBL	γ -butirolactona
H	Constante de Plank
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i>
I	Corrente
I_{inj}	Fluxo de elétrons para o semiconductor
i_o	Amplitude máxima da corrente
I_{SC}	Corrente de curto-circuito
J	Número complexo

k_b	Constante de Boltzmann
k_{CR2}	Constante de velocidade de recombinação
k_{ex}	Constante de troca eletrônica
L	Espessura da amostra
L	Indutor
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
M	Módulo elétrico
M^*	Módulo elétrico complexo
M'	Contribuinte real do módulo elétrico
M''	Contribuinte imaginário do módulo elétrico
$MAX_{\sigma DC}$	Valor máximo da condutividade obtido com a variação de temperatura
M-L	Complexo Metal-Ligante
NHE	Eletrodo padrão de Hidrogênio
n_i	Número de transportadores de carga
n_s	Número de elétrons no semicondutor
P(EO-EM)	Poli(óxido de etileno –co-2-(2-metóxi) etil glicidil éter)
PAN	Poli(acrilonitrila)
PEG	Poli (etilenoglicol)
PEO	Poli (óxido de etileno)
PIA	<i>Photoinduced absorption spectroscopy</i>
P_{MAX}	Potência máxima
PMMA	Poli (metilmetacrilato)
PPO	Poli (óxido de propileno)
P_{teo}	Potência teórica

PVC	Poli(cloreto de vinila)
PVDF	Poli(floureto de vinila)
R	Resistência
R ⁺	Mediador redox no estado oxidado
R ⁰	Mediador redox no estado reduzido
Ref	<i>Reference electrode</i>
S	Molécula do corante no estado fundamental
S*	Molécula do corante no estado excitado
S ⁺	Molécula do corante no estado oxidado
T	Tempo
T _C	Temperatura de cristalização
Tf ₂	[CF ₃ SO ₃] ²⁻
TFSI	Bis(trifluorometano)sulfonamida
T _g	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise Termogravimétrica
THF	Tetrahidrofurano
T _m	Temperatura de fusão
U	Tensão
<i>u_o</i>	Amplitude máxima da tensão
V	Potencial
V _{OC}	Potencial de circuito aberto
<i>vs.</i>	Versus
WE	<i>Work electrode</i>
Z	Impedância
Z'	Contribuinte real da impedância
Z''	Contribuinte imaginário da impedância

Z_C	Impedância de um capacitor
z_i	Carga dos íons
Z_L	Impedância de um indutor
Z_R	Impedância de um resistor
H	Eficiência de conversão de energia
$\tau_{\sigma'}$	Tempo de relaxação da condutividade
τ_{EP}	Tempo de relaxação da polarização do eletrodo
Φ	Ângulo de fase (diferença entre a perturbação e a resposta)
ω	Frequência angular

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 – Processos envolvidos no mecanismo de funcionamento de DSSC	008
Tabela 1.2 - Processos de recombinação eletrônica envolvidos no mecanismo de funcionamento de DDSC	013
Tabela 1.3 – Principais matrizes poliméricas utilizadas no preparo de eletrólitos	021
Tabela 3.1 – Reagentes utilizados na elaboração do trabalho.....	043
Tabela 3.2 – Composição dos eletrólitos preparados baseados no copolímero P(EO-EM)	045
Tabela 4.1 – Valores de temperatura de cristalização (T_C) e de fusão (T_m) para os eletrólitos, obtidos via DSC.....	067
Tabela 4.2 – Média dos valores de condutividade iônica para os eletrólitos.....	072
Tabela 4.3 – Média dos valores de condutividade iônica e energia de ativação para os eletrólitos	079
Tabela 4.4 – Valores de E_a para alguns eletrólitos encontrados na literatura	081
Tabela 4.5 – Potencial dos eletrólitos contendo sais de ferro e cobalto. Em destaque estão as concentrações com menor potencial.....	083
Tabela 4.6 – Parâmetros do dispositivo contendo o eletrólito $_{10:1} Fe^{II/III} 2\%$	092
Tabela 4.7 – Parâmetros característicos do dispositivo contendo o eletrólito $_{10:1} Fe^{II/III} 2\%$	095
Tabela 4.8. – Parâmetros característicos do dispositivo contendo o eletrólito $_{10:1} Co^{II/III} 5\%$	097

Tabela 4.9. – Parâmetros característicos do dispositivo contendo o eletrólito
10:1 Co^{II/III} 5% 100

Tabela A.1 – Valores de condutividade DC (σ_{DC}), frequência de relaxação do
efeito de polarização do eletrodo $f_{p(EP)}$, tempo de carregamento e descarregamento
da dupla camada capacitiva τ_{EP} , frequência da relaxação da condutividade $f_{p(\sigma')}$ e
tempo de relaxação da condutividade 117

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1** – Aceitação social das diferentes fontes de energia elétrica 005
- Figura 1.2** – Representação esquemática de uma célula solar do tipo DSSC 009
- Figura 1.3** – Perfil padrão da curva de IV para células solares 011
- Figura 1.4** – Estrutura de alguns complexos de cobalto utilizados como mediadores em células solares do tipo DSSC: (a) bis[2,6-bis (1'- butilbenimidazol – 2'-enil) - piridina] de cobalto (II/III) e (b) (tris-2,2'-bipiridina) de cobalto (II/III)..... 017
- Figura 1.5** – Esquemas do movimento segmental e da difusão do lítio na matriz polimérica. Os círculos representam os átomos doadores de elétrons (bases de Lewis)..... 019
- Figura 1.6** – Solubilidade de alguns sais na presença de matrizes coordenantes, principalmente PEO 024
- Figura 1.7** – Gráfico de corrente alternada (i) e tensão alternada (u) com a frequência (ω) versus o tempo (t). ϕ é o ângulo de fase..... 030
- Figura 1.8** – Representação de impedância por meio de um plano complexo, conhecido como diagrama de Nyquist 031
- Figura 1.9** – Espectro de impedância no plano complexo para: (a) resistor; (b) capacitor; (c) indutor 032
- Figura 1.10** – Representação de elementos de circuitos no plano de Nyquist (a) associação em série e (b) associação em paralelo..... 034
- Figura 1.11** – Esquema da formação da dupla camada elétrica em eletrodos bloqueantes 035
- Figura 3.1** –Estrutura química do (a) copolímero poli(óxido de etileno-co-2-(2-metoxietoxi) etil glicidil éter) – P(EO-EM); (b) aditivo γ -butirolactona..... 044

Figura 3.2 – Procedimento adotado para preparação dos eletrólitos contendo diferentes concentrações de sais de ferro e de cobalto.....	046
Figura 3.3 – Representação esquemática da montagem utilizada nas caracterizações de espectroscopia de impedância eletroquímica. WE (<i>work electrode</i>), CE (<i>control electrode</i>) e Ref (<i>reference electrode</i>).....	049
Figura 3.4 – (a) Eletrodos confeccionados para determinação do potencial dos eletrólitos, (b) cela eletroquímica utilizada para a determinação do potencial dos eletrólitos preparados, (c) cela eletroquímica utilizada para determinação do potencial redox do eletrodo de referência	050
Figura 3.5 – Estrutura química dos corantes utilizados nas células solares: (a) N719, (b) Z907, (c) D35 e (d) L0.....	053
Figura 3.6 –(a)1- eletrodo de trabalho após banho com o corante D35, 2- Cela selada com D35; (b) 1- eletrodo de trabalho após banho com L0, 2- Cela selada com L0; (c) Prensa térmica utilizada para selagem das células solares.....	054
Figura 3.7 – Equipamento utilizado para as medidas de PIA, (a) interior da câmara e (b) controlador	055
Figura 4.1 – Eletrólitos gel preparados com diferentes concentrações de sais de ferro, mantendo as razões de $\text{Fe}^{\text{II/III}}$ em (a) 1:1 e (b) 10:1 e sais de cobalto com razão entre os íons de $\text{Co}^{\text{II/III}}$ (c) 1:1 e (d) 10:1	059
Figura 4.2 – Curvas termogravimétricas para os sistemas com (a) sais de ferro na razão molar de 1:1, (b) sais de ferro na razão molar de 10:1, (c) sais de cobalto na razão molar de 1:1, (d) sais de cobalto na razão molar de 10:1	061
Figura 4.3 – Curvas de DTA e a primeira derivada da curva de TGA (DTG) para todos os eletrólitos preparados	062
Figura 4.4 – Curvas de DSC dos eletrólitos contendo (a) sais de ferro na razão molar de 1:1, (b) sais de ferro na razão molar de 10:1, (c) sais de cobalto na razão molar de 1:1, (d) sais de cobalto na razão molar de 10:1	065

Figura 4.5 – Diagramas de Nyquist dos eletrólitos preparados com (a) sais de ferro na razão molar de 1:1, (b) sais de ferro na razão molar de 10:1, (c) sais de cobalto na razão molar de 1:1, (d) sais de cobalto na razão molar de 10:1 069

Figura 4.6 – Tempo de vida característica de importantes aquacomplexos de íons metálicos..... 075

Figura 4.7 – Diagramas de Nyquist para os eletrólitos com sais de ferro com variação da temperatura para: (a) $1:1\text{Fe}^{\text{II/III}}$ 2%, (b) $1:1\text{Fe}^{\text{II/III}}$ 5%, (c) $1:1\text{Fe}^{\text{II/III}}$ 8%, (d) $1:1\text{Fe}^{\text{II/III}}$ 16%, (e) $10:1\text{Fe}^{\text{II/III}}$ 2%, (f) $10:1\text{Fe}^{\text{II/III}}$ 5%, (g) $10:1\text{Fe}^{\text{II/III}}$ 8%, (h) $10:1\text{Fe}^{\text{II/III}}$ 16% e o *inset* dos gráficos traz a variação de $\log \sigma_{\text{DC}}$ em função de $1000/T$ 077

Figura 4.8 – Diagramas de Nyquist para os eletrólitos com sais de ferro com variação da temperatura para: (a) $1:1\text{Co}^{\text{II/III}}$ 1%, (b) $1:1\text{Co}^{\text{II/III}}$ 2%, (c) $1:1\text{Co}^{\text{II/III}}$ 3%, (d) $1:1\text{Co}^{\text{II/III}}$ 5%, (e) $10:1\text{Co}^{\text{II/III}}$ 1%, (f) $10:1\text{Co}^{\text{II/III}}$ 2%, (g) $10:1\text{Co}^{\text{II/III}}$ 3%, (h) $10:1\text{Co}^{\text{II/III}}$ 5% e o *inset* dos gráficos traz a variação de $\log \sigma_{\text{DC}}$ em função de $1000/T$ 078

Figura 4.9 – Esquema dos diferentes valores de potencial das celas eletroquímicas montadas para determinação do potencial dos eletrólitos vs. NHE..... 082

Figura 4.10 – Espectros de PIA com filmes de TiO_2 sensibilizados com diferentes corantes (a) e (e) L0; (b) e (f) N719; (c) e (g) D35 e (d) e (h) Z907, com ou sem adição de diferentes eletrólitos contendo (a), (b), (c) e (d) sais de ferro e (e), (f), (g) e (h) sais de cobalto. A região referente ao estado oxidado do corante (D^+) se encontra destacada..... 087

Figura 4.11 – Esquema do diagrama de energia para um eletrodo de TiO_2 sensibilizado com corantes: (a)L0, (b) N719, (c) D35 e (d) Z907 empregando diferentes eletrólitos contendo Co^{II} e Fe^{II} como mediadores 090

Figura 4.12 – Curvas de i vs. V para sistemas contendo o eletrólito $10:1\text{Fe}^{\text{II/III}}$ 2% com corantes: L0, N719, D35 e Z907 091

Figura 4.13 – Estrutura química do co-adsorvente e aditivo ácido quenodesoxicólico (cheno – *chenodeoxycholic acid*)..... 094

Figura 4.14 – Curvas de i vs. V para os sistemas contendo o eletrólito $10:1 \text{ Fe}^{\text{II/III}}$ 2% com o corante N710 e aditivo <i>chino</i>	095
Figura 4.15 – Curvas de i vs. V para sistemas utilizando o eletrólito de cobalto $10:1 \text{ Co}^{\text{II/III}}$ 5%	096
Figura 4.16 – (a) eletrólito preparado a partir da adição de 30% de piridina ao eletrólito $10:1 \text{ Co}^{\text{II/III}}$ 5% e (b) Célula eletroquímica utilizada para a caracterização voltamétrica dos eletrólitos	098
Figura 4.17 – Voltagramas cíclicos dos eletrólitos com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}	098
Figura 4.18 – Curvas de i vs. V para o sistema utilizando eletrólito de cobalto $10:1 \text{ Co}^{\text{II/III}}$ 5%	099
Figura A.1 – Variação dos parâmetros dielétricos para os eletrólitos desenvolvidos. (a) $\epsilon'' - 1:1 \text{ Fe}^{\text{II/III}}$, (b) $\epsilon'' - 1:1 \text{ Fe}^{\text{II/III}}$, (c) $\epsilon'' - 10:1 \text{ Fe}^{\text{II/III}}$, (d) $\epsilon'' - 10:1 \text{ Fe}^{\text{II/III}}$, (e) $\epsilon'' - 1:1 \text{ Co}^{\text{II/III}}$, (f) $\epsilon'' - 1:1 \text{ Co}^{\text{II/III}}$, (g) $\epsilon'' - 10:1 \text{ Co}^{\text{II/III}}$, (h) $\epsilon'' - 10:1 \text{ Co}^{\text{II/III}}$. Setas – relaxação	112
Figura A.2 – Parte real da condutividade AC (σ') e tangente de perda em função da variação da frequência da perturbação aplicada para os sistemas com (a) sais de ferro na razão molar de 1:1, (b) sais de ferro na razão molar de 10:1, (c) sais de cobalto na razão molar de 1:1, (d) sais de cobalto na razão molar de 10:1	115
Figura A.3 – Visualização simultânea da σ'' e ϵ'' , para os diferentes sistemas estudados com sais de ferro na razão (a) 1:1, (b) 10:1; e para os sais de cobalto com razão (c) 1:1, (d) 10:1	119
Figura A.4 – Representação simultânea da sobreposição das partes reais e imaginárias das funções complexas: dielétrica ϵ^* , módulo elétrico M^* e condutividade σ^* . Todas comparadas aos picos de $f_{p(\text{EP})}$ mostrado na $\tan\delta$ e do pico de $f_{p(\sigma'')}$, visto na σ'' para os eletrólitos contendo diferentes concentrações de sais de ferro, mantendo a razão $\text{Fe}^{\text{II/III}}$ de 1:1 (25°C). (a)2% ,(b)5% ,(c)8% e (d)16 %	122

Figura A.5 – Representação simultânea da sobreposição das partes reais e imaginárias das funções complexas: dielétrica ϵ^* , módulo elétrico M^* e condutividade σ^* . Todas comparadas aos picos de $f_{p(EP)}$ mostrado na $\tan\delta$ e do pico de $f_{p(\sigma'')}$, visto na σ'' para os eletrólitos contendo diferentes concentrações de sais de ferro, mantendo a razão $Fe^{II/III}$ de 10:1 (a)2% ,(b)5% ,(c)8% e (d) 16% 123

Figura A.6 – Representação simultânea da sobreposição das partes reais e imaginárias das funções complexas: dielétrica ϵ^* , módulo elétrico M^* e condutividade σ^* . Todas comparadas aos picos de $f_{p(EP)}$ mostrado na $\tan\delta$ e do pico de $f_{p(\sigma'')}$, visto na σ'' para os eletrólitos contendo diferentes concentrações de sais de ferro, mantendo a razão $Co^{II/III}$ de 1:1 (a)1% ,(b)2% ,(c)3% e (d) 5% 124

Figura A.7 – Representação simultânea da sobreposição das partes reais e imaginárias das funções complexas: dielétrica ϵ^* ,módulo elétrico M^* e condutividade σ^* . Todas comparadas aos picos de $f_{p(EP)}$ mostrado na $\tan\delta$ e do pico de $f_{p(\sigma'')}$, visto na σ'' para os eletrólitos contendo diferentes concentrações de sais de ferro, mantendo a razão $Co^{II/III}$ de 10:1 (25°C). (a)1% ,(b)2% ,(c)3% e (d)5% ... 125

*[Tori:] Out there are hunters
[Anabelle:] Let's say predators
[Tori:] I have weapons / That could destroy them
[Anabelle:] You must out-create/ It's the only way/ I am the hunter/And
the hunted / Joined together
[Tori:] You create duality
[Anabelle:] And neutrality/ I must leave you/ With the Fire muse / Show
her the riddle / It is serious / If you lose / Out there
[Tori:] I'll be the hare
[Anabelle:] Then I'm the greyhound / Chasing after you
[Tori:] Then I will change my frequency / To a fish that thinks
[Anabelle:] Then you will find yourself / In the paws / Of the otter / Near
her jaws
[Tori:] Then I'll grow my wings / As a flying thing
[Anabelle:] Flying thing, you be warned / I'm the falcon
[Tori:] Watch me change / Into a grain of corn
[Anabelle:] A grain of corn / Hear the alarm / In your head / I'm the hen /
Black and red / And you're in my barn / They would have won/ Use your
head or you'll be dead*

(Tori Amos – The Chase)



1. INTRODUÇÃO

1.1 As fontes de energia e a sociedade

A energia pode ser definida como a capacidade que os sistemas têm de realizar trabalho e suas manifestações estão associadas a fenômenos como: calor, luz, trabalho, movimento, eletricidade, etc. Esses fenômenos são conhecidos desde longa data e são utilizados pelo ser humano a fim de se obter algum tipo de benefício[1].

A sociedade como conhecemos nem sempre foi assim. A expansão no uso de equipamentos eletroeletrônicos e o considerável crescimento populacional mundial provocaram inúmeras mudanças de ordem global. A principal delas diz respeito às fontes de energias utilizadas mundialmente. Mesmo antes do surgimento das grandes civilizações, o homem utilizava os recursos naturais a fim de garantir sua sobrevivência. Esses recursos, inicialmente, lhes permitiram cozinhar a carne que caçavam e se aquecer. Com o avanço das comunidades, o homem passou a utilizar diferentes tipos de fontes energia – gás e óleo, principalmente - para iluminação, transporte e mais tarde na industrialização de processos manufaturados. O tempo passou e o carvão mineral e outros combustíveis fósseis se tornaram partes importantes nos mais diferentes segmentos da sociedade. Com o surgimento da energia elétrica associada a formas consistentes e baratas de produção e distribuição da mesma, esta passou a ser a forma de energia mais importante. Hoje, a energia elétrica é utilizada diariamente para praticamente todas as atividades do nosso dia-a-dia, fornecendo segurança, conforto, ferramentas essenciais para nosso trabalho e meios de entretenimento para a população. A energia elétrica pode ser obtida das mais variadas formas, das quais ganham destaque: a energia solar, a

eólica, a hidrelétrica, as obtidas pelas ondas do mar, pela queima de combustíveis fósseis e biomassa, e a energia nuclear [2].

A utilização desenfreada dos mais diferentes recursos naturais, assim como tecnologias que acompanhem a liberação de substâncias danosas ao meio ambiente, levou ao questionamento do futuro de nosso planeta. No caso dos processos de conversão de energia não foi diferente e desde então, novas tecnologias para obtenção e distribuição de energia surgiram, pensando em um desenvolvimento sustentável, a partir da utilização de fontes renováveis de energia e que tenham pouca ou nenhuma contribuição para a deterioração do meio ambiente, permitindo às gerações futuras usufruto destas fontes.

De acordo com Midilli *et. al.* (2006) [3] as energias “limpas” ou “verdes” são caracterizadas por causarem nenhum ou pouco impacto ambiental. Diferente das energias oriundas de fontes não renováveis, como o petróleo, o carvão ou o gás natural. Que além de causarem danos visíveis ao meio ambiente, também ocasionam problemas sociais, tanto pela sua exploração quanto pelos danos à saúde causados durante a sua queima.

Em uma pesquisa apresentada por Kaldellis & Zafirakis (2011) [4] e realizada pelo *Special Eurobarometer- Energy Technologies Knowledge, perception, measures* em nome da Comissão Europeia (Eurobarômetro especial- Conhecimento de tecnologias energéticas, percepção, medidas) mostrou a opinião de cidadãos pertencentes à União Europeia a respeito das diferentes fontes de energia. Um gráfico adaptado dos resultados é apresentado na Figura 1.1.

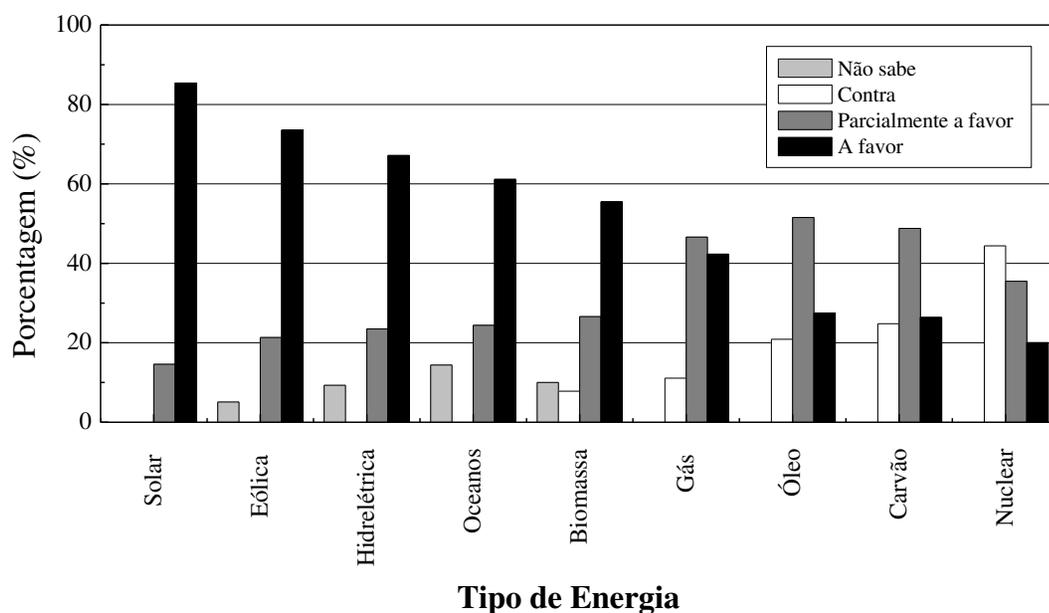


Figura 1.1 – Aceitação social das diferentes fontes de energia elétrica. Adaptado da referência [4].

A partir da análise da Figura 1.1 fica clara a visão de sustentabilidade já desenvolvida na sociedade europeia, onde as energias verdes apresentaram maior porcentagem de aceitação. Dentre elas, duas se destacam, a energia eólica, com mais de 70 % de aceitação e a energia solar, com quase 90% de aceitação entre os entrevistados. Com as menores porcentagens ficaram as fontes não renováveis como: gás, óleo e carvão e por último a nuclear (devido a preocupações relacionadas à segurança das usinas). Como o intuito do presente texto se faz somente na abordagem da energia solar, abaixo será descrito brevemente o segundo colocado nas pesquisas, a energia eólica, para comparação.

Grande conhecida de países como a Itália, França, Suécia, Portugal, Grécia, entre outros, a energia eólica tem sua história iniciada a milhares de anos atrás. É sabido que o homem utiliza da força do vento para realizar suas tarefas desde o ano 4000 A.E.C., onde barcos à vela passaram a ser usados pelos Antigos Egípcios,

permitindo o comércio na Bacia do Mediterrâneo e assim, contribuindo de maneira indiscutível para o crescimento deste Império. Os moinhos de vento passaram a ser utilizados na Europa no século 14, e moinhos e datações do surgimento das turbinas no Oriente Médio são de 900 D.E.C. Estes sendo a porta de entrada para o desenvolvimento da energia eólica como conhecemos hoje. Apesar da grande aceitação atual, a energia eólica está associada a alguns impactos ambientais como: poluição visual e sonora, a necessidade de instalação em grandes áreas de terra, morte de pássaros e alteração em suas rotas de migração. Além disso, os parques eólicos marinhos podem prejudicar a fauna local. Esses e outros fatores prejudicam o avanço da implementação de tal tecnologia de maneira mais vasta [4].

Em primeiro lugar de aceitação social, nos países da União Europeia, encontra-se a energia solar, onde esta tecnologia é bem disseminada. O sol além de ser uma fonte presente em todo o mundo apresenta ainda aproximadamente mais de 6 bilhões de anos de vida, além do fato deste irradiar mais energia em um segundo que a humanidade já usou em toda sua existência.

Infelizmente, a utilização de tecnologias de conversão de energia solar para elétrica no mundo não tem significativa contribuição, principalmente por dois fatores: o alto custo de produção e baixa porcentagem de conversão de energia. Entretanto, o fato deste tipo de tecnologia não emitir gases de efeito estufa, particularmente CO₂ e NO_x, ou tóxicos (como SO₂) e nem materiais particulados, acoplado a uma invulnerabilidade a mudanças climáticas sazonais faz com que muitos grupos de pesquisa espalhados pelo mundo despendam esforços significativos na tentativa de tornar mais ampla a utilização de tais tecnologias [5].

No Brasil, a utilização de energia solar vem crescendo. Nos anos de 2009-2010 houve um aumento de 118 % na produção de sistemas fotovoltaicos,

embora este sistema tenha somente uma participação de 0,01% da matriz energética brasileira. A dificuldade no avanço da utilização de tal tecnologia no Brasil, se dá por fatores como falta do domínio da tecnologia - usada extensivamente nos Estados Unidos, Canadá, Alemanha, Espanha, Austrália, China e França - associado ao alto custo das matérias-primas para montagem dos painéis solares, que devem ser importadas. Dentre diversos tipos de células solares estudadas, os painéis solares de silício ultra puro, são extensivamente utilizados no mundo, compondo 90% do total de células solares comercializadas [6].

O Brasil é um país de grande potencial para uma vasta utilização da energia solar, já que se trata de um país tropical contemplado com intensa radiação solar durante todo o ano. O país ainda apresenta reserva de quartzo em quantidade e qualidade considerável, podendo ser utilizado para obtenção de silício ultra puro o que deixaria de lado a necessidade de importação deste material. Infelizmente, o país não domina a tecnologia e atualmente o silício mais puro produzido é o silício metalúrgico de pureza de 98-99% utilizado na fabricação de aço, ligas de alumínio e silicone [6].

Uma das saídas na redução de custo dos dispositivos de conversão de energia solar visa o desenvolvimento de tecnologias de conversão de energia mais baratas, utilizando materiais de vasta abundância, atóxicos e que não necessitem se encontrar em altíssima pureza, facilitando assim, sua produção em escala industrial com menor custo. Dentre essas novas tecnologias, a de maior destaque consiste na utilização de óxido de titânio como semicondutor sensibilizado por um corante inorgânico ou orgânico, sintético ou natural (extraído de frutas, flores e vegetais). Esta recebe o nome de Células Solares Sensibilizadas por Corante ou DSSC, do Inglês *Dye Sensitized Solar Cell*.

1.2. Células solares sensibilizadas por corante (DSSC)

As células solares do tipo DSSC são consideradas dispositivos fotoeletroquímicos vantajosos perante os demais. Isto se deve ao fato desta apresentar baixo custo de produção, considerável eficiência e uma estratégia simples para a conversão de energia solar em energia elétrica [7]. O primeiro dispositivo DSSC foi desenvolvido por O'Regan, Grätzel, na Escola Politécnica Federal de Lausanne na Suíça, em 1991 e devido sua conversão próxima de 7,1% despertou o interesse em grupos de pesquisa ao redor do globo [8].

De maneira geral, este tipo de célula fotoeletroquímica é constituída por:

- Ânodo transparente, confeccionado a partir de uma folha de vidro tratada com um óxido semicondutor (geralmente FTO- – óxido de estanho dopado com flúor);
- Uma fina camada de óxido de titânio nanoparticulado (TiO_2) depositado na superfície condutora do FTO, ativando sua condução eletrônica;
- Uma monocamada de corante depositada sobre o óxido – esta deve estar covalentemente ligada ao óxido – sendo a responsável pelo aumento de absorção de radiação solar;
- Eletrólito contendo mediadores redox (geralmente I^-/I_3^-) em solvente orgânico;
- Cátodo feito de folha de vidro, onde é depositado um filme metálico com propriedades catalíticas, geralmente Pt [9],

A Figura 1.2 apresenta um esquema dos constituintes de uma célula solar do tipo sensibilizada por corante.

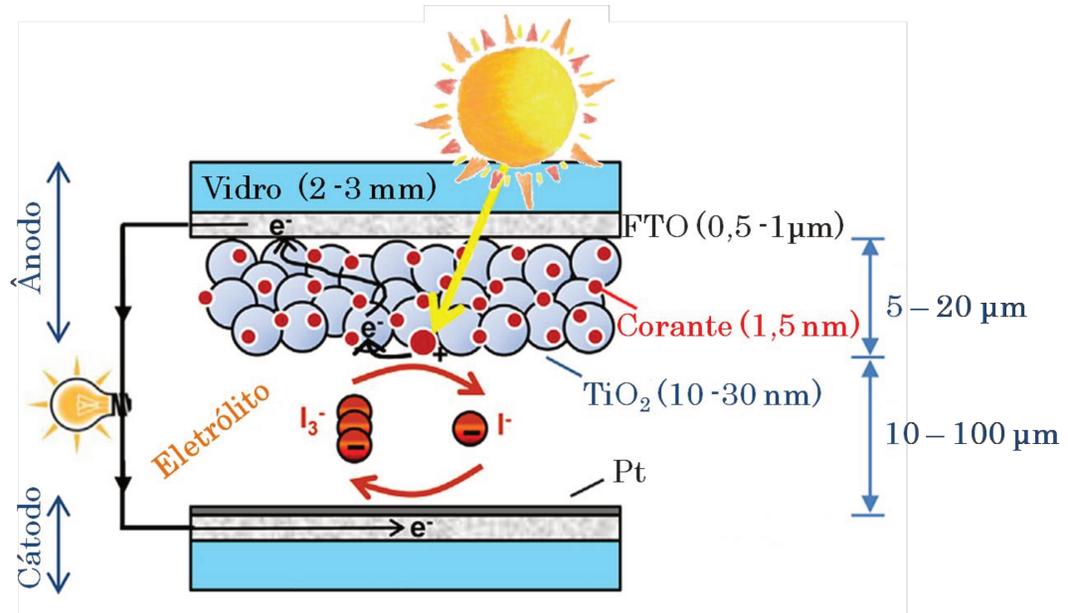


Figura 1.2 - Representação esquemática de uma célula solar do tipo DSSC. Adaptado da referência [10].

Neste tipo de célula, o processo de conversão de energia se inicia com a passagem da radiação solar pelo ânodo transparente. Essa radiação (de energia = $h\nu$) leva o corante (S) ao seu estado excitado (S^*), onde um elétron é injetado na banda de condução (BC) do óxido semiconductor (e^-_{bc}). Os elétrons, então, fluem pelo circuito externo, chegando ao cátodo. Ao mesmo tempo, o corante, oxidado (S^+), devido à transferência de um elétron para o TiO_2 , é reduzido pelo mediador redox (I) presente no eletrólito. Então, no cátodo ocorre a regeneração do mediador presente no eletrólito [11]. A Tabela 1.1 apresenta as equações químicas de cada etapa descrita acima.

Tabela 1.1 – Processos envolvidos no mecanismo de funcionamento de DSSC, Adaptado da referência [11].

Processo	Reação
(1) Excitação do corante pela radiação solar	$\text{TiO}_2 \text{S} + h\nu \rightarrow \text{TiO}_2 \text{S}^*$
(2) Injeção de um elétron na BC do TiO_2	$\text{TiO}_2 \text{S}^* \rightarrow \text{TiO}_2 \text{S}^+ + e^-_{bc}$
(3) Regeneração do corante pelo I^-	$\text{TiO}_2 \text{S}^+ + 3/2 \text{I}^- \rightarrow \text{TiO}_2 \text{S} + 1/2 \text{I}_3^-$
(4) Redução do mediador redox no cátodo	$1/2 \text{I}_3^- + e^-(\text{Pt}) \rightarrow 3/2 \text{I}^-$

Esses dispositivos podem ser caracterizados e seu funcionamento testado por diversas técnicas. Uma caracterização de grande importância se baseia na medida de corrente *vs.* tensão (*i vs. V*), onde podem ser obtidos diferentes parâmetros que juntos, permitem compreender de maneira mais aprofundada os processos que estão ocorrendo no dispositivo. Dentre estes se destacam: potencial de circuito aberto (V_{oc}), a eficiência de conversão de energia (η), a corrente de curto-circuito (I_{sc}) e o fator de preenchimento (FF). A Figura 1.3 apresenta uma curva padrão de IV para uma célula solar.

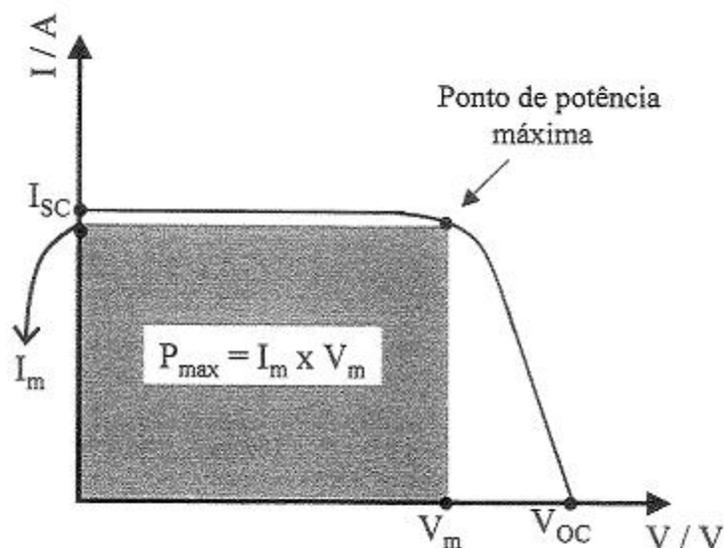


Figura 1.3 - Perfil padrão da curva de IV para células solares. Adaptada da referência [12].

Em condições de circuito aberto ($R \rightarrow \infty$), a corrente é zero (não existe fluxo de elétrons) e então pode-se obter o valor de potencial de circuito aberto (V_{oc}). Como o potencial de circuito aberto é obtido em condições de corrente zero e se caracteriza pela diferença de energia entre o nível de Fermi do semicondutor e do potencial do par redox, experimentalmente, esse parâmetro é bastante importante, pois se relaciona com propriedades cinéticas, dependendo da razão do número de elétrons injetados no semicondutor (TiO_2) e o número de elétrons que sofrem algum tipo de recombinação (são recombinados com o eletrólito ou com o corante, antes mesmo de saírem pelo circuito externo) [13].

A I_{sc} pode ser obtida nas condições de curto-circuito ($V=0$), estando intrinsecamente ligada com a resistência interna do dispositivo. Por sua vez, o FF é definido como sendo a razão entre a potência máxima (P_{MAX}) e a potência teórica

(P_{teo}). A primeira é a potência produzida pela célula, quando a resistência interna se iguala a resistência externa (equação 5). Já a segunda, P_{teo} , é definida como o produto do V_{oc} com I_{SC} , equação 6.

$$P_{MAX} = I_m \times V_m \quad (\text{equação 5})$$

$$P_{teo} = I_{SC} \times V_{OC} \quad (\text{equação 6})$$

A eficiência de conversão de energia solar em energia elétrica, por sua vez, é definida como sendo a razão entre a potência máxima e a potência de radiação incidente, geralmente 100 mW cm^{-2} a temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, equação 7 [12].

$$\eta = \left(\frac{P_{MAX}}{\text{Irradiância} \times \text{Área}} \right) \times 100\% \quad (\text{equação 7})$$

Uma vez que a fotoconversão em DSSC ocorre a partir da injeção de um elétron no semicondutor, TiO_2 , pelo corante, quando no estado excitado, S^* (fotoexcitação), para um bom desempenho do dispositivo, dois processos devem ser considerados, a difusão do mediador redox (R^+) – presente na solução eletrolítica - e sua redução no contra eletrodo e a difusão dos elétrons injetados no TiO_2 até o coletor de corrente, o FTO (SnO_2). Quando esses processos não são rápidos o suficiente, três principais reações secundárias podem ocorrer, prejudicando ou até mesmo impedindo o funcionamento da célula solar [14]. A Tabela 1.2 mostra os principais processos recombinatórios em celas do tipo DSSC.

Tabela 1.2 – Processos de recombinação eletrônica envolvidos no mecanismo de funcionamento de DSSC, Adaptado da referência [14].

Processo	Reação
(8) Redução do S^+ pelo elétron previamente injetado na BC do TiO_2	$e_{TiO_2} + S^+ \rightarrow S$
(9) Redução do mediador redox pelo elétron no FTO	$e_{SnO_2} + R^+ \rightarrow R^0$
(10) Redução do R^+ pelo elétron previamente injetado na BC do TiO_2	$e_{TiO_2} + R^+ \rightarrow R^0$

A primeira reação (8) paralela que pode ocorrer, se baseia na redução do corante pelo elétron anteriormente injetado no TiO_2 porém, para muitos corantes utilizados este processo é lento e na maioria das vezes pode ser desprezado[14]. A equação 9 apresenta um processo que ocorre com a penetração do par redox do eletrólito no TiO_2 , entrando em contato com o SnO_2 , devido a presença de poros no TiO_2 e pode chegar a comprometer por completo o funcionamento das DSSCs [15]. O processo de recombinação da equação 10 é o mais importante, uma vez que ocorre devido ao processo cinético relacionado a troca de elétrons do mediador [14].

O par redox mais utilizado no eletrólito de células DSSC é o par iodeto/triiodeto (I^-/I_3^-). Isso se deve principalmente ao fato destes íons serem pequenos em comparação os demais mediadores (citados mais à frente) e assim apresentarem uma constante difusional alta, além disso o íon I_3^- apresenta baixa cinética de combinação eletrônica, evitando problemas nas células confeccionadas contendo o mesmo. Com essas propriedades foi possível obter células com desempenhos

excelentes. Em 2009, Chen, da *National Central University*, Taiwan, em colaboração com Gräzel obteve valores de eficiência de conversão de aproximadamente 11,5 % e V_{oc} de 0,743 V, medidas feitas sob intensidade de radiação de 100 mW cm^{-2} [16]. Entretanto a confecção de painéis fica comprometida com a utilização deste mediador redox de iodeto/triiodeto (I^-/I_3^-) devido a algumas desvantagens, dentre elas podem ser citadas:

- A espécie I_3^- absorve radiação eletromagnética na região da luz visível do espectro, competindo com a absorção do corante, diminuindo assim, a fotocorrente da célula solar;
- Pode ocorrer a perda de massa envolvendo I_2 , ocasionando um aumento na pressão do sistema e diminuindo a eficiência da célula;
- O íon I_3^- pode formar um par iônico com a forma oxidada do corante, aumentando o processo de recombinação do elétron com o mediador redox;
- O par redox apresenta propriedade corrosiva, limitando a produção comercial em larga escala deste tipo de célula, uma vez que a utilização de coletores de corrente de prata e de cobre é limitada.

Tendo isso em vista, nos últimos anos esforços foram direcionados para a preparação de eletrólitos livres do par redox iodeto/triiodeto, com a finalidade de minimizar essas deficiências. Dentre esses novos mediadores redox destacam-se: complexos metálicos contendo metais de transição como: Co, Fe, Ni e Cu, ânions inorgânicos e mediadores orgânicos [17]. Muitos desses mediadores redox, por apresentarem alta taxa de recombinação, acabaram fornecendo celas com valores de eficiência baixas, <5%, dando origem a novas preocupações na confecção destes dispositivos, a de diminuir essas reações secundárias. Um exemplo disso foi

reportado em 2005, quando Hattori, S e colaboradores [18] da Universidade de Osaka, Japão, desenvolveram células com diferentes complexos de cobre, chegando a eficiências de conversão de 0,12 , 1,3 e 1,4 % e V_{oc} , respectivamente, 0,57, 0,66 e 0,79 V, esses baixos valores de conversão foram relacionados às altas taxas de recombinação em condições de 100 mW cm^{-2} . Entretanto a baixa eficiência observada não exclui a importância do estudo que mostra a possibilidade de futura aplicação deste tipo de complexos nesses sistemas. Já, em 2011, ao também utilizar complexos de cobre (com diferentes ligantes coordenados) Bai *et. al.* da Academia Chinesa de Ciências obtiveram valores de eficiência de 7% e V_{oc} de 0,932 V sob irradiação de 100 mW cm^{-2} [19].

No mesmo ano, na revista *Nature Chemistry*, Daeneke e colaboradores [20], utilizaram mediadores de ferroceno/ferrocênio (Fc/Fc^+) devido sua eletroquímica estável e bem conhecida, como mediadores redox, de maneira bastante efetiva, obtendo uma eficiência de 7,5% a 100 mW cm^{-2} com V_{oc} de 0,842 V. Esse feito só foi alcançado ao utilizar corantes com grupos grandes que impedem o processo de recombinação.

Dentre os pares redox estudados para a substituição do par I^-/I_3^- ganham destaque os complexos de cobalto, uma vez que estes apresentam um processo redox envolvendo um elétron ($\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$), além de serem menos agressivos aos metais utilizados para a confecção dos coletores de corrente e terem baixa absorção de radiação eletromagnética na região do visível. Vale ressaltar também o fato de formarem complexos com alta estabilidade e com uma vasta gama de ligantes grandes (grupos estéricos que impedem os processos de recombinação). Seus principais estudos datam de 2001, Nusbaumer em colaboração com Grätzel [21], desenvolveram um dispositivo DSSC utilizando mediadores de complexos de

cobalto, onde foram obtidas eficiências de 5,2 %, V_{oc} de 0,67 V. Em 2003, Nusbaumer, novamente com Grätzel [22], estudaram a utilização de complexos do tipo $[Co(dbbip)_2(ClO_4)_2]$, com $dbbip = 2,6$ -bis(1-butyl benzimidazol-2-yl) piridina) em célula do tipo DSSC, obtendo valores de eficiência de 8% em $100 W cm^{-2}$. Já em 2010, Gerrit Boschloo e Anders Hagfeldt e colaboradores [23], estudaram a utilização de alguns complexos de cobalto em eletrólito líquido na confecção de células do tipo DSSC e obtiveram para o par redox tris(2,2'-bipiridina)cobalto^(II/III), uma conversão de 6,7% e V_{oc} de 0,9 V a $100 W cm^{-2}$.

Entretanto, um verdadeiro alvoroço ocorreu quando, em 2011 Yella juntamente com Grätzel e colaboradores [24] publicaram resultados surpreendentes na revista *Science*. Neste artigo, mostraram a aplicação de complexos de cobalto como mediadores em células solares com valores de eficiência 12,5% com V_{oc} 0,94V a $50 mW cm^{-2}$ e 11,9%, V_{oc} de 0,965 V a $100mV cm^{-2}$. Esses resultados realmente comprovaram a eficiência deste tipo de mediadores na substituição do par iodeto/triiodeto, dando subsídio para pesquisas futuras que visem estudos com esse tipo de mediadores. A Figura 1.4 apresenta a estrutura de dois dos complexos mediadores citados anteriormente.

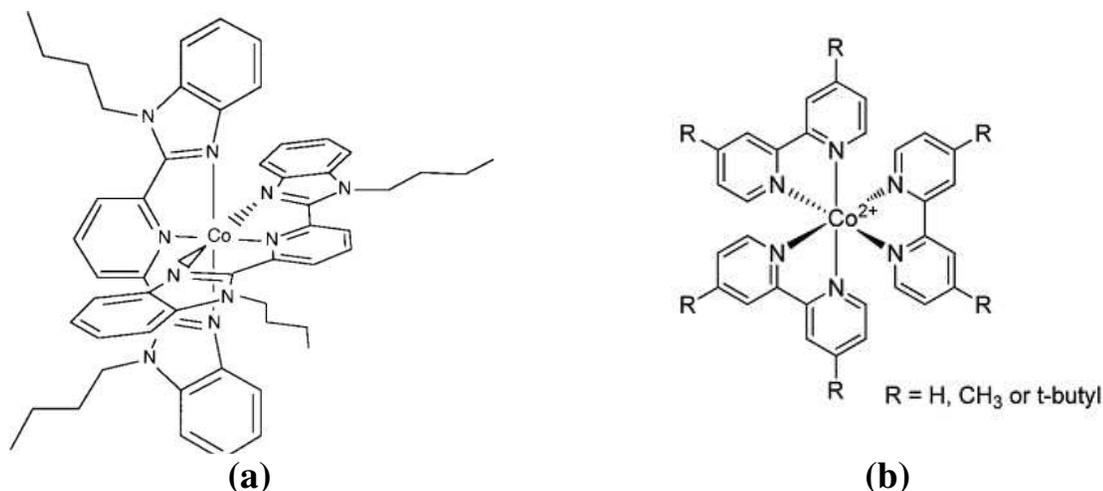


Figura 1.4- Estrutura de alguns complexos de cobalto utilizados como mediadores em células solares do tipo DSSC: (a) bis[2,6-bis (1'-butilbenimidazol-2'-enil)-piridina] de cobalto (II/III) [21] e (b) (tris-2,2' – bipyridina) de cobalto (II/III) [23].

Além dos problemas encontrados com os mediadores redox, outro ponto negativo nessas células é que a utilização de eletrólitos líquidos introduz risco de vazamento ou queda de eficiência das células com a evaporação do solvente. Além de que, quando se utiliza mediadores com alta taxa de recombinação, estes eletrólitos líquidos podem penetrar nos poros do TiO_2 , aumentando o processo de recombinação. Sendo assim, muitas pesquisas estão sendo realizadas com o intuito de produzir eletrólitos poliméricos sólidos ou géis para aplicação nas células de Grätzel [25].

1.3. Eletrólito Polimérico

Os primeiros eletrólitos sólidos eram constituídos de compostos inorgânicos, como Li_3N , AgI (valor de condutividade iônica de 200 S cm^{-1}) e β -alumina (entre 10^{-3} e 10^0 S cm^{-1}). Apesar dos altos valores de condutividade iônica destes materiais a sua aplicação em escala industrial tornou-se inviável devido à alta energia despendida para o seu processamento [26]. Assim, em 1973, Wright, Fenton e Parker [27] deram início ao desenvolvimento de eletrólitos poliméricos, utilizando o poli(óxido de etileno) (PEO) na presença de sais alcalinos. De maneira geral, eletrólitos poliméricos são constituídos por membranas com propriedades de transporte iônico, podendo ser comparadas as soluções iônicas líquidas [28]. No estudo desenvolvido, Wright *et. al.* [27] foi possível verificar uma das mais importantes características deste material, a de que os valores de condutividade aumentam com redução do grau de cristalinidade do sistema. Entretanto, a aplicação destes materiais em dispositivos eletroquímicos foi sugerida por Armand e cols. somente em 1978[29]. Desde então, esta nova classe de eletrólitos tem sido amplamente investigada [30 -32], principalmente para aplicação em uma grande variedade de dispositivos de armazenamento e conversão de energia, como baterias secundárias de lítio e íons-lítio, capacitores eletroquímicos, dispositivos eletrocromáticos, células combustíveis, entre outros [33].

Em 1983, Berthier e cols [34] observaram que a condutividade iônica nos eletrólitos poliméricos ocorre na fase amorfa do polímero auxiliado pelo movimento segmental das cadeias poliméricas. O transporte de cátions é descrito como o movimento entre sítios complexados, assistido pelo movimento da cadeia da matriz polimérica (Figura 1.5), sendo que, este movimento inicia-se acima da

temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero [35]. Este estudo permitiu conhecer melhor os mecanismos de transporte iônico nesses tão difundidos sistemas.

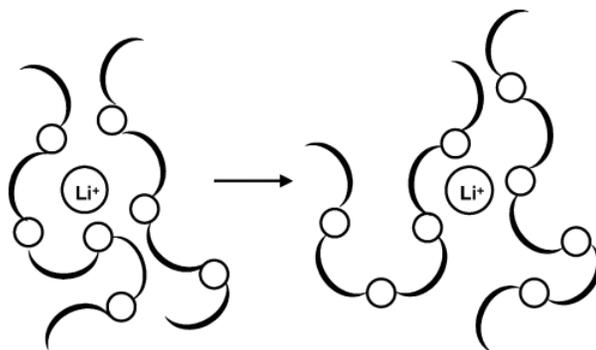


Figura 1.5 - Esquema do movimento segmental e da difusão do lítio na matriz polimérica. Os círculos representam os átomos doadores de elétrons (bases de Lewis) [11].

Diferentes tipos de eletrólitos poliméricos podem ser obtidos, sendo classificados, de maneira geral, em eletrólitos gel e eletrólitos sólidos poliméricos (ESP). O primeiro consiste em uma rede polimérica embebida em solvente. Este tipo de eletrólito permite a somatória de propriedades do componente sólido e líquido, conferindo ao mesmo, alta condutividade iônica, porém somada a uma propriedade mecânica pobre. Os eletrólitos gel, geralmente, são obtidos pela adição de uma considerável quantidade de plastificante ou solvente, contendo o sal do cátion, na matriz polimérica, que após o processo de gelatinação, permite a obtenção de uma solução com maior viscosidade [11]. Já, os eletrólitos sólidos poliméricos são aqueles que não apresentam em sua composição nenhum solvente. Nesse caso os solventes, de baixa massa molecular como o tetrahydrofurano (THF), são utilizados para sua preparação, geralmente na forma de filmes, e então

eliminados por processos de secagem. Esse tipo de eletrólito apresenta grande utilidade na área de conversão e armazenamento de energia. Isso se dá pelo fato da possibilidade da convecção de dispositivos totalmente sólidos, evitando aumento de pressão interna no dispositivo, vazamento de solvente, entre outros. Além disso, os ESP apresentam grande vantagem de utilização em baterias secundárias de lítio e em capacitores eletroquímicos, já que além de permitir o transporte iônico também servem como membrana separadora ou espaçador [36, 37].

Comumente, estes eletrólitos são desenvolvidos a partir da dissolução de sais contendo cátions metálicos e ânions volumosos (com elevada polarizabilidade) em matriz polimérica, capaz de promover a solvatação dos íons deste sal. A solvatação destes íons depende principalmente do número de átomos doadores de elétrons (base de Lewis) presentes na cadeia polimérica que podem se aproximar dos mesmos. A interação que ocorre entre o cátion e os heteroátomos, doadores, na matriz polimérica pode ser discutida de maneira similar às interações ácido-base de Pearson. Em eletrólitos poliméricos a própria macromolécula, matriz, pode ser tratada como o solvente. Sendo assim, matrizes poliméricas contendo heteroátomos “duros” terão maior interação com cátions também duros (mais extensivamente estudados), como: Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} . Os heteroátomos que apresentam maior interação com esse tipo de ácido de Lewis são de maneira decrescente [38].



A mobilidade do cátion na matriz polimérica depende da força de interação entre o cátion solvatado e os heteroátomos solvatantes. Essa interação deve ser suficientemente forte para permitir a separação dos íons, porém deve ser suficientemente fraca para permitir um transporte iônico efetivo por toda a matriz polimérica, garantindo valores de condutividade iônica significativos [39].

Com o avanço de estudos em dispositivos de conversão e armazenamento de energia utilizando eletrólitos poliméricos, uma variedade deste tipo de materiais vem sendo desenvolvida [40], atendendo às necessidades específicas de cada sistema. Para obtenção destes diferentes materiais, diversas matrizes poliméricas podem ser utilizadas. A Tabela 1.3 apresenta as principais matrizes utilizadas no preparo destes eletrólitos.

Tabela 1.3 – Principais matrizes poliméricas utilizadas no preparo de eletrólitos. Adaptada da referência [28].

Matriz Polimérica	Monômero	T_g (°C)	T_m (°C)	Ref.
PEO	— (CH ₂ CH ₂ O) _n —	-64	65	[27, 34, 41 - 47]
PPO	—(CH(—CH ₃)CH ₂ O) _n —	-60	-***	[48- 56]
PAN	—(CH ₂ —CH(—CN)) _n —	125	317	[57- 66]
PMMA	—(CH ₂ C(—CH ₃)(—COOCH ₃)) _n —	105	-	[67- 75]
PVC	—(CH ₂ —CHCl) _n —	85	-	[76 - 81]
PVDF	—(CH ₂ —CF ₂) _n —	-40	171	[82 - 84]

*Temperatura de transição vítrea, ** Ponto de fusão da cadeia, ***amorfo, - não apresenta

Legenda:

PEO- poli(óxido de etileno)

PPO – poli(óxido de propileno)

PAN – poli(acrilonitrila)

PMMA – poli(metilmetacrilato)

PVC – poli(cloreto de vinila)

PVDF- poli(flúoreto de vinila)

Dentre os eletrólitos desenvolvidos até os dias atuais, as matrizes de PEO com sal de lítio vêm sendo os mais extensivamente estudados. Na época de seus primeiros estudos, sua utilização se tornava inviável, já que os valores de condutividade obtidos apresentavam-se em uma ordem de grandeza consideravelmente baixa para tal aplicação (10^{-6} a 10^{-8} S.cm⁻¹) [85, 86] à temperatura ambiente. Uma das alternativas para melhora das propriedades de condução iônica do PEO consiste na modificação de sua estrutura polimérica, a fim de obter uma grande proporção de fase amorfa. Para tal, algumas modificações de seu monômero foram realizadas, com o intuito de formar outro polímero, copolímero, terpolímero, ou ainda blendas [87]. Deste então, significativas melhorias foram obtidas nas propriedades mecânicas e na condutividade iônica de eletrólitos, a partir da substituição da matriz de PEO por derivados do mesmo [88 - 92]. Na sequência são apresentados alguns dos copolímeros de óxido de etileno encontrados na literatura.

Os efeitos da copolimerização de óxido de etileno e epícloridrina foram estudados por Kohjiva e cols [88], o então, copolímero poli(epícloridrina-co-óxido de etileno) P(EPI-co-EO), proporcionou uma nítida diminuição no grau de cristalinidade do PEO. O homopolímero poli(epícloridrina) e o copolímero poli(epícloridrina-co-óxido de etileno) também tiveram suas propriedades de condutividade iônica estudadas por De Paoli e cols [89]. Neste estudo, observou-se que a presença de unidades repetitivas do óxido de etileno na cadeia do copolímero, gera um aumento de duas ordens de grandeza nos valores médios de condutividade iônica [90]. Outro copolímero com monômeros de epícloridrina foi sintetizado por Rodrigues *et. al.* [93], este o poli(epícloridrina – co- óxido de etileno – co – alil glicidil éter) foi

utilizado para a preparação de eletrólitos contendo LiClO_4 onde o maior valor de condutividade foi obtido com a adição de 3% m/m deste sal na temperatura de $55\text{ }^\circ\text{C}$, $4,2 \times 10^{-5}\text{ S cm}^{-1}$.

Lobtz *et. al.* [94] preparou eletrólitos contendo o copolímero poli (óxido de etileno) - poli(alquil metacrilato) contendo 75 % em razão mássica de PEO e sal de LiI. Para estes eletrólitos os maiores valores de condutividade iônica foram obtidos com a adição de 6%, em razão molar, de LiI, sendo de aproximadamente 10^{-4} S cm^{-1} a $60\text{ }^\circ\text{C}$.

Outro exemplo de copolímero de PEO utilizado em eletrólitos poliméricos foi desenvolvido por Wem *et. al.* [95]. Este constituído de poli(óxido de etileno –co-óxido de propileno). Os maiores valores de condutividade foram obtidos pelo preparo de eletrólitos contendo o copolímero com razão molar de PEO:PPO de 4:1 e $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ([Li]:[O]=1:16), com $3,45 \times 10^{-5}\text{ S cm}^{-1}$ a $30\text{ }^\circ\text{C}$.

Embora, de maneira geral, os eletrólitos poliméricos sejam preparados com a adição de sais monovalentes em matrizes poliméricas coordenantes alguns trabalhos também foram desenvolvidos utilizando cátions bivalentes, haja vista a vasta gama de sais que podem ser dissolvidos na matriz de PEO. A Figura 1.6 apresenta a solubilidade de sais em matrizes coordenantes (PEO).

	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	NH ₄ ⁺	Ag ⁺	Be ²⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Hg ²⁺	Pb ²⁺
Cl ⁻	+ ^a	-	-	-	-	-	-		+	+	-	-	+	+	+	+	+	
Br ⁻	+	+	-	-	-	-	-		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
I ⁻	+	+	+	-	-	+	-	+	+	+			+	+	+	+	+	+
SCN ⁻	+	+	+	+	+	+	+		+	+		+			+	+		
ClO ₄ ⁻	+	+	+	+	+	+	+		+	+	+	+		+	+	+	+	+
CF ₃ SO ₃ ⁻	+	+	+	+	+	+	+		+	+	+		+	+	+	+		+
NO ₃ ⁻		+																
BF ₄ ⁻	+	+																
BPh ₄ ⁻	+	+	+	+	+	+	+				+							
AsF ₆ ⁻	+	+																
PF ₆ ⁻	+																	
H ₂ PO ₄ ⁻	+																	

	V ^{2+/3+}	Mn ²⁺	Cr ^{2+/3+}	Fe ^{2+/3+}	Al ³⁺	Ga ³⁺	Sc ³⁺	Y ³⁺	La ³⁺	Hf ³⁺	Ta ³⁺	W ⁵⁺	Ir ³⁺	Pt ⁴⁺	Th ⁴⁺	Zr ⁴⁺	Nb ⁵⁺	Mo ⁵⁺
Cl ⁻	+/+	+	+/+	+/+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Br ⁻	+/+	+	+	+			+	+	+		+							
I ⁻	+	+	+	+				+	+									
ClO ₄ ⁻	+	+		+				+	+									
CF ₃ SO ₃ ⁻	+	+		+				+	+									

	Cd ²⁺	In ³⁺	Sn ²⁺	Bi ³⁺	Ce ³⁺	Pr ³⁺	Nd ³⁺	Sm ³⁺	Eu ^{2+/3+}	Gd ³⁺	Tb ³⁺	Dy ³⁺	Ho ³⁺	Er ³⁺	Tm ³⁺	Yb ³⁺	Lu ³⁺
Cl ⁻	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Br ⁻	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
I ⁻	+		+		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
ClO ₄ ⁻	+		+		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
CF ₃ SO ₃ ⁻	+		+		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Legenda: a + sal solúvel ou com solubilidade esperada; - sal sem solubilidade.

Figura 1.6- Solubilidade de alguns sais na presença de matrizes coordenantes, principalmente PEO [96].

Como visto, cátions bivalentes e trivalentes de metais de transição, como os utilizados no presente trabalho (Fe^{II/III} e Co^{III}), também apresentam solubilidade no presente meio. Metais de transição com Zn, Ni, Cd, Cu e Co já foram anteriormente adicionados às matrizes poliméricas a fim de se obter eletrólitos poliméricos sólidos.

Eletrólitos sólidos poliméricos com o cátion bivalente de Zn utilizando sais de diferentes ânions. Plancha *et. al.*[97] estudaram as propriedades de eletrólitos de composição PEO_nZnCl₂ (com n=4-16), onde os maiores valores de condutividade foram obtidos para PEO₈ZnCl₂, a 40°C, sendo de 3,5 x 10⁻⁷ S cm⁻¹. Valores de

condutividade de $5 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ foram reportados para eletrólitos nas mesmas condições e concentrações entretanto, com a utilização de sais de iodeto, PEO_8ZnI_2 [98]. Na mesma linha de pesquisa, Yang *et. al.*[99] preparam eletrólitos de composição $\text{PEO}_{16}\text{ZnCl}_2$, obtendo valores de condutividade de $1 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ na temperatura de $50 \text{ }^\circ\text{C}$.

Eletrólitos contendo sais de Ni dissolvidos em matriz de PEO foram estudados por Mitra & Kulkarni [100]. Neste trabalho foram preparados e estudados os materiais: PEO-CdSO_4 ; $\text{PEO-CdSO}_4\text{-DBP}$; PEO-CdCl_2 e $\text{PEO-CdCl}_2\text{-DBP}$, com valores de condutividade de: 1×10^{-9} ; $1,45 \times 10^{-8}$; 1×10^{-9} ; $2,06 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$, respectivamente). Sendo DBP o plastificante dibutil ftalato e as razões usadas sendo para os sais de CdSO_4 – ($\text{Cd}^+/\text{EO}=0,009$):48,22 % (m/m) de DBP e para os sais de CdCl_2 – ($\text{Cd}^+/\text{EO}=16$):42,58 % (m/m) de DBP.

Atchia *et.al.* [101], já em 1992, se dedicaram a estudar diferentes eletrólitos contendo sais de diferentes metais de transição em seu estado bivalente, sendo estes, Cu^{II} , Pb^{II} e Ni^{II} , todos utilizando o sal de $[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]^{2-}$ (Bis (trifluorometano) sulfonimida) – TFSI. Ao terem seus valores de condutividade iônica estudados na temperatura de 25°C foram obtidos: 5×10^{-6} , 2×10^{-6} , $9,5 \times 10^{-9}$, $1 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$, respectivamente para: $(\text{PEO})_{16} \text{ Cu(TFSI)}$, $(\text{PEO})_{12} \text{ Cu(TFSI)}$, $(\text{PEO})_8 \text{ Pb(TFSI)}$ e $(\text{PEO})_{12} \text{ Ni(TFSI)}$. Outros eletrólitos de cobre foram preparados por Dissanayake, *et. al.* [102]. O eletrólito de composição $\text{PEO}_9(\text{CuTf}_2)$, com $\text{Tf}_2 = \text{CF}_3\text{SO}_3^{2-}$, apresentou valores de condutividade de $4,74 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ ($28 \text{ }^\circ\text{C}$), $1,77 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ ($40 \text{ }^\circ\text{C}$) e $5,34 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ ($80 \text{ }^\circ\text{C}$).

Vale resaltar que eletrólitos contendo sais de cobalto dispersos em matriz de PEO já foram reportados na literatura [103], $[x\text{CoBr}_2 + (1-x)\text{LiBr}][\text{PEO}]_{16}$, com $x =$

0, 0,4 e 1,0, cujos valores de condutividade foram, respectivamente, $1,41 \times 10^{-4}$, $1,72 \times 10^{-4}$ e $4,27 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$.

O uso de eletrólitos poliméricos em dispositivos do tipo DSSC trouxe novas possibilidades de confecção de dispositivos sem o perigo de vazamentos, comum com eletrólitos líquidos [11]. Em 1995, pela primeira vez, um eletrólito polimérico gel foi utilizado em dispositivos do gênero na tentativa de substituir os eletrólitos líquidos contendo o mediador redox I^-/I_3^- em solução contendo solvente orgânico, carbonato de propileno. Esse feito foi realizado por Cao *et. al.* [104] ao preparar eletrólitos contendo poli(acrilonitrila), carbonato de etileno, carbonato de propileno, acetonitrila, NaI e I_2 . Com valores de condutividade próximos de $4,5 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ teve eficiência na célula de aproximadamente 4%, com V_{OC} de 0,6 V e corrente de $3,4 \text{ mA cm}^{-2}$, quando submetido a uma intensidade de 30 mW cm^{-2} . Desde então, muitas tentativas de melhora nas condições permitiram que outros eletrólitos fossem desenvolvidos e aplicados em células do tipo DSSC.

Nosso grupo de pesquisa, Laboratório de Nanotecnologia e Energia Solar (LNES- UNICAMP) desenvolve trabalhos com eletrólitos poliméricos contendo derivados de PEO para aplicação em dispositivos DSSC desde 1996, tendo sua pesquisa iniciada com eletrólitos poliméricos sólidos [105, 106]. Com o avanço das pesquisas do grupo, este passou a trabalhar com eletrólitos gel, dando destaque aos últimos anos, onde foram desenvolvidos trabalhos utilizando copolímeros de PEO e o aditivo γ -butirolactona (GBL), atingindo ótimos valores de eficiência. Em 2008, Freitas *et. al.* prepararam eletrólitos poliméricos gel com copolímero de PEO, poli(óxido de etileno - co-epicloridrina) e GBL. O maior valor de condutividade, $6 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$, foi obtido na concentração de 30% de LiI com uma razão de 10:1 de I^-/I_2 e 50 % de razão mássica de GBL. Ao se utilizar este eletrólito em

dispositivos DSSC, com uma irradiação de 100 mW cm^{-2} foram obtidos valores de densidade de corrente de $8,3 \text{ mA cm}^{-2}$, V_{oc} de $0,61 \text{ V}$ e valores de eficiência de conversão de $2,5 \%$ [25]. Em 2010, Benedetti *et. al.* estudaram a variação dos valores de condutividade de eletrólitos constituídos de matriz de copolímero de PEO, PEO-EM, poli(óxido de etileno-*co*-2-(2-metoxietoxi) etil glicidil éter) em função da variação da concentração de GBL e sais de LiI e seguinte adição de I_2 . A melhor condição encontrada foi de 70% GBL, 20% LiI, razão de I/I_2 $10:1$, obtendo-se valores de condutividade de $1,9 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$. Sua aplicação em célula solar do tipo DSSC conferiu a obtenção de valores de densidade de corrente de $14,5 \text{ mA cm}^{-2}$, V_{oc} de $0,64 \text{ V}$, valores de eficiência de $4,4\%$ (Irradiação de 100 mW cm^{-2}) [107].

Haja vista todo o avanço na aplicação de eletrólitos poliméricos em células solares e os trabalhos anteriores do grupo. Neste presente trabalho foram desenvolvidos eletrólitos poliméricos utilizando as melhores condições obtidas pelo grupo. Consistindo em matriz polimérica de PEO-EM com concentrações mássicas de 70% de GBL, partindo da substituição do mediador redox I/I_3^- por mediadores de metais de transição, seguindo a tendência atual de pesquisa com eletrólitos líquidos, $Co^{II/III}$ e $Fe^{II/III}$.

Um dos fatores mais importantes para garantir o desempenho do dispositivo DSSC é garantir valores de condutividade iônica que permitam a difusão dos íons nesta, fechando o circuito. Para determinar esses valores, a técnica mais utilizada é a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica. Os fundamentos teóricos da técnica são reportados nas próximas seções.

1.4. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma técnica muito útil para a investigação de processos eletroquímicos que ocorrem na interface eletrodo/eletrólito [108]. Esta técnica permite analisar, entre outros fenômenos, transporte iônico. Sendo utilizada na verificação deste fenômeno em: sistemas biológicos, desenvolvimento de materiais cerâmicos avançados, estudos em materiais para utilização como eletrodos de intercalação, eletrólitos poliméricos, entre outros. Outras razões para a utilização desta técnica é fato da possibilidade de obtenção de resultados relacionados a transporte de massa, velocidades de reações químicas e de corrosão [109]. Embora a EIE seja um método que necessita da aplicação de uma corrente alternada (*ca*), o que torna imprescindível a utilização de equipamentos e metodologias de interpretação mais complexos do que as necessários para sistemas de corrente contínua (*cc*) [110], as medidas são realizadas em um curto período de tempo e como não causa danos ao material estudado pode ser utilizada em caracterizações *in-situ*, tornando a técnica muito atrativa em estudos avançados [111].

A técnica de EIE baseia-se na aplicação de uma pequena perturbação (corrente ou tensão senoidal), permitindo uma vasta varredura em uma ampla faixa de frequência. Assim, como diversos materiais apresentam diferentes respostas em distintos domínios de frequência, muitas vezes é possível a separação das diferentes contribuições obtidas para o sistema [112].

Em técnicas que utilizam a aplicação de uma corrente contínua, a resistência do sistema pode ser determinada pela Lei de Ohm, mostrada na equação 11,

$$U = \frac{R}{i} \quad (\text{equação 11})$$

onde, U = tensão, R = constante de proporcionalidade denominada resistência elétrica e dada em (Ω) Ohm, sendo $1 \Omega = 1 \text{ V A}^{-1}$ e i = corrente.

Em sistemas do tipo *cc* o impedimento ao fluxo de elétrons se dá somente pela presença de um resistor, como apresentado na equação 11. Já em sistemas que utilizam da aplicação de uma corrente alternada (corrente tempo-variante), como a técnica de EIE, esse impedimento é dado pela combinação de elementos elétricos, como capacitores, resistores e indutores, e a esse impedimento dá-se o nome de impedância (Z). Neste caso, a tensão, senoidal, pode ser representada como na equação 12 [113].

$$u(t) = u_o . \text{sen} (\omega t) \quad (\text{equação 12})$$

onde, u_o é a amplitude máxima da tensão, t é o tempo e ω é a frequência angular ($\omega = 2\pi f$).

Para o mesmo sistema, a corrente pode ser expressa como na equação 13,

$$i = i_o . \text{sen} (\omega t + \varphi) \quad (\text{equação 13})$$

onde, i_o é a amplitude máxima da corrente e φ é a diferença de fase entre a perturbação e a resposta [114].

A Figura 1.7 apresenta a representação gráfica de uma corrente e potencial senoidal, onde os parâmetros apresentados podem ser visualizados.

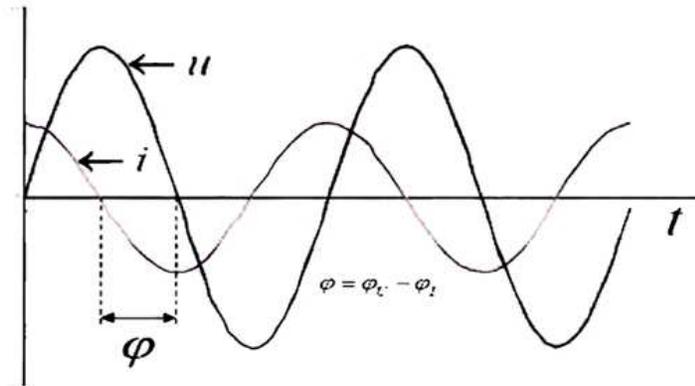


Figura 1.7- Gráfico de corrente alternada (i) e tensão alternada (u) com a frequência (ω) versus o tempo (t); φ é o ângulo de fase [111].

A impedância, sendo complexa, pode ser representada por um vetor quantidade. A maneira mais comum de representação da EIE é através de um diagrama em um plano complexo, conhecido como diagrama de Nyquist. Desta maneira, o vetor impedância assume componentes reais e imaginárias, como descrito na equação 14 [115].

$$Z = Z' - j Z'' \quad (\text{equação 14})$$

onde j é um número imaginário, $j = \sqrt{-1}$, Z' o contribuinte real da impedância e Z'' o contribuinte imaginário.

A magnitude absoluta do vetor impedância, $|Z|$, é dada pela equação 15 e representa o comprimento do vetor impedância.

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (\text{equação 15})$$

O ângulo de fase, φ , diferença de fase entre a perturbação e a resposta, pode ser determinado pela equação 16 [112].

$$tg \varphi = \frac{Z''}{Z'} \quad (\text{equação 16})$$

A Figura 1.8 apresenta o gráfico da resposta da técnica de EIE na forma de um diagrama em um plano complexo, conhecido como diagrama de Nyquist, onde a parte real (Z') está representada no eixo x e a parte imaginária (Z'') está representada no eixo y.

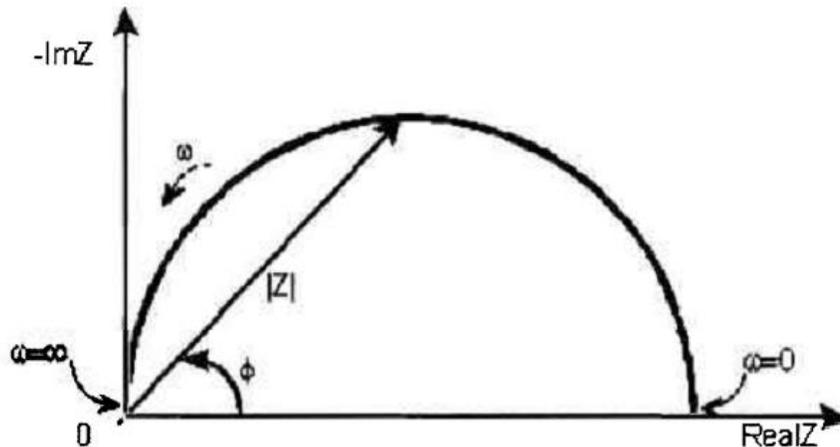


Figura 1.8 – Representação de impedância por meio de um plano complexo, conhecido como diagrama de Nyquist [111].

O diagrama de Nyquist é uma representação da impedância em um diagrama em função da variação da frequência de perturbação aplicada no sistema. Neste gráfico observa-se que o comprimento do vetor impedância corresponde à distância de qualquer ponto do diagrama até o ponto de origem, a diferença de fase, φ , é dado

pelo ângulo da impedância formada com o eixo real e ω é a frequência angular [115].

Como a impedância em um diagrama de Nyquist é representada por cada ponto obtido pela variação de frequência, os diferentes elementos utilizados em eletrotécnica, como resistores (R), capacitores (C) e indutores (L) apresentam diferentes valores de impedância que devem ser considerados em circuitos elétricos em associação[111].

A impedância de um resistor é uma resistência ôhmica, não tendo contribuição da componente imaginária (equação 17 e 18), tendo somente um ponto no eixo real, Figura 1.9(a).

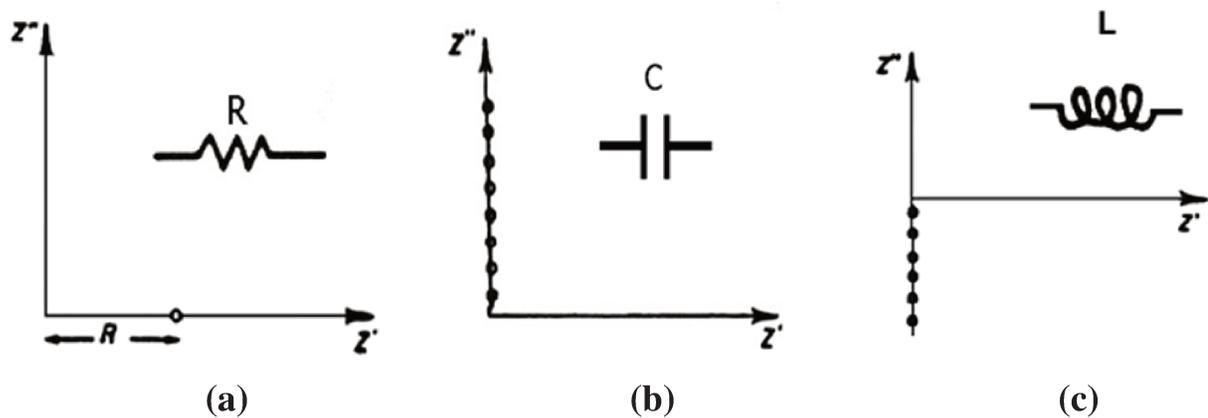


Figura 1.9 – Espectro de impedância no plano complexo para: (a)resistor; (b) capacitor; (c) indutor [111].

O resistor é um componente independente da frequência, tendo a relação $|Z|$ e ϕ igual para todos os valores de frequências de voltagem.

$$Z_R = R + 0j \quad \text{(equação 17)}$$

$$Z_R = R \quad \text{(equação 18)}$$

Para um contribuinte do tipo capacitor, existe somente contribuição da parte imaginária, equação 19, e gera uma reta paralela ao eixo negativo das ordenadas Figura 1.9(b). A impedância de um capacitor varia inversamente com a frequência. Assim a impedância de um capacitor tende à zero em altas frequências e ao infinito em baixas frequências [116].

$$Z_C = \frac{1}{j\omega C} \quad \text{(equação 19)}$$

Embora em sistemas reais a contribuição de elementos de indução também esteja presente, estes muitas vezes são desprezados, uma vez que sua contribuição se torna significativa em frequências maiores que 10^6 Hz. Em um plano complexo o indutor apresenta uma reta paralela ao eixo positivo das ordenadas, Figura 1.9(c), e pode ser representado matematicamente pela equação 20 [114].

$$Z_L = j\omega L \quad \text{(equação 20)}$$

Na maioria dos casos a impedância do sistema é melhor representada a partir da associação dos elementos de um circuito elétrico, esta podendo ser em série ou em paralelo. Quando ocorre a associação em série de um resistor com um capacitor ocorre a formação de uma reta vertical afastada da origem no diagrama de Nyquist, Figura 1.10 (a), representada matematicamente pela equação 21. Já para a associação em paralelo de um resistor com um capacitor gera um semicírculo no diagrama, Figura 1.10 (b), equação 22 [117].

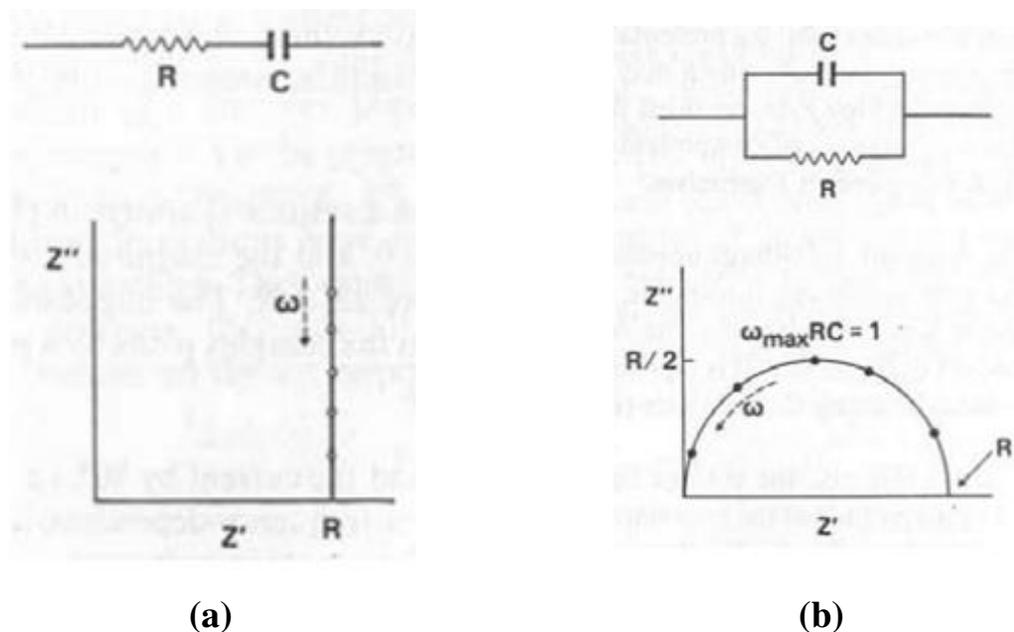


Figura 1.10 - Representação de elementos de circuitos no plano de Nyquist: (a) associação em série e (b) associação em paralelo[117].

$$Z_C = R + \frac{1}{j\omega C} \quad (\text{equação 21})$$

$$Z_C = \frac{R}{1 + Rj\omega C} \quad (\text{equação 22})$$

Na técnica de EIE podem ser utilizados eletrodos bloqueantes, ou não-bloqueantes. Os eletrodos bloqueantes são largamente utilizados para estimar a resistência *bulk* de materiais, uma vez que a utilização destes impede a reação dos íons que estão se movendo no material [118]. Dentre os eletrodos utilizados como eletrodos bloqueantes para o estudo da interface eletrólito polimérico/eletrólito, destacam-se: mercúrio [119], aço inoxidável, prata [120], platina, ouro [121], ITO [122]. Eletrodos não-bloqueantes são aqueles que os íons do eletrólito conseguem

reagir na superfície do eletrodo, e podem ser utilizados para estudo de número de transportadores de carga [123].

Quando os eletrodos bloqueantes são polarizados ocorre a formação de uma monocamada formada pelos íons móveis no eletrólito que conseguem difundir até a superfície do eletrodo. Uma vez que estes íons não conseguem reagir com a superfície do eletrodo ocorre o acúmulo excessivo de íons de carga contrária na superfície do eletrodo polarizado. A dupla camada elétrica, por sua vez é formada com a monocamada de íons em excesso do eletrólito com a camada de carga oposto do eletrodo polarizado[118]. A Figura 1.11 esquematiza a formação da dupla camada elétrica em eletrodos bloqueantes.

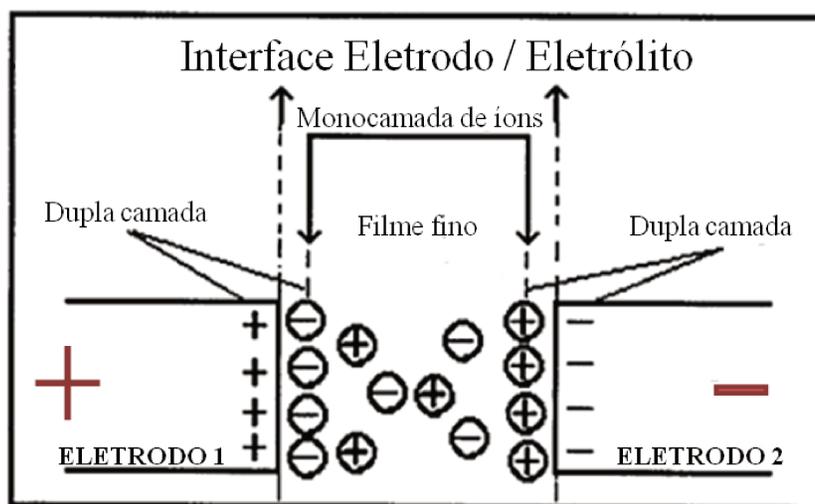


Figura 1.11- Esquema da formação da dupla camada elétrica em eletrodos bloqueantes [118].

“O único universo que todos realmente conhecem e do qual têm consciência é aquele que carregam consigo como sua representação e que, portanto, constitui seu centro. É justamente por isso, que cada um é em si mesmo tudo em tudo”.

Arthur Schopenhauer - “A arte de insultar”

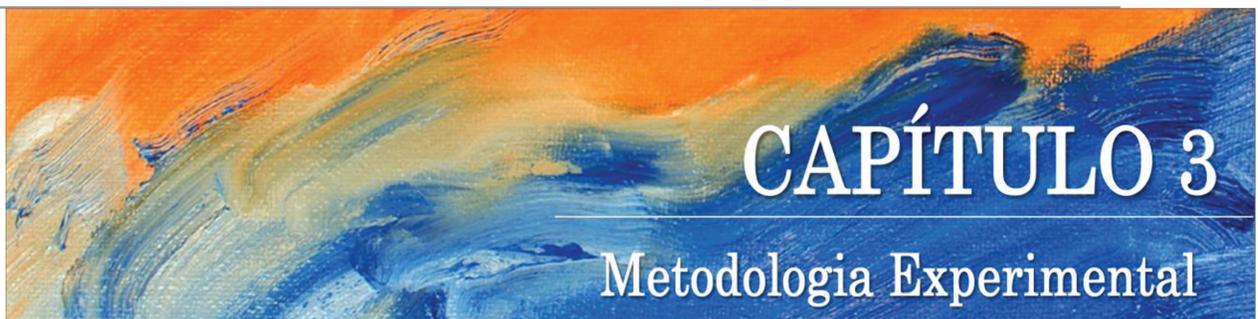


2. OBJETIVOS

Preparar e caracterizar eletrólitos poliméricos gel, contendo os sais de metais de transição com diferentes valências, $\text{Co}^{\text{II/III}}$ e $\text{Fe}^{\text{II/III}}$, utilizando como matriz polimérica o copolímero de PEO, P(EO-EM), poli(óxido de etileno-*co*-2-(2-metoxietoxi) etil glicidil éter) na razão molar de 80:20 (EO:EM), visando sua aplicação e caracterização em células solares do tipo DSSC.

“... a carne não perde nem um pouco seu gosto nem seu valor nutritivo só porque a ira dos vegetarianos a denuncia como “carniça”.”

(Resenha der hipnotismus, de August Forel)



3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 Materiais

A Tabela 3.1 apresenta os reagentes utilizados na elaboração deste trabalho.

Tabela 3.1 – Reagentes utilizados na elaboração do trabalho

Reagente	Fórmula Química	Procedência
Acetonitrila	CH ₃ CN	Sigma Aldrich
Ácido Clorídrico	HCl	Sigma Aldrich
Álcool Etílico	CH ₃ CH ₂ OH	Sigma Aldrich
Carbonato de Propileno	C ₄ H ₆ O ₃	Sigma Aldrich
Cloreto de cobalto (II)	CoCl ₂	Sigma Aldrich
Cloreto de ferro (II)	FeCl ₂	Sigma Aldrich
Cloreto férrico hexahidratado	FeCl ₃ ·6H ₂ O	VETEC
Corante B2(N719)	C ₅₈ H ₈₆ N ₈ O ₈ RuS ₂	Dyesol
Corante D35	C ₅₄ H ₅₈ N ₂ O ₆ S	Síntese própria (Ångström Laboratory)
Corante DH2(Z907)	C ₄₂ H ₅₂ N ₆ O ₄ RuS ₂	Dyesol
Corante L0	C ₂₂ H ₁₆ N ₂ O ₂	Síntese Própria (Ångström Laboratory)
Ferroceno	Fe(C ₅ H ₅) ₂	Sigma Aldrich
Fluoreto de cobalto (III)	CoF ₃	Sigma Aldrich
Pasta coloidal de TiO ₂ DSL30NRD-T	TiO ₂	Dyesol
Perclorato de tetrametilamônio	C ₄ H ₁₂ ClNO ₄	Sigma Aldrich
poli(óxido de etileno-co-2-(2-metoxietoxi) etil glicidil éter)	(C ₁₀ H ₂₀ O ₅) _n PEO-EM (80:20)	Daiso
Ácido Cloroplátinico	H ₂ PtCl ₆	Sigma Aldrich
Tetracloroeto de Titânio	TiCl ₄	Sigma Aldrich
Tinta de Prata		Preparo próprio (Ångström Laboratory)
γ- butirolactona	C ₄ H ₆ O ₂	Sigma Aldrich

3.2. Eletrólito Polimérico Gel

3.2.1. Preparação

O polímero utilizado como matriz na preparação dos eletrólitos gel constituiu em um copolímero de PEO, poli(óxido de etileno-co-2-(2-metoxietoxi) etil glicidil éter) (estrutura química apresentada na Figura 3.1a) na razão molar de 80:20 (EO:EM) com massa molar de $1 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$ e T_g de $-68,5 \text{ }^\circ\text{C}$, sintetizado pela empresa japonesa Daiso com sede em Osaka no Japão.

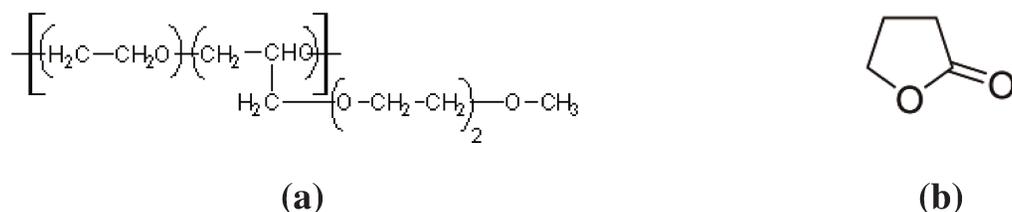


Figura 3.1 - Estrutura química do (a) copolímero poli (óxido de etileno-co-2-(2-metoxietoxi) etil glicidil éter) – P(EO-EM); (b) aditivo γ -butirolactona.

Todos os eletrólitos foram preparados a partir de uma razão mássica fixa entre a matriz polimérica e γ -butirolactona (estrutura química apresentada na Figura 3.1(b) de 30:70, razão esta baseada em trabalhos anteriores do grupo [107,124]. Foram estudados sistemas utilizando sais de ferro, $\text{FeCl}_2 + \text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e sais de cobalto, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{CoF}_3$. A concentração dos sais foi baseada tomando PEO-EM+GBL:sal como 100%. Estudos iniciais de solubilidade mostraram que a concentração máxima possível de sais de ferro no

sistema foi de 16% (m/m) enquanto, que para os sais de cobalto a razão máxima estudada foi de 5% (m/m).

Com o intuito de avaliar a alteração das propriedades dos eletrólitos a partir da variação dos sais, foram preparados eletrólitos contendo diferentes razões mássicas de P(EO-EM)-GBL:sal, além disso, duas razões molares entre os cátions em diferentes estados de oxidação ($\text{Fe}^{\text{II}} : \text{Fe}^{\text{III}}$ e $\text{Co}^{\text{II}} : \text{Co}^{\text{III}}$) foram estudadas, sendo essas 1:1 e 10:1. A variação na razão entre os cátions de 10:1 foi escolhida uma vez que Feldt *et al.* (2010) [23], obtiveram maiores valores de eficiência em células solares utilizando mediadores de complexos de cobalto com razões de concentração próximas de 7:1 para $\text{Co}^{\text{II}} : \text{Co}^{\text{III}}$. Por sua vez, a preparação de eletrólitos contendo razões de 1:1 foi feita para comparação. Essas razões se encontram na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Composição dos eletrólitos preparados baseados no copolímero P(EO-EM).

X	Razão $\text{X}^{\text{II}}/\text{X}^{\text{III}}$	% mássica de sal
$\text{Fe}^{\text{II/III}}$	1:1 / 10:1	2
		5
		8
		16
$\text{Co}^{\text{II/III}}$	1:1 / 10:1	1
		2
		3
		5

O mesmo procedimento foi utilizado para a preparação dos eletrólitos contendo sais de ferro e de cobalto. A Figura 3.2 mostra, de maneira esquematizada, o procedimento adotado.

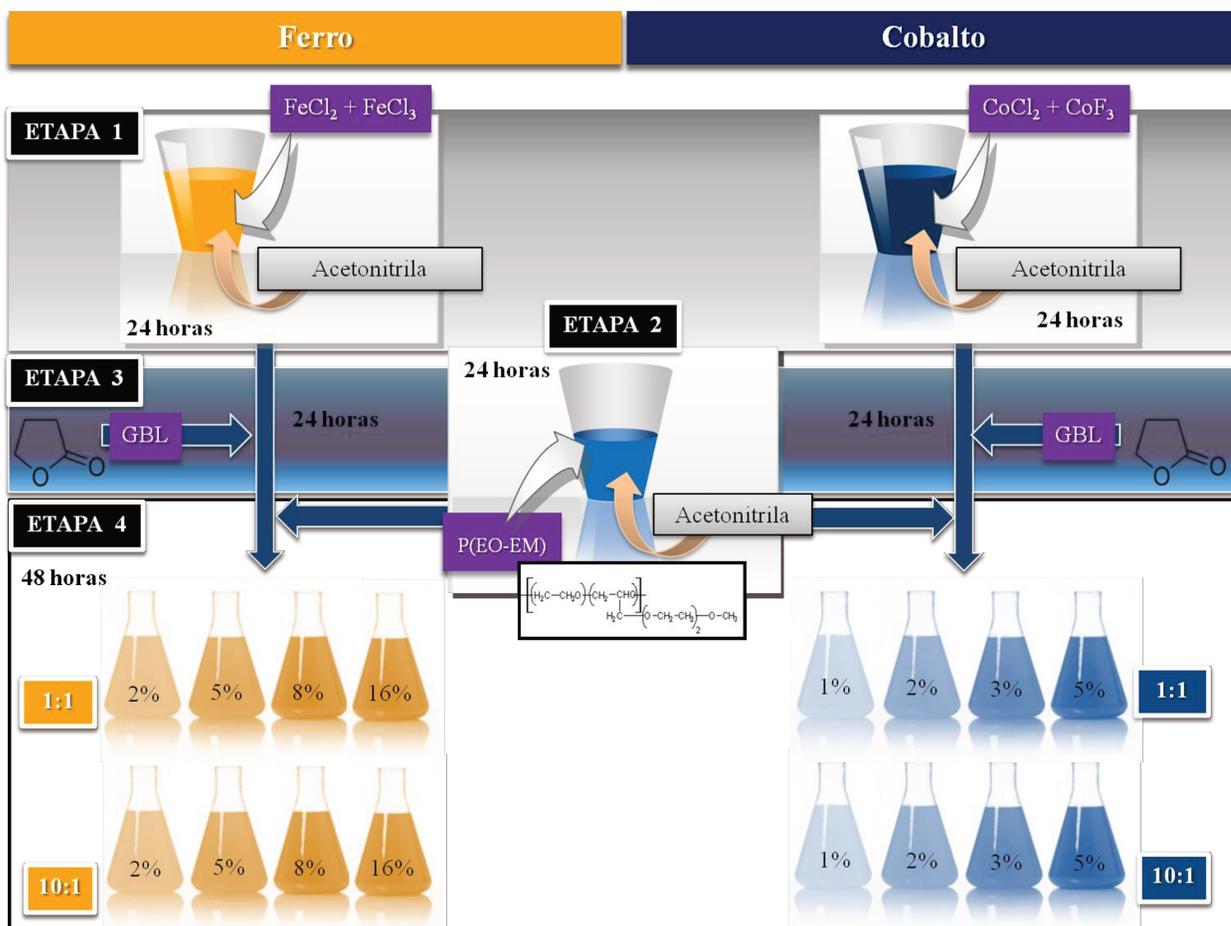


Figura 3.2 – Procedimento adotado para preparação dos eletrólitos contendo diferentes concentrações de sais de ferro e de cobalto.

A preparação dos eletrólitos foi realizada por meio de quatro etapas:

- ETAPA 1 – Solubilização dos sais de ferro ou cobalto em acetonitrila sob agitação por 24 horas;
- ETAPA 2 – Solubilização do copolímero de P(EO-EM) em acetonitrila por 24 horas;

- ETAPA 3 – Adição de GBL às soluções contendo sais de ferro e cobalto, obtidas na ETAPA 1. Esta nova solução permaneceu em agitação por 24 horas;
- ETAPA 4 – A solução formada na ETAPA 3 foi adicionada ao polímero solubilizado em acetonitrila (ETAPA 2) e mantido sob agitação por 48 horas antes de sua aplicação.

Antes da realização das caracterizações dos eletrólitos o solvente, acetonitrila, foi removido a partir da secagem destes eletrólitos em dissecador com atmosfera saturada (acetonitrila) pelo período de duas semanas.

3.2.2.Caracterização

3.2.2.1. Caracterização Térmica

3.2.2.1.1. Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

As análises térmicas (TGA e DTA) foram realizadas simultaneamente em equipamento Seiko Exstar 6000, utilizando porta amostra de alumina, com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de ar sintético de 25 a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.2.2.1.2. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As análises de calorimetria exploratória diferencial foram realizadas e um instrumento T.A. modelo 2100 acoplado a um sistema de análise de dados. A

amostras tinham em média 18–20 mg. As medidas foram feitas utilizando fluxo de nitrogênio com taxa de 100 mL min⁻¹. As amostras primeiramente foram aquecidas até 100°C com uma taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹, onde permaneceram nessa isoterma por cinco minutos a fim de eliminar a história térmica do polímero. Quando então, as amostras foram submetidas a um resfriamento até -100°C, com uma taxa de 10°C min⁻¹ e em seguida foram aquecidas até 100°C com taxa de 10°C min⁻¹. As curvas apresentadas são referentes a segunda etapa de aquecimento.

3.2.2.2. Caracterização Eletroquímica

3.2.2.2.1. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A caracterização eletroquímica foi realizada utilizando um potenciostato AUTOLAB PGSTAT 30 com módulo FRA. Todas as caracterizações foram feitas dentro de uma câmara seca de modelo Mbraun 130® (umidade <0,1 ppm) em atmosfera de argônio. O eletrólito polimérico foi colocado entre dois eletrodos de aço inoxidável utilizando Teflon® como suporte para o eletrólito, Figura 3.3. A região de estudo compreendeu a faixa de 10⁵ a 10⁻¹ Hz, com amplitudes de ± 10 mV e aplicação de um potencial de estabilização em 0,0 V por 120 segundos. O efeito da temperatura foi analisado em faixa de temperatura de 25 a 70 °C, utilizando um tempo de 60 minutos de estabilização entre as medidas.

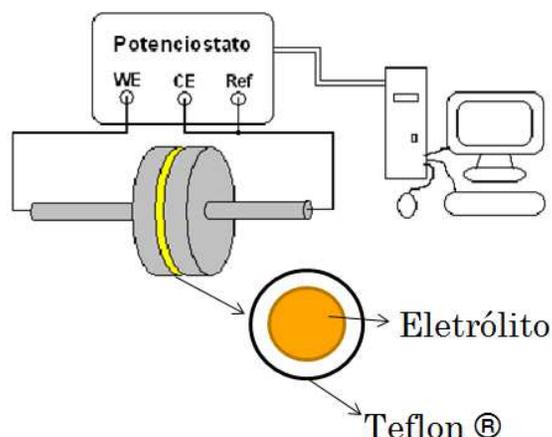


Figura 3.3 – Representação esquemática da montagem utilizada nas caracterizações de espectroscopia de impedância eletroquímica. WE (*work electrode*), CE (*control electrode*) e Ref (*reference electrode*). (adaptado da referência. [125])

3.2.2.2.2. Determinação do potencial redox dos eletrólitos

Medidas de potencial de circuito aberto foram realizadas com a finalidade de determinar o potencial redox dos eletrólitos *vs.* eletrodo de Hidrogênio (NHE), permitindo assim, verificar sua compatibilidade como os níveis de energia do corante, garantindo o funcionamento na célula solar. Todas as medidas foram realizadas utilizando um sistema de dois eletrodos (em temperatura ambiente). O eletrodo de trabalho foi confeccionado com a utilização de uma ponteira de pipeta, onde um pedaço de papel foi inserido em sua ponta, em seguida, uma quantidade do eletrólito foi adicionada ao eletrodo e este deixado em repouso por aproximadamente 3 horas, quando então um fio de platina foi utilizado como contato. A Figura 3.4(a) apresenta a foto de dois eletrodos preparados.

Após o período de repouso, a ponta dos eletrodos foi cortada a fim de se obter uma junção com o eletrólito usado na célula em questão. O eletrodo de referência utilizado foi Ag/Ag^+ (não aquoso). Nas medidas foi utilizada uma solução de eletrólito contendo $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de perclorato de tetrametil amônio em carbonato de propileno. Antes das medidas o sistema foi deixado em repouso por 1 hora. A cela utilizada é apresentada na Figura 3.4 (b).

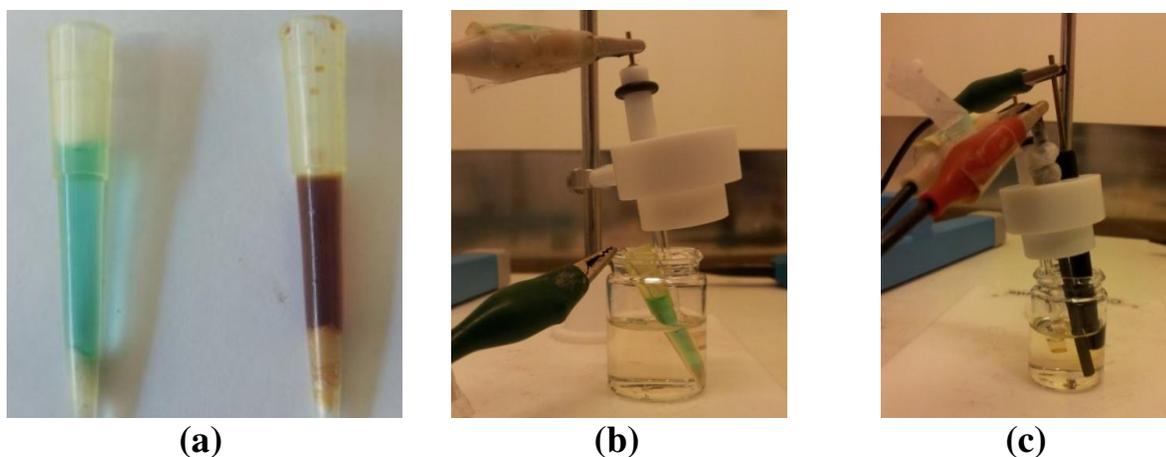


Figura 3.4 – (a) Eletrodos confeccionados para a determinação do potencial redox dos eletrólitos, (b) célula eletroquímica utilizada para a determinação do potencial dos eletrólitos preparados e (c) cela eletroquímica utilizada para determinação do potencial redox do eletrodo de referência.

Para a determinação do potencial dos eletrólitos *vs.* NHE, inicialmente foi determinado o potencial do eletrodo de referência usando a mesma solução, com a adição de pequena concentração de ferroceno ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), além disso, nessa cela foram utilizados: um eletrodo de trabalho de grafite e um contra eletrodo de platina, Figura 3.4 (c). O potencial de redox do sistema $\text{FeCp}_2^{0/+}$ foi determinado por voltametria cíclica com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} e o potencial foi

determinado pela meia distância entre o máximo dos picos de oxidação e redução obtidos.

3.3 Células Solares

3.3.1. Montagem dos dispositivos

3.3.1.1 Preparação do contra eletrodo

O contra eletrodo foi preparado pela deposição de um filme transparente de platina em substrato de vidro (TEC 8). Para tal procedimento, os vidros foram inicialmente lavados com detergente RBS25 em solução aquosa de 20% v/v por 15 minutos em ultrassom. Em seguida, os vidros foram lavados com água e depois com uma solução alcoólica de ácido clorídrico 0,1 M e então, deixados em banho de ultrassom em acetona por 10 minutos. Após aquecimento do vidro a 400 °C por 15 minutos, uma gota de uma solução alcoólica de H_2PtCl_6 (2 mg / 1 mL etanol) foi espalhada sobre o substrato, sendo aquecido, novamente a 400 °C por 15 minutos.

3.3.1.2. Preparação do eletrodo de trabalho

Filmes de TiO_2 com aproximadamente 12 μm de espessura e 0,25 cm^2 de área foram preparados em substrato de vidro condutor transparente (FTO, SnO_2 dopado com flúor) (Pilkington, TEC15). Inicialmente, os vidros condutores foram lavados em solução de 20% v/v de detergente RBS25 e água em banho de ultrassom por 15 minutos, em seguida foram lavados com água e etanol. Antes da

preparação dos filmes de TiO_2 , foi realizado a deposição de uma camada compacta de TiO_2 (*blocking layer*) a partir da imersão do FTO em um recipiente contendo uma solução aquosa de 40mM de TiCl_4 e então, o recipiente foi colocado em estufa à 70° C por 30 minutos e posteriormente, os vidros condutores foram lavados com água e etanol e depois secos.

O filme de TiO_2 foi depositado através da técnica de *screen printing* com pasta coloidal de TiO_2 . Após a aplicação de cada camada, os vidros foram colocados na chapa de aquecimento por 6 minutos a 125 °C e posteriormente, suas espessuras foram determinadas utilizando o perfilômetro (Veeco Dektak 3). Esse procedimento foi repetido até que se alcançasse uma espessura de 12 μm . Na sequência, os filmes foram aquecidos sob fluxo de ar nas isotermas de: 325 °C (5 min), 450 °C (15 min) e 500 °C (15 min) com uma taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} (em forno Nabertherm Controller P320). Após o resfriamento dos filmes, o procedimento para aplicação da *blocking layer* foi repetido e os filmes foram submetidos a um aquecimento a 500 °C por 30 minutos. Após seu resfriamento até 90 °C estes foram imersos por 16 horas em soluções contendo diferentes corantes, cujas estruturas químicas estão apresentadas na figura 3.5:

- 0,2 mM do corante N719 em solução de acetonitrila/ terc-butanol (1:1);
- 0,2 mM do corante Z907 em solução de acetonitrila/ terc-butanol (1:1);
- 0,2 mM do corante D35 em etanol;
- 0,2 mM do corante L0 em etanol.

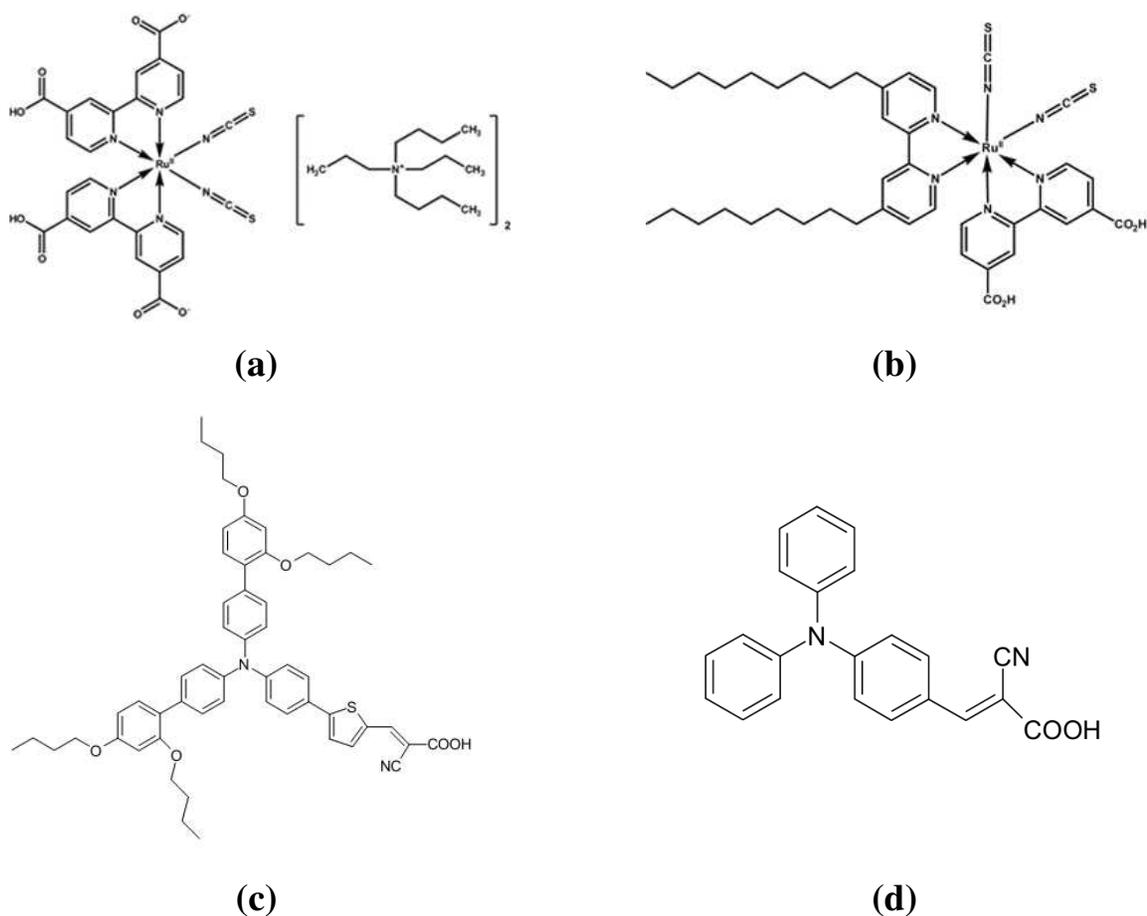


Figura 3.5 - Estrutura química dos corantes utilizados nas células solares: (a) N719[126], (b) Z907[127], (c) D35 e (d) L0[128].

Ao término deste período, os eletrodos que se encontravam em solução de corantes rutenados (N719 e Z907) foram lavados com etanol, enquanto os com corantes orgânicos (D35 e L0) foram lavados com acetonitrila, e então secos com gás nitrogênio.

3.3.1.3. Selagem das células solares

As células solares foram montadas usando um separador termoplástico (*Surlyn Frame*) de 30 μm de espessura com o contra eletrodo platinizado, cujo preparo foi descrito anteriormente. Os dois eletrodos foram colocados em uma prensa com aquecimento de 100 $^{\circ}\text{C}$ para selagem da célula, a partir da fusão do termoplástico. Uma solução do eletrólito em acetonitrila foi inserida pelo orifício encontrado no contra eletrodo. A célula foi colocada sob vácuo e o mesmo procedimento de preenchimento com eletrólito foi repetido por três vezes quando então, o orifício foi selado com termoplástico *Surlyn* e vidro. Para melhor contato, as bordas da célula na parte condutora foram pintadas com tinta de prata, Figura 3.6 (a) e 3.6 (b). A fotografia presente na Figura 3.6(c) mostra a prensa utilizada no processo.

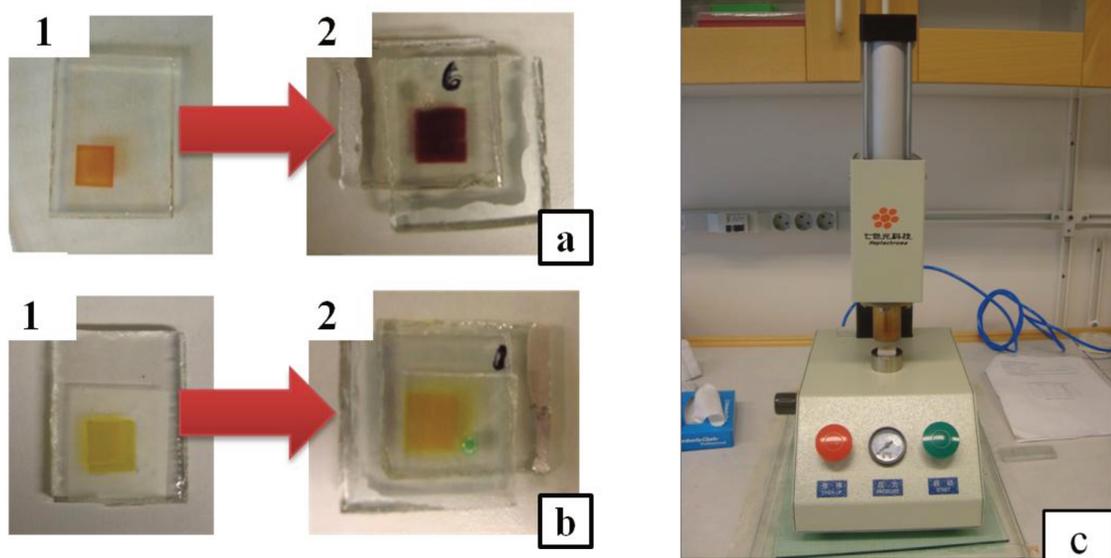


Figura 3.6 – (a) 1 – eletrodo de trabalho após banho com o corante D35, 2- Cella selada com D35;(b) 1- eletrodo de trabalho após banho com L0, 2- Cella selada com L0; (c) Prensa térmica utilizada para selagem das células solares.

3.3.2. Caracterização das células solares

3.3.2.1 PIA - *Photoinduced Absorption Spectroscopy*

Para as medidas de PIA os eletrodos de FTO com TiO_2 foram deixados em banho de corante por 12 horas. O procedimento utilizado para a medida seguiu o exposto na literatura [125]. Nessa caracterização foi utilizada um LED azul de 460 nm (Luxeon Star 1 W, Royal Blue) para promover a excitação da amostra sobreposta a uma luz branca, obtida de uma lâmpada de tungstênio-halogênio de 20 W equipada com um filtro de água de 5 cm. Essa luz foi focada para um monocromador (Acton Research Corporation SP-150) e detectada com um fotodiodo de Si (CVI modelo AD221), conectado com um amplificador de corrente (Stanford Research Systems modelo SR570). A intensidade da luz da sonda foi aproximadamente de 100 mW cm^{-2} , e a intensidade da excitação do LED foi de aproximadamente 80 W m^{-2} . A frequência de modulação do LED foi 9,33 Hz. Todas as medidas foram feitas a temperatura ambiente. A Figura 3.7 mostra o equipamento utilizado para as medidas.

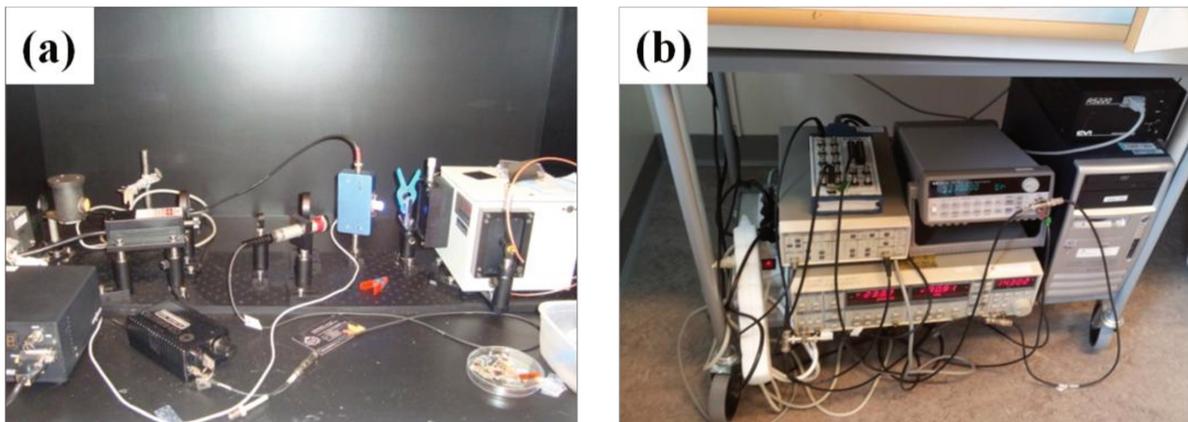


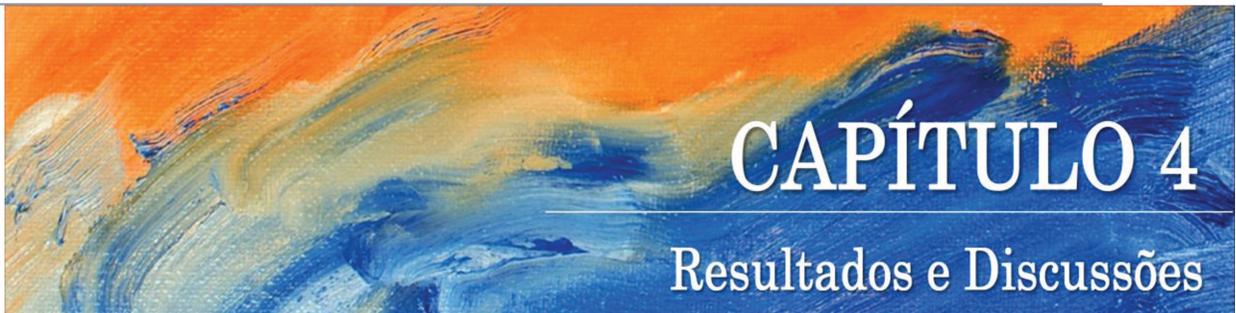
Figura 3.7 – Equipamento utilizado para as medidas de PIA, (a) interior da câmara e (b) controlador.

3.3.2.2 Curvas de i vs. V

As curvas de densidade de corrente em função do potencial foram realizadas usando uma fonte/medidor Keithley 2400 e um simulador solar Newport (modelo 91160) fornecendo uma distribuição espectral de AM 1,5 G que foi calibrada com uma célula solar certificada (Fraunhofer ISE) para uma intensidade de 100 mW cm^{-2} . Logo acima da célula solar foi colocada uma “máscara” negra ligeiramente maior, $0,6 \times 0,6 \text{ cm}^2$, utilizada a fim de evitar uma contribuição adicional significativa a partir da luz que atinge a cela fora da área ativa.

*What lies beyond the fringe of the woods?
Dust to dust, so we leave for good
When all has gone to blazes
I start to run
Until I find places where nobody's gone
No more weight on your conscience
With ease, I go back to the start
Surge like a fountain
Riptide
And swallow me
Flourish like a fountain
Inside
Gather force from the sea
Now that it's all right
Uptide
Let it wash me clean
Crawling through, defending good
Turning head, there's no sight of home
Though my body's aching
We have to push on
For every start
No light is drawn [...]
From watching eyes
I blindly rove
To guard my stories
And find new gold
Now that it's all right
Uptide
Let it wash me clean
What lies beyond the fringe of the woods?
Dust to dust, so we leave for good*

(iamamiwhoami - Fountain)



4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Eletrólitos

Os eletrólitos preparados contendo sais de ferro (FeCl_2 e $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), após secos apresentaram a consistência de gel com coloração âmbar, enquanto que os eletrólitos com sais de cobalto ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e CoF_3), se apresentaram em coloração azul e com maior viscosidade do que os de ferro. A Figura 4.1 apresenta a fotografia dos géis preparados.

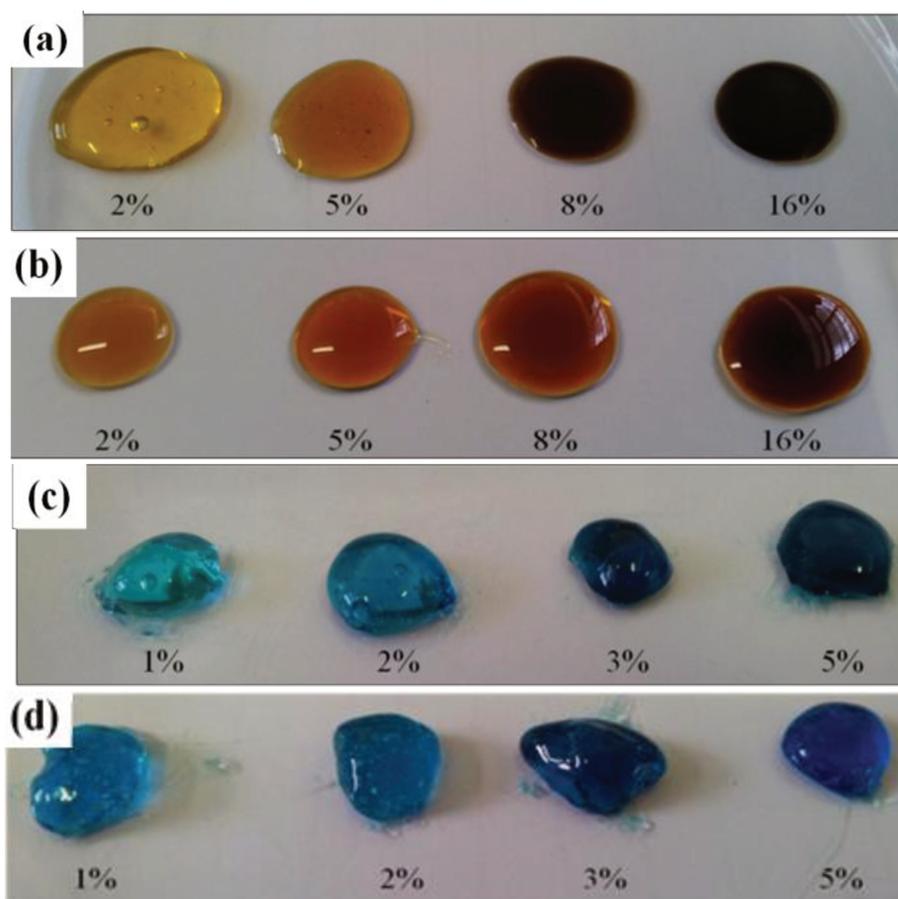


Figura 4.1 – Eletrólitos gel preparados com diferentes concentrações de sais de ferro, mantendo as razões de $\text{Fe}^{\text{II/III}}$ em (a) 1:1 e (b) 10:1 e sais de cobalto com razão entre os íons de $\text{Co}^{\text{II/III}}$ (c) 1:1 e (d) 10:1.

4.1.1. Caracterização dos eletrólitos

4.1.1.1. Caracterização Térmica

4.1.1.1.1. Termogravimetria (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

A análise termogravimétrica é uma análise que permite verificar a variação de massa do material em função da temperatura e/ou tempo quando a amostra é submetida a uma programação de temperatura controlada. Desta maneira é possível avaliar como a temperatura afeta a amostra tornando possível determinar o intervalo de temperatura em que o material apresenta composição química fixa, definida e constante, além da faixa de temperatura na qual ocorre a degradação do material possibilitando acompanhar reações de desidratação, oxidação, combustão e decomposição [129].

As curvas termogravimétricas para os eletrólitos estudados se encontram na Figura 4.2.

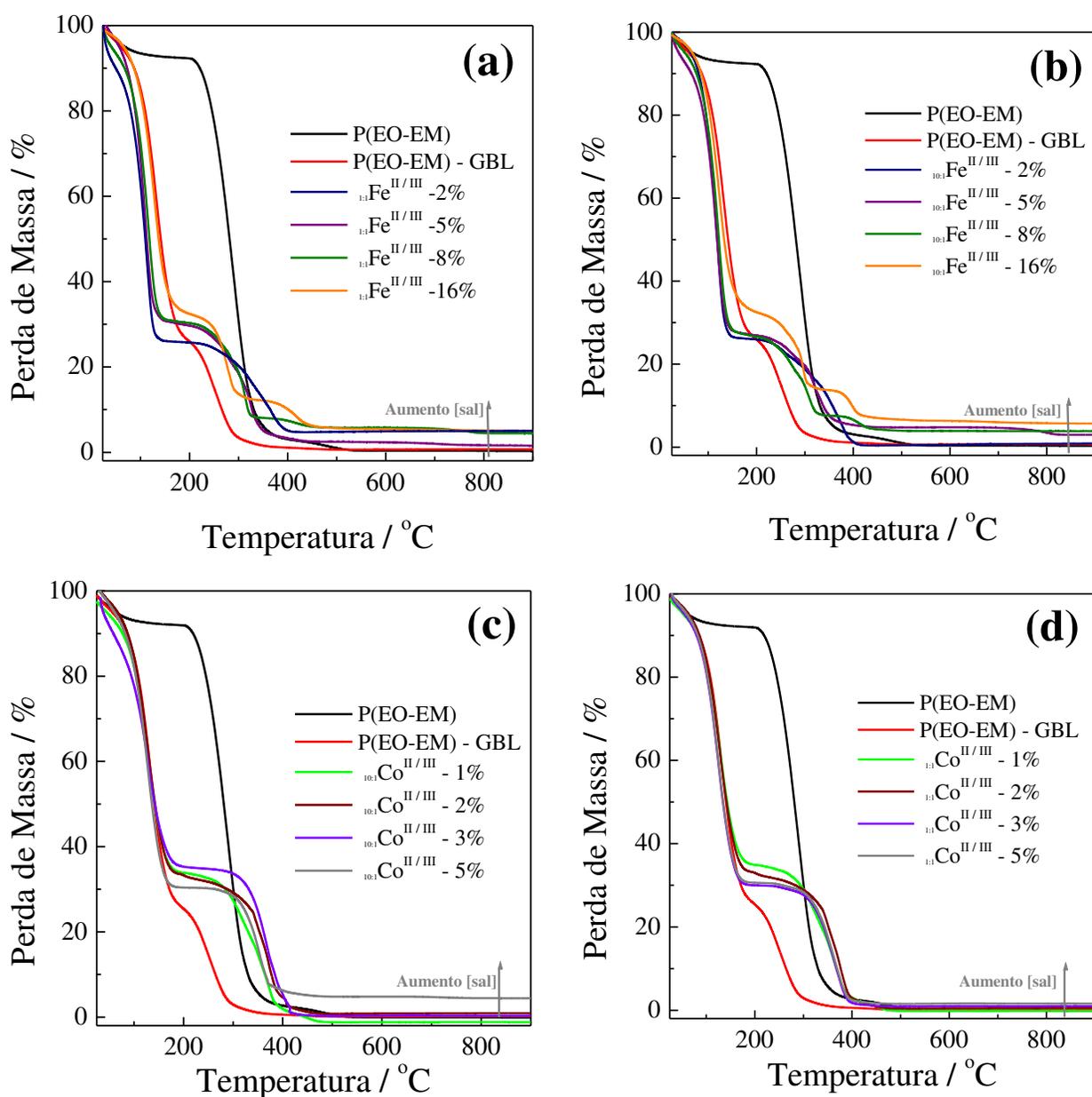


Figura 4.2- Curvas termogravimétricas para os sistemas com (a) sais de ferro na razão molar de 1:1, (b) sais de ferro na razão molar de 10:1, (c) sais de cobalto na razão molar de 1:1, (d) sais de cobalto na razão molar de 10:1.

Para melhor visualização a Figura 4.3 traz a primeira derivada das curvas de TGA (DTG) assim como os resultados obtidos nas análises de DTA.

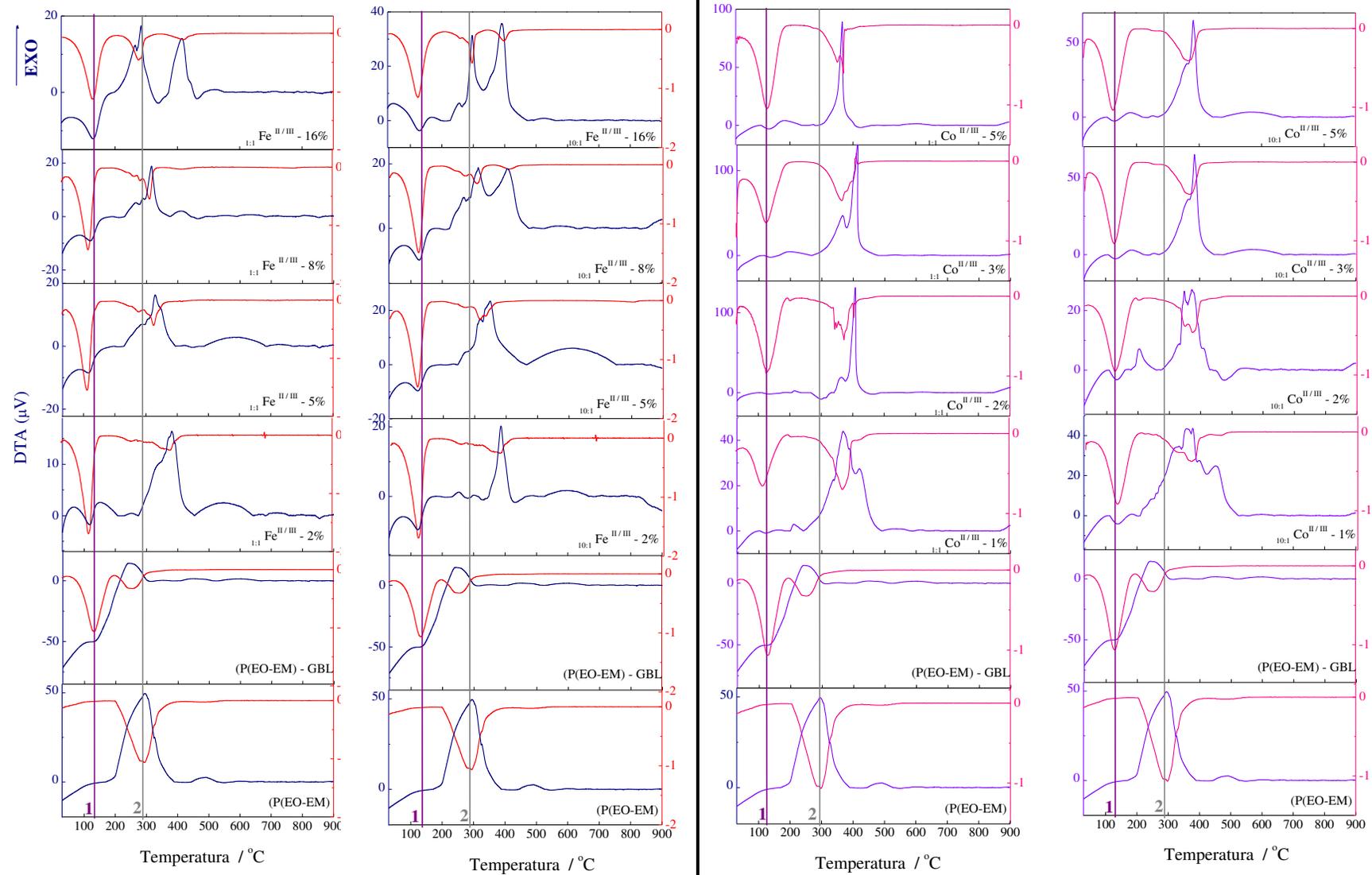


Figura 4.3 – Curvas de DTA e a primeira derivada da curva de TGA (DTG) para todos os eletrólitos preparados

A análise térmica diferencial é uma técnica experimental que compara a temperatura da amostra (material de estudo) com uma referência, quando submetidas a um mesmo aquecimento ou resfriamento proveniente de um forno elétrico. Com isso é possível detectar mudanças que envolvam trocas de calor. A partir desse procedimento são obtidas curvas com picos relacionados a processos endotérmicos, como reações de decomposição ou dissociação e fusão e picos relacionados a processos exotérmicos associados a mudanças de fase cristalina [130].

Ao estudarmos a decomposição térmica somente do polímero, P(EO-EM), verificamos dois processos visíveis no TGA e no DTA. A primeira perda de massa ocorre em temperaturas menores de 100 °C, e corresponde a aproximadamente 6% de massa do material, sendo atribuída a evaporação de água presente no polímero [131]. A segunda perda de massa tem seu máximo em 291°C é acompanhada por dois processos endotérmicos, podendo ser atribuída ao processo de degradação da matriz polimérica. Este resultado pode ser comparado ao obtido por Lambardo (2012) [132] que observou uma temperatura de degradação para o PEO de 243,6 °C. Este tipo de comportamento também foi observado por Vrandecic (2010) [133]. Já, para o material contendo 70% de GBL, observa-se o surgimento de um terceiro processo de degradação, entre o processo de evaporação de acetonitrila e o processo de degradação do polímero. Este se encontra entre as temperaturas de 48 e 195 °C e pode ser atribuído a saída do GBL, como observado por Wang *et.al.* (2012) ao estudar eletrólitos contendo uma mistura de GLB e do líquido iônico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIMBF₄) (60:40) em 1mol L⁻¹ LiBF₄, onde picos de evaporação de GLB em regiões de temperatura semelhantes foram observados [134].

Para os eletrólitos, é possível constatar três principais etapas de degradação térmica. A primeira perda de massa para os materiais se dá em temperaturas abaixo de 50 °C e está relacionada a evaporação de solvente remanescente do processo de secagem e de umidade presente nos materiais precursores [131]. Nessa etapa não se observa nenhum pico na curva de DTG, enquanto que nos gráficos de DTA verifica-se somente a formação de uma “calda” para a região de processos endotérmicos. O segundo processo de degradação tem seu início próximo de 50 °C, podendo ser associado a saída de GBL sendo este um processo endotérmico, como visto no DTA [134], como observado anteriormente para seus precursores.

A terceira e última perda de massa ocorre entre 188 e 507 °C e está relacionada à decomposição do polímero. Nesta última etapa observam-se diferentes comportamentos com a variação da concentração de sal, indicando diferentes mecanismos de degradação. Nota-se também a possível ação dos cátions de ferro como catalisadores na degradação do polímero, com a diminuição da temperatura inicial de degradação da matriz polimérica. Enquanto que para os eletrólitos contendo sais de cobalto ocorre um pequeno deslocamento da temperatura inicial de degradação do P(EO-EM) para temperaturas maiores, ocasionando um aumento na estabilidade térmica do material. Estando relacionado, provavelmente, a uma forte ligação entre os íons de cobalto e a matriz polimérica. Observa-se ainda, o aumento da porcentagem residual dos eletrólitos com o aumento da porcentagem de sal.

4.1.1.1.2. Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial

A calorimetria exploratória diferencial é uma técnica termoanalítica onde é monitorada a diferença de energia fornecida para uma substância e a um material

de referência, ao se varrer uma faixa de temperatura com programação controlada. Esta análise é utilizada principalmente para estudar transições térmicas de materiais: temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_m) e temperatura de cristalização (T_c) [135].

A Figura 4.4 apresenta as curvas de DSC para os eletrólitos preparados.

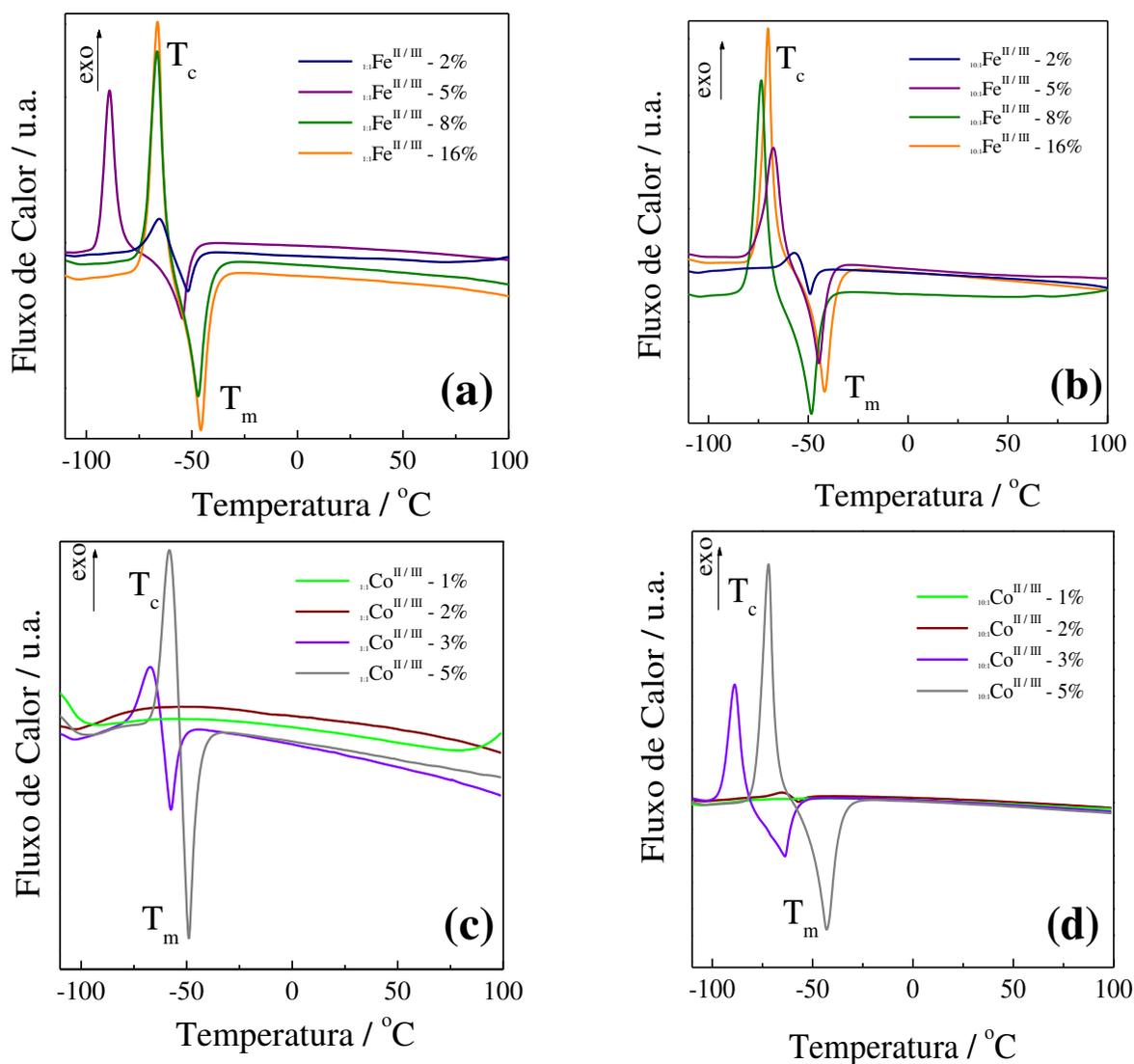


Figura 4.4 – Curvas de DSC dos eletrólitos contendo (a) Fe^{II/III} 1:1, (b) Fe^{II/III} 10:1, (c) Co^{II/III} 1:1, (d) Co^{II/III} 10:1.

Antes de discutir os resultados observados para os eletrólitos, vale ressaltar aqui que os eletrólitos preparados neste trabalho tiveram a mesma composição de matriz polimérica e razão de GBL que o desenvolvido por outro membro do grupo, Benedetti, J. E. [107]. Em seu estudo, foram mostrados através de testes de DSC que o copolímero poli(óxido de etileno-*co*-2-(2-metoxietoxi) etil glicidil éter, na mesma razão de monômeros aqui estudada, não apresenta nenhum processo de cristalização ou de fusão, quando submetido ao mesmo tratamento térmico. Isto mostra que o polímero é totalmente amorfo, além disso, também se verificou uma baixa temperatura de transição vítrea (T_g), perto de $-66\text{ }^\circ\text{C}$.

É possível verificar, ao analisar as curvas de DSC para a Figura 4.4 que de maneira geral, para os eletrólitos são vistos dois processos térmicos. O primeiro processo, exotérmico com máximo entre -89 e $-65\text{ }^\circ\text{C}$ relacionado a processos de cristalização do GBL ou complexo sal-GBL, já que T_m do GBL = $-43,5\text{ }^\circ\text{C}$ [55]. Este é acompanhado por um processo exotérmico, em temperaturas de -57 e $-41\text{ }^\circ\text{C}$, devido a processos de fusão da fase cristalina [136]. Verificamos que somente os eletrólitos de Co, nas concentrações de 1 e 2% na razão de 1:1 e de 2% na razão de 10:1, continuaram com uma característica amorfa.

Para melhor visualização e comparação das temperaturas dos processos observados, estes são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1- Valores de temperatura de cristalização (T_c) e de fusão (T_m) para os eletrólitos, obtidos via DSC.

X	X ^{II} /X ^{III}	% de sal	T_c (°C)	T_m (°C)
Fe ^{II/III}	1:1	2	-65,4	-52,1
		5	-88,8	-54,4
		8	-66,1	-46,9
		16	-66,4	-45,6
	10:1	2	-56,5	-48,8
		5	-67,5	-44,5
		8	-73,5	-48,2
		16	-70,1	-41,7
Co ^{IV/III}	1:1	1		
		2		
		3	-67,3	-57,3
		5	-58,2	-48,9
	10:1	1		
		2	-65,0	-56,8
		3	-88,6	-63,6
		5	-72,1	-42,9

O processo de recristalização visto possivelmente se refere a cristalização do solvente GBL e dos sais dos complexos formados pelo metal-GBL, pela faixa de temperatura observada. Processos de cristalização durante o aquecimento ocorrem em eletrólitos poliméricos quando ocorre a quelação do metal durante o seu resfriamento, podendo ocorrer de maneira parcial ou total quando novamente aquecido. Logo em seguida, esse material cristalino pode ser fundido, como nota-se nas curvas de DSC. Outra observação pertinente refere-se ao aumento na intensidade dos picos de T_c e T_m com o aumento na concentração de sal, referente ao aumento de concentração de fase cristalina no sistema, com a formação de sal de complexos. Isso também foi observado por Chowdari *et.al.* (1991) [103] ao

estudarem o comportamento térmico de eletrólitos poliméricos contendo matriz de PEO e sais de CoBr_2 e LiBr , neste estudo também foi observado um deslocamento do pico de T_m com o aumento da concentração de sais de cobalto, como pode ser observado para o presente estudo, indicando uma maior energia necessária para fusão dos sais formados. Jannasch (2001) [55] também reportou em seus estudos um comportamento semelhante em eletrólitos formados somente com Bis(trifluorometano-sulfonimida) de lítio – LiTFSI e GBL, indicando a formação de sais de complexos cristalinos com o solvente, T_c próximo de -110°C e T_m de -50°C .

4.1.1.2 Caracterização eletroquímica

4.1.1.2.1. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Para estudo de resistência e consequente determinação dos valores de condutividade dos eletrólitos preparados, a técnica de espectroscopia de impedância foi utilizada. As medidas aqui expostas foram realizadas em triplicata e os diagramas de Nyquist dos eletrólitos em função da variação de sal são apresentados na Figura 4.5.

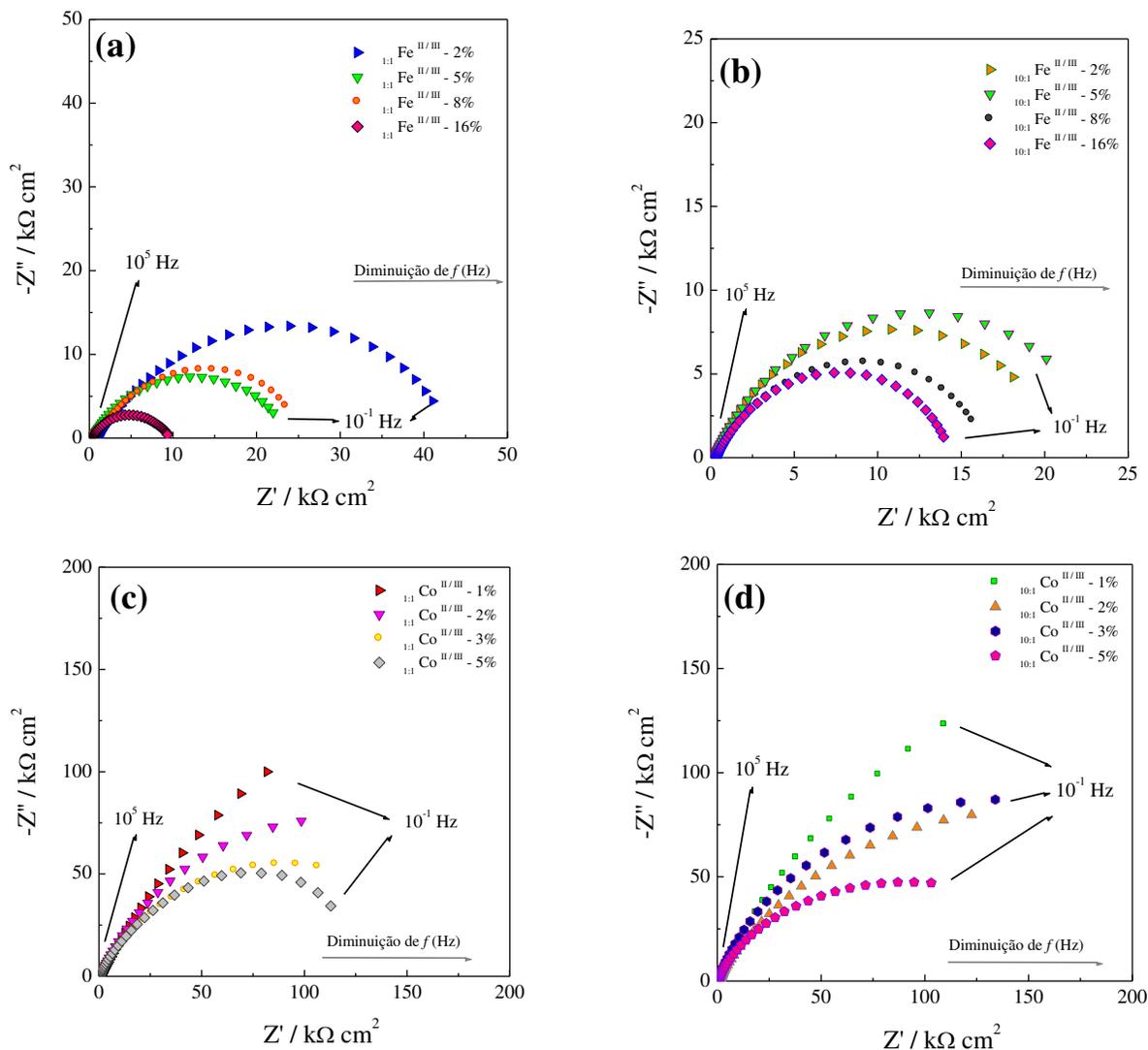


Figura 4.5- Diagramas de Nyquist dos eletrólitos preparados com (a) sais de ferro na razão molar de 1:1, (b) sais de ferro na razão molar de 10:1, (c) sais de cobalto na razão molar de 1:1, (d) sais de cobalto na razão molar de 10:1.

Para os sistemas contendo os sais de ferro, Figura 4.5 (a) e (b), nota-se a formação de semicírculos largos e achatados. Enquanto que para os sistemas contendo sais de cobalto, Figura 4.5(c) e (d), os semicírculos se tornam mais visíveis somente em concentrações maiores que 3% de sal. O aparecimento de um

semicírculo neste tipo de material está relacionado com a combinação em paralelo de contribuintes capacitivos e resistivos associados com a condução iônica no *bulk* dos eletrólitos [137]. Neste tipo de material, a contribuição resistiva refere-se à migração dos íons pelo sistema enquanto que, o contribuinte capacitivo refere-se a fatores de polarização, como a polarização da cadeia polimérica e das moléculas de solvente. O não aparecimento de semicírculos completos, nas frequências estudadas, para os eletrólitos de cobalto sugerem uma maior resistência nestes se comparados aos eletrólitos de ferro.

A partir dos diagramas, também se constata uma diminuição dos semicírculos para os eletrólitos com o aumento de concentração de sal. Embora essa diminuição de resistência, e conseqüente aumento de condutividade, não seja linear com a concentração, isso é um indício de que a condutividade é dependente da mobilidade dos íons [138]. Sendo assim, a condutividade do material pode ser expressa na forma de condutividade complexa (σ^*), pela equação 23.

$$\sigma^* = \sigma' + i\sigma'' \quad (\text{equação 23})$$

onde, σ' é a parte real da condutividade, σ'' é a parte imaginária da condutividade e i é um número imaginário, $i = \sqrt{-1}$

Ambos os parâmetros da condutividade podem ser calculados considerando a permissividade complexa do material (ε^*), pelas equações 24 e 25.

$$\sigma' = \varepsilon_0 \omega \varepsilon'' \quad (\text{equação 24})$$

$$\sigma'' = \varepsilon_0 \omega \varepsilon' \quad (\text{equação 25})$$

onde, ε'' é a permissividade imaginária e ε' a permissividade real e $\omega = 2\pi f$ é a frequência angular.

Estudos dielétricos testam a polarização total do sistema em um campo elétrico tempo-dependente. A permissividade complexa é dada pela equação 26 [139 , 140].

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' \quad (\text{equação 26})$$

onde ε^* é a permissividade complexa, ε' é a permissividade real, ε'' permissividade imaginária.

A permissividade relativa é aquela apresentada como parte real da permissividade, ε' , e está relacionada à medida da polarizabilidade do sistema através do campo elétrico aplicado. Assim, a mesma compreende a natureza capacitiva do sistema, isto é, a sua capacidade de armazenar energia. A medida de ε' depende do número de transportadores de carga e do número de dipolos presentes no eletrólito, assim como sua capacidade de se orientarem ao campo aplicado. Por outro lado, ε'' , é denominada perda dielétrica, caracterizada pelo movimento molecular, ou seja, a energia dissipada para que ocorra esse movimento, bem como a energia requerida para a movimentação dos íons presentes no meio [141].

Para a obtenção dos parâmetros de permissividade dielétrica imaginária (ε'') utilizou-se a equação 27 [142], Z' e Z'' correspondem à parte real e imaginária da impedância, f é a frequência, C_0 é a capacitância geométrica dada pela relação $\varepsilon_0 A/l$, onde ε_0 é a permissividade dielétrica no vácuo ($8,8542 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^2$), A é a área e l a espessura da amostra.

$$\varepsilon'' = \frac{Z'}{2 \pi f C_0 (Z'^2 + Z''^2)} \quad (\text{equação 27})$$

A permissividade elétrica real (ε'), também chamada constante dielétrica, pode ser obtida por meio da equação 28 [143].

$$\varepsilon' = - \frac{Z''}{2 \pi f C_0 (Z'^2 + Z''^2)} \quad (\text{equação 18})$$

A condutividade DC (*direct current conductivity* - σ_{dc}) foi determinada a partir da extrapolação à frequência zero de um gráfico de σ' vs. f [144] (**anexo A**), e a média dos valores obtidos nestes cálculos estão dispostos na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Média dos valores de condutividade iônica para os eletrólitos.

X	X ^{II} /X ^{III}	% de sal	$\sigma_{DC} / \mu\text{S cm}^{-1}$
Fe ^{II/III}	1:1	2	4,09
		5	7,51
		8	7,04
		16	18,8
	10:1	2	8,66
		5	7,60
		8	10,8
		16	12,4
Co ^{II/III}	1:1	1	0,52
		2	0,86
		3	1,09
		5	1,41
		1	0,44
	10:1	2	0,77
		3	0,73
		5	1,16

De maneira geral, observa-se para todos os sistemas um aumento da condutividade em função da adição de sal, ainda que não muito pronunciada. Variações não lineares foram observadas somente para sistemas contendo sais de ferro, em ambas as razões, 1:1 e 10:1, nas concentrações de 8 e 5%, respectivamente, e para a concentração de 3% no sistema de Co 10:1.

Para os eletrólitos contendo íons de ferro, os maiores valores de condutividades foram obtidos na concentração de 16% de sal, para ambas as razões molares. Estas foram de $1,88 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$, para a razão de $\text{Fe}^{\text{II/III}}$ igual a 1:1 e de $1,4 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ quando a razão molar entre os cátions era 10:1.

Para os eletrólitos contendo sais de cobalto, os maiores valores de condutividades DC foram verificadas para as concentrações de 5%, com $1,41 \times 10^{-6}$ e $1,16 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ para as razões de 1:1 e 10:1, respectivamente. Vale ressaltar que maiores valores de condutividade poderiam ser obtidos com a dissolução uma maior quantidade de sal, entretanto, para os sais utilizados, a saturação ocorre em 5%.

Esse aumento dos valores de condutividade em função da concentração de sal é devido ao aumento da concentração de portadores de carga no sistema (íons), e pode ser justificada pela equação 29.

$$\sigma = \sum n_i \mu_i |z_i| \quad (\text{equação 29})$$

onde, n_i é o número de transportadores de carga, μ_i a mobilidade destes íons e z_i a carga dos íons.

É importante notar que para todos os diferentes eletrólitos, não foi observado um ponto no qual a condutividade apresenta uma queda com a contínua adição de sal, denominado ponto de saturação [145]. Valores de condutividade similares, entre 10^{-5} e 10^{-6} S cm^{-1} foram reportadas na literatura para a aplicação em células solares do tipo DSSC, Singh *et. al.* (2011) [146] apresentaram a preparação de eletrólitos poliméricos utilizando matriz de PEO plastificados com PEG - poli(etilenoglicol)- e par redox a partir de NaI e I_2 . Entre os eletrólitos, os que tiveram destaque foram aqueles com razão de 88:12:44 (PEO:NaI+ I_2 :PEG) com valor de condutividade de $5,60 \times 10^{-6}$ S cm^{-1} e eficiência de conversão com aplicação de uma radiação de 100 mW cm^{-2} de 2,41%. Na sequência, a partir deste eletrólito, foi preparado um segundo, com adição de 90% m/m do líquido iônico EMimDCN (1-etil-3-metilimidazólio dicianamida), o qual apresentou uma condutividade de $3,79 \times 10^{-5}$ S cm^{-1} e uma eficiência de 3,02 %, quando submetido aos mesmos testes. Esses resultados nos permite confirmar a não limitação da aplicação dos eletrólitos aqui preparados pela condutividade observada.

Baril. *et. al.* [147], fizeram uma observação comparativa entre as velocidades de reação para troca de moléculas de água, em aquacomplexos, com a mobilidade dos mesmos cátions coordenados a macromoléculas de PEO. Essa comparação foi realizada levando em consideração que a molécula de PEO e as moléculas de água apresentam valores semelhantes de concentração de pares de elétrons (PEO= $3,15 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, H_2O = $6,7 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$), além disso, os grupamentos éter tem sua polarizabilidade comparável às moléculas de H_2O . Os complexos que apresentam maior estabilidade apresentam valores elevados de tempo de troca e são considerados inertes, enquanto os complexos com alta velocidade de troca são lábeis e pouco estáveis. Essa labilidade estaria relacionada, em eletrólitos poliméricos com os altos valores de condutividade, já que o íon metálico não

estaria fortemente ligado aos átomos doadores da matriz polimérica e o contrário seria observado para complexos inertes. A Figura 4.6 apresenta o tempo de vida de importantes aquacomplexos de alguns cátions metálicos.

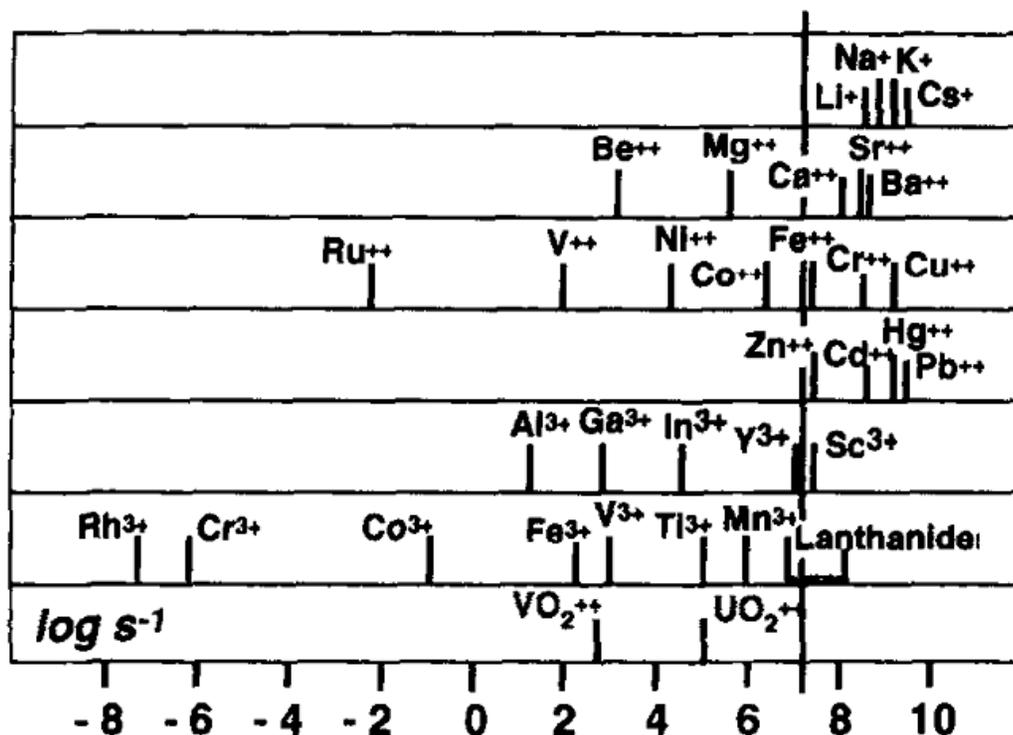


Figura 4.6 - Tempo de vida característico de importantes aquacomplexos de íons metálicos [147].

Ao observarmos as velocidades de troca, verificamos que cátions monovalentes de metais alcalinos e alguns cátions “moles” (pela teoria de Pearson) formariam eletrólitos com os maiores valores de condutividade, devido sua labilidade. Isso de fato ocorre e os metais alcalinos são os cátions mais extensivamente estudados na elaboração de eletrólitos poliméricos, dando destaque aos íons de Li⁺ e Na⁺ [147]. Com isso, os cátions utilizados no presente trabalho apresentariam baixa mobilidade. Vale observar que o par Fe^{II/III}, teoricamente forneceria valores de condutividade superiores ao par Co^{II/III}, corroborando com os

valores de condutividade observados aqui, onde o primeiro se apresentou uma ordem de grandeza superior ao de cobalto. Além de tudo, o cátion contendo maior valência apresenta menor mobilidade, justamente pelo fato de apresentar uma energia de ligação maior entre M-L (Metal-Ligante) [148]. A mesma analogia pode ser feita, de certa forma, para os complexos formados com os íons metálicos e as moléculas de GBL.

4.1.1.2.2. Estudo da condutividade em função da temperatura

Medidas de EIE foram realizadas na faixa de temperatura de 25 à 70 °C, cujos diagramas de Nyquist estão apresentados nas Figuras 4.7 e 4.8. Nestes, foram observados o mesmo perfil antes visto para as amostras a 25 °C. Verifica-se que o aumento da temperatura provoca a diminuição do semicírculo, e conseqüentemente a diminuição da resistência *bulk* do material, dada pela segunda intersecção no eixo da impedância real, o que indica um aumento na condutividade iônica dos eletrólitos. No *inset* dos gráficos podem ser vistos a representação de $\log \sigma_{DC}$ vs. $1000/T$ para diferentes concentrações de sais de ferro e de cobalto.

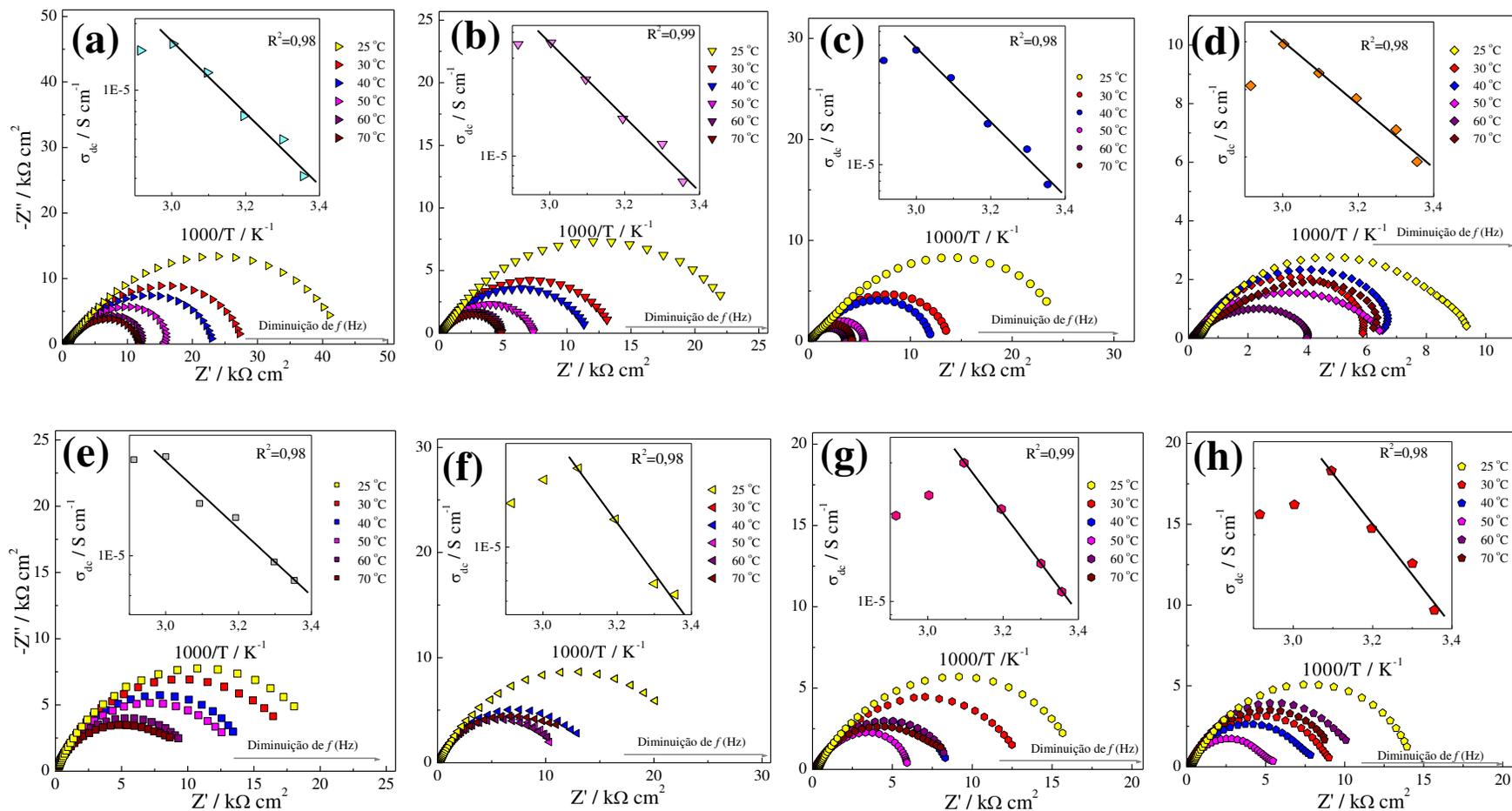


Figura 4.7- Diagramas de Nyquist para os eletrólitos com sais de ferro com variação da temperatura para: **(a)** $1:1 \text{Fe}^{\text{II}} / \text{III}$ 2%, **(b)** $1:1 \text{Fe}^{\text{II}} / \text{III}$ 5%, **(c)** $1:1 \text{Fe}^{\text{II}} / \text{III}$ 8%, **(d)** $1:1 \text{Fe}^{\text{II}} / \text{III}$ 16%, **(e)** $10:1 \text{Fe}^{\text{II}} / \text{III}$ 2%, **(f)** $10:1 \text{Fe}^{\text{II}} / \text{III}$ 5%, **(g)** $10:1 \text{Fe}^{\text{II}} / \text{III}$ 8%, **(h)** $10:1 \text{Fe}^{\text{II}} / \text{III}$ 16% e o *inset* dos gráficos traz a variação de $\log \sigma_{\text{DC}}$ em função de $1000/T$.

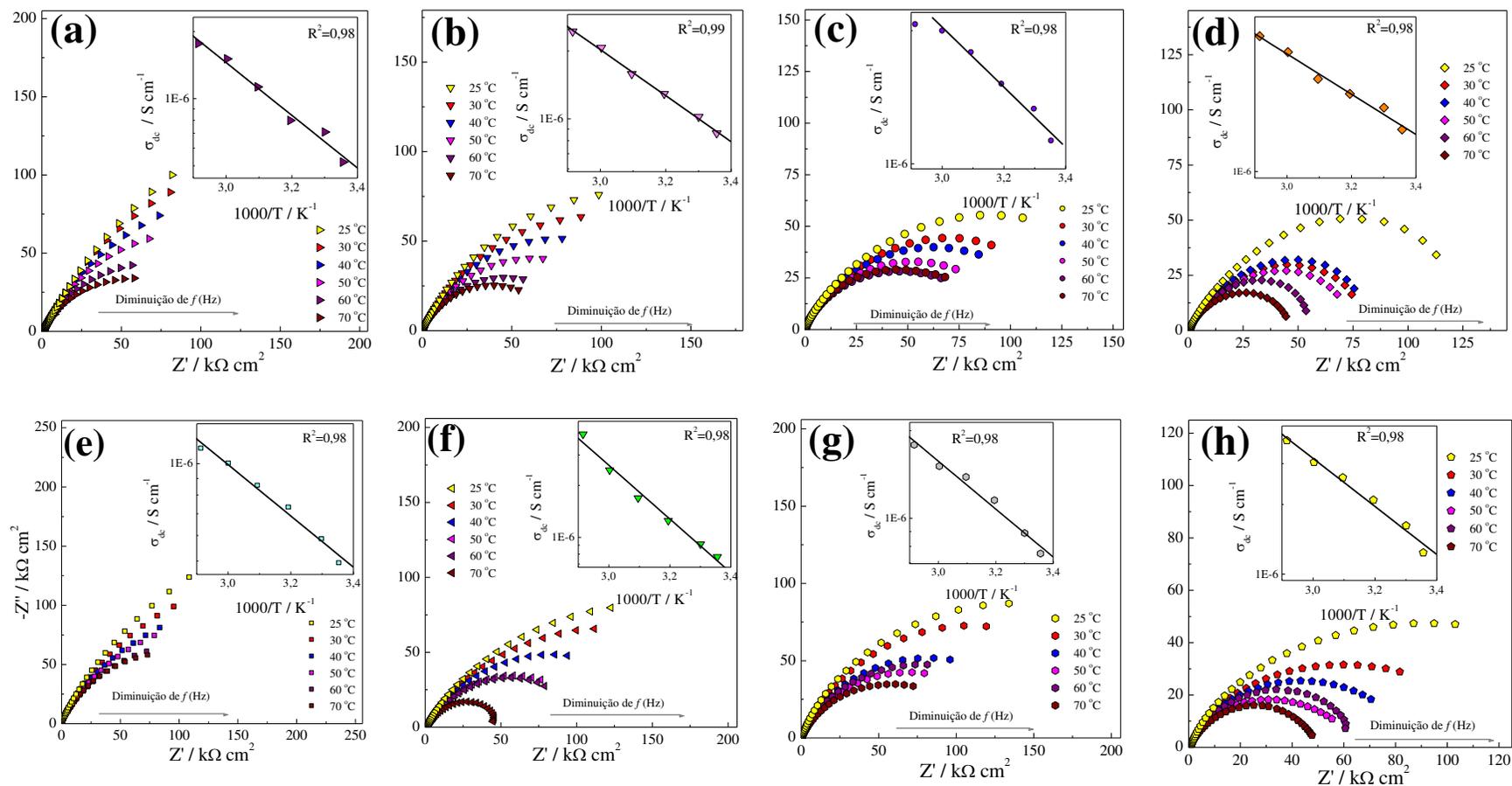


Figura 4.8- Diagramas de Nyquist para os eletrólitos com sais de cobalto com variação da temperatura para: **(a)** $1:1\text{Co}^{\text{II}}/\text{III}$ 1%, **(b)** $1:1\text{Co}^{\text{II}}/\text{III}$ 2%, **(c)** $1:1\text{Co}^{\text{II}}/\text{III}$ 3%, **(d)** $1:1\text{Co}^{\text{II}}/\text{III}$ 5%, **(e)** $10:1\text{Co}^{\text{II}}/\text{III}$ 1%, **(f)** $10:1\text{Co}^{\text{II}}/\text{III}$ 2%, **(g)** $10:1\text{Co}^{\text{II}}/\text{III}$ 3%, **(h)** $10:1\text{Co}^{\text{II}}/\text{III}$ 5% e o *inset* dos gráficos traz a variação de $\log \sigma_{\text{DC}}$ em função de $1000/T$.

Ao observar os eletrólitos contendo sais de ferro, nota-se um aumento nos valores de condutividade dos materiais até certa temperatura (Os valores de condutividade máxima estão dispostos na Tabela 4.3), quando então, ocorre sua queda, fato possivelmente relacionado com a evaporação de GLB do sistema. Este comportamento já foi previamente descrito na literatura, onde Shujahadeen *et al.* (2010) [149] ao estudar eletrólitos poliméricos preparados com quitosana e trifluorometanosulfonato de prata, o mesmo perfil foi visto por Kumar & Sekhon (2002)[150] ao estudar o efeito do plastificante DMA em PEO-NH₄F.

Tabela 4.3 – Média dos valores de condutividade iônica e energia de ativação para os eletrólitos.

X	X ^{II/III+}	% de sal	$\sigma_{DC} / \mu S \text{ cm}^{-1}$	*MAX $\sigma_{DC} / \mu S \text{ cm}^{-1}$ (T _{MAX} /°C)	**E _a / eV
Fe ^{II/III}	1:1	2	4,09	16,2 (60)	0,14
		5	7,51	35,6 (60)	0,15
		8	7,04	46,1 (60)	0,18
		16	18,8	39,4 (60)	0,08
	10:1	2	8,66	17,3 (60)	0,08
		5	7,60	16,8 (50)	0,12
		8	10,8	30,0 (50)	0,14
		16	12,4	29,5 (50)	0,11
Co ^{II/III}	1:1	1	0,52	1,77 (70)	0,10
		2	0,86	2,44 (70)	0,09
		3	1,09	2,05 (70)	0,07
		5	1,41	3,83 (70)	0,08
	10:1	1	0,44	1,11 (70)	0,07
		2	0,77	3,95 (70)	0,13
		3	0,73	1,78 (70)	0,08
		5	1,16	3,77 (70)	0,08

Legenda:* MAX σ_{DC} – Condutividade Máxima observada em determinada temperatura (especificada entre parênteses)

**E_a - Energia de ativação

Ao avaliar o comportamento dos gráficos de Arrhenius (*inset* Figuras 4.7 e 4.8) para os eletrólitos de ferro, nota-se que estes apresentam um comportamento linear somente em determinado intervalo de temperatura. Para os eletrólitos $\text{Fe}^{\text{II}} : \text{Fe}^{\text{III}} = 1:1$ temos uma linearidade no intervalo de 25 à 60 °C, enquanto que para os eletrólitos com a razão entre $\text{Fe}^{\text{II}} : \text{Fe}^{\text{III}} = 10:1$ uma linearidade é observada somente até 60 °C (com exceção da concentração de 2%). Enquanto que ambas as razões de $\text{Co}^{\text{II}} : \text{Co}^{\text{III}}$, 1:1 e 10:1, com exceção do 1:1 $\text{Co}^{\text{II}} : \text{Co}^{\text{III}}$ 3%, apresentam comportamento linear em toda a faixa de temperatura estudada, 25 a 70 °C. O intervalo de temperatura na qual a condutividade aumenta linearmente em função $1000/T$ indica que a condutividade é termicamente assistida. Este comportamento linear sugere que o sistema obedece ao comportamento de Arrhenius e pode ser descrito pela equação 30 [72, 149, 151]. Essa adequação indica que a condução iônica nos materiais aqui estudados ocorre predominantemente na fase líquida [38], ou seja, no GBL haja vista sua alta concentração (70% m/m).

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/k_B T) \quad (\text{equação 30})$$

onde, σ é a condutividade, σ_0 é o fator pré exponencial, E_a é a energia de ativação, k_B é a constante de Boltzmann ($8,6173 \times 10^{-5} \text{ eV K}^{-1}$) e T é a temperatura em Kelvin.

A E_a , energia de ativação, pode ser determinada a partir da inclinação da reta para o gráfico de $\log \sigma_{\text{DC}}$ vs. $1000/T$ [152]. Os valores de energia de ativação calculada para os eletrólitos aqui preparados se encontraram na Tabela 4.3

Os valores de E_a encontrados para os eletrólitos de ferro estão na faixa de 0,08 e 0,18 eV, e para os sistemas de cobalto, estas se encontram entre 0,07 e 0,10 eV. Estes valores de Energia de ativação estão dentro das faixas encontradas para alguns eletrólitos reportados na literatura, Tabela 4.4.

Tabela 4.4- Valores de E_a para alguns eletrólitos encontrados na literatura, adaptada da referência [153].

Eletrólito	$\sigma_{DC} / S\ cm^{-1}$ (25 °C)	E_a (eV)	Referência
PMMA +PC +XClO ₄			[154, 155]
X=Na	$4,22 \times 10^{-2}$	0,16	
X=Li	$2,06 \times 10^{-2}$	0,20	
X=Zn	$4,16 \times 10^{-2}$	0,17	
X=Mg	$1,59 \times 10^{-2}$	0,20	
PMMA+PC+EC+Mg(CF ₃ SO ₃) ₂	$4,20 \times 10^{-4}$	0,04	[156]
PMMA+EC+PC+NaClO ₄ +SiO ₂	$3,70 \times 10^1$	0,25	[157]
Gelatina+LiBF ₄	$1,45 \times 10^{-4}$	0,45	[158]
PEO ₄ ZnCl ₂	$6,00 \times 10^{-6}$	0,034	[159]
PEO ₈ -LiClO ₄	$> 10^{-6}$	0,046	[160]
PEO ₈ -LiClO ₄ + 20%vol α Al ₂ O ₃	$2,5 \times 10^{-8}$	0,048	

4.1.1.2.3. Potencial redox dos eletrólitos

Os valores de potencial redox dos eletrólitos aqui preparados se basearam em uma aproximação. Levaram-se em consideração as diferenças dos valores de potencial dos sistemas montados. A Figura 4.9 apresenta um esquema dos diferentes sistemas montados e sua relação com o potencial dos eletrólitos vs. NHE.

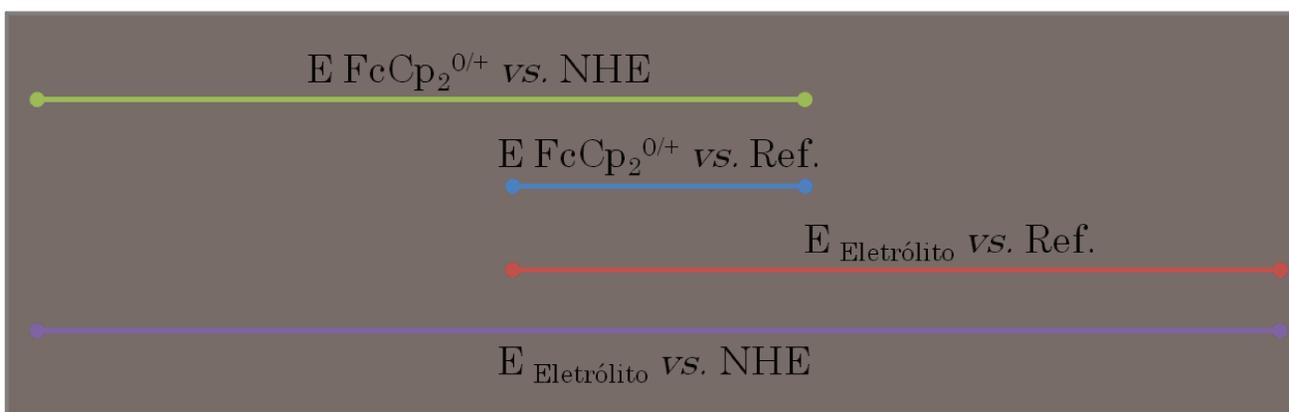


Figura 4.9 – Esquema dos diferentes valores de potencial das células eletroquímicas montadas para determinação do potencial dos eletrólitos vs. NHE.

Como podemos observar na Figura 4.9, o valor de potencial dos eletrólitos pode ser determinado pela somatória do potencial padrão de oxirredução do ferroceno vs. NHE (0,63 V) [161] com o potencial obtido para o eletrólito vs. Ref, isso seguido da subtração do valor de potencial de redução do ferroceno vs. eletrodo de Ref (sendo igual a 0,21 V). A equação 31 apresenta o calculo realizado.

$$\begin{aligned}
 E_{Eletrólito \text{ vs. NHE}} & \qquad \qquad \qquad \text{(equação 31)} \\
 & = \left(E_{FcCp_2^{0/+} \text{ vs. NHE}} + E_{Eletrólito \text{ vs. Ref}} \right) \\
 & \quad - E_{FcCp_2^{0/+} \text{ vs. Ref.}}
 \end{aligned}$$

Os eletrólitos aqui desenvolvidos apresentam como mediadores $Co^{II / III}$ e $Fe^{II / III}$, cujas meias-reações de redução, assim como os respectivos valores de potencial padrão (em meio aquoso) estão dispostos nas equações 32 e 33 [162].





A dissociação dos íons presente nos sais de preparo ocorre, principalmente, pela formação de complexos envolvendo os metais e os átomos doadores presentes na matriz polimérica e/ou no solvente [163]. Essa complexação pode ser comprovada pela alteração do potencial padrão dos eletrólitos, ocasionada pela alteração eletrônica ao redor do íon. Sendo assim, o novo complexo formado ML_x , terá uma tendência diferente de receber ou ceder elétrons do que os valores de E^0 apresentados para $\text{L}=\text{H}_2\text{O}$.

Os valores de E encontrados para os eletrólitos são apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Potencial dos eletrólitos contendo sais de ferro e de cobalto. Em destaque estão as concentrações com menor potencial

X	X ^{II} /X ^{III}	% de sal	Potencial de Circuito Aberto (V)*	Potencial vs. NHE
Fe ^{II/III}	1:1	2	0,34	0,76
		5	0,37	0,79
		8	0,38	0,79
		16	0,51	0,93
	10:1	2	0,29	0,71
		5	0,49	0,83
		8	0,43	0,86
		16	0,47	0,89
Co ^{II/III}	1:1	1	0,50	0,92
		2	0,49	0,92
		3	0,52	0,95
		5	0,51	0,93
	10:1	1	0,42	0,84
		2	0,43	0,80
		3	0,44	0,86
		5	0,41	0,84

*Potencial obtido diretamente pelo Potenciostato, com célula em equilíbrio.

Ao se estudar os valores de potencial obtidos, verifica-se uma tendência comum entre os eletrólitos com o aumento gradativo do potencial padrão com o aumento de sal, com exceção do cobalto 5%, em ambas as razões, 1:1 e 10:1, onde o potencial padrão apresentou uma diminuição, porém pouco significativa. Por outro lado, duas situações distintas entre os eletrólitos contendo sais de ferro e de cobalto foram observadas. Ao compararmos os valores de potencial padrão de +0,770 V *vs.* NHE para o $\text{Fe}^{\text{III}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}$ com os valores de E dos eletrólitos, constata-se um aumento do potencial padrão (com exceção de concentrações inferiores a 5%), aumento este não muito significativo. Entretanto, averigua-se uma diminuição considerável, de aproximadamente 50%, no valor de potencial padrão de +1,808 V *vs.* NHE para $\text{Co}^{\text{III}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}}$ para todos os eletrólitos contendo sais de Co. Isso seria outro indício da formação de complexos estáveis dos íons de cobalto com as moléculas de GBL, corroborando com os dados de TGA, onde os eletrólitos contendo estes sais apresentaram uma maior estabilidade térmica, enquanto o ambiente eletrônico ao redor dos átomos de ferro não apresenta considerável alteração.

É sabido que diferentes interações de metais com ligantes provoca uma alteração em seus níveis de energia. A energia do orbital preenchido de maior energia, HOMO (*highest occupied molecular orbital*) é com frequência relacionada com o potencial de oxidação do sistema, a partir da remoção de um elétron deste orbital (E de ionização) [164]. Assim como o potencial de redução pode ser relacionado com o nível de energia do orbital vazio de menor energia, LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) [165, 166]. As alterações nos valores de potencial de oxidação e redução estão fortemente ligados com a variação nos níveis de energia dos orbitais HOMO e LUMO das espécies. De maneira geral, espécies que apresentam HOMO de baixa energia têm valores elevados de potenciais de oxidação, enquanto as que apresentam valores elevados de energia para os orbitais LUMO têm altos potenciais de redução [167]. Dessa forma, nota-se que para os sistemas com sais de cobalto existe, de alguma maneira, uma maior interação entre os ligantes e o íon metálico, ocasionando uma variação significativa nos

níveis dos orbitais HOMO e LUMO. Enquanto que, para os eletrólitos com sais de ferro essa interação não é muito pronunciada.

A significativa diminuição de potencial de oxirredução para os eletrólitos de cobalto pode estar relacionado com a estabilização do cobalto em seu estado de oxidação III. Complexos contendo cátions de cobalto no estado III são vastamente conhecidos e responsáveis pela evolução da química de coordenação. Sua estabilização ocorre principalmente quando ocorre a complexação do metal com ligantes contendo átomos doadores de N e O [148], sobretudo de campo forte, onde a conversão $Co^{III}(t_{2g}^6 e_g^0) \rightarrow Co^{II}(t_{2g}^6 e_g^1)$, se torna menos favorecida – devido ao elevado valor da Energia de Estabilização do Campo Cristalino (EECC) adquirida pelo cobalto III.

4.2 Células Solares

4.2.1. Caracterização

4.2.1.1. PIA - *Photoinduced Absorption Spectroscopy*

A técnica de PIA foi utilizada para o estudo das propriedades do estado oxidado dos corantes (quando adsorvidos na superfície do TiO_2), assim como sua habilidade de ser regenerado pelos mediadores íons, Fe^{II} ou Co^{II} presentes nos eletrólitos. Esses estudos somente foram realizados com os eletrólitos que apresentaram menores valores de potencial de oxirredução, estes foram destacados na Tabela 4.5.

A primeira caracterização consistiu no estudo do eletrodo contendo somente a camada de TiO_2 sensibilizada por diferentes corantes. Neste tipo de teste espera-se ver o aparecimento de bandas de absorção características do corante no seu estado oxidado.

A adição de eletrólitos com mediadores Fe^{II} ou Co^{II} , se houver diferença energética suficiente entre o corante e o eletrólito, deve reduzir o corante, possivelmente como descrito nas equações 34 e 35.



Os espectros de PIA para os sistemas contendo filme de TiO_2 adsorvido com diferentes corantes: L0, N719, D35 e Z907, assim como os espectros dos mesmos filmes com adição de eletrólito se encontram na Figura 4.10.

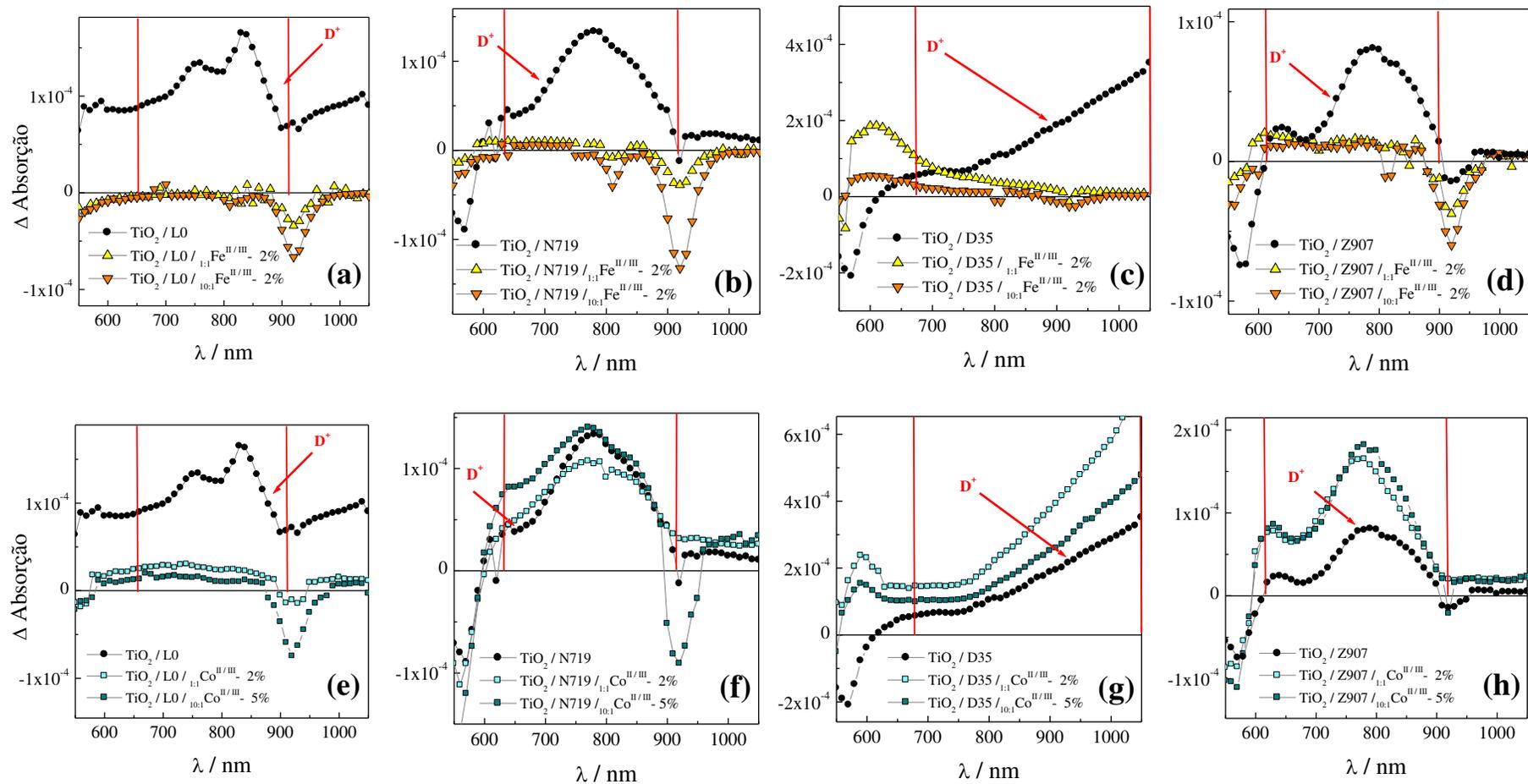


Figura 4.10 – Espectros de PIA com filmes de TiO₂ sensibilizados com diferentes corantes (a) e (e) L0; (b) e (f) N719; (c) e (g) D35 e (d) e (h) Z907, com ou sem a adição de diferentes eletrólitos contendo (a), (b), (c) e (d) sais de ferro e (e), (f), (g) e (h) sais de cobalto. A região referente ao estado oxidado do corante (D^+) se encontra destacada.

Para o filme de TiO₂ com corante L0 - banda em preto na Figura 4.10 (a) e (e)- , observa-se uma larga banda de absorção entre 650 e 900 nm (destacada no gráfico), região a qual pode ser atribuída ao estado oxidado do corante, L0⁺, perfil semelhante ao encontrado na literatura [128].

Ao se estudar o espectro obtido com a adição dos eletrólitos para o filme de TiO₂ com L0, observa-se para ambos os eletrólitos o desaparecimento das bandas do D⁺, comprovando assim a compatibilidade de potencial entre o eletrólito e o corante L0. Resultado compatível com a diferença entre o potencial do corante L0 de 1,37 V vs NHE [128] e dos eletrólitos (0,71 à 0,92 V vs NHE), o que fornece uma diferença de potencial de 0,66 à 0,25 V entre eles.

O segundo corante com maior potencial empregado nos estudos foi o N719 – Figura 4.10 (b) e (f)-, potencial de 1,10 V vs NHE [168], 0,27 V menor que o corante L0. Essa diminuição no potencial do corante provoca uma alteração significativa na força eletromotriz do sistema, o que diminui a capacidade de regeneração do corante pelo eletrólito [169]. Fato observado com a não regeneração do corante pelos eletrólitos contendo Co^{II} como mediador, vista nos espectros a partir do não desaparecimento da banda referente ao D⁺. Na literatura, casos de regeneração lenta de corantes devido à força eletromotriz podem ser encontrados [169, 170].

O corante D35 – Figura 4.10 (c) e (g) com potencial de 1,04 V [23] apresenta uma diferença de 0,06 V se comparado ao N719 e 0,33 V ao ser comparado com o L0. Diante disso, era esperado uma regeneração ruim do corante pelos eletrólitos contendo Co^{II} como mediador de redução do D⁺. Isto pode ser comprovado ao observar a presença de uma “calda” que tem um aumento gradativo na direção do infravermelho e está relacionado à presença do estado oxidado do corante [23], nos

espectros com sistemas após a adição de eletrólito contendo mediador de cobalto. Além disso, a baixa diferença de potencial entre os eletrólitos de cobalto e o corante (0,12 à 0,20 V), parece provocar um aumentando na concentração de corante no estado oxidado, a partir do aumento da absorção da banda de D^+ . Já, com a adição de eletrólito contendo sais de ferro, observa-se o desaparecimento da banda de D^+ , indicando que diferença de potencial (de 0,28 e 0,33 V) foi o suficiente para a regeneração do corante D35.

Para os dispositivos com o corante Z907 – Figura 4.10 (d) e (h) com potencial de 0,93 V [171], observa-se uma banda com seu máximo próximo de 800 nm, referente ao estado D^+ , similar a observada na literatura [172]. Com a adição de eletrólito contendo sais de ferro, ocorre o desaparecimento desta banda, indicando a regeneração do corante. Entretanto, nos testes contendo Co^{II} como mediador, o mesmo não ocorreu. Vale ressaltar que a banda próxima à 900 nm, observada na maioria dos espectros, refere-se ao elétron injetado no TiO_2 ($Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$) [172, 173].

A comparação entre os níveis energéticos dos corantes e dos eletrólitos pode ser vista na Figura 4.11.

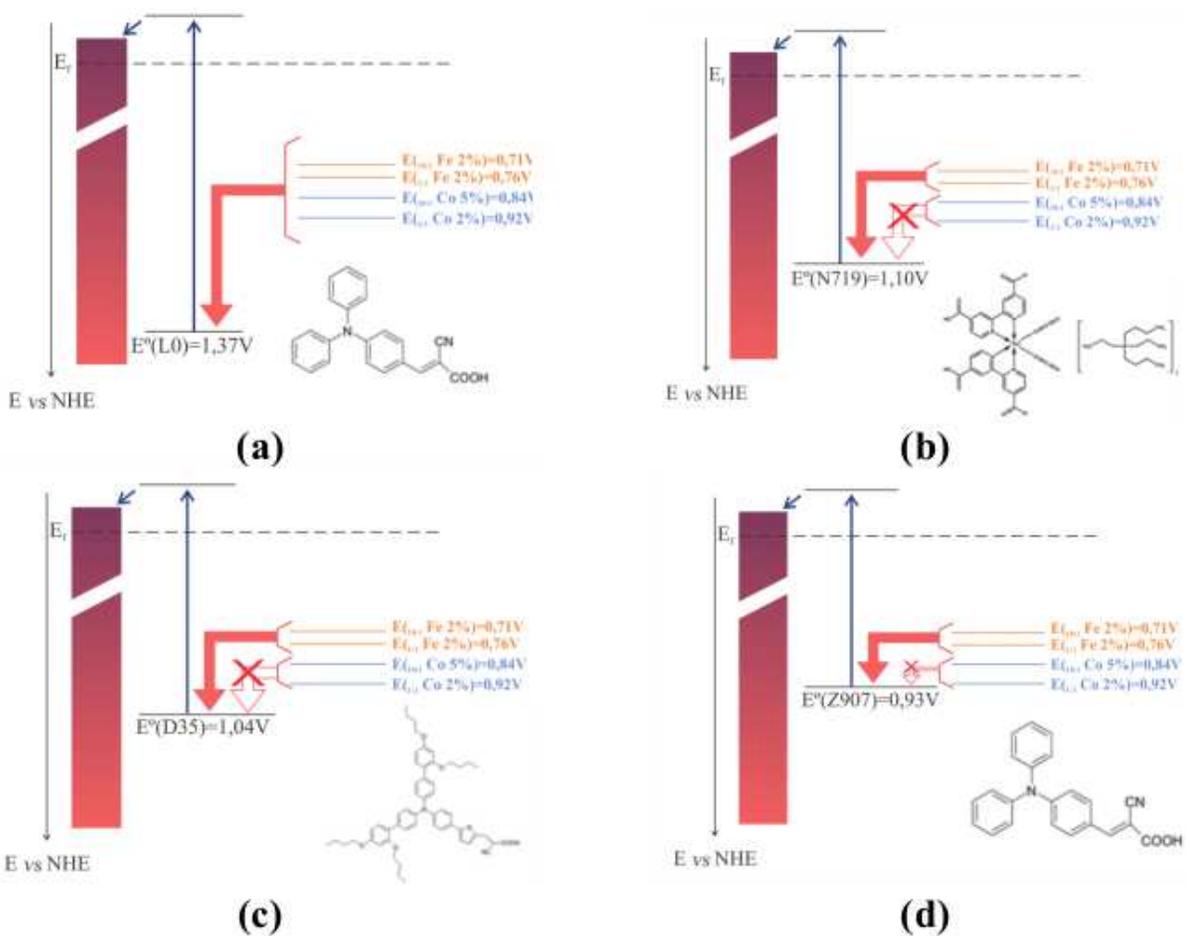


Figura 4.11 – Esquema do diagrama de energia para um eletrodo de TiO_2 sensibilizado com corantes: **(a)**L0, **(b)**N719, **(c)**D35 e **(d)**Z907 empregando diferentes eletrólitos contendo $\text{Co}^{\text{II/III}}$ e $\text{Fe}^{\text{II/III}}$ como mediadores.

4.2.1.2. Curvas de i vs. V

As características de uma curva de corrente vs. tensão de uma célula fotovoltaica convencional podem ser utilizadas na interpretação de diferentes parâmetros das células do tipo $\text{TiO}_2/\text{corante}$. Estes parâmetros permitem compreender de maneira mais aprofundada os processos que estão ocorrendo no dispositivo, dentre estes se destacam: corrente de curto circuito (I_{sc}), potencial de

circuito aberto (V_{oc}) e eficiência de conversão de energia (η) e o fator de preenchimento (FF) [13].

As curvas de i vs. V aqui obtidas referem-se somente aos eletrólitos contendo os íons de $Fe^{II/III}$ e $Co^{II/III}$ na razão de 10:1 e contendo de 2 e 5% do par, respectivamente.

As curvas de i vs. V apresentadas na Figura 4.12, foram obtidas para o eletrólito $10:1 Fe^{II/III}$ 2% com condutividade de $8,66 \times 10^{-6} S cm^{-1}$ e potencial redox de 0,712 V vs. NHE. Este eletrólito foi submetido a testes em protótipos de células solares utilizando os corantes L0, Z907, D35 e N719. Os parâmetros encontrados para as medidas são mostrados na Tabela 4.6.

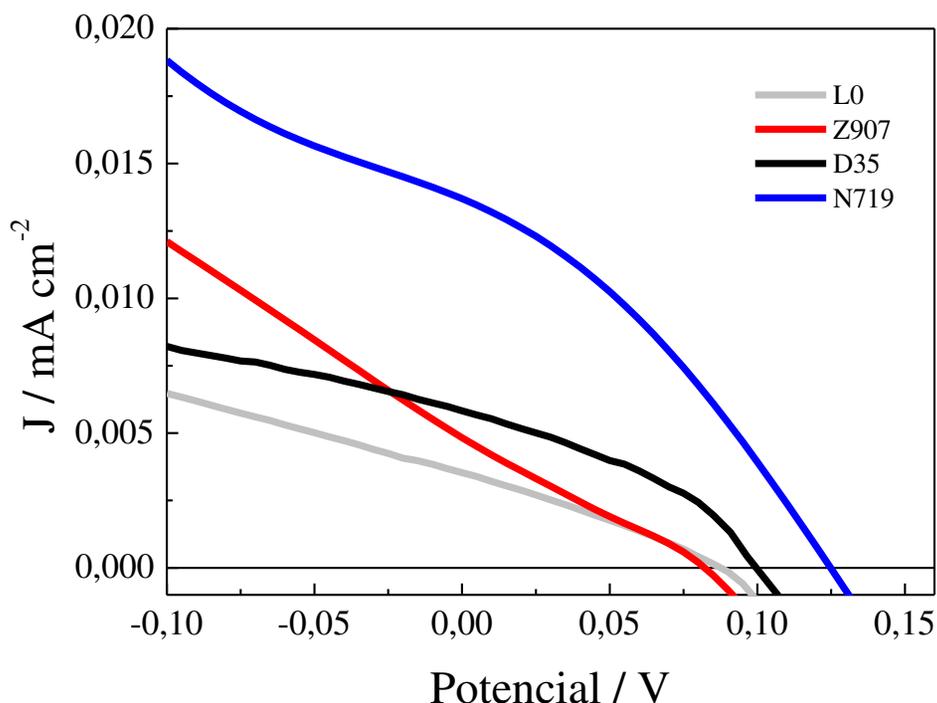


Figura 4.12 – Curvas de i vs. V para os sistemas contendo o eletrólito $10:1 Fe^{II/III}$ 2% com corantes: L0, N719, D35, Z907.

Tabela 4.6- Parâmetros do dispositivo contendo o eletrólito $_{10:1}\text{Fe}^{\text{II/III}} 2\%$.

Eletrólito	Corante	V_{oc} (V)	I_{sc} (mA cm^{-2})	FF
$_{10:1}\text{Fe}^{\text{III/II}} - 2\%$	L0	0,090	0,004	0,277
	Z907	0,085	0,005	0,237
	D35	0,100	0,006	0,386
	N719	0,130	0,014	0,359

Para todas as configurações estudadas, os sistemas contendo mediadores de $\text{Fe}^{\text{II/III}}$ tiveram resultados insatisfatórios, apresentando valores de eficiência extremamente baixos, além de apresentar um potencial de circuito aberto máximo de 0,13 V e I_{sc} de $0,014 \text{ mA cm}^{-2}$ em sua melhor condição (com o corante N719). Como o potencial de circuito aberto é obtido em condições de corrente zero e se caracteriza pela diferença de energia entre o nível de Fermi do semicondutor e do potencial do par redox, experimentalmente, esse parâmetro é bastante importante, pois se relaciona com propriedades cinéticas, dependendo da razão do número de elétrons injetados no semicondutor e o número de elétrons que sofrem algum tipo de recombinação. Já, a I_{sc} , também informa a resistência interna do sistema [13].

Uma vez que a fotoconversão em DSSC ocorre a partir da injeção de um elétron no semicondutor, TiO_2 , pelo corante, quando no estado excitado, D^* (fotoexcitação), equação 36, seguido pela regeneração do corante, equação 37. Para um bom desempenho do dispositivo, dois processos devem ser considerados, a difusão de R^+ e sua redução no contra eletrodo e a difusão dos elétrons injetados no TiO_2 até o coletor de corrente, o FTO. Quando esses processos não são rápidos o suficiente, três principais reações secundárias (equações 36-38) devem ocorrer, prejudicando ou até mesmo impedindo o funcionamento da célula solar.



A equação 36 ocorre a partir da redução do corante pelo elétron anteriormente injetado no TiO_2 porém, para muitos corantes este processo é lento [14]. A equação 37 apresenta um processo que ocorre com a penetração do par redox do eletrólito no TiO_2 , entrando em contato com o SnO_2 , devido a presença de poros no TiO_2 e pode chegar a comprometer por completo o funcionamento da DSSC. Um procedimento interessante e aplicado neste trabalho para evitar este processo, se dá pela “proteção” do vidro condutor com uma camada compacta de TiO_2 , *blocking layer*. Este procedimento se mostrou bastante funcional para evitar o presente processo de recombinação em testes vistos na literatura [15].

O processo de recombinação da equação 38 é o mais importante, uma vez que ocorre devido ao processo cinético relacionado a troca de elétrons (*exchange electron rate*) dos mediadores. Um exemplo a ser citado é o par redox de ferroceno/ferrocênio ($FeCp_2^{0/+}$), este par ganha bastante destaque devido sua eletroquímica bem conhecida, entretanto apresenta uma $k_{ex} \sim 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e potencial de 0,31 V, mesmo estando somente 0,16 V acima do par I^-/I_2 (0,15 V) sua velocidade de recombinação é muito superior ao do I^-/I_2 , $5 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [14]. Ao considerarmos essa situação podemos admitir que o eletrólito aqui estudado apresenta uma taxa bem superior de recombinação. Isso justifica também seu baixo V_{oc} , já que este está ligado de maneira inversamente proporcional ao processo de recombinação, equação 41 [12].

$$V_{oc} = \frac{k_B \times T}{q} \exp \left[\frac{I_{inj}}{(n_s \times k_{CR2} \times c_{ox})} \right] \quad (\text{equação 41})$$

onde, I_{inj} é o fluxo de elétrons para o semicondutor, n_s é o número de elétrons no semicondutor, c_{ox} é a concentração de espécies oxidadas, k_B é a constante de Boltzmann, q a carga do elétron e k_{CR2} é a constante de velocidade de recombinação.

Na tentativa de minimizar os efeitos provocados pelo processo de recombinação para o mediador de $Fe^{II/III}$, foram adicionados ao eletrólito $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ do ácido quenodesoxicólico (cheno- *chenodeoxycholic acid*), conhecido por ser co-adsorvido juntamente com o corante no TiO_2 , melhorando a passivação do filme, além de impedir a formação de aglomerados de corante [20]. A Figura 4.13 traz a estrutura química do cheno.

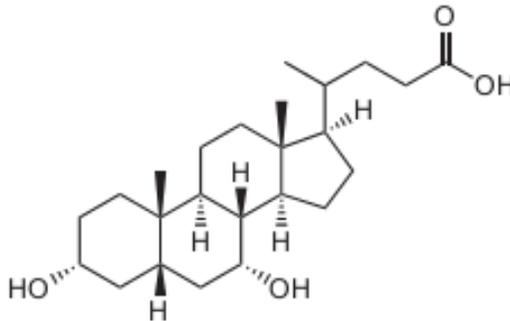


Figura 4.13 – Estrutura química do co-adsorvente e aditivo ácido quenodesoxicólico (cheno – *chenodeoxycholic acid*) [20].

Daeneke, T. *et. al.* [20] estudou o efeito do aditivo cheno ao trabalhar com células solares com mediadores de iodo e de ferroceno, obtendo melhorias significativas na diminuição do processo recombinatório do ferroceno e aumento de

V_{oc} seguido de diminuição da corrente de curto – circuito em sistemas contendo iodo/iodeto.

A curva de i vs. V para a cela contendo o corante N719 pode ser vista na Figura 4.14 e seus parâmetros na Tabela 4.7.

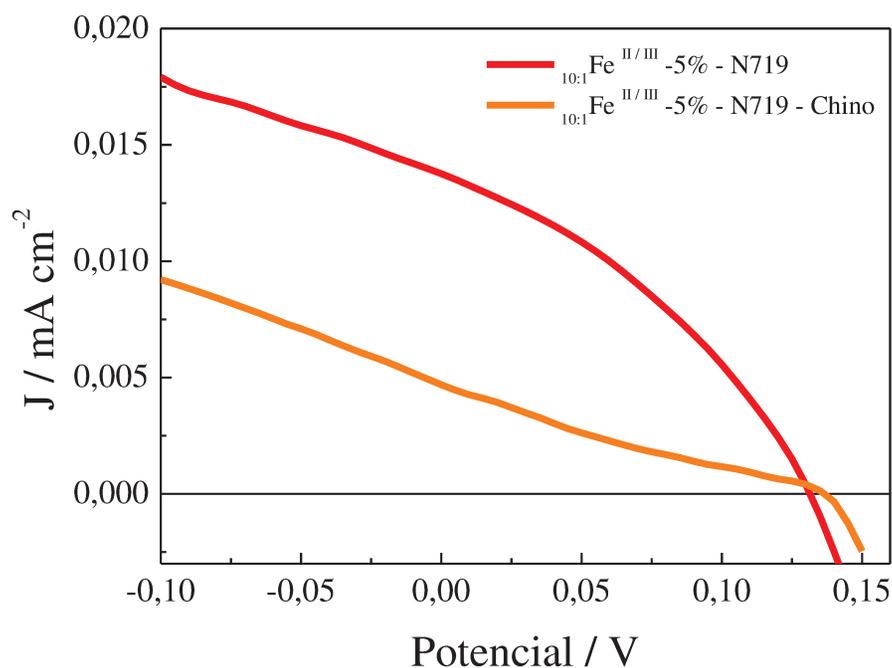


Figura 4.14 – Curvas de i vs. V para os sistemas contendo o eletrólito $10:1 \text{Fe}^{\text{II/III}}$ 2% com o corante N719 e aditivo *chino*

Tabela 4.7- Parâmetros característicos do dispositivo contendo o eletrólito $10:1 \text{Fe}^{\text{II/III}}$ 2%.

Eletrólito	Aditivo	Corante	V_{oc} (V)	I_{sc} (mA cm^{-2})	FF
$10:1 \text{Fe}^{\text{III/II}}$ – 2%		N719	0,130	0,014	0,359
	<i>Chino</i>	N719	0,135	0,005	0,250

A partir dos resultados obtidos verifica-se uma diminuição significativa da corrente de curto circuito e do FF com a adição de chino no sistema. Não havendo alteração significativa de potencial de circuito aberto.

A curva de i vs. V apresentada na Figura 4.15, foi obtida para o eletrólito $_{10:1}\text{Co}^{\text{II/III}}$ 5% com condutividade de $1,16 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ e potencial redox de $0,83 \text{ V}$ vs. NHE. Este eletrólito foi submetido a testes em protótipos de células solares utilizando somente o corante L0, uma vez que os testes de PIA mostraram a regeneração do corante com a utilização deste eletrólito. Os parâmetros encontrados para as medidas são mostrados na Tabela 4.8.

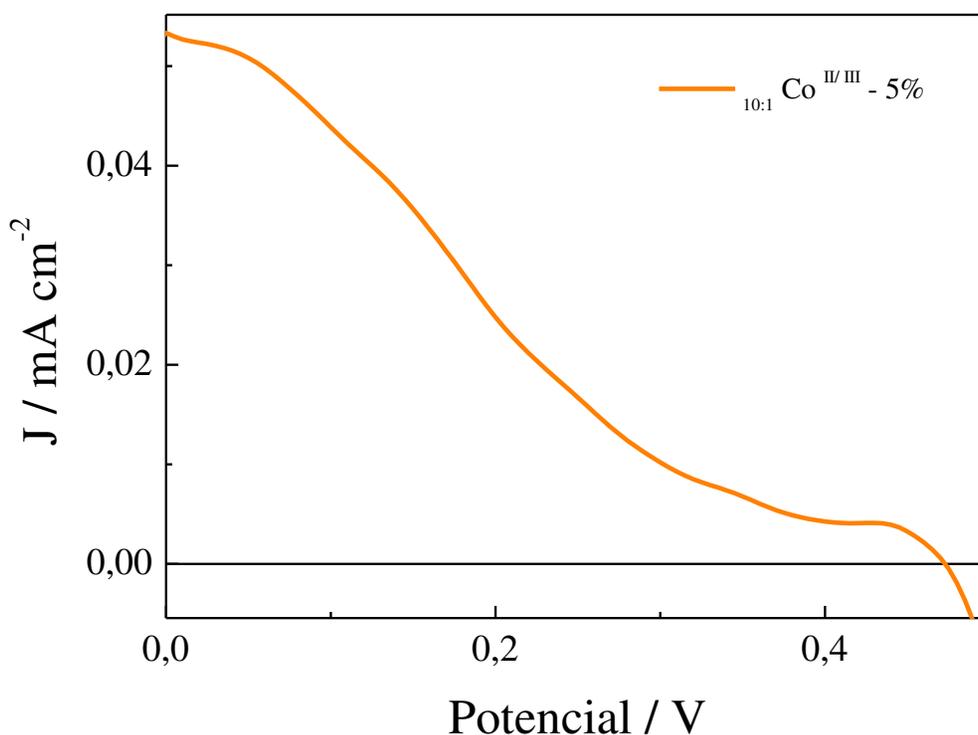


Figura 4.15- Curva de i vs. V para o sistema utilizando eletrólito de cobalto, $_{10:1}\text{Co}^{\text{II/III}}$ 5% com corante L0.

Tabela 4.8- Parâmetros característicos do dispositivo contendo o eletrólito, $10:1\text{Co}^{\text{II}}/^{\text{III}} 5\%$.

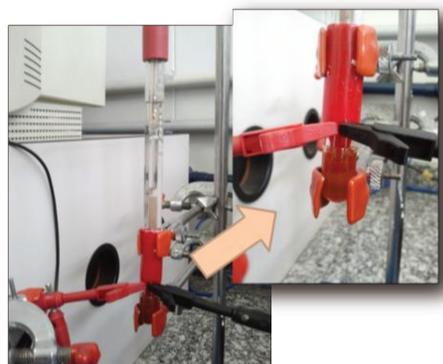
Eletrólito	Corante	Eficiência (%)	V_{oc} (V)	I_{sc} (mA cm^{-2})	FF
$10:1\text{Co}^{\text{III/II}} - 5\%$	L0	0,005	0,450	0,0530	0,225

Para o sistema foi observado também um comportamento insatisfatório, apresentando 0,005% de eficiência de conversão, além de apresentar um potencial de circuito 0,45 V e I_{sc} de $0,053 \text{ mA cm}^{-2}$. Isso mostra que o processo de recombinação também é significativo para os eletrólitos contendo cobalto.

Afim de melhorar as condições do sistema, a partir de uma tentativa de aumentar a difusão dos íons de cobalto no sistema, diferentes razões de massa de piridina foram inseridos no eletrólito, sendo esses de 30, 50 e 70%. A piridina foi escolhida sabendo que ligantes com átomos de N formam complexos estáveis com cobalto em ambos estados de oxidação e são largamente utilizados como mediadores em DSSCs. Como a condutividade do sistema não foi possível de ser determinada, assim como o potencial padrão pelas mesmas técnicas usadas anteriormente, já que o sistema se tornou bem menos viscoso, outra cela foi utilizada. A montagem consistiu em uma célula de três eletrodos, tendo fio de platina como eletrodo de trabalho e contra eletrodo, além da necessidade da montagem de uma extensão do eletrodo de referência Ag/AgCl a partir de uma ponte salina contendo KCl (3M) e agar-agar (2% m/m). A Figura 4.16 (a) apresenta a foto do eletrólito contendo piridina e a Figura 4.16 (b) o sistema utilizado para estudo do sistema.



(a)



(b)

Figura 4.16 – (a) eletrólito preparado a partir da adição de 30% de piridina ao eletrólito $_{10:1}\text{Co}^{\text{II/III}} 5\%$ e (b) Célula eletroquímica utilizada para a caracterização voltamétrica dos eletrólitos.

Com a nova células foram realizadas voltametrias cíclicas na velocidade de 10 mV s^{-1} , mostrados na Figura 4.17.

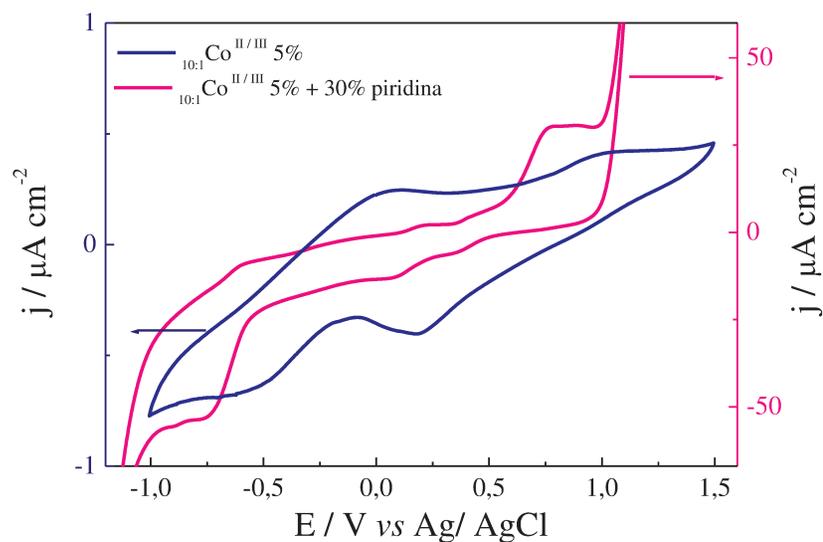


Figura 4.17 – Voltamogramas cíclicos dos eletrólitos contendo razão molar dos cátions de $\text{Co}^{\text{II/III}}$ de 10:1, sem a dicção e piridina e com a adição de 5% m/m. Velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

Nos voltamogramas, observa-se que a adição de piridina provocou uma alteração no perfil voltamétrico do eletrólito a partir do deslocamento dos picos de redução e oxidação presentes no eletrólito, além de um aumento considerável na densidade de corrente do sistema. Essas modificações, juntamente com a modificação da coloração dos eletrólitos (observada na Figura 4.16 a) são indício da interação entre a piridina e os íons de cobalto. Da mesma maneira, o aumento de densidade de corrente indica um possível aumento nos valores de condutividade e desta maneira dispositivos contendo eletrólito/piridina foram confeccionados e suas curvas de i vs. potencial são apresentados na Figura 4.18 e a Tabela 4.9 apresenta os valores dos parâmetros obtidos a partir dessas curvas.

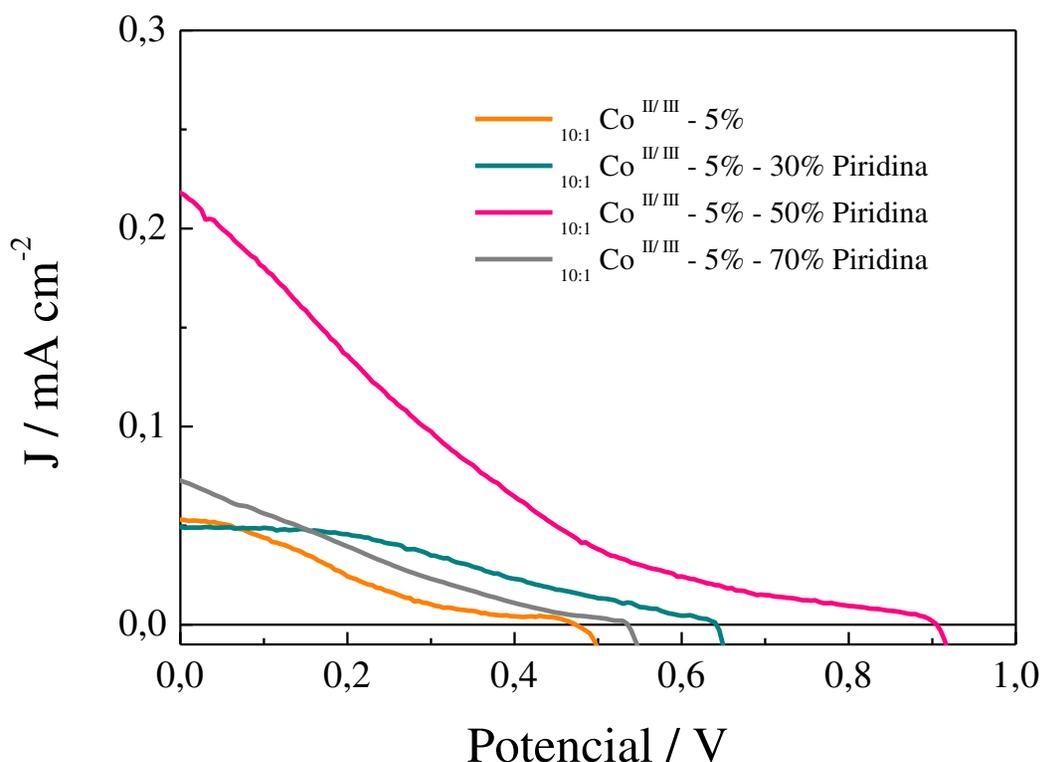


Figura 4.18- Curvas de i vs. V para o sistema utilizando eletrólito de cobalto, $10:1\text{Co}^{\text{II/III}}$ 5% e diferentes concentrações em massa de piridina.

Tabela 4.9- Parâmetros característicos do dispositivo contendo o eletrólito, $10:1\text{Co}^{\text{II}}/^{\text{III}} 5\%$.

Eletrólito	Aditivo	Corante	Eficiência (%)	V_{oc} (V)	I_{sc} (mA cm^{-2})	FF
$10:1\text{Co}^{\text{III}/\text{II}} - 5\%$		L0	0,005	0,450	0,0530	0,225
	30% Py	L0	0,011	0,645	0,0500	0,340
	50% Py	L0	0,029	0,930	0,2180	0,144
	70% Py	L0	0,008	0,550	0,0730	0,199

A adição de piridina ao sistema causou alterações relevantes nos parâmetros da célula solar. A melhor condição foi obtida com 50% em massa de piridina. Onde se teve um potencial de circuito aberto de 0,930 V (comparável aos valores de V_{oc} para sistemas utilizando complexos de cobalto como mediadores), um aumento de aproximadamente 150% na densidade de corrente, entretanto acompanhado de uma queda de FF.

É importante ressaltar também que para ambos os eletrólitos a baixa I_{sc} indica uma alta resistência interna nas células, podendo ser o resultado dos baixos valores de condutividade dos eletrólitos, ocasionando baixa cinética de transporte do estado oxidado do mediador redox presente no eletrólito para o contra eletrodo, comprometendo o ciclo necessário para o funcionamento correto da célula solar [12]. Esse fator também contribuiria para os baixos valores de FF, e justificaria seu perfil longe do ideal. O FF descreve quantitativamente o quão “quadrada” é a curva de corrente por tensão de um sistema fotovoltaico. De maneira geral uma célula será tão eficiente quanto seu FF se aproximar de 1. O afastamento do “ideal” desta curva se deve ao efeito da resistência no sistema, essa podendo estar em

paralelo ou em série, causando diminuição na densidade da tensão ou diminuição na densidade de corrente, respectivamente[174].

*“(...)Pero los pájaros no pueden ser enjaulados
Porque ellos son del cielo, ellos son del aire
Y su amor es demasiado grande para guardarlo*

*Volaste alrededor de la luna con ella
Le pediste que nunca se fuera
Y ella respondió
"Mi amor siempre estará cuidándote"*

*Y la dejaste volar
Y tus ojos lloraron hasta doler
Pero solo tu sabías que así tenía que ser
Que así tenía que ser (...)"*

(Bebe - Cuidándote)



5. CONCLUSÕES

5.1. Conclusões e Sugestões de trabalhos futuros

○ Eletrólitos

No decorrer desta dissertação foram preparados e caracterizados eletrólitos poliméricos com diferentes concentrações dos pares redox de $\text{Fe}^{\text{II/III}}$ e $\text{Co}^{\text{II/III}}$ para aplicação em células solares do tipo $\text{TiO}_2/\text{corante}$. Os melhores valores de condutividade foram obtidos para os sistemas contendo o máximo de sal solúvel, estas sendo de 5% para os sais de cobalto e de 16% para sais de ferro. Os baixos valores de condutividade, 10^{-5} e 10^{-6} S cm^{-1} para Fe e Co respectivamente podem ser atribuídos a uma pobre compatibilidade desses sistemas com o solvente GBL, uma vez que estudos de mecanismo de condução (ajuste de Arrhenius) mostraram que esta condutividade se dá predominantemente na fase líquida. Além disso, as medidas de DSC mostraram somente picos de cristalização e fusão no intervalo de temperatura característico para a GBL.

Alterações no preparo destes eletrólitos seriam interessantes a fim de obter materiais com maiores valores de condutividade iônica, podendo ser preparados variando:

- **Solvente:** A troca de um solvente menos viscoso e menos coordenante com os íons estudados facilitariam a condução iônica nos eletrólitos;
- **Oxidação *in situ*:** A utilização somente do sal CoCl_2 nos sistemas seguidos da oxidação controlada do Co^{II} para Co^{III} contribuiria para aumento da % de

sal a ser inserido no sistema, uma vez que o sal de CoF_3 apresenta uma alta energia de rede.

Dispositivos DSSC

Os eletrólitos provaram que podem ser utilizados em dispositivos DSSC, mediante algumas alterações. Os eletrólitos mostraram ser compatíveis energeticamente com alguns corantes estudados. Os estudos de PIA mostraram a regeneração dos corantes N719, Z907, L0 e D35 com o eletrólito contendo sais de Fe, enquanto somente o corante L0 foi regenerado com o eletrólito de cobalto.

Os resultados insatisfatórios para ambos os sistemas, possivelmente podem ser minimizados com:

- **Eletrólitos $\text{Fe}^{\text{II/III}}$** - Utilização de *blocking layers* mais eficientes a fim de diminuir o efeito de recombinação bastante pronunciado.
- **Eletrólito de $\text{Co}^{\text{II/III}}$** – Troca de solvente e de sais no preparo dos eletrólitos podem favorecer o aumento dos valores de condutividade, aumentando a eficiência das células.

“Não faça profecias, a menos que você tenha certeza”

(Autor desconhecido)



ANEXO A

Propriedades Dielétricas

ANEXO A - O comportamento dielétrico dos eletrólitos

Parâmetros dielétricos e processos de relaxação compõem uma classe de caracterizações de grande importância para estudos de polímeros condutores iônicos. Posto que, esse tipo de interpretação dos dados nos permite avaliar o transporte de íons nesses materiais [175].

No formalismo da teoria, um material dielétrico é aquele que apresenta a capacidade de armazenar energia. Embora resistam à passagem de corrente, conseguem esse feito por diferentes tipos de polarização, quando submetidos a um campo elétrico. Assim, todo material dielétrico pode ser definido como sendo um capacitor de capacidade específica, tendo sua carga armazenada definida pela equação A1.

$$Q = C \times V \quad (\text{equação A1})$$

onde C é a capacitância do capacitor e V a tensão aplicada.

Ao estudarmos a variação das propriedades de um material em função da variação da frequência com a aplicação de um potencial alternado, como na espectroscopia de impedância eletroquímica, as cargas do dielétrico sofrerão uma orientação dos dipolos, caso o material seja polar, de acordo com o campo elétrico aplicado. Com essa reorganização das cargas para uma nova situação de equilíbrio, o sistema irá gerar uma corrente alternada como resposta. É muito conveniente testar todas as formas de representação das respostas do sistema, submetido a um potencial alternado, uma vez que estas respostas ($\epsilon', \epsilon'', \tan\delta, \sigma', \sigma'', f_p(EP), \tau_{(EP)}, f_p(\sigma''), \tau_{\sigma''), M' e M''$) poderão ser melhor

interpretadas de acordo com o mecanismo de relaxação em sua frequência característica [141].

Estudos dielétricos testam a polarização total do sistema em um campo elétrico tempo-dependente. A permissividade complexa é dada pela equação A2 [176].

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' \quad (\text{equação A2})$$

onde ε^* é a permissividade complexa, ε' é a permissividade real, ε'' permissividade imaginária e i é um número imaginário, $i = \sqrt{-1}$.

Para a obtenção dos parâmetros de permissividade dielétrica imaginária (ε'') utilizou-se a equações A3 [142], Z' e Z'' correspondem à parte real e imaginária da impedância, f é a frequência, C_0 é a capacitância geométrica dada pela relação $\varepsilon_0 A/l$, onde ε_0 é a permissividade dielétrica no vácuo ($8,8542 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^2$), A é a área e l a espessura da amostra.

$$\varepsilon'' = \frac{Z'}{2 \pi f C_0 (Z'^2 + Z''^2)} \quad (\text{equação A3})$$

A permissividade elétrica real (ε'), também chamada constante dielétrica pode ser obtida por meio da equação A4 onde Z' e Z'' correspondem à impedância real e imaginária, respectivamente, f é frequência aplicada e C_0 a capacitância geométrica da amostra [143].

$$\varepsilon' = - \frac{Z''}{2 \pi f C_0 (Z'^2 + Z''^2)} \quad (\text{equação A4})$$

Os valores de ε' e ε'' para os eletrólitos desenvolvidos com sais de cobalto e ferro se encontram na Figura A.1.

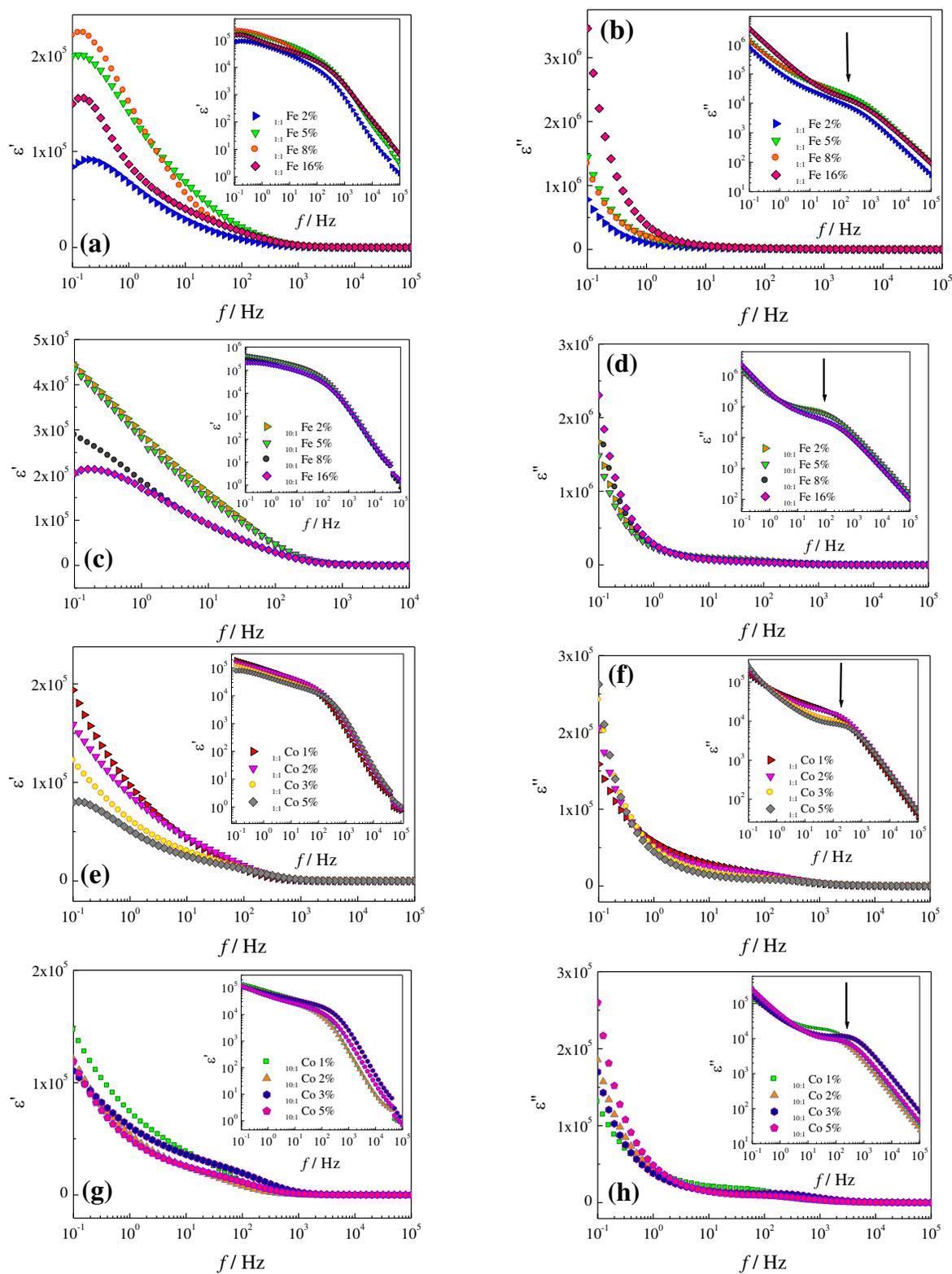


Figura A.1- Variação dos parâmetros dielétricos para os eletrólitos desenvolvidos. (a) $\epsilon' - 1:1\text{Fe}^{\text{II/III}}$, (b) $\epsilon'' - 1:1\text{Fe}^{\text{II/III}}$, (c) $\epsilon' - 10:1\text{Fe}^{\text{II/III}}$, (d) $\epsilon'' - 10:1\text{Fe}^{\text{II/III}}$, (e) $\epsilon' - 1:1\text{Co}^{\text{II/III}}$, (f) $\epsilon'' - 1:1\text{Co}^{\text{II/III}}$, (g) $\epsilon' - 10:1\text{Co}^{\text{II/III}}$, (h) $\epsilon'' - 10:1\text{Co}^{\text{II/III}}$. Setas – relaxação.

A permissividade relativa é aquela apresentada como parte real da permissividade, ϵ' , e está relacionada à medida da polarizabilidade do sistema através do campo elétrico aplicado. Assim, a mesma compreende a natureza capacitiva do sistema, isto é, a sua capacidade de armazenar energia. A medida de ϵ' depende do número de transportadores de carga e do número de dipolos presentes no eletrólito, assim como a capacidade dos mesmos de se orientarem ao campo aplicado. Por outro lado, ϵ'' , é denominada perda dielétrica, caracterizada pelo movimento molecular, ou seja, a energia dissipada para que ocorra esse movimento, bem como a energia requerida para a movimentação dos íons presentes no meio [137].

Para todos os materiais estudados, observa-se tanto para os parâmetros de ϵ' como ϵ'' uma diminuição destes valores em função do aumento da frequência do campo oscilante ao qual as amostras foram submetidas durante as medidas, chegando a um valor praticamente constante em altas frequências, perfil este característico de materiais polares [142]. Este aumento se deve ao efeito de polarização dos eletrodos, atribuído à acumulação de cargas na interface eletrodo/eletrólito [177]. Em baixas frequências existe tempo suficiente para haver a acumulação de cargas na interface do eletrodo antes que o campo elétrico seja alterado, contribuindo para o aparecimento de altos valores de ϵ' e ϵ'' . Com o aumento da frequência não existe tempo suficiente para que haja o acúmulo de cargas na interface do eletrodo, neste caso existe apenas tempo suficiente para o acúmulo de cargas nas bordas, ou seja, nas fronteiras das espécies condutoras e nos terminais dos caminhos de condução, processo chamado de relaxação da

condutividade. Também é importante ressaltar que os altos valores de ε' e ε'' não correspondem à dielétrica *bulk* dos eletrólitos estudados, e sim, somente a carga “livre” acumulada na interface [138].

O estudo dos processos de relaxação que ocorrem em baixas frequências, e relacionados com a formação da dupla camada capacitiva, pelo acúmulo de cargas na interface eletrodo/eletrólito é denominada polarização do eletrodo (EP) e pode ser estudada, a partir dos gráficos de $\tan\delta$ em função do log da frequência do campo aplicado. A $\tan\delta$ é definida como sendo a razão entre os parâmetros dielétricos, como apresentado na equação A4.

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (\text{equação A4})$$

Na Figura A.2 a $\tan\delta$ é apresentada juntamente com a parte real da condutividade AC, σ'_{AC} , (*alternating current conductivity*), isto é, a variação da condutividade em função da aplicação de um campo alternado.

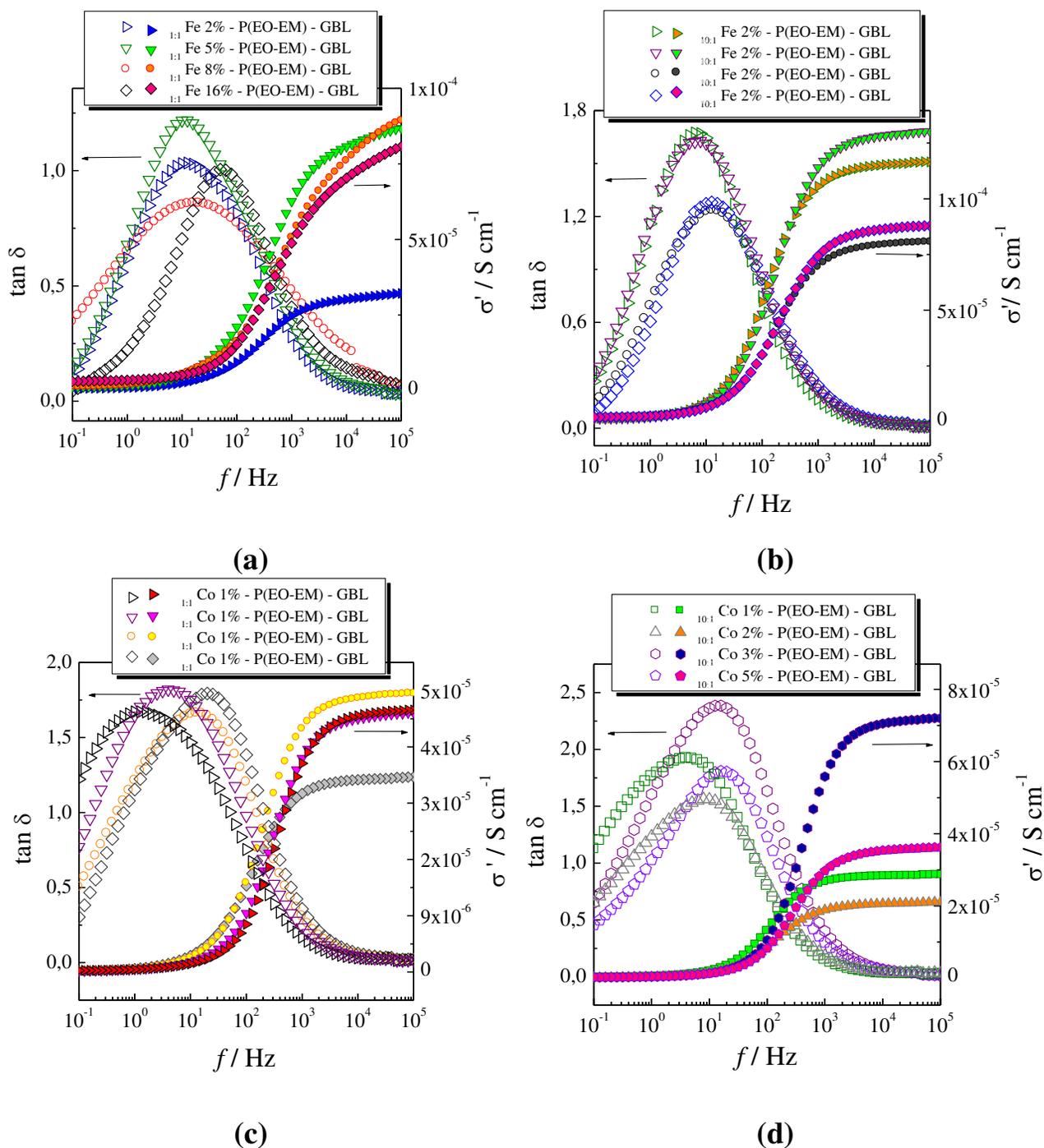


Figura A.2 – Parte real da condutividade AC (σ') e tangente de perda em função da variação da frequência da perturbação aplicada para os sistemas com (a) sais de ferro na razão molar de 1:1, (b) sais de ferro na razão molar de 10:1, (c) sais de cobalto na razão molar de 1:1, (d) sais de cobalto na razão molar de 10:1.

Quanto ao comportamento da condutividade específica em função da variação da frequência, podem-se distinguir três regiões, observadas no gráfico apresentado. Neste se nota, em baixas frequências uma região plana, ou seja, região na qual a condutividade independe da frequência aplicada. Em seguida, em médias frequências, observa-se uma dispersão da condutividade, a qual tende a outro platô em altas frequências, comportamento típico de materiais condutores iônicos [178]. A região dispersa, em médias frequências, está relacionada ao processo de relaxação da condutividade, a qual separa as duas regiões em equilíbrio, região em baixas frequências, onde a condutividade não depende da frequência aplicada pode ser atribuída à presença de cargas livres no material (íons), e a segunda, em altas frequências, devido à presença de cargas “presas” no material, neste caso, aos íons coordenados às moléculas de GBL ou a cadeia polimérica [179]. A região em baixas frequências pode também ser caracterizada pela faixa de σ_{DC} dos materiais.

Na faixa de baixas frequências se observa os picos de relaxação do gráfico de $\tan\delta$ vs. frequência. Essa relaxação possivelmente está relacionada com o efeito de polarização do eletrodo (EP), e a frequência onde o pico atinge seu máximo é denominada $f_{p(EP)}$. Esse valor de frequência separa as propriedades do material *bulk* da larga contribuição do processo de polarização do eletrodo. De acordo com Choudhary, S. e Sengwa, R. J. [180], quando a região onde esses picos de frequência correspondem com a região próxima ao platô do gráfico da variação da condutividade real em função da variação de frequência, isso indica uma adequação da utilização desses dados para a interpretação da região afetada pelo processo de EP.

O tempo referente ao carregamento e descarregamento da dupla camada capacitiva, tempo de relaxação da polarização dos eletrodos, pode ser determinado pela equação A5[180].

$$\tau_{EP} = (2\pi f_{p(EP)})^{-1} \quad (\text{equação A5})$$

A Tabela A.1, apresenta os valores de $f_{p(EP)}$, assim como os valores calculados do tempo de relaxação da polarização do eletrodo, τ_{EP} .

Tabela A.1 – Valores de condutividade DC (σ_{DC}), frequência de relaxação do efeito de polarização do eletrodo $f_{p(EP)}$, tempo de carregamento e descarregamento da dupla camada capacitiva τ_{EP} , frequência da relaxação da condutividade $f_{p(\sigma')}$ e tempo de relaxação da condutividade.

X	X ^{II/III}	%sal	σ_{DC} / Hz	$f_{p(EP)}$ /Hz	τ_{EP} / ms	$f_{p(\sigma')}$ /Hz	$\tau_{\sigma'}$ / ms
Fe ^{II/III}	1:1	2	4,09	12,59	12,64	316,22	0,50
		5	7,51	12,59	12,64	501,18	0,31
		8	7,04	12,59	12,64	158,49	1,00
		16	18,8	50,11	3,18	501,18	0,31
	10:1	2	8,66	6,31	25,22	125,89	1,26
		5	7,60	7,94	20,05	158,49	1,00
		8	10,8	15,85	10,04	630,96	0,25
		16	12,4	12,59	12,64	319,22	0,50
Co ^{II/III}	1:1	1	0,52	1,99	79,98	125,84	1,26
		2	0,86	3,98	39,99	199,53	0,79
		3	1,09	12,59	12,64	398,11	0,40
		5	1,41	19,95	7,98	501,18	0,32
	10:1	1	0,44	5,01	31,77	125,89	1,26
		2	0,77	7,94	20,05	158,49	1,00
		3	0,73	15,84	10,05	398,11	0,40
		5	1,16	19,95	7,98	316,22	0,50

Os processos de relaxação da polarização mostraram um comportamento similar ao dos valores de condutividade, quando estudados em função da variação da concentração de sal nos eletrólitos. É visível o deslocamento da frequência máxima na tangente de perda com o aumento da concentração de sal, o que

corroborar com os resultados de condutividade, uma vez que o deslocamento destes valores para maiores frequências indica uma facilitação do processo de relaxação, já que o mesmo passa a ocorrer em tempos menores. De maneira geral, os eletrólitos aqui apresentados tiveram seus valores de condutividade nas ordens de 10^{-6} à 10^{-5} e seus valores de $f_{p(EP)}$ entre 2 e 50 Hz. Ao compararmos os valores de frequência aqui observados com os valores expostos na literatura, podemos ver certa semelhança. Ramya, C, S. *et. al.*[181] ao estudar sistemas contendo PVP: NH_4SCN , em razões molares diferentes, obteve valores entre 10^{-4} a 10^{-7} para a condutividade e frequências de relaxação entre 2,3 e 5 Hz, enquanto que Malathi *et. al.* [182] observaram frequências entre 14 e 59 Hz para eletrólitos contendo PVA: LiCF_3SO_3 com valores de condutividade aproximada de $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$.

Como dito anteriormente, cada processo de relaxação ocorre em determinada frequência, uma vez que cada frequência aplicada corresponde a um tempo no qual a voltagem, a qual o material é submetido, permanece com mesmo sinal, antes de ser alternada. Como pode ser visto no *inset* dos gráficos de ε'' , Figura A.1 existe um processo de relaxação, destacado com uma flecha. Este processo é observado em maiores frequências do que o discutido no gráfico de $\tan\delta$, nestas frequências o tempo de alteração do campo é menor, não havendo tempo suficiente para que ocorra a polarização total das cadeias. Sendo assim, para comparação e adequação do processo de relaxação aqui observado, a Figura A.3 apresenta a comparação entre ε'' e σ'' .

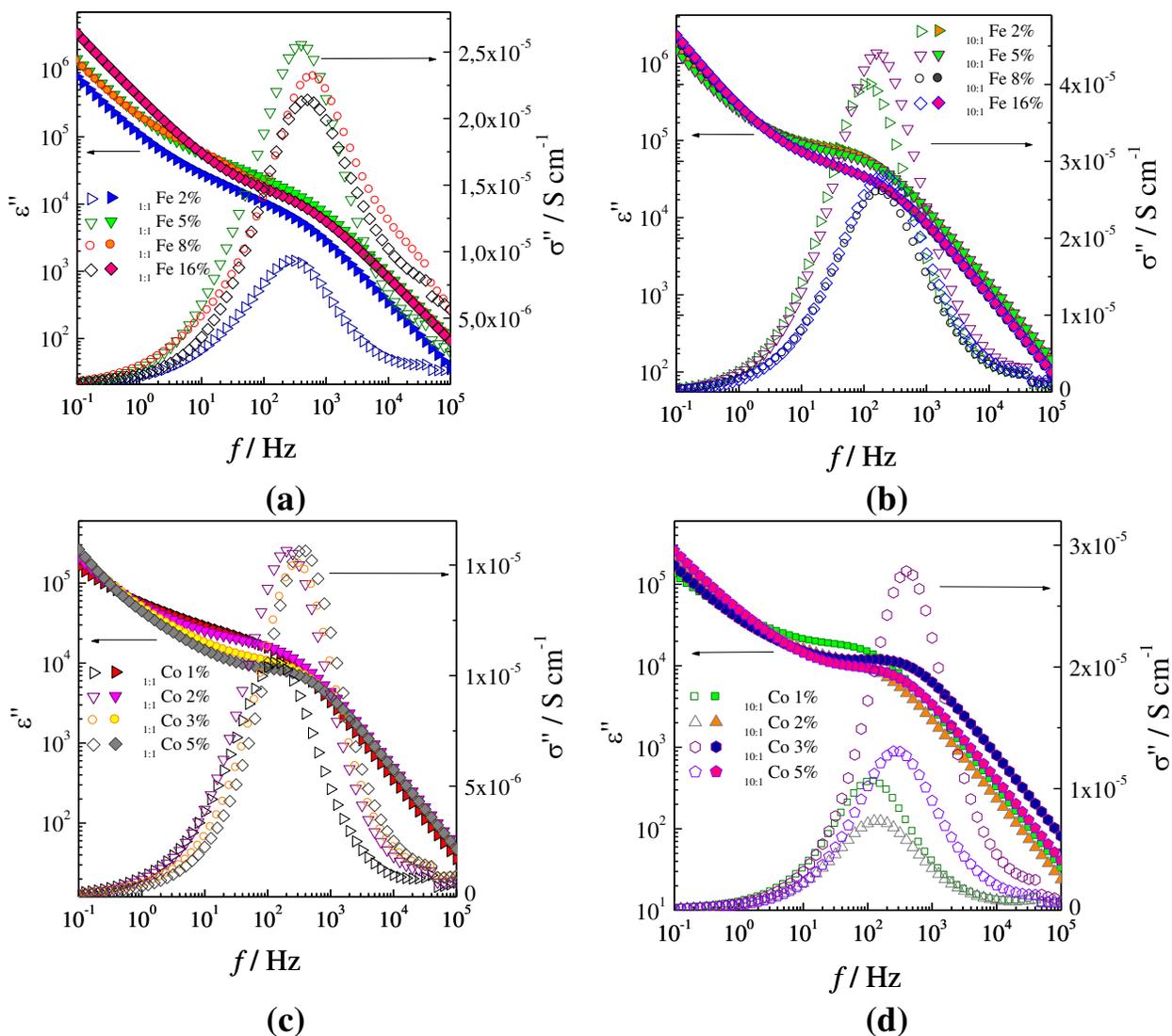


Figura A.3- Visualização simultânea da σ'' e ε'' , para os diferentes sistemas estudados com sais de ferro na razão (a) 1:1, (b) 10:1; e para os sais de cobalto com razão (c) 1:1, (d) 10:1.

Nos gráficos se nota que os picos de relaxação em ε'' se encontram na mesma zona de frequência dos picos de relaxação da condutividade. Desta forma, concluímos que o processo de relaxação previamente observado para ε'' refere-se à relaxação da condutividade. Como mencionado anteriormente, diferente do

processo de polarização do eletrodo, esse processo de relaxação da condutividade ocorre em frequências maiores, onde não existe tempo suficiente para que haja o acúmulo de cargas na interface do eletrodo, neste caso existe apenas tempo suficiente para o acúmulo de cargas nas bordas, ou seja, nas fronteiras das espécies condutoras e nos terminais dos caminhos de condução.

O tempo de relaxação da condutividade foi calculado a partir da equação A6 e são apresentados na Tabela A.1.

$$\tau_{\sigma} = (2\pi f_{p(\sigma'')})^{-1} \quad (\text{equação A6})$$

Os processos de relaxação da condutividade seguiram os mesmos padrões que os observados para a condutividade e para a relaxação da dupla camada ao estudarmos suas variações diante à mudança de concentração de sal nos sistemas. Os tempos de relaxação da condutividade estavam entre $1,26 \times 10^{-6}$ e $2,5 \times 10^{-7}$ segundos. Tempo esse, que pode ser comparado ao observado por Kiran Kumar, K [181], ao estudar os mecanismos de condução em blendas de PEO/PVA contendo sais de NaCl (67,5:27,5:5) no qual se obteve um tempo de relaxação da condutividade de $8,31 \times 10^{-5}$ segundos com valores de condutividade de $5,47 \times 10^{-8}$ S cm⁻¹.

Algumas dificuldades apresentadas na análise da função dielétrica, influenciadas pela natureza metálica do eletrodo são supridas ao se estudar o módulo elétrico (M). Por exemplo, o aparecimento de uma região de dispersão em baixas frequências nessas medidas, pode ser resolvido pelo formalismo de sua teoria, através do módulo elétrico complexo (M*). Este é especialmente utilizado para estudos em altas frequências, uma vez que o efeito de polarização pode ser

eliminado. Além disso, o estudo do módulo elétrico, geralmente é utilizado para os estudos de relaxação eletrônica [183].

O módulo elétrico pode ser definido como o recíproco da permissividade complexa, equação A7.

$$M^* = \frac{1}{\varepsilon^*} = M' + jM'' = \frac{\varepsilon'}{(\varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2} + j \frac{\varepsilon''}{(\varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2} \quad (\text{equação A7})$$

onde M' , M'' e ε' e ε'' são módulos e permissividade reais e imaginários, respectivamente.

As Figuras A.4 – A.7 apresentam todos os parâmetros dielétricos estudados, de maneira a ter uma visualização dos mesmos como um todo com a aplicação de um campo alternado.

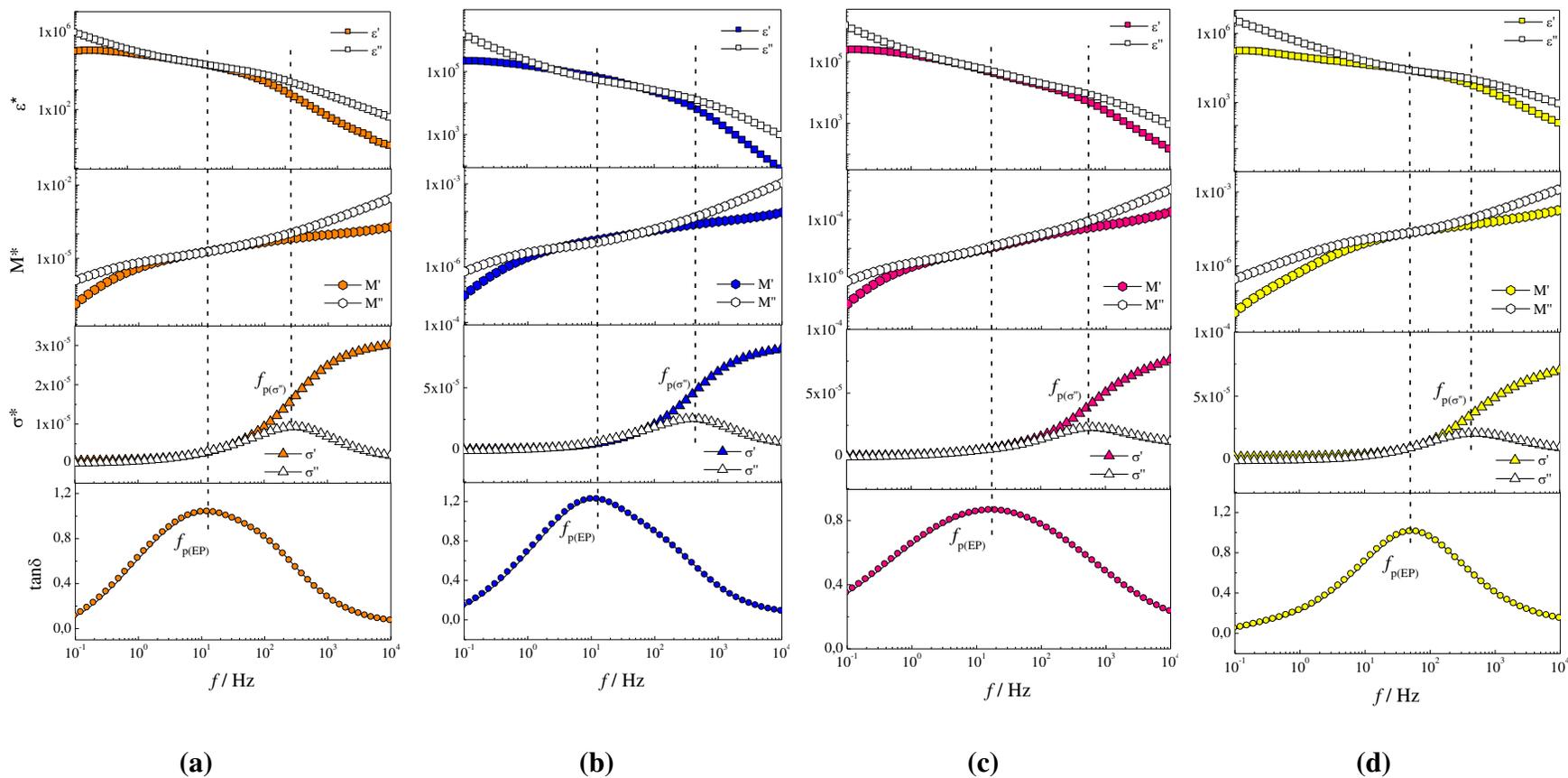


Figura A.4- Representação simultânea da sobreposição das partes reais e imaginárias das funções complexas: dielétrica ϵ^* , módulo elétrico M^* e condutividade σ^* . Todas comparadas aos picos de $f_{p(EP)}$ mostrado na $\tan\delta$ e do pico de $f_{p(\sigma'')}$, visto na σ'' para os eletrólitos contendo diferentes concentrações de sais de ferro, mantendo a razão $Fe^{II/III}$ de 1:1 (25°C). (a)2% ,(b)5% ,(c)8% e (d)16%.

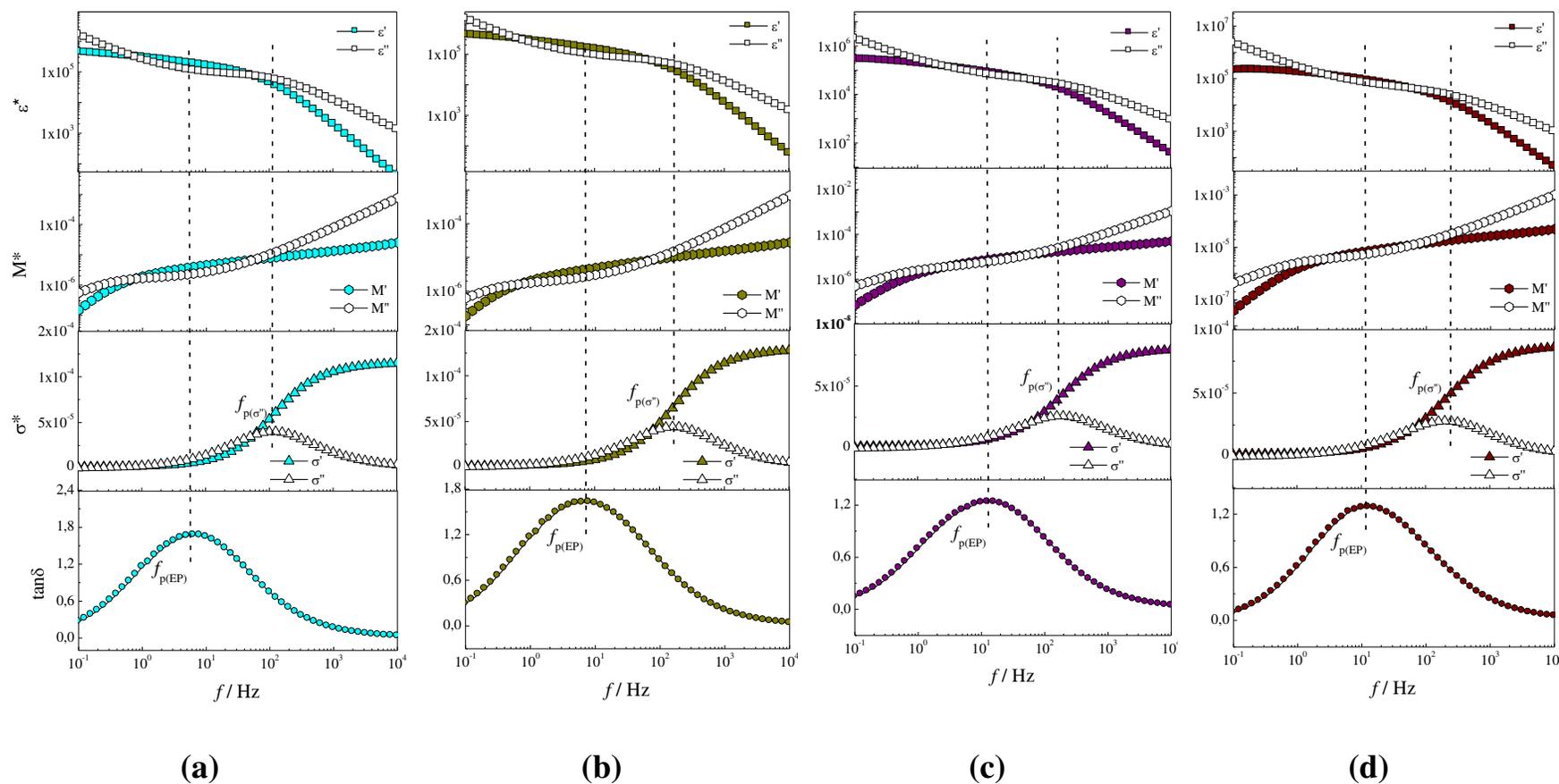


Figura A.5- Representação simultânea da sobreposição das partes reais e imaginárias das funções complexas: dielétrica ϵ^* , módulo elétrico M^* e condutividade σ^* . Todas comparadas aos picos de $f_{p(EP)}$ mostrado na $\tan\delta$ e do pico de $f_{p(\sigma'')}$, visto na σ'' para os eletrólitos contendo diferentes concentrações de sais de ferro, mantendo a razão $Fe^{II/III+}$ de 10:1 (25°C). (a)2% ,(b)5% ,(c)8% e (d)16%.

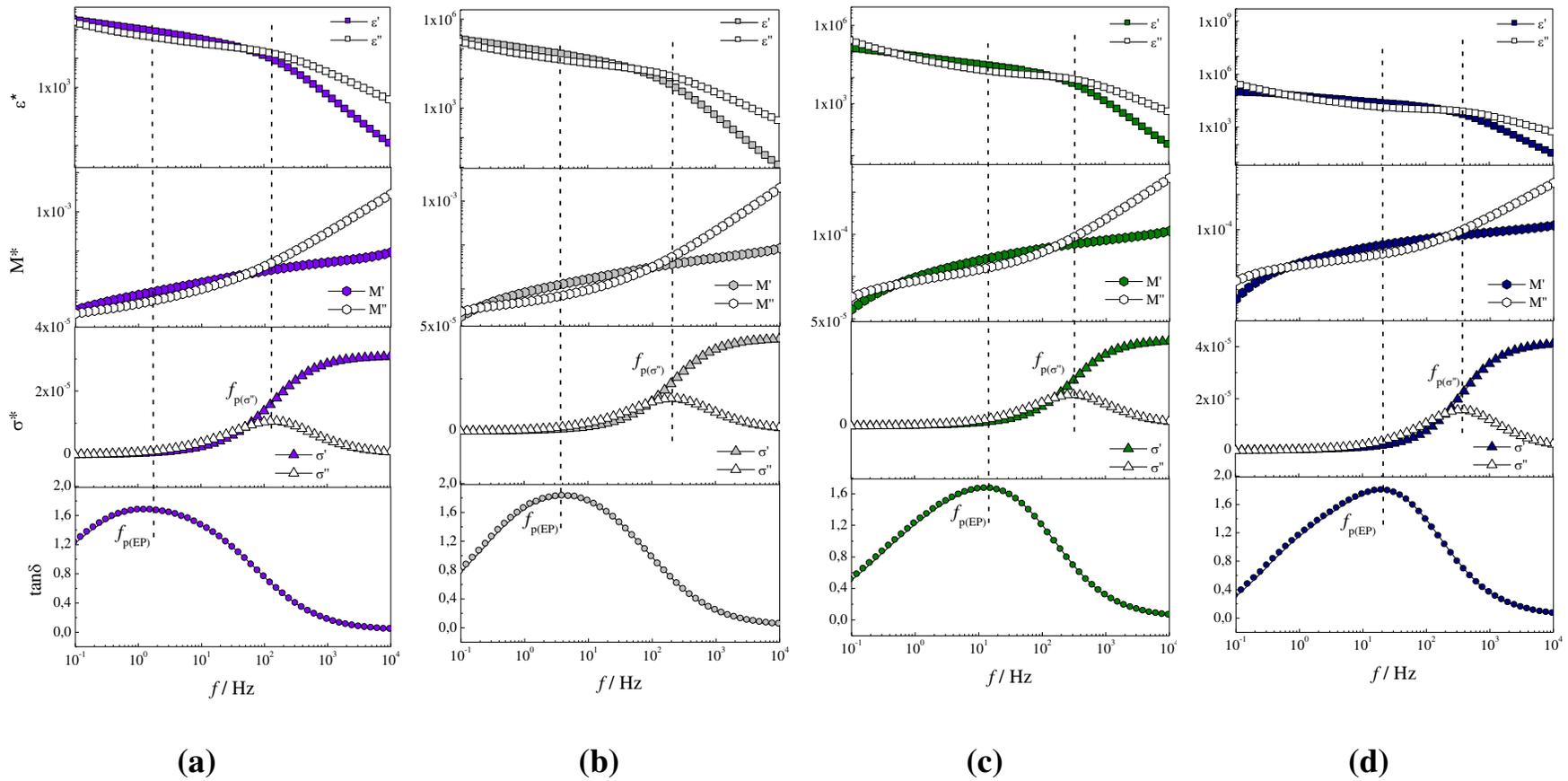


Figura A.6- Representação simultânea da sobreposição das partes reais e imaginárias das funções complexas: dielétrica ε^* , módulo elétrico M^* e condutividade σ^* . Todas comparadas aos picos de $f_{p(EP)}$ mostrado na $\tan\delta$ e do pico de $f_{p(\sigma'')}$, visto na σ'' para os eletrólitos contendo diferentes concentrações de sais de ferro, mantendo a razão $Co^{II/III}$ de 1:1 (25°C). (a)1% ,(b)2% ,(c)3% e (d)5%.

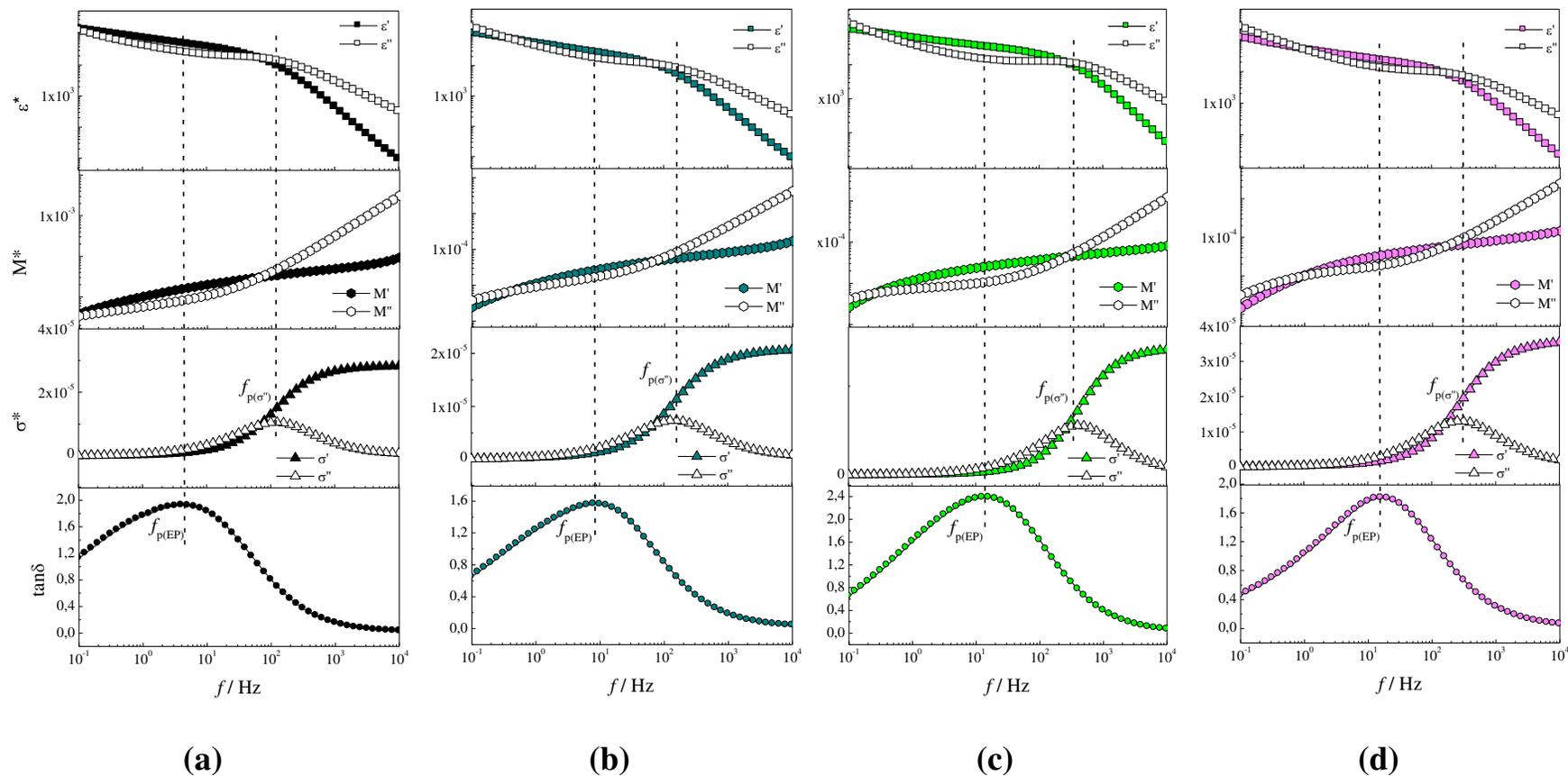


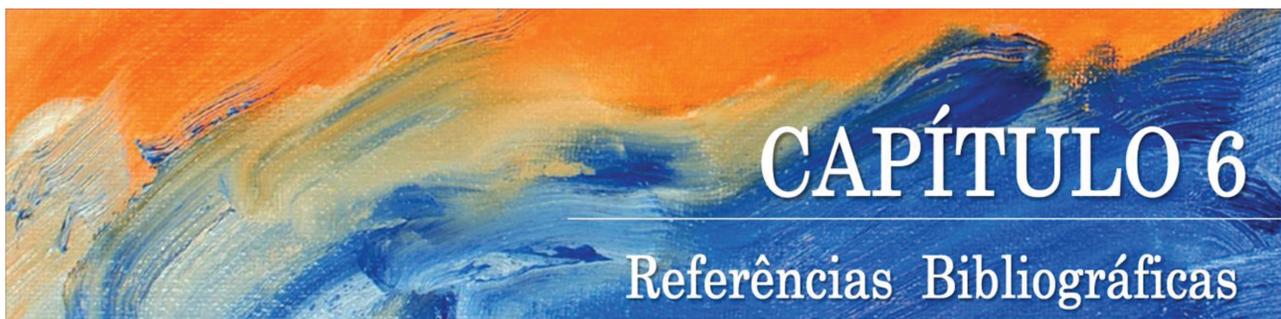
Figura A.7- Representação simultânea da sobreposição das partes reais e imaginárias das funções complexas: dielétrica ϵ^* , módulo elétrico M^* e condutividade σ^* . Todas comparadas aos picos de $f_{p(EP)}$ mostrado na $\tan\delta$ e do pico de $f_{p(\sigma'')}$, visto na σ'' para os eletrólitos contendo diferentes concentrações de sais de ferro, mantendo a razão $\text{Co}^{\text{II/III}}$ de 10:1 (25°C). **(a)**1% ,**(b)**2% ,**(c)**3% e **(d)**5%.

Nos gráficos de M' e M'' , observa-se o aumento de seus valores com o aumento da frequência, sendo exatamente o contrário dos parâmetros de permissividade. Esta diminuição dos valores em baixas frequências comprova o fato de que a contribuição da polarização do eletrodo pode ser negligenciada na presente representação [184].

Ao compararmos todos os parâmetros estudados no trabalho é possível obtermos uma visualização geral dos mesmos. Um exemplo é que ao compararmos a $\tan\delta$, verificamos que o pico máximo encontra-se na mesma região na qual ε' e ε'' atingem seus valores máximos, assim como a região na qual a condutividade real e imaginária atingem seus valores constantes. Essas observações comprovam que $f_{p(EP)}$ observada refere-se a zona de frequência na qual o processo predominante é o efeito de polarização do eletrodo. Outra observação importante está na região de $f_{p(\sigma'')}$. Choudhary, S. e Sengwa, R. J indicaram que a região da relaxação da condutividade traz consigo uma intersecção de todos os parâmetros, ε' , ε'' , M' , M'' , σ' e σ'' . Isto pode indicar que os valores obtidos de tempo de relaxação podem ser atribuídos à relaxação da condutividade [180].

“A honra não consiste na opinião de outrem sobre nosso mérito, senão unicamente nas expressões dessa opinião, independentemente do fato de essa opinião expressa realmente existir ou não, sem dizer do fato de possuir ou não fundamentos ou razões. Por conseguinte, o mundo pode ter a pior opinião sobre nós, pode nos depreciar tanto quanto desejar, desde que não se permita que o digam em voz alta, isso em nada, prejudica nossa honra. Porém, inversamente, se nossas qualidades e nossas ações obrigassem todos os outros a nos estimar muito (porque isso não depende muito mais que de sua opinião ou livre-arbítrio), bastará que um único indivíduo, ainda que seja o mais inútil e imbecil, enuncie sobre nós para que, de repente, nossa honra se sinta violada, perdida para sempre, se não a repararmos.” Um fato que demonstra bem e claramente que não se trata de opinião mesma, senão unicamente de sua manifestação externa, é que as palavras ofensivas podem ser retiradas, ou se necessário, pode-se pedir perdão, e que isso então equivale a nunca tê-las pronunciado. É indiferente se a opinião que provocou os insultos foi alterada e por que motivo; apenas a expressão é anulada e, com isso, está tudo bem. Por conseguinte, o objetivo a que se aspira não é merecer o respeito, senão conquistá-lo.

(Arthur Schopenhauer - O mundo como vontade e representação)



6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS /

- ¹ Oki, M. C. M. A eletricidade e a Química. *Química Nova na Escola*, 12, p. 34-37, 2000.
- ² Rutter, P.; Keirstead, J. A brief history and the possible future of urban energy systems. *Energy Policy*, 50, p. 72-80, 2012.
- ³ Midilli, A.; Dincer, I.; Ay, M. Green energy strategies for sustainable development. *Energy Policy*, 34, p. 3623-3633, 2006.
- ⁴ Kaldellis, J. K.; Zafirakis, D. The wind energy (r)evolution: A short review of a long history. *Renewable Energy*, 36, p. 1887 – 1901, 2011.
- ⁵ Solangi, K.H.; Islam, M.R.; Rahim, N.A.; Fayaz, H. A review on global solar energy policy. *Renewable and sustainable energy reviews*, 15, p. 2149-2163, 2011.
- ⁶ Ereno, D.; Oliveira, M. A eletricidade do Sol. *Revista Pesquisa FAPESP*, 184, p. 65-69, 2011. Disponível em: <<http://revistapesquisa.fapesp.br/wp-content/uploads/2011/06/064-069-184.pdf>>. Último acesso: 25/08/2013.
- ⁷ Tian, H.; Yu, Z.; Hagfeld, A.; Kloo, L.; Sun, L. Organic Redox Couples and Organic Counter Electrode for Efficient Organic Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 133, p. 9413-9422, 2011.
- ⁸ O'Regan, B.; Grätzel, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, 353, p. 737-740, 1991.
- ⁹ Gong, J.; Liang, J.; Sumathy, K. Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Fundamental concepts and novel materials. *Renewable and sustainable energy reviews*, 16, p. 5848-5860, 2012.
- ¹⁰ Bella, F.; Bongiovanni, R. Photoinduced polymerization: An innovative, powerful and environmentally friendly technique for the preparation of polymer electrolytes for dye-sensitized solar cells. *Journal of photochemistry and photobiology C: photochemistry reviews*, 16, p. 1- 21, 2013.
- ¹¹ Nogueira, A. F.; Longo, C.; De Paoli, M. A. Polymer in dye sensitized solar cells: overview and perspectives. *Coordination Chemistry Reviews*, 248, p. 1455-1468, 2004.

-
- ¹² Nogueira, A. F. Células solares de “Grätzel” com eletrólito polimérico. Tese de doutorado (Química). Universidade Estadual de Campinas. 2001.
- ¹³ Nogueira, V. C. Otimização do eletrólito polimérico baseado no complexo poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) em NaI/I₂ para células solares de TiO₂. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas (Mestrado em Química), 2005.
- ¹⁴ Gregg, B.A.; Pichot, F.; Ferrere, S.; Fields, C.L. Interfacial recombination processes in dye-sensitized solar cells and methods to passivate the interfaces. *J. Phys. Chem. B*, 105, p. 1422-1429, 2001.
- ¹⁵ Jin, Y-S.; Kim, K-H.; Kim, W-J.; Jang, K. U.; Choi, H-W. The effect of RF-sputtered TiO₂ passivating layer on the performance of dye sensitized solar cells. *Ceramics International*, 38, p. S505-S509, 2012.
- ¹⁶ Chen, C-Y.; Wang, M.; Li, J-Y.; Pootrakulchote, N.; Alibabaei, L.; Ngoc-Le, C-H.; Decoppet, J-D.; Tsai, J-H.; Grätzel, C.; Wu, C-G.; Akeeruddin, S. M.; Grätzel, M. Highly efficient light-harvesting ruthenium sensitizer for thin-film dye-sensitized solar cells. *ACS Nano*, 3, p. 3103–3109, 2009.
- ¹⁷ Tian, H.; Sun, L. J. Iodine-free couples for dye-sensitized solar cells. *Mater.Chem.*, 21, p. 10592-10601, 2011.
- ¹⁸ Hattori, S., Wada, Y., Yanagina, S. & Fukuzum, S. Blue copper model complexes with distorted tetragonal geometry acting as effective electron-transfer mediators in dye-sensitized solar cells. *J. Appl. Phys.*, 127, p. 9648–9654, 2005.
- ¹⁹ Bai, Y.; Yu, Q.; Cai, N.; Wang, Y.; Zhang, M.; Wang, P. High-efficiency organic dye-sensitized mesoscopic solar cells with a copper redox shuttle. *Chem. Commun.*, 47, p. 4376–4378, 2011.
- ²⁰ Daeneke, T.; Kwon, T-H.; Holmes, A. B.; Duff, N. W.; Bachu, U.; Spiccia, L. High-efficiency dye-sensitized solar cells with ferrocene-based electrolytes. *Nature Chem.*, 3, p. 211–215, 2011.
- ²¹ Nusbaumer, H.; Moser, J-E.; Zakeeruddin, S.M.; Nazeeruddin, M.K.; Grätzel, M. Co^{II}(dbbip)₂²⁺ complex rivals tri-iodide/iodide redox mediator in dye-sensitized photovoltaic cells. *J. Phys. Chem. B*, 105, p.10461–10464, 2001.

-
- ²² Nusbaumer, H.; Zakeeruddin, S. M.; Moser, J-E.; Gräzel, M. An alternative Efficient Redox Couple for the dye-sensitized solar cell system. *Chem. Eur. J.*, 9, p. 3756-3763, 2003.
- ²³ Feldt, S. M.; Gibson, E. A.; Gabrielsson, E.; Sun, L.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A. Design of Organic dyes and cobalt polypyridine redox mediators for high-efficiency dye-sensitized solar cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 132, p. 16714-16724, 2010.
- ²⁴ Yella, A.; Lee, H-W.; Tsao, H. N.; Yi, C.; Chandiran, A. K.; Nazeeruddin, M. K.; Diao, E. W. G.; Yeh, C-Y.; Zaeeruddin, S. M.; Gräzel, M. Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt(II/III)-based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency. *Science*, 334, p.629–634, 2011.
- ²⁵ Freitas, J. N.; Gonçalves, A. S.; Paoli, M.A.; Durrant, J. R.; Nogueira, A. F. The role of gel electrolyte composition in the kinetics and performance of dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, 53, p. 7166-7172, 2008.
- ²⁶ Arbizzani, C., Marinangeli, A.M., Mastragostino M.; Hamaide, T.; Guyot, A. Polymer-based lithium rechargeable batteries. I. Poly N-(3,6-dioxaheptyl) pyrrole with (PEO-SEO)₂₀ LiClO₄. *Synth. Met.*, 41, p. 1147-1150, 1991.
- ²⁷ Fenton, D. E; Parker, J. M; Wright, P. V. Complexes of alkali metal ions with poly(ethylene oxide). *Polymer*, 14, 589, 1973.
- ²⁸ Stephan, A. M. Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries. *European Polymer Journal*, 42, p.21-42, 2006.
- ²⁹ Armand, M. B.; Chabagno, J. M.; Duclot, M. J. Fast Ion Transport in Solids, editado por Vashisha, P.; Mundy, J.N. e Shenoy, G.K. Ed. North Holland, New York, p.131, 1979
- ³⁰ Guinot, S.; Salmon, E.; Penneau, J. F.; Fauvarque, J. F. A new class of PEO-based SPEs: structure, conductivity and application to alkaline secondary batteries. *Electrochimica Acta*, 43, p. 1163-1170, 1998.
- ³¹ Doyle, M. Newmam, J.; *J. Analysis of Transference Number Measurements Based on the Potentiostatic Polarization of Solid Polymer Electrolytes* *Electrochem. Soc.*, 142, p. 3465 - 3468, 1995.
- ³² Bruce, Peter G. Structure and electrochemistry of polymer electrolyte. *Electrochim. Acta*; 40, 2077 - 2085, 1995.

-
- ³³ Stephan, A. M. Poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) (PVdF-HFP) based composite electrolytes for lithium batteries. *European Polymer Journal*, 42, p. 21-42, 2006.
- ³⁴ Berthier, C.; Gorecki, W., Minier, M., Armand, M.B.; Chabagno, J.M., Rigand, P. Microscopic investigation of ionic conductivity in alkali metal salts-poly(ethylene oxide) adducts. *Solid State Ionics*, 11, p. 91-95, 1983.
- ³⁵ Cimmino, S.; Martuscelli, E.; Silvestre, C.; Canetti, M.; Lalla, C.; Seves, A. Poly(ethylene oxide)/poly(ethyl methacrylate) blends: Crystallization, melting behavior, and miscibility. *J. Polym.Sci: Polym.Phys.*, 27, p. 1781-1794, (1989).
- ³⁶ Yamada, A.; Goodenough, J. B. Keggin-Type Heteropolyacids as electrode Materials for Electrochemical Supercapacitors. *J. Electrochem. Soc.*, 145, p. 737-743, 1998.
- ³⁷ Park, K. W.; Ahn, H. J.; Sung, Y. E. All-solid-state supercapacitor using a Nafion (R) polymer membrane and its hybridization with a direct methanol fuel cell. *J. Power Sources*, 109, p. 500-506, 2002.
- ³⁸ Cunha, F. O.V. Desenvolvimento de Redes de Polímeros Interpenetrantes (IPN) Para a Aplicação como Eletrólito Polimérico. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais), Porto Alegre, 2005.
- ³⁹ Farrington, G. C.; Linford, R. C. "Polymer Electrolyte Reviews-2", Editado por J. R. MacCallum, C.A. Vicent, Elsevier, Essex, Inglaterra, 1987.
- ⁴⁰ Vieira, D. F.; Avllaneda, C. O.; Pawlicka, A. Conductivity study of a gelatin-based polymer electrolyte. *Electrochimica Acta*, 53, p. 1404-1408, 2007.
- ⁴¹ LeNest, J. F.; Callens, S.; Gandini, A.; Armand, M. New polymer network for ionic conduction. *Electrochim. Acta*, 37, p. 1585-1588, 1992.
- ⁴² Ito, Y.; Kanehori, K.; Miyauchi, K.; kudo, T. Ionic conductivity of electrolytes formed from PEO-LiCF₃SO₃ complex with low molecular weight poly(ethylene glycol). *J. Mater. Sci.*, 22, p. 1845-1849, 1987.
- ⁴³ Wieczorek, W.; Stevens, J. R. Impedance spectroscopy and phase structure of polyether-poly(methyl methacrylate)- LiCF₃SO₃ blend-based electrolytes. *J. Phys. Chem. B*, 101, p. 1529-1534, 1997.

-
- ⁴⁴ Apetecchi, G. B.; Croce, F.; Scrosati, B. High-performance electrolyte membranes for plastic lithium batteries. *J. Power Sources*, 66, p. 77-82, 1997.
- ⁴⁵ Apetecchi, G. B.; Dautzenberg, G.; Scrosati, B. A new class of advanced polymer electrolytes and their relevance in plastic-like, rechargeable lithium batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 143, p. 6-12, 1996.
- ⁴⁶ Armand, M. B.; Chabagno, J. M.; Duclot, M.; Second international Meeting on solid electrolytes, extended abstract, St. Andrews, Escócia, 1978.
- ⁴⁷ MacCallum, J. R.; Vicent, C. A. "Polymer Electrolyte Reviews-2", Editado por J. R. MacCallum, C.A. Vicent, Elsevier, Essex, Inglaterra, 1989.
- ⁴⁸ Carlsson, P.; Mattsson, B.; Swenson, J.; Torell, L. M.; Kall, M.; Borjesson, L.; McGreevy, R. L.; Mortensen, K.; Gabrys, B. Neutron-scattering studies of a polymer electrolyte, PPO-LiClO₄. *Solid State Ionics*, 113-115, p. 139-147, 1998.
- ⁴⁹ Andersson, D.; Carlsson, P.; Engberg, D.; Torell, L. M.; Börjesson, L.; McGreevy, R.L.; Howells, W.S. Modeling of segmental dynamics in polymer electrolyte PPO- LiClO₄, by surface fitting of quasi-elastic neutron scattering data. *Physica B*, 266, p. 126-130, 1999.
- ⁵⁰ Carlsson, P.; Swenson, J.; Borjesson, L.; McGreevy, R. L.; Jacobsson, P.; Torell, L. M.; Howells, W. S. Neutron diffraction investigations of the cation coordination in a amorphous polymer electrolyte, PPO-LiClO₄. *Electrochimica Acta*, 45, p. 1449-1452, 2000.
- ⁵¹ Carlsson, P.; Swenson, J.; McGreevy, R. L.; Gabrys, B.; Howells, W. S.; Borjesson, L.; Torell, L.M. Structural and dynamical properties of polymer electrolytes PPO-LiClO₄. *Physica B*, 234-236, p. 231-235, 1997.
- ⁵² Ericson, H.; Mattsson, B.; Torell, L.M.; Rinne, H.; Sundholm, F. A Raman Spectroscopic Investigation of methoxyl end capped PPO doped with NaCF₃SO₃. *Electrochimica Acta*, 43, p. 1401-1405, 1998.
- ⁵³ Bernson A.; Lindgren J. Free ions and ion paring/ clustering in the system LiCF₃SO₃-PPO_n. *Solid State Ionics*, 60 p.37-41, 1993.
- ⁵⁴ Huang, W.; Frech, R. Raman spectra of PPO-salt complexes: Mixed cations and mixed anions. *Solid State Ionics*, 53-56, p. 1095-1101, 1992.

-
- ⁵⁵ Jannasch, P. Ion conducting electrolyte based on aggregating comblike poly(propylene oxide). *Polymer*, 42, p. 8629-8635, 2001.
- ⁵⁶ Roux, C.; Sanchez, J.Y. Ionic conductivities of PPO-LiTFSI complexes. *Solid State Ionics*, 72, p. 160-164, 1994.
- ⁵⁷ Akashi, H.; Tanaka, K.; Sekai, K. J. An Ionic Conductivity and Spectroscopic Study of Ionic Transport Mechanism in Fire-Retardant Polyacrylonitrile-Based Gel Electrolytes for Li Polymer Batteries. *Electrochem. Soc.* 145, p. 881-887, 1998
- ⁵⁸ Starkey, S. R.; Frech, R. Plasticizer interactions with polymer and salt in propylene carbonate-poly(acrylonitrile)-lithium triflate. *Electrochim. Acta*, 42. P. 471-474, 1997.
- ⁵⁹ Wang, Z.; Huang, B.; Huang, H.; Xue, R.; Chen, L.; Wang, F. A vibrational spectroscopic study on the interaction between lithium salt and ethylene carbonate plasticizer for PAN – based electrolytes. *J. Electrochem. Soc.*, 143, p.1510-1514, 1996.
- ⁶⁰ Croce, F.; Brown, S. D.; Greenbaum, S. G.; Slane, S.M., Salomon, M. Lithium – NMR and ionic conductivity studies of gel electrolytes based on poly (acrylonitrile). *Chem. Mater.*, 5, p. 1268-1272, 1993.
- ⁶¹ Permunage, D.; Pasquariello, D. M.; Abraham, K. M. Polyacrylonitrile-based electrolytes with ternary solvent mixtures as plasticizers. *J. Electrochem. Soc.*, 142, p. 1789 -1798, 1995.
- ⁶² Choe, H. S.; B. G. Carrol, D. M. Pasquariello, Abraham, K.M. Characterization of some polyacrylonitrile-based electrolytes. *Chem. Mater.*, 9, p. 369-379, 1997.
- ⁶³ Dautzanberg, G.; Croce, F.; Passerini, S.; Scrosati, B. Characterization PAN-based gel electrolytes. Electrochemical stability and lithium cyclability. *Chem. Mater.*, 6, p. 538-542, 1994.
- ⁶⁴ Abraham, K. M.; Choe, H. S.; Pasquariello, D. M. Polyacrylonitrile electrolyte-based Li ion batteries, *Electrochim, Acta*, 43, p. 2399-2412, 1988.
- ⁶⁵ Huang, B.; Wang, Z.; Li, G.; Huang H.; Xue, R.; Chen, L. Lithium ion conduction in polymer electrolytes based on PAN. *Solid State Ionics*, 85,p. 79-84, 1996.

-
- ⁶⁶ Wang, Z.; Huang, B.; Xue, R.; Huang, X.; Chen, L. Spectroscopic investigation of interactions among components and ion transport mechanism in polyacrylonitrile based electrolytes. *Solid State Ionics*, 121, p. 141-156, 1999.
- ⁶⁷ Chen, H. W.; Lin, T. P.; Chang, F. C. Ionic conductivity enhancement of the plasticized PMMA/ LiClO₄ polymer nanocomposite electrolyte containing clay. *Polymer*, 43, p. 5281-5288, 2002.
- ⁶⁸ Agnihotry, S. A.; Pradeep; Sekhon, S.S.. PMMA based gel electrolyte for EC smart windows. *Electrochem. Acta*, 44, p. 3121-3126, 1999.
- ⁶⁹ Reiter, J.; Vondrák, J.; Micka, Z. The electrochemical redox process in PMMA gel electrolytes – behavior of transition metal complexes. *Electrochem. Acta*, 50, p. 4469-4476, 2005.
- ⁷⁰ Deepa, M.; Sharma, N.; Agnihotry, S. A.; Singh, S.; Lal, T.; Chandra, R. Conductivity and Viscosity of liquid and gel electrolytes based on LiClO₄, LiN(CF₃SO₂)₂ and PMMA. *Solid State Ionics*, 152-153, p. 253-258, 2002.
- ⁷¹ Svanberg, C.; Pyckout-Hintzen, W.; Börjesson, L. Network structure of poly (methyl methacrylate) – based gels and gels electrolytes. *Electrochem. Acta*, 51, p. 4153-4156, 2006.
- ⁷² Krejza, O.; Velická, J.; Sedlaríková, M.; Vondrák, J. The presence of nanostructured Al₂O₃ in PMMA-based gel electrolytes. *Journal of Power Sources*, 178, p. 774 -778, 2008.
- ⁷³ Bohnke, O.; Frand, G.; Rezrazi, M.; Rousselot, C.; Truche, C; Fast ion transport in new lithium electrolytes gelled with PMMA. 2. Influence of lithium salt concentration. *Solid State Ionics*, 66, p. 105-112, 1993.
- ⁷⁴ Quartarone, E.; Tomasi, C.; Mustarelli, P.; Appetecchi, G. B.; Croce, F. Long-term structural stability of PMMA-based gel polymer electrolytes, *Electrochemi. Acta*, 43, p. 1435-1439, 1988.
- ⁷⁵ Iijima, T.; Toyoguchi, Y.; Eda, N. Quase-Solid Organic Electrolytes gelatinized with polymethyl-methacrylate and their applications for lithium batteries. *Denki Kagaku*, 53, p. 619-623, 1985.
- ⁷⁶ Ramesh, S.; Rekha, L.; Radhakrishna, S.; Arof, A. K.; in: Chowdari B. V. R; Lal, K.; Agnihotry, S. A.; Khare, N.; Sekhon, S. S.; Srivastava, P.C.; Chandra, S.

(Eds). Electrical conductivity of impurity doped poly (vinyl chloride). *Solid State Ionics: Science and Technology, World Scientific, Singapore*, p. 201-205, 1998.

⁷⁷ Alamgir, M.. Abraham, K.M. Li Ion Conductive Electrolytes Based on Poly(vinyl chloride). *J. Electrochem. Soc.* 140, p. L96 – L97, 1993.

⁷⁸ Pistoia, G.; Antonini, A. Wang, G. Impedance study on the reactivity of gel polymer electrolytes towards a lithium electrode, *J. Power Sources*, 58, p. 139-144, 1996.

⁷⁹ Rajendran, S. Experimental investigations on PVC – LiAsF₆- DBP polymer electrolyte systems. *J. Power Sources*, 87, p. 218-222, 2000.

⁸⁰ Sung, H.; Wang, Y.; Wan, C, Preparation and characterization of Poly(vinyl chloride-co-vinyl acetate) – based gel electrolytes for Li-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 145, p. 1207-1211, 1998.

⁸¹ Sukeshini, A. M.; Nishimoto, A.; Watanabe, M. Transport and electro-chemical characterization of plasticized poly(vinyl chloride) solid electrolytes, *Solid State Ionics*, 86-88, p. 385-393, 1996.

⁸² Ramesh S.; Arof A. K.. Structural, thermal and electrochemical cell characteristics of poly (vinyl chloride) – based polymer electrolytes. *Journal of Power Sources*, 99, p. 41-47, 2001.

⁸³ Fuller J.; Breda A. C.; Carlein R. T. Ionic Liquid-Polymer Gel Electrolytes . *J. Electrochem. Soc.*, 144, p. L67-L67, 1997.

⁸⁴ Jacob, M. M. E.; Arof. A. K. FTIR studies of DMF plasticized polyvinylidene fluoride based polymer electrolytes . *Electrochim. Acta*, 45, p. 1701-1706, 2000.

⁸⁵ Liu, X.; Osaka, T. All-Solid-State Electric Double-Layer Capacitor with Isotropic High-Density Graphite Electrode and Polyethylene Oxide/ LiClO₄ Polymer Electrolyte *J. Electrochem. Soc.*, 143, p. 3982- 3986, 1996.

⁸⁶ Panero, S.; Prospero, P.; Scrosati, B. Properties of electrochemically synthesized polymers—V. The polymer electrode/polymer electrolyte interface. *Electrochim. Acta*, 32, p. 1461- 1468, 1987.

⁸⁷ Kohjiva, S.; Horiuchi, T. Yamashita, S. Elastomeric ionic conductors from poly(ethylene oxide-co-epichlorohydrin)s *Electrochim. Acta*, 37, p. 1721-1723, 1992.

-
- ⁸⁸ Ikeda, Y.; Masui, H.M.; Syoji, S.; Sakashita, T.; Matoba, Y.; Kohjiva, S. Comb-shaped High Molecular Weight Polyether Consisting of Oxyethylene Units for Polymer Solid Electrolyte. *Polymer Internacional*, 43, p. 269-273, 1997.
- ⁸⁹ Wolfensom, A.E.; Torresi, R.M.; Bonagamba, T. J.; De Paoli, M. -A.; Panepucci, H. ¹³C NMR and conductivity measurements of ethylene oxide-epychloridrine copolymer doped with LiClO₄ *Solid State Ionics*, 85, p. 219-223, 1996.
- ⁹⁰ Goulart Silva,G.; Lemes, N.H.T.; Fonseca, C.N.P.; De Paoli, M.-A. Solid state polymeric electrolytes based on poly(epichlorohydrin). *Solid State Ionics*, 93, 105-116, 1997.
- ⁹¹ M.Watanabe, M. Kanba, H. Matsuda, K. Tsunemi, K. Mizoguchi, E. Tsuchida,, I. Shinohara, High lithium ionic conductivity of polymeric solid electrolytes. *Macrol. Chem. Rapid Comm.*, 2, p. 741-744, 1981.
- ⁹² K. Tsunemi, H. Ohno, E. Tsuchida. A mechanism of ionic conduction of poly (vinylidene fluoride)-lithium perchlorate hybrid films. *Eletrochim.Acta*, 28, p. 833-837, 1983.
- ⁹³ Rodrigues, L. C.; Barbosa, P. C.; Silva, M. M.; Smith, M. J. Electrochemical and thermal properties of polymer electrolytes based on poly(epichlorohydrin-co-ethelene oxide-co-ally glycidyl ether). *Electrochimica Acta*, 53, p. 1427-1431, 2007.
- ⁹⁴ Lobitz, P.; Füllbier, H.; Reiche, A.; Illner, J.C. Ionic conductivity in poly (ethylene oxide) – poly (alkylmethacrylate) – block copolymer mixtures with LiI. *Solid State Ionics*, 58, p. 41-48, 1992.
- ⁹⁵ Wen, Z.; Itoh, T.; Uno, T.; Kubo, M.; Yamamoto, O. Thermal, electrical, and mechanical properties of composite polymer electrolytes based on cross-liked poly (ethelene oxide-co-propylene oxide) and ceramic filler. *Solid State Ionics*, 160, p. 141-148, 2003.
- ⁹⁶ Gray, F. M. “*Solid Polymer Electrolytes*”. VCH, Nova Iroque, p. 46, 1991.
- ⁹⁷ Plancha, M. J. C.; Rangel, C. M.; Sequeira, C. A. C. Pseudo-equilibrium phase diagrams for PEO-Zn salts-based electrolytes. *Solid State Ionics*, 116, p. 293-300, 1999.

-
- ⁹⁸ M. D. Glasse; R. G. Linford; W. S. Schlindwein, “*Proc. Second Int. Symposium on Polymer Electrolyte*”, Elsevier, Londres, p. 1989, 1989.
- ⁹⁹ Yang, H.; Huq, R.; Farrington, G. C. Conductivity in PEO-based Zn(II) polymer electrolytes. *Solid State Ionics*, 40/41, p. 663-665, 1990.
- ¹⁰⁰ Mitra, S.; Kulkarni, A. R. Electrical conductivity studies on the plasticized PEO-DBP-CdX (X=Cl; SO₄) polymer electrolytes. *Solid State Ionics*, 154-155, p. 37-43, 2002.
- ¹⁰¹ Atchia, S.; Gorecki, W.; Armand, M.; Deroo, D. Ionic conduction in PEO-Perfluorosulphonimide divalent salt complexes. *Electrochimica Acta*, 37, p. 1743-1745, 1992.
- ¹⁰² Dissanayake, M. A. K. L.; Jayathilaka, P. A. R. D.; Bokalawela, R. S. P. Ionic conductivity of PEO₉:Cu(CF₃SO₃)₂: Al₂O₃ nano-composite solid electrolyte. *Electrochimica Acta*, 50, p. 5602-5605, 2005.
- ¹⁰³ Chowdari, B. V. R.; huq, R.; Farrington, G. C. Thermal and electrical characterization of PEO-based polymer electrolytes containing mixed Co (II) and Li(I). *Solid State Ionics*, 57, p. 49-58, 1992.
- ¹⁰⁴ Cao, F.; Oskam, G.; Searson C. A solid state, dye sensitized photoelectrochemical cell. *J. Phys. Chem.*, 99, p. 17071-17073, 1995.
- ¹⁰⁵ Nogueira, A. F.; Alonso-Vante, N.; De Paoli, M.-A. Solid-state photoelectrochemical device using poly(o-methoxy aniline) as sensitizer and an ionic conductive elastomer as electrolyte. *Synthetic Metals*, 105, p. 23–27, 1999.
- ¹⁰⁶ Nogueira, A. F.; Durrant, J. R.; De Paoli, M.-A. Dye-sensitized nanocrystalline solar cells employing a polymer electrolyte. *Advanced Materials*, 13, p. 826–830, 2001.
- ¹⁰⁷ Benedetti, J. E.; Gonçalves, A. D.; Formiga, A. L. B.; Paoli, M. –A.; Li, X.; Durrant, J. R.; Nogueira, A. F. A polymer gel electrolyte composed of a poly(ethylene oxide) copolymer and the influence of its composition on the dynamics and performance of dye-sensitized solar cells. *Journal of Power Sources*, 195, p. 1246-1255, 2010.

-
- ¹⁰⁸ Bellei, M. A, Desenvolvimento de Catodos de Óxidos de Manganês Litiados Dopados com Cs, Al e Bi. Dissertação de Mestrado. São Francisco (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade). Itatiba (SP) 2007.
- ¹⁰⁹ Marchesi, L. F. Q. P. Caracterização dos Processos de Eletrodo em Compostos do Tipo $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ Utilizando Técnicas de Impedância. Tese de Doutorado em Química. Universidade Federal de São Carlos (Doutorado em Química), 2005.
- ¹¹⁰ Costa R. G. F. Dispositivos eletrocromicos com eletrólitos sólidos poliméricos à base de amido. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de São Carlos (Mestrado em Química), São Carlos, 2006.
- ¹¹¹ Santos, A. R. Análise por impedância eletroquímica “on-line” de conjuntos eletrodo/membrana (MEA) de células a combustíveis a membrana polimérica (PEMFC). Tese de Doutorado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (Doutorado em Ciências), Universidade de São Paulo, 2007.
- ¹¹² Gusso, C. Preparação, caracterização e propriedades elétricas do eletrólito sólido $\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{2,9}$. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais), Curitiba, 2008.
- ¹¹³ Silva, P. R. Estudo laboratorial da estabilidade de filmes de sulfeto de ferro visando ao monitoramento da corrosão em unidades de craqueamento catalítico fluido. Tese de doutorado. Universidade Federal do Paraná (doutorado em Engenharia e Ciência de Materiais), 2007.
- ¹¹⁴ Brett, A. M. O.; Brett, C. M. A. “Electroquímica: Princípios , métodos e aplicações”. New York: Oxford, 1993.
- ¹¹⁵ Machado, G. O. Preparação e caracterização de eletrólitos sólidos poliméricos a partir dos derivados de celulose – hidroxietilcelulose e hidroxipropilcelulose. Tese de Doutorado. Universidade Federal de São Carlos (Doutorado área Interunidas em Ciências e Engenharia de Materiais da EESC, IQSC e IFSC), São Carlos, 2004.
- ¹¹⁶ Lavall, R. L. Estrutura e propriedades de materiais eletrólitos e compósitos poliméricos e sua aplicação em capacitores eletroquímicos de dupla camada. Tese de doutorado. Universidade Federal de Minas Gerais (Doutorado em Ciências. 2008.

-
- ¹¹⁷ Bruce, P. G. Electrical Measurements on polymer electrolytes. In: Maccallum, J. R.; Vicebt, C. A (Eds). "Polymer Electrolyte Reviews 1". Londres, Elsevier Applied Science, p. 237-274, 1987.
- ¹¹⁸ Qian, X.; Gu, N.; Cheng, Z.; Yang, X.; Wang, E.; Dong, S. Impedance study of (PEO)₁₀LiClO₄-Al₂O₃ composite polymer electrolyte with blocking electrodes. *Electrochim. Acta*, 46, p. 1829-1836, 2001.
- ¹¹⁹ Bruce, P. G.; McGregor, E. S.; Vincent, C. A. The perfectly polarized polymer electrolyte/electrode interface. *Electrochim. Acta*, 37, p. 1525-1527, 1992.
- ¹²⁰ Ren, X.; Pickup, P. G. An impedance study of electron transport and electron transfer in composite polypyrrole + polystyrenesulphonate films. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 420, p. 251-257, 1997.
- ¹²¹ Saito, Y.; Capiglia, C.; Yamamoto, H.; Mustarelli, P. Ionic Conduction Mechanisms of Polyvinylidene fluoride-Hexafluoropropylene Type Polymer Electrolytes with LiN(CF₃SO₂)₂. *J. Electrochem. Soc.* 147, p. 1645-1650, 2000.
- ¹²² Kim, J. Y.; Kim, S. H. Ionic conduction behavior of network polymer electrolytes based on phosphate and polyether copolymers. *Solid State Ionics*, 124, p. 91-99, 1999.
- ¹²³ Croce, F.; Gerace, F.; Dautzemberg, G.; Passerini, S.; Appetecchi, G. B.; Scrosati, B. Synthesis and characterization of highly conducting gel electrolytes. *Electrochim. Acta*, 39, p. 2187-2194, 1994.
- ¹²⁴ Moraes, A.; Loiola, L. M. D.; Benedetti, J. E.; Gonçalves, A. S.; Avellaneda, C. A. O.; Clerici, J. H.; Cotta, M. A.; F., Nogueira A. Enhancing in the performance of dye-sensitized solar cells by incorporation of functionalized multi-walled carbon nanotubes into TiO₂ films: The role of MWCNT addition. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 251, p. 78-84, 2013.
- ¹²⁵ Chiacchio, R. S. "Montagem e caracterização de um dispositivo eletrônico usando polímero condutor. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas (Mestrado em Química), 2004.
- ¹²⁶ Deysol. Disponível em: < [https://secure.dyesol.com/index.php?template=Individual + Product&itemid=11&catid=4](https://secure.dyesol.com/index.php?template=Individual+Product&itemid=11&catid=4)>. Acesso em: 28 janeiro de 2013.

-
- ¹²⁷ Deyesol. Disponível em: < <https://secure.dyesol.com/index.php?template=Individual+Product&itemid=20&catid=4>>. Acesso em: 28 janeiro de 2013.
- ¹²⁸ Marinado, T. Photoelectrochemical studies of dye-sensitized solar cells using organic dyes. Tese de doutorado. School of Chemical Science and Engineering - Kungliga Tekniska Högskolan, Stockholm, 2009.
- ¹²⁹ Parra, D. F.; Lugao, A B; Ferreto, H; Lima, L F C P. Caracterização por FTIR e TG/DTG do copolímero politetrafluoroetileno-g-1, 3-butadieno. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2006, Foz do Iguaçu. CD- Proceedings, 2006.
- ¹³⁰ Araújo, E.B. Estudando Vidros Por Meio de Análise Térmica Diferencial. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, Brasil, 20, p. 359-362, 1998.
- ¹³¹ Berwing, E.; Severgnini, V.L.S.; Soldi, M.S.; Bianco, G.; Pinheiro, E.E.; Pires, A. T. N.; Soldi, V. Thermal degradation of ionene polymers in inert atmosphere. *Polymer Degradation and Stability*, 79, 93-98, 2003.
- ¹³² Lombardo, P. C. Fotooxidação do compósito poli(óxido de etileno)/montmorilonita. Influência da argila e fotoestabilizantes. Dissertação de Mestrado (Engenharia e Ciência de Materiais). Universidade de São Paulo, 2012.
- ¹³³ Vrandecic, N. S.; Erceg, M.; Jakic, M.; Klaric, I. Kinetics analysis of thermal degradation of poly(ethylene glycol) and poly(ethylene oxide) of different molecular weight. *Thermochimica Acta*, 498, 71-78, 2010.
- ¹³⁴ Wang, H.; Liu, S.; KelongHuang.; Ying, X.; Liu, Y.; Peng, S. BMIMBF₄ Ionic Liquid Mixtures Electrolyte for Li-ion Batteries. *Internacional Journal of Electrochimica Science*, 7, 1688-1698, 2012.
- ¹³⁵ Ionashiro, M.; Giolito, I. Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica. *Cerâmica*, p. 26, 1980.
- ¹³⁶ Magistris, A.; Mustarelli, P.; Quartarone, E.; Tomasi, C. Transport and thermal properties of (PEO)_n – LiPF₆ electrolytes for super-ambient applications. *Solid State Ionics*, 136-137, p. 1241-1247, 2000.
- ¹³⁷ Justin Raj, C.; Varma, K.B.R. Synthesis and electrical properties of the (PVA)_{0.7}(KI)_{0.3}.xH₂SO₄ (0 ≤ x ≤ 5) polymer electrolytes and their performance in a primary Zn/MnO₂ battery. *Electrochim. Acta*, 56, p. 649-656, 2010.

-
- ¹³⁸ Nithya, H.; Selvasekarapandian, S.; Arun Kumar, D.; Sakunthala, A.; Hema, M.; Christopherselvin, P.; Junichi Kawamura; Baskaran, R.; Sanjeeviraja, C. Thermal and dielectric studies of polymer electrolyte based on P(ECH-EO). *Materials Chemistry and Physics*, 126, p. 404-408, 2011.
- ¹³⁹ Eliasson, H., Albinsson, I. e Mellander, B.-E. Dielectric and conductivity studies of silver ion conducting polymer electrolyte. *Electrochimica Acta*, 43, p. 1459-1463, 1998.
- ¹⁴⁰ Sarij, A. L. e Singh, R. K. Thermal, dielectric and conductivity studies on PVA/Ionic liquid [EMIM][EtSO₄] based polymer electrolytes. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 73, p. 162-168, 2012.
- ¹⁴¹ Nucci, A. M. Estudos de propriedades dielétricas de sistemas epoxy-anidrido. Tese de doutorado (Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005.
- ¹⁴² Araújo, A.C.V.; Oliveira, R.J.; Alves JR, S.; Rodrigues, A.R.; Machado, F. L. A.; Cabral, F. A. O.; Azevedo, W. M. Synthesis, Characterization and Magnetic Properties of Polyaniline-Magnetite Nanocomposites. *Synthetic Metals*, 160, p. 685-690, 2010.
- ¹⁴³ Silva, M. J. Preparação e Caracterização Elétrica do Compósito de Poliuretano/Negro de Fumo. Dissertação de Mestrado (Ciência dos Materiais). Universidade Estadual Paulista, 2009.
- ¹⁴⁴ Karan, N.K.; Pradhan, D. K.; Thomas, R.; Natesan, B.; Katiyar, R.S. Solid polymer electrolytes based on polyethelene oxide and lithium trifluoro-methane sulfonate (PEO-LiCF₃SO₃): Ionic conductivity and dielectric relaxation. *Solid States Ionics*, 179, p. 689-696, 2008.
- ¹⁴⁵ Cezare, T. T. P(EO-AGE) como matriz em eletrólito sólido polimérico. Dissertação de Mestrado (Engenharia e Ciência de Materiais). Universidade São Francisco, 2008.
- ¹⁴⁶ Singh, P. K.; Bhattacharya, B.; Mehra, R. M.; Rhee, H-W. Plasticizer doped ionic liquid incorporated solid polymer electrolytes for photovoltaic application. *Current Applied Physics*, 11, p. 616 – 619, 2011.
- ¹⁴⁷ Baril, D.; Michot, C.; Armand, M. Electrochemistry of liquids vs. solids: polymer electrolytes. *Solid State Ionics*, 94, p. 35-47, 1997.

-
- ¹⁴⁸ Shriver, D. F. e Atkins, P. “Química Inorgânica”. 4. ed. Porto Alegre. Bookman, p. 518-519, 2008.
- ¹⁴⁹ Shujahadeen, B., Aziz, Z. H. Z. e Arof, A. K. Effect of silver nanoparticles on DC conductivity in chitosan-silver triflate polymer electrolyte. *Physics B*, 405, p. 4429-4433, 2010.
- ¹⁵⁰ Kumar, M. e Sekhon, S. S. Role of plasticizer’s dielectric constant on conductivity modification of PEO-NH₄F polymer electrolytes. *European Polymer Journal*, 38, p. 1297-1304, 2002.
- ¹⁵¹ Khair, A. S. A., Puteh, R. e Arof, A. K. Conductivity studies of a chitosan-based polymer electrolyte. *Physica B*, 373, p. 23-27, 2006.
- ¹⁵² Padma Kumar, P. e Yashonath, S. Ionic conduction in the solid state. *Journal of Chemical Sciences*, 118, p. 135-154, 2006.
- ¹⁵³ Osman, Z.; Mohd Ghazali, M. I.; Othmon, L.; Md Isa, K. B. AC ionic conductivity and DC polarization method of lithium ion transport in PMMA – LiBF₄ gel polymer electrolytes. *Results in Physics*, 2, p. 1-4, 2004.
- ¹⁵⁴ Vondrák, J.; Sedlářiková, M.; Velická, J.; Klápšte, B.; Novák, V.; Reiter, J. Gel polymer electrolytes based on PMMA. *Electrochimica Acta*, 46, p. 2047 – 2048, 2001.
- ¹⁵⁵ Vondrák, J.; Sedlářiková, M.; Velická, J.; Klápště, B.; Novák, V.; Reiter, J. Gel polymer electrolytes based on PMMA: III. PMMA gels containing cadmium. *Journal of Electrochimica Acta*, 48, p. 1001-1004, 2003.
- ¹⁵⁶ Pitawala, H. M. J. C., Dissanayake, M.A.K.L. e Seneviratne, V. A. Combined effect of Al₂O₃ nano-fillers and EC plasticizer on ionic conductivity enhancement in the solid polymer electrolyte (PEO)₉LiTf. *Solid State Ionics*, 178, p. 885-888, 2007.
- ¹⁵⁷ Kumar, D. e Hashmi, S. A. Ion transport and ion–filler-polymer interaction in poly(methyl methacrylate)-based, sodium ion conducting, gel polymer electrolytes dispersed with silica nanoparticles. *Journal of Power Sources*, 195, p. 5101-5108, 2010.

-
- ¹⁵⁸ Vieira, D. F. e Pawlicka, A. Optimization of performances of gelatin/LiBF₄-based polymer electrolytes by plasticizing. *Electrochimica Acta*, 55, p. 1489-1494, 2010.
- ¹⁵⁹ Plancha, M. J., Rangel, C. M. e Sequeira, C. A. C. Cation mobility in poly(ethylene oxide) solid electrolytes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 442, p. 91-97, 1998.
- ¹⁶⁰ Chowdai, B.V.R. *et al.* Solid State Ionics- Materials and Applications, World Scientific, Singapore, p.549, 1992. IN: Quartarone, E., Mustarelli, P. e Magistris, A. PEO-based composite polymer electrolytes. *Solid State Ionics*, 110, p. 1-14, 1998.
- ¹⁶¹ Daeneke, T.; Mozer, A. J.; Kwon, T-H.; Duffy, N. W.; Holmes, A. B.; Bach, U.; Spiccia, L. Dye Regeneration and Charge Recombination in Dye-Sensitized Solar Cells with Ferrocene Derivatives as Redox Mediators. *Energy Environ. Sci.*, 5, p. 7090-7099, 2012.
- ¹⁶² Skoog, D.A., West, D.M. e Holler, F.J. “Fundamentos de Química Analítica”, Tradução da 8^a ed. Norte-Americana. Thomson Learning Ltda, p. A-12-14, 2006.
- ¹⁶³ Nogueira, A. F. Conversão de Energia Luminosa em Eletricidade Utilizando TiO₂/corante/eletrolito polimérico. Universidade Estadual de Campinas (Mestrado em Química), 1998.
- ¹⁶⁴ D'Andrade, B. W.; Datta, S.; R., F. S.; Djurovich, P.; Polikarpov, E.; Thompson, M. E. Relationship between the ionization and oxidation potentials of molecular organic semiconductors. *Organic Electronics*, 6, p. 11-20, 2005.
- ¹⁶⁵ Djurovich, P. I.; Mayo, E. I.; Forrest, S. R.; Thompson, M. E. Measurement of lowest unoccupied molecular orbital energies of molecular organic semiconductors. *Organic Electronics*, 10, p. 515-520, 2009.
- ¹⁶⁶ Huang, Y.; Zhang, M.; Ye, L.; Guo, X.; Han, C. C.; Li, Y.; Hou, J. Molecular energy level modulation by changing the position of electron-donating side groups. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, p. 5700-5705, 2012.
- ¹⁶⁷ Lowe, J. P. e Peterson, K. A. “Quantum Chemistry”. 3rd. Elsevier Academic Press. United States of America, p. 275-276, 2006.

-
- ¹⁶⁸ Bisquert, J. Dilemmas of Dye-sensitized solar cells. *European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry*, 12, p. 1633-1636, 2011.
- ¹⁶⁹ Qin, P.; Yang, X.; Chen, R.; Sun, L. Influence of π - conjugation units in organic dyes-sensitized solar cells. *Journal of Physical Chemistry C*, 111, p. 1853-1860, 2007.
- ¹⁷⁰ Garnier, F.; Yassar, A.; Hajlaoui, R.; Horowitz, G.; Deloffre, F.; Servet, B.; Ries, S.; Alnot P. Molecular engineering of organic semiconductors: design of self-assembly properties in conjugated thiophene oligomers. *J. Am. Chem. Soc.*, 115, p. 8716–8721, 1993.
- ¹⁷¹ Liu, Y.; Jennings, J. R.; Huand, Y.; Wang, Q.;akeeruddin, S. M.; Gratzel, M. Cobalt Redox Mediators for Ruthenium-based dye-sensitized solar cells: a combined impedance spectroscopy and Near-IR transmittance study. *Journal of Physical Chemistry C*, 115, p. 18847-18855, 2011.
- ¹⁷²Olson, C.; Veldman, D.; Bakker, K.; Lenzmann, F. Characterization of the pore filling of solid state dye sensitized solar cells with photoinduced absorption spectroscopy. *International Journal of Photoenergy*, 2011, p. 1-11, 2011.
- ¹⁷³ Bedja, I.; Hagfeldt, A. Comparative study between dye-sensitized and CdS Quantum-Dots-Sensitized TiO₂ solar cells using photoinduced absorption spectroscopy. *Advances in OptoElectronics*, 2011, p. 1-5, 2011.
- ¹⁷⁴ Prado, D. A. Fabricação e caracterização de uma célula solar à partir do polímero poli(n-vinil-carbazol), PVK dopado com perclorato de lítio. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (Mestrado em Engenharia Elétrica), São Paulo, 2008
- ¹⁷⁵ Karmakar, A.; Ghosh, A. Dielectric permittivity and electric modulus of polyethylene oxide (PEO)–LiClO₄ composite electrolytes. *Current Applied Physics*, 12, p. 539-543, 2012.
- ¹⁷⁶ Saroj, A. L.; Singh, R.K. Thermal, dielectric and conductivity studies on PVA/Ionic liquid [EMIM][EtSO₄] based polymer electrolytes. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 73, p. 162-168, 2011.
- ¹⁷⁷Baskaran, R.; Selvasekarapandian, S.; Hirankumar, G.; Bhuvaneshwari. Vibrational, ac impedance and dielectric spectroscopic studies of

poly(vinylacetate)-*N,N*-dimethylformamide-LiClO₄ polymer gel electrolytes. *Journal of Power Sources*, 134, p. 235-240, 2004.

¹⁷⁸ Funke, K. Jump relaxation model and coupling model - a comparison.. *Journal of Non- Crystalline Solids*, 171, p. 1215-1221, 1994.

¹⁷⁹ Banerjee, S.; Kumar, A. Dielectric behavior and charge transport in polyaniline nanofiber reinforced PMMA composites. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71, p.381-388, 2010.

¹⁸⁰ Choudhary, S.; Sengwa, R. J. Dielectric relaxation spectroscopy and ion conduction in poly(ethylene oxide)-blend salts-montmorillonite nanocomposite electrolytes. *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, 49, p. 204-2013, 2011.

¹⁸¹ Ramya, C. S.; Selvasekarapandian, S.; Hirankumar, G.; Savitha, T.; Angelo, P. C. Investigation on dielectric relaxations of PVP-NH₄SCN polymer electrolyte. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354, p. 1494-1502, 2008.

¹⁸² Malathi, J.; Kumaravadivel, M.; Brahmanandhan, G. M.; Hema, M.; Baskaran. R.; Selvasekarapandian, S. Structural, thermal and electrical properties of PVA-LiCF₃SO₃ polymer electrolyte. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356, p. 2277-2281, 2010.

¹⁸³ Woo, H. J.; Majid, S. R.; Arof, A. K. Dielectric properties and morphology of polymer electrolyte based on poly(ϵ -caprolactone) and ammonium thiocyanate. *Materials Chemistry and Physics*, 134, p. 755-763, 2012.

¹⁸⁴ Ramesh, S.; Soon-Chien Lu, Morris, E. Towards magnesium ion conducting poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene)-based solid polymer electrolytes with great prospects: Ionic conductivity and dielectric behaviours. *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43, p. 806-812, 2012.