

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Instituto de Química

TESE DE DOUTORADO
Departamento: Química Inorgânica

**Preparação, Caracterização e Aplicação de
Eletrólitos Poliméricos Gel em Células Solares
TiO₂/Corante**

João Eduardo Benedetti

Orientadora: Profa. Dra. Ana Flávia Nogueira

Campinas, São Paulo, 2010

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO
INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP**

B434p Benedetti, João Eduardo.
Preparação, caracterização e aplicação de
eletrólitos poliméricos gel em células solares
TiO₂/corante / João Eduardo Benedetti. -- Campinas,
SP: [s.n], 2010.

Orientadora: Ana Flávia Nogueira.

Doutorado - Universidade Estadual de Campinas,
Instituto de Química.

1. Células solares TiO₂/corante. 2. Eletrólito.
3. Polimérico gel. 4. Eletrólito polimérico.
I. Nogueira, Ana Flávia. II. Universidade Estadual de
Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: Preparation, characterization and application of gel polymer electrolyte in dye sensitized solar cells

Palavras-chaves em inglês: Dye sensitized solar cells, Gel polymer, Electrolyte, Polymer electrolyte

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora: Profa. Dra. Ana Flávia Nogueira (orientadora), Profa. Dra. Neyde Yukie Murakami Iha (IQ-USP), Prof. Dr. Fritz Cavalcante Huguenin (IQ-USP), Prof. Dr. Fernando Aparecido Sígoli (IQ-UNICAMP), Profa. Dra. Teresa Dib Zambon Atvars (IQ-UNICAMP)

Data de defesa: 03/12/2010

“O ser humano vivência a si mesmo, seus pensamentos como algo separado do resto do universo, numa espécie de ilusão de ótica de sua consciência. E essa ilusão é uma espécie de prisão que nos restringe a nossos desejos pessoais, conceitos e ao afeto por pessoas mais próximas. Nossa principal tarefa é a de nos livrarmos dessa prisão, ampliando o nosso círculo de compaixão, para que ele abranja todos os seres vivos e toda a natureza em sua beleza. Ninguém conseguirá alcançar completamente esse objetivo, mas lutar pela sua realização já é por si só parte de nossa liberação e o alicerce de nossa segurança interior.”

Albert Einstein

Ao meu pai João Batista Benedetti (in memorian), a minha mãe Teresa Camilotti Benedetti e a meu irmão Jorge Luiz Benedetti pelo incentivo, amor e carinho durante toda minha vida. Nem se todas as palavras escritas nesta tese fossem transformadas em palavras de agradecimentos seriam suficientes para agradecê-los.

AGRADECIMENTOS

À Profa. Ana Flávia Nogueira por suas orientações, incentivos constantes, pela amizade e compreensão que se fez presente em todos os momentos desse trabalho.

Ao Prof. James R. Durrant pelas importantes discussões, orientações sobre células solares e a técnica de espectroscopia de absorção transiente onde contribuiu de maneira significativa para o término deste trabalho, pela oportunidade de estágio em seu laboratório no Imperial College em Londres.

Ao Prof. Alviclér Magalhães pelos experimentos e discussões de ressonância magnética nuclear, que contribuíram para o esclarecimento de importantes pontos deste trabalho.

Ao Prof. André L. B. Formiga pelos experimentos teóricos e discussão.

Ao Prof. Marco A. De Paoli pelas importantes colaborações.

À Profa. Cláudia Longo pelos ensinamentos da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica.

Às Profas Silmara Neves e Carla P. Fonseca, orientadoras do mestrado que incentivaram e contribuíram de forma decisiva para a minha formação.

Ao professor Victor Baranauskas da Engenharia Elétrica/Unicamp pelo uso do Espectroscópico Raman.

Ao meu amigo e colega de trabalho Dr. Agnaldo D. Gonçalves pela amizade sincera e intensa colaboração neste trabalho.

À Dra. Jilian N. de Freitas pela colaboração e pelos cafezinhos descontraídos na cantina da Física.

À Dra. Xiau Li, por ter me recebido com carinho em Londres e pelas importantes discussões sobre células solares.

Ao Dr. Brain O'Regan pelas discussões sobre eletrólitos e funcionamento das células solares durante os meus estudos em Londres.

Aos técnicos do LNLS pelo treinamento e auxílio no uso do microscópio eletrônico de varredura.

As minhas queridas alunas de Iniciação Científica, Aline Alves Corrêa e Mayara Carmello pela intensa dedicação ao trabalho.

Aos amigos e colegas integrantes do LNES e LPCR (integrantes e ex-integrantes), Luiz Carlos, Lucas Pedroni, Giovani Conturbia, César Avellaneda, Ivo, Hugo, Lívia Mesquita, Rosangela Karine, Gustavo Mamute, Agnaldo Maceió, Djalma o famoso “Dija”, Bruno Ito, Flávio Freitas, Ryan White “gringão”, Denise, João Paulo, Andréia, Joyce Araujo, Babara Mano, Filipe, Lea, Soraya, Thais e Caio.

Aos amigos e colegas do Imperial College, Piers R. F. Barnes, Andrea Listorti, Chun Hung Law e, especialmente, ao Assaf Y. Anderson pela ajuda nas medidas de absorção transiente.

Aos técnicos e funcionários do Instituto de Química da Unicamp que contribuíram direta ou indiretamente na realização deste trabalho, especialmente à Faby (TGA e DSC) à Raquel (DRX).

Aos amigos do Clube 8 de Setembro de Amparo/SP pelas horas descontraídas durante os cafés de domingo a tarde.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Fapesp) pela bolsa concedida.

Ao grupo Rede, Fapesp e Cnpq pelo apoio financeiro.

Ao laboratório de Microfabricação/LNLS por fornecer os contraeletrodos de platina.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica/LNLS, pelo uso do microscópio eletrônico de varredura (SEM-FEG).

À oportunidade de ter estudado Química, que permitiu essa jornada até aqui.

“Great Success!!”

CURRICULUM VITAE

Formação Acadêmica

Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais

Universidade São Francisco, SP, 2004-2006

Bach./Hab. em Química

Universidade São Francisco, SP, 2000-2004

Publicações

1. J. E. Benedetti, A. D. Gonçalves, A. L. B. Formiga, M. A. De Paoli, X. Li, J. R. Durrant, A. F. Nogueira, *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 (2010) 1246.
2. L. C. P. Almeida, A. D. Gonçalves, J. E. Benedetti, P. C. M. L. Miranda, L. C. Passoni, A. F. Nogueira, *Preparation of conducting polyanilines doped with Keggin-type polyoxometalates and their application as counter electrode in dye-sensitized solar cells* **Journal of Material Science**, 45 (2010) 5054.
3. C. Avellaneda, A. D. Gonçalves, J. E. Benedetti, A. F. Nogueira *Preparation and characterization of core-shell electrodes for application in gel-electrolyte-based dye-sensitized solar cells* **Electrochimica Acta**, 45 (2010) 5054.
4. J. N. de Freitas, J. E. Benedetti, F. S. Freitas, A. F. Nogueira, M. A. De Paoli. *Polymer electrolytes for dye-sensitized solar cells*. In: C. A. C. Sequeira; D. M. F. Santos. (Org.). Polymer electrolytes: fundamentals and applications. 1^o edição: **Woodhead Publishing**, 2010, p. 381-430.
5. J. E. Benedetti, M. A. De Paoli, A. F. Nogueira, *Enhancement of photocurrent generation and open circuit voltage in dye-sensitized TiO₂ solar cells using Li⁺ trapping species in the gel electrolyte* **Chemical Communication**, (2008) 688.

6. J. E. Benedetti, S. C. Canobre, C. P. Fonseca, S. Neves, *Morphological and electrochemical characterization of a poly(3-methylthiophene)/PVDF composite*, **Electrochimica Acta**, 2 (2007) 669.
7. C. P. Fonseca, J. E. Benedetti, S. Neves, *Poly(3-methylthiophene)/PVDF composite as an electrode for supercapacitor* **Journal of Power Sources**, 158 (2006) 789.

Trabalhos Submetidos

1. R. C. White, J. E. Benedetti, A. D. Gonçalves, W. Romão, B. G. Vaz, M. N. Eberlin, C. R. D. Correia, M. A. De Paoli, A. F. Nogueira, *Synthesis, characterization and introduction of a new ion-coordinating ruthenium sensitizer dye in quasi-solid state TiO₂ solar cells*, **submetido**.
2. L. C. P. Almeida, A. D. Gonçalves, J. E. Benedetti, A. F. Nogueira *Progress in counter electrodes for dye-sensitized solar cells*, **submetido como capítulo de livro**.
3. J. E. Benedetti, M. A. De Paoli, A. F. Nogueira, *Processo de obtenção de eletrólitos poliméricos gel contendo aditivos de baixa massa molecular e suas respectivas formulações para aplicação em células solares sensibilizadas por corante*, **submetido na forma de patente**.

Participação em Reuniões Científicas

1. J. E. Benedetti, J. R. Durrant, A. F. Nogueira, *Estudos dos processos cinéticos em células solares de TiO₂/corante* **33^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, Águas de Lindóia, Brasil, 28 a 31 de maio de 2010.
2. J. E. Benedetti, A. A. Corrêa, M. Carmello, A. F. Nogueira, *Dye-sensitized solar cells based on a cross-linked gel polymer electrolyte containing multi-wall carbon nanotubes* **International Conference on Advanced Materials**, Rio de Janeiro, Brasil, 20-25 setembro de 2009.

3. C. Avellaneda, A. S. Gonçalves, J. E. Benedetti, A. F. Nogueira, *Preparation and characterization of cores shell SrTiO₃, Al₂O₃, and MgO coated TiO₂ electrodes and their application in DSSC* **Excitonic Solar Cells**, Coventry, Inglaterra, 9-12 de setembro de 2008.
4. J. E. Benedetti, A. S. Gonçalves, A. F. Nogueira, *Poly(ethylene oxide-co-2-(2-methoxyethoxy) ethyl glycidyl ether) as a polymer electrolyte: properties and application in dye-sensitized solar cells* **11th International Symposium on Polymer Electrolyte**, Ofir, Portugal, 31 agosto a 5 de setembro de 2008.
5. C. Avellaneda, A. D. Gonçalves, J. E. Benedetti, A. F. Nogueira, *Characterization of nanostructure of different core shell working electrode for application in dye-sensitized solar cells* **11th International Symposium on Polymer Electrolyte**, Ofir, Portugal, 31 de agosto a 05 de setembro de 2008.
6. F. S. Freitas, J. E. Benedetti, B. I. Ito, J. N. Freitas, A. F. Nogueira, *Addition of an ionic liquid in polymer electrolytes for application in dye-sensitized solar cells* **11th International Symposium on Polymer Electrolyte**, Ofir, Portugal, 31 agosto a 5 de setembro de 2008.
7. J. E. Benedetti, M. A. De Paoli, A. F. Nogueira, *Influência da composição do eletrólito polimérico no desempenho de células solares de TiO₂ /corante* **31^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, Águas de Lindóia, Brasil, 26-29 de maio de 2008.
8. J. N. de Freitas, J. E. Benedetti, J. Gruber, A. F. Nogueira, *Síntese de nanopartículas de CdSe para aplicação em células solares* **31^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, Águas de Lindóia, Brasil, 26-29 de maio de 2008.
9. F. Freitas, J. E. Benedetti, A. F. Nogueira, *Aplicação de poli(etileno glicol dibenzoato) como aditivo ao polímero P(EO-EM)* **31^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, Águas de Lindóia, Brasil, 26-29 de maio de 2008.

10. J. E. Benedetti, M. A. De-Paoli, A. F. Nogueira, *Enhancement of photocurrent generation in dye-sensitized TiO₂ solar cells through addition of crown ether in gel polymer electrolyte* **IV Congresso Brasileiro de Pesquisa em Materiais (SBPmat)**, Natal, Brasil, 28 de outubro a 1 de novembro de 2007.
11. J. N. Freitas, J. E. Benedetti, A. D. Gonçalves, B. I. Ito, M. A. De Paoli, A. F. Nogueira, *New advances of dye sensitized solar cells using polymeric materials* **Macromolecules for a Safe, IUPAC and ACS Conference on Macromolecules for Safe, Sustainable and Healthy**, New York, USA, 10-13 de junho de 2007.
12. J. E. Benedetti, M. A. De Paoli, C. P. Fonseca, S. Neves, A. F. Nogueira, *Preparação e caracterização do eletrólito polimérico poli(óxido de etileno-co-2-(2-metoxietoxi) etil glicidil éter)/LiClO₄*, **30^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, Águas de Lindóia, Brasil, 31 de maio a 03 junho de 2008.

RESUMO

Este trabalho consistiu na preparação, caracterização e posterior aplicação de eletrólitos poliméricos gel em células solares de TiO_2 /corante. No **Capítulo I**, é apresentada uma introdução geral sobre células solares e eletrólitos poliméricos. O **Capítulo II** contém os objetivos deste trabalho. No **Capítulo III**, são preparados os eletrólitos polimérico gel utilizando a matriz polimérica de poli(óxido de etileno-co-2-(2-metoxietoxi) etil glicidil éter) (P(EO/EM)) contendo I_2 e várias concentrações de γ -butirolactona (GBL) e LiI. Esses eletrólitos foram caracterizados por medidas de calorimetria exploratória diferencial (DSC), ressonância magnética de ^7Li (RMN), termogravimetria (TGA), difração de raios-X (DRX), condutividade e voltametria cíclica (VC). O eletrólito polimérico gel P(EO/EM)/GBL/LiI/ I_2 apresentou excelentes propriedades químicas e eletroquímicas. Esses eletrólitos foram aplicados nas células solares de TiO_2 /corante, conforme é apresentado no **Capítulo IV**. As células solares foram caracterizadas por meio das curvas de corrente-potencial (J-V), estimativa do tempo de vida do elétron e espectroscopia de absorção transiente (TAS). De modo geral, os dispositivos montados com o eletrólito polimérico (P(EO/EM)/GBL/LiI/ I_2) apresentaram um aumento da fotocorrente com a incorporação de GBL no eletrólito. Esse resultado é influência da maior difusão das espécies redox no meio. Em contrapartida, o aumento da concentração de GBL no eletrólito também provocou uma acentuada perda no potencial de circuito aberto, o que foi relacionado ao aumento dos processos de recombinação na interfaces, contribuindo para a perda da eficiência das células solares. Para minimizar esses efeitos, no **Capítulo V**, é apresentada a caracterização por meio das

curvas de corrente-potencial da célula solar de TiO₂/corante montadas com o eletrólito P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂ preparado com *terc*-butilpiridina e éter coroa. A incorporação desses aditivos proporcionou um aumento de V_{oc} das células solares e, conseqüentemente, da eficiência dos dispositivos. O **Capítulo VI** apresenta os testes de estabilidade das células solares de TiO₂/corante preparadas com o eletrólito polimérico gel, no qual apresentou estabilidade apropriada durante 30 dias de teste. O **Capítulo VII** contém as principais conclusões deste trabalho e perspectiva de continuação para esta linha de pesquisa.

ABSTRACT

This thesis consisted in the preparation, characterization and application of gel polymer electrolytes in dye-sensitized TiO₂ solar cells. A general introduction to solar cells and to polymer electrolytes will be presented in **Chapter I**. **Chapter II** describes the aims of this work. **Chapter III** deals with the preparation of gel polymer electrolytes based on the poly(ethylene oxide-co-2-(2-methoxyethoxy) ethyl glycidyl ether) (P(EO/EM)) polymer matrix containing I₂ and different concentrations of γ -butyrolactone (GBL) and LiI. These electrolyte samples were characterized by differential scanning calorimetry (DSC), ⁷Li nuclear magnetic resonance (⁷Li RMN), thermogravimetry (TGA), X-ray diffraction (RDX), conductivity measurements and cyclic voltammetry (VC). The gel polymer electrolyte P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂ provided excellent chemical and electrochemical properties. The electrolytes were applied in dye-sensitized TiO₂ solar cells, as discussed in **Chapter IV**. Solar cells were characterized by current-voltage (I-V) curves, electron lifetime measurements and transient absorption spectroscopy (TAS). Most of the solar cells based on the polymer electrolyte P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂ presented an increase in photocurrent with the addition of GBL to the electrolyte composition. This result may be explained by the enhanced diffusion of redox species in the medium. However, a significant decrease in open-circuit voltage was observed after increasing the GBL concentration in the electrolyte composition. The decrease in open-circuit voltage was assigned to an increase in recombination losses taking place at the interfaces, which resulted in solar cells with lower performance. In order to minimize these drawbacks, dye-sensitized TiO₂ solar cells were assembled

with the electrolyte P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂ containing 4-*tert*-butylpyridine and crown ether molecules. The addition of these additives provided an increase in V_{oc} and, consequently, improved device performance. The characterization of these solar cells based on gel polymer electrolyte containing additives was carried out by means of current-voltage (I-V) curves, as discussed in **Chapter V**. Dye-sensitized TiO₂ solar cells based on gel polymer electrolyte were subjected to durability tests. Good durability results were achieved during a 30-day test, which are discussed in **Chapter VI**. **Chapter VII** deals with the main conclusions of this work and outlines some perspectives for the next steps of this research.

ÍNDICE

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	XXVI
LISTA DE TABELAS.....	XXX
LISTA DE FIGURAS.....	XXXII
CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO GERAL.....	1
I.1. Células solares fotovoltaicas.....	3
I.2. Células solares de TiO₂/corante.....	6
I.2.1. Princípio de funcionamento.....	7
I.2.2. Limitações.....	10
I.3. Eletrólitos poliméricos.....	11
I.4. Aplicação dos eletrólitos poliméricos em células solares.....	14
I.5. Referências.....	21
CAPÍTULO II – OBJETIVOS.....	27
CAPÍTULO III – PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO ELETRÓLITO POLIMÉRICO GEL.....	31
III.1. Introdução.....	33
III.2. Parte Experimental.....	37
III.2.1. Preparação das soluções poliméricas.....	37
III.2.2. Preparação das amostras de eletrólitos.....	38
III.2.3. Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	38
III.2.4. Ressonância Magnética Nuclear ⁷ Li (RMN).....	39

III.2.5. Termogravimetria (TGA).....	39
III.2.6. Difração de raios-X (DRX).....	39
III.2.7. Medidas de viscosidade.....	39
III.2.8. Medidas de condutividade.....	40
III.2.9. Medidas de voltametria cíclica (VC).....	42
III.3. Resultados e discussão.....	43
III.3.1. Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	43
III.3.2. Ressonância magnética nuclear ⁷ Li (RMN).....	47
III.3.3. Termogravimetria (TGA).....	56
III.3.4. Difração de raios-X (DRX).....	59
III.3.5. Condutividade em função da temperatura.....	61
III.3.6. Condutividade em função da concentração de sal e GBL.....	70
III.3.7. Espectroscopia Raman.....	73
III.3.8. Voltametria cíclica (VC).....	78
III.4. Conclusões.....	83
III.5. Referências.....	84
CAPÍTULO IV – APLICAÇÃO DO ELETRÓLITO POLIMÉRICO GEL EM CÉLULAS SOLARES DE TiO₂/CORANTE.....	89
IV.1. Introdução.....	91
IV.2. Parte experimental.....	103
IV.2.1. Análise térmica da suspensão de TiO ₂	103

IV.2.2. Preparação do contraeletrodo.....	103
IV.2.3. Preparação do filme de TiO ₂	103
IV.2.4. Sensibilização do filme de TiO ₂	105
IV.2.5. Deposição do eletrólito.....	106
IV.2.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	107
IV.2.7. Montagem e caracterização da célula solar.....	108
IV.2.7.1. Curva de corrente-potencial (I-V).....	108
IV.2.7.2. Medidas de decaimento de potencial.....	109
IV.2.8. Espectroscopia de absorção transiente.....	109
IV. 2.8.1. Preparação do fotoeletrodo.....	109
IV. 2.8.2. Preparação do contraeletrodo transparente.....	109
IV. 2.8.3. Preparação do eletrólito inerte.....	110
IV. 2.8.4. Montagem da célula solar.....	110
IV. 2.8.5. Medidas de absorção transiente.....	110
IV.2.9. Cálculos teóricos.....	111
IV.3. Resultados e discussão.....	112
IV.3.1. Análise térmica da solução coloidal de TiO ₂	112
IV.3.2. Caracterização morfológica dos filmes de TiO ₂	113
IV.3.3. Morfologia dos filmes de TiO ₂ /eletrólito.....	115
IV.3.4. Caracterização das células solares.....	117
IV.3.4.1. Curvas de corrente-potencial (I-V).....	117

IV.3.4.2. Estimativa do tempo de vida do elétron.....	127
IV.3.4.3. Espectroscopia de absorção transiente (TAS).....	131
IV.4. Conclusões.....	138
IV.5. Referências.....	139
CAPÍTULO – ELETRÓLITOS POLIMÉRICOS CONTENDO ADITIVOS.....	145
V.1. Introdução.....	147
V.2 Parte experimental.....	149
V.2.1. Preparação das soluções poliméricas.....	149
V.2.2 Medidas de condutividade do eletrólito.....	150
V.2.3. Montagem e caracterização da célula solar.....	150
V.2.4. Estimativa do coeficiente de difusão.....	150
V.3. Resultados e discussão.....	151
V.3.1. Adição de <i>terc</i> -butilpiridina no eletrólito.....	151
V.3.2. Eletrólitos preparados com éteres coroa.....	153
V.3.3. Desempenho das células solares.....	155
V.4. Conclusões.....	163
V.5. Referências.....	163
CAPÍTULO VI – ESTABILIDADE DAS CÉLULAS SOLARES DE TiO₂/CORANTE.....	167
VI.1. Introdução.....	169
VI.2. Parte Experimental.....	171
VI.2.1. Preparação das soluções poliméricas.....	171

VI.2.2. Montagem das células solares.....	171
VI.2.3. Estabilidade das células solares sob estresse térmico.....	172
VI.2.4. Estabilidade das células solares em função do tempo.....	173
VI.3. Resultados e discussão.....	173
VI.3.1. Efeito da variação de temperatura.....	173
VI.3.2. Estabilidade das células solares.....	184
VI.4. Conclusões.....	190
VI.5. Referências.....	191
CAPÍTULO VII – CONCLUÇÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	195
APÊNDICE.....	201
A.1. Introdução.....	203
A.2. Parte experimental.....	205
A.3. Resultados.....	206
A.4. Conclusões.....	215
A.6. Referências.....	215

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

DSSC	células solares sensibilizadas por corante
LNES	laboratório de nanotecnologia e energia solar
PET	polietileno tereftalato
AM	do inglês <i>air mass</i> . o número AM se refere ao espectro solar (difuso e direto) quando o Sol está a 37° da superfície terrestre ou a 48,19° do ápice
N3	cis-bis(isotiocianato)bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilato)-rutênio(II)
N719	cis-bis (isotiocianato) 2,2'-bipiridina-4,4'- ácido dicarboxílico bis-tetrabutylamônio) -rutênio (II)
FTO	SnO ₂ dopado com flúor
BC	banda de condução
BV	banda de valência
E_F	nível energético de Fermi
E_{redox}	nível de energia do par redox
E_c	energia da borda da banda de condução do TiO ₂
S	corante sensibilizador
PEO	poli(óxido de etileno)
M_M	massa molecular
EO	óxido de etileno
P(EO/EPI)	poli (epicloridrina- <i>co</i> -óxido de etileno)
P(EO/PO)	poli (óxido de etileno- <i>co</i> -óxido de propileno)
DOP	diocil ftalato
PVC	policloreto de vinila
PAN	poli (acrilonitrila)
PVDF	poli (fluoreto de vinilideno)
PMMA	polimetilmetacrilato
P(EO/EM)	poli (óxido de etileno- <i>co</i> -2-(2-metoxietoxi)etil glicidil éter)
EM	2-(2-metoxietoxi)etil glicidil éter
AGE	alil glicidil éter
T_g	temperatura de transição vítrea
GBL	γ-butirolactona
ε	constante dielétrica
DSC	calorimetria exploratória diferencial

VC	voltametria cíclica
RMN	ressonância magnética nuclear
MEV	microscopia eletrônica de varredura
DRX	difração de raios-X
η_{sp}	viscosidade específica da solução
TGA	análise termogravimétrica
η_{sol}	viscosidade da solução
η_0	viscosidade do solvente
η_e	viscosidade intrínseca
T₁	relaxação e spin-rede
T₂	relaxação spin-spin
τ_c	taxa de flutuação
τ_0	pré-fator do tempo de correlação
E_a	energia de ativação
T	temperatura
CE	carbonato de etileno
P*	interações magnéticas do íons lítio com as cadeias poliméricas
P	interações magnéticas do íons lítio com as moléculas de GBL
δ	deslocamento químico
σ	condutividade
L	espessura
A_{at}	área ativa do eletrodo bloqueante de aço inoxidável
R_B	resistência do eletrólito
A	fator pré-exponencial proporcional ao número total de íons
VTF	equação de Vogel-Tamman-Fulcher
T₀	movimento segmental das cadeias poliméricas acima da temperatura crítica
k	constante de Boltzman
DFT	teoria da densidade funcional
B	pseudo-energia de ativação
R	constante universal dos gases
N	portadores de carga dissociados no eletrólito
μ	mobilidade
Q	carga
I_{pa}	corrente de pico anódica

I_{pc}	corrente de pico catódica
I_{lim}	densidade de corrente de difusão limite
D	difusão
IPCE	resposta espectral do sistema <i>versus</i> comprimento de onda
n_e	número de elétrons
F	constante de Faraday
C	concentração
I-V	curva de corrente-potencial
I_{sc}	corrente de curto-circuito
V_{oc}	potencial de circuito aberto
P_{max}	potência máxima
I_m	corrente elétrica de ponto máximo
V_m	potencial de ponto máximo
P_{teo}	potência teórica
η	eficiência de conversão de energia
FF	fator de preenchimento
IMVS	espectroscopia de fotopotencial com intensidade modulada
TAS	espectroscopia de absorção transiente
ΔDO	variação da densidade óptica
IMPS	espectroscopia de fotocorrente com intensidade modulada
V(t)	magnitude do sinal transiente
V_0	nível de voltagem de corrente alternada
α	fator de amplificação igual a 0.00174
DTA	análise térmica diferencial
R_s	resistências em série
I_L	corrente de recombinação dependente da intensidade luz
V	potencial externo aplicado
R_{Pt}	resistência inerente da interface P_t /eletrólito
R_{FTO}	resistência da interface entre o óxido semiconductor/substrato condutor
R_t	resistência ao transporte eletrônico
R_D	resistência relacionada à difusão das espécies redox no eletrólito
τ_e	tempo de vida do elétron
LUMO	orbital molecular desocupado de menor energia

TBP	<i>terc</i> -butilpiridina
12-C-4	éter 12-coroa-4
15-C-5	éter 15-coroa-5
18-C-6	éter 18-cora-6
I_{ss}	corrente de estado estacionário
N_e	densidade de estados na borda da banda de condução do TiO ₂
γ	constante de defeitos de estado característico do TiO ₂
P(EO/EM/AGE)	poli (óxido de etileno- <i>co</i> -2-(2-metoxietoxi) etil glicidil éter – alil glicidil éter)
MWCNT	nanotubo de carbon de paredes múltiplas
SWCNT	nanotubo de carbon de parede simples
RC	recombinação das cargas

LISTA DE TABELAS

Tabela I.1 – Estrutura química e propriedade dos copolímeros de PEO usualmente utilizados na preparação de eletrólitos para aplicação em células solares de TiO_2 /corante. Esses polímeros foram fornecidos pela Daiso/Japão.

Tabela III.1 – Propriedades apresentadas pelos copolímeros P(EO/EM) e P(EO/EM/AGE): composição química, massa molecular (M_M) e temperatura de transição vítrea (T_g).

Tabela III.2 – Valores da temperatura de transição vítrea (T_g) obtidos a partir das curvas de DSC para o P(EO/EM), P(EO/EM)/GBL e para o eletrólito (P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂) preparado com diferentes concentrações de sal e GBL.

Tabela III.3 – Parâmetros dos ajustes de VTF para o eletrólito P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂ preparado com diferentes quantidades de GBL e fixa concentração de sal e iodo em 20% e 2% (massa), respectivamente.

Tabela IV.1 – Parâmetros elétricos das células solares de TiO_2 /corante construídas com eletrólito polimérico gel (P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂) contendo diferentes quantidades de GBL e concentrações fixas de LiI e I₂ em 20% e 2% (massa), respectivamente.

Tabela IV.2 – Afinidades eletrônicas e energia do LUMO para os diferentes ânions em eV.

Tabela V.1 – Parâmetros elétricos das células solares de TiO_2 /corante construídas com eletrólito polimérico gel contendo diferentes quantidades de 12-C-4 e concentrações fixas de LiI e I₂ em 20% e 2% (massa), respectivamente. Nesta tabela também está incluso o coeficiente de difusão do Γ^- e I_3^- .

Tabela V.2 – Parâmetros elétricos das células solares de TiO₂/corante construídas com eletrólito polimérico gel contendo diferentes éteres coroa e concentrações fixas de LiI e I₂ em 20% e 2% (massa), respectivamente. Intensidades de iluminação de 100 mW cm⁻².

LISTA DE FIGURAS

Figura I.1 – Evolução da eficiência dos dispositivos fotovoltaicos desde 1975 até 2010.

Figura I.2 – Principais componentes de uma célula solar de TiO_2 /corante: (a) imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície do filme de TiO_2 , (b) estrutura dos corantes N3 e N719 amplamente utilizados como sensibilizadores, (c) eletrólito líquido contendo o par redox I^-/I_3^- e (d) fina camada de platina depositada sobre vidro condutor (FTO).

Figura I.3 – Representação esquemática das reações de transferência de elétrons que permitem a geração de energia nas células solares de TiO_2 /corante. E_F é o nível de Fermi do TiO_2 , BC e BV correspondem a banda de condução e banda de valência do óxido semiconductor, respectivamente.

Figura I.4 – Esquema ilustrativo do movimento dos íons lítio facilitado pelo movimento segmental das cadeias poliméricas do PEO. Os círculos representam os átomos de oxigênio das cadeias do PEO.

Figura I.5. – Representação esquemática do transporte de íons na matriz polimérica para um eletrólito polimérico gel na presença de um solvente orgânico que contém átomos de oxigênio em sua estrutura.

Figura III.1 – Estrutura química dos copolímeros derivados de óxido de etileno. (a) poli(óxido de etileno-*co*-2-(2-metoxietoxi) etil glicidil éter) e (b) poli(óxido de etileno-*co* -2-(2-metoxietoxi) etil glicidil éter – alil glicidil éter) com grande potencial para preparação de eletrólitos.

Figura III.2 – Esquema para a síntese do poli(óxido de etileno-*co*-2-(2-metoxietoxi) etil glicidil éter) –P(EO/EM) obtidos por coordenação aniônica.

Figura III.3 – Esquema para a síntese do poli (óxido de etileno-co -2-(2-metoxietoxi) etil glicidil éter – alil glicidil éter) – P(EO/EM/GE) obtidos por coordenação aniônica.

Figura III.4 – Ilustração esquemática do suporte experimental utilizado nas medidas de condutividade do eletrólito polimérico gel.

Figura III.5 – Ilustração da célula eletroquímica utilizada nas medidas de voltametria cíclica do eletrólito polimérico gel.

Figura III.6 – Termogramas da GBL, P(EO/EM), P(EO/EM)/GBL e do eletrólito polimérico P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂ preparado com diferentes concentrações de sal e GBL; (a) 30 %, (b) 50 % e (c) 70% GBL em massa. A quantidade de iodo foi ajustada para todas as amostras na concentração 10:1 de LiI:I₂ em massa.

Figura III.7 – Curvas de DSC do copolímero P(EO/EM) e dos eletrólitos poliméricos sólido sem adição de GBL (P(EO/EM)/LiI/I₂) preparados com diferentes concentrações de LiI. A quantidade de iodo foi ajustada na concentração 10:1 de LiI:I₂ em massa.

Figura III.8 – Espectro de ressonância magnética nuclear de ⁷Li do eletrólito polimérico P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂ preparado com adição de 30% GBL (massa) e quantidade de sal e iodo em 20% e 2% (massa), respectivamente. Os dados foram coletados em sonda de tripla ressonância (H,X,Y) para rotores de 4 mm em velocidade de rotação de 10 kHz a diferentes temperaturas de resfriamento lento.

Figura III.9 – Espectro de ressonância magnética nuclear de ⁷Li do eletrólito polimérico P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂ preparado com adição de 70% GBL (massa) e quantidade de sal e iodo em 20% e 2% (massa), respectivamente. Os dados

foram coletados em sonda de tripla ressonância (H,X,Y) para rotores de 4 mm em velocidade de rotação de 10 kHz a diferentes temperaturas de resfriamento lento. P corresponde às interações magnéticas do íons lítio com as moléculas de GBL e P^* às interações magnéticas do íons lítio com as cadeias poliméricas.

Figura III.10 – Espectro de ressonância magnética nuclear de ^7Li do eletrólito polimérico P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂ preparado com adição de diferentes quantidades de GBL (massa) e fixa quantidade de sal e iodo em 20% e 2% (massa), respectivamente. Os dados foram obtidos a 0 °C utilizando sonda de tripla ressonância (H,X,Y) para rotores de 4 mm em velocidade de rotação de 14 kHz.

Figura III.11 – Espectro de ressonância magnética nuclear de ^7Li do eletrólito polimérico P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂ preparado com adição de 70% GBL (massa) e quantidade de sal e iodo em 20% e 2% (massa), respectivamente. Os dados foram obtidos em sonda de tripla ressonância (H,X,Y) para rotores de 4 mm em velocidade de rotação de 14 kHz a diferentes temperaturas de resfriamento lento. P corresponde às interações magnéticas dos íons lítio com as moléculas de GBL e P^* às interações magnéticas dos íons lítio com as cadeias poliméricas.

Figura III.12 – Deslocamento químico (δ) *versus* temperatura para o eletrólito polimérico P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂ preparado com adição de 70% GBL (massa) e fixa quantidade de sal e iodo em 20% e 2% (massa). Esses dados foram extraídos dos espectros de ressonância magnética nuclear de ^7Li apresentados na Figura III.11.

Figura III.13 – Curvas termogravimétricas para o eletrólito polimérico P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂ preparado com diferentes quantidades de GBL. A concentração de LiI e I₂ foi mantida constante em 20% e 2% (massa), respectivamente.

Figura III.14 – Ilustração representando a interação dos íons lítio com o oxigênio presentes no PEO e na GBL. As posições indicadas (1,2 e 1',2') são preferencialmente rompidas com aumento da temperatura.

Figura III.15 – Difratoogramas de raios-X do polímero puro e dos eletrólitos poliméricos preparados com várias concentrações de sal: (a) eletrólito contendo 30% de GBL e (b) eletrólito contendo 50% e (c) eletrólito composto por 70% de GBL (massa).

Figura III.16 – Diagrama de *Nyquist* obtido por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica em função da temperatura para o eletrólito preparado com 30% de GBL: (a) todo intervalo de frequência (b) ampliação da região de altas e médias frequências.

Figura III.17 – Diagrama de *Nyquist* obtido por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica em função da temperatura para o eletrólito preparado com 50% de GBL (massa): (a) todo intervalo de frequência investigado (b) ampliação da região de altas e médias frequências.

Figura III.18 – Diagrama de *Nyquist* obtido por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica em função da temperatura para o eletrólito preparado com 70% de GBL (massa): (a) todo intervalo de frequência investigado (b) ampliação da região de altas e médias frequências.

Figura III.19 – Gráfico de condutividade em função da temperatura para o eletrólito polimérico P(EO/EM/AGE)/GBL/LiI/I₂ contendo diferentes

quantidades de GBL. As linhas tracejadas mostram os ajustes de acordo com a equação de VTF.

Figura III.20 – Condutividade dos eletrólitos poliméricos preparados com P(EO/EM) e diferentes quantidades de GBL. As concentrações de LiI e I₂ foram mantidas constantes em 20% e 2% (massa), respectivamente. À direita encontra-se a imagem do eletrólito polimérico gel depositado sobre uma placa de vidro.

Figura III.21 – Espectro Raman dos eletrólitos poliméricos contendo diferentes concentrações de LiI e GBL, (a) 30 % GBL, (b) 50% e (c) 70 % GBL em massa.

Figura III.22 – Razão da intensidade dos picos Raman entre as espécies poliiodetos (I₅⁻) e triiodetos (I₃⁻).

Figura III.23 – Voltamogramas cíclicos do polímero puro e dos eletrólitos poliméricos preparados com várias quantidades de GBL. A quantidade de sal e iodo foi fixada em 20% de LiI e 2% I₂ massa. As medidas foram feitas utilizando velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹.

Figura III.24 – Voltamogramas cíclicos do eletrólito polimérico preparados com diferentes quantidades de GBL utilizando velocidade de varredura de 3 mV s⁻¹.

Figura III.25 – Estimativa do coeficiente de difusão das espécies I₃⁻ e valores de viscosidade intrínseca em relação a quantidade de GBL adicionada ao eletrólito. Os cálculos de coeficiente de difusão foram feitos a partir dos dados de voltametria cíclica, utilizando a Equação III. 10.

Figura IV.1 – Esquema experimental utilizado para deposição do eletrólito polimérico aplicando vácuo sobre o fotoeletrodo. Antes da injeção do eletrólito, é feito vácuo no sistema e, após este procedimento o eletrólito é depositado.

Figura IV.2 – Imagem do módulo solar construído com o eletrólito polimérico P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂.

Figura IV.3 – Representação ilustrativa de uma típica curva de corrente-potencial I-V, e dos parâmetros que podem ser obtidos a partir desta curva.

Figura IV.4 – Sequência de pulsos na técnica de espectroscopia de absorção transiente.

Figura IV.5 – Esquema ilustrando os diferentes processos de transferência de elétrons nas células solares de TiO₂/corante. (1) elétron injetado do corante excitado na banda de condução do TiO₂, (2) regeneração do cátion do corante pelo elétron transferido do par redox presente no eletrólito, (3) recombinação das cargas com o cátion do corante, (4) recombinação das cargas com o par redox, (5) decaimento do corante do estado excitado para o estado fundamental.

Figura IV.6 – Esquema experimental das partes principais do espectrofotômetro de absorção transiente montado no *Imperial College of Science Technology and Medicine*.

Figura IV.7 – Ilustração do método de espalhamento da pasta de TiO₂ utilizando a técnica do bastão de vidro.

Figura IV.8 – Determinação da espessura dos filmes de TiO₂.

Figura IV.9 – Imagem do aparato experimental desenvolvido no LNES para a deposição do eletrólito polimérico. O vácuo é realizado antes da deposição do eletrólito.

Figura IV.10 – Curvas de TGA-DTA da pasta de TiO_2 usada na preparação dos filmes de TiO_2 . Essas medidas foram feitas sob aquecimento com velocidade de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

Figura IV.11 – (a) imagens de elétrons secundários da fratura de um filme TiO_2 com $8\text{ }\mu\text{m}$ de espessura e (b - d) imagens de elétrons secundários da superfície do filme de TiO_2 em diferentes aumentos.

Figura IV.12 – Imagens de fratura do filme de TiO_2 obtidas por microscopia eletrônica de varredura: (a) sem deposição de eletrólito, (b) após a adição do eletrólito utilizando vácuo. Para a comparação as imagens foram registradas com mesmo aumento, 100.000 X , e mesma distância da camada condutora de FTO (500 nm).

Figura IV.13 – Curvas I-V das células solares construídas utilizando eletrólito polimérico gel (P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂) preparado com 30% GBL (massa) e concentração fixa de sal e iodo (20% Li, 2% I₂ (massa)). A linha preta e azul correspondem as caracterizações das células feitas antes e após a utilização da técnica de vácuo para deposição do eletrólito, respectivamente. As medidas foram feitas sob intensidade de iluminação de 100 mW cm^{-2} (área = $0,25\text{ cm}^2$, espessura do $\text{TiO}_2 = 8\text{ }\mu\text{m}$). O inserto na figura apresenta os parâmetros dos dispositivos.

Figura IV.14 – Curvas I-V das células solares construídas utilizando eletrólito polimérico gel (P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂) preparado com diferentes quantidades de GBL e concentração fixa de sal e iodo (20% Li, 2% I₂ (massa)). As linhas

pontilhadas representam os ajustes das curvas realizados a partir da equação de dois diodos. As medidas foram feitas em duas diferentes intensidades de iluminação: (a) 100 e (b) 10 mW cm⁻² (área = 0,25 cm², espessura do TiO₂ = 8 μm). O inserto na Figura IV. 14 (b) apresenta as curvas no escuro.

Figura IV.15 – Representação esquemática dos processos de transferência de elétrons nos filmes de TiO₂ sensibilizados por corante e a variação na ocupação dos estados de superfície para diferentes composições de eletrólitos. Sítios não ocupados estão indicados por um círculo e sítios ocupados por círculos azuis com traço. O aumento na concentração de prótons e cátions no eletrólito resulta em um deslocamento da energia da borda da banda de condução/estados de superfície para menores energias. Em um potencial fixo este deslocamento tem uma forte influência na ocupação da banda de condução do óxido resultando na aceleração da reação de recombinação das cargas (RC).

Figura IV.16 – Transientes de decaimento de potencial medidos para as células solares sensibilizada por corante utilizando eletrólitos polimérico P(EO/EM/GBL/LiI/I₂) contendo diferentes concentrações de GBL e fixa concentração de sal e iodo (20% Li, 2% I₂ (massa)).

Figura IV.17 – Comportamento do tempo de vida do elétron das células solares construídas com o P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂ contendo diferentes quantidades de GBL.

Figura IV.18 – Decaimento dos sinais de absorção transiente em 810 nm para as células construídas com o P(EO/EM)/GBL/LiClO₄ contendo diferentes quantidades de GBL. As medidas foram realizadas no escuro, área de 1 cm² e espessura do filme TiO₂ de 4 μm.

Figura IV.19 – Decaimento dos sinais de absorção transiente em 810 nm para as células solares construídos com o P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂ contendo diferentes quantidades de GBL e quantidades fixas de LiI e I₂, (20% LiI, 2% I₂ (massa)). As medidas foram realizadas no escuro, área igual a 1 cm² e espessura do filme de TiO₂ de 4 μm.

Figura IV.20 – Decaimento dos sinais de absorção transiente em 810 nm para as células solares construídos com o P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂ contendo diferentes quantidades de GBL e reduzida concentração de iodeto de lítio e iodo (7% LiI, 0,7% I₂ e 13% LiClO₄ (massa)). As medidas foram realizadas no escuro, área igual a 1 cm² e espessura do filme TiO₂ de 4 μm.

Figura IV.21 – Resposta espectral do sistema *versus* comprimento de onda (IPCE) para os dispositivos construídos com o P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂ contendo diferentes quantidades de GBL.

Figura V.1 – Éteres coroa específicos para captura dos cátions Li⁺, Na⁺ e K⁺, respectivamente.

Figura V.2 – Curvas de corrente-potencial das células solares construídas com P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂ preparado com diferentes quantidades de TBP. As medidas foram feitas sob intensidade de iluminação de 100 mW cm⁻² (área = 0,25 cm², espessura do TiO₂ = 4 μm) O inserto apresenta a estrutura química da TBP.

Figura V.3 – Condutividade dos eletrólitos poliméricos preparados com diferentes tipos e quantidades de éteres coroa. As quantidades de sal e iodo foram fixadas em 20% e 2%, respectivamente.

Figura V.4 – Curvas de corrente-potencial das células solares construídas com eletrólito polimérico gel preparado com diferentes razões molares de 12-C-4:Li⁺, 1:1 e 0,5:1. As medidas foram realizadas sob duas intensidades de iluminação: (a) 10 e (b) 100 mW cm⁻², em condições de AM 1.5 (área = 0,25 cm², espessura do filme TiO₂ = 4 μm).

Figura V.5 – Voltamogramas de estado estacionário para os eletrólitos poliméricos gel obtidos com várias proporções de éter coroa (12-C-4). Velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹.

Figura V.6 – Curvas I-V das células solares construídas com eletrólito polimérico gel preparado com diferentes éteres coroa. As medidas foram realizadas sob intensidades de iluminação de 100 mW cm⁻², em condições de AM 1.5 (área = 0,25 cm², espessura do filme de TiO₂ = 4 μm). As quantidades de sal e iodo foram fixadas em 20% e 2%, respectivamente. A razão molar éter coroa:cátion foi fixada em 1:1 para todas as amostras.

Figura V.7 – Curvas I-V das células solares construídas com eletrólito polimérico gel preparado sem e com diferentes éteres coroa. As medidas foram realizadas sob intensidades de iluminação de 100 mW cm⁻², em condições de AM 1.5 (área = 0,25 cm², espessura do TiO₂ = 4 μm). A quantidade de LiI e iodo foram fixadas em 20% e 2%, respectivamente. A razão molar éter coroa:cátion foi fixada em 1:1 para todas as amostras.

Figura VI.1 – Ilustração do aparato experimental utilizado nas medidas de estabilidade sob estresse térmico das células solares de TiO₂/corante montada com eletrólito polimérico gel.

Figura VI.2 – Evolução dos quatro parâmetros principais (I_{sc}, FF, V_{oc} e η) com o aumento da temperatura para as células solares montadas utilizando o

eletrólito polimérico preparado com (a) 30% e (b) 70% de GBL (massa). Os dispositivos foram caracterizadas a 100 mW cm^{-2} utilizando filtro AM 1.5, (área = $0,25 \text{ cm}^2$, espessura do filme $\text{TiO}_2 = 8 \text{ }\mu\text{m}$).

Figura VI.3 – Esquema ilustrativo da origem do V_{oc} nas células solares de TiO_2 /corante. E_F é o quase nível de Fermi, E_{redox} é o nível de energia do eletrólito polimérico, E_c energia da borda da banda de condução do TiO_2 e τ_e tempo de vida do elétron.

Figura VI.4 – (a) transientes de decaimento de potencial (b) estimativa do tempo de vida do elétron (τ_e) para a célula solar montada com eletrólito polimérico contendo 30% de GBL. As medidas foram realizadas variando-se a temperatura de 25°C a 85°C em condições de circuito aberto (área = $0,25 \text{ cm}^2$, espessura do filme $\text{TiO}_2 = 8 \text{ }\mu\text{m}$).

Figura VI.5 – (a) transiente de decaimento de potencial (b) estimativa do tempo de vida do elétron (τ_e) para a célula solar montada com eletrólito polimérico contendo 70% de GBL. As medidas foram realizadas variando a temperatura de 25°C a 85°C em condições de circuito aberto, (área = $0,25 \text{ cm}^2$, espessura do filme $\text{TiO}_2 = 8 \text{ }\mu\text{m}$).

Figura VI.6 – Eficiências normalizadas para as células solares de TiO_2 /corante montadas com o eletrólito polimérico P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂ contendo diferentes quantidades de GBL. As células solares foram analisadas por meio de medidas das curvas I-V periodicamente durante o teste de estabilidade de 30 dias (área = $0,25 \text{ cm}^2$, espessura do filme $\text{TiO}_2 = 8 \text{ }\mu\text{m}$).

Figura VI.7 – Curvas termogravimétricas para o eletrólito polimérico P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂ preparado com diferentes quantidades de GBL. A concentração de LiI e I₂ foi mantida constante em 20% e 2% (massa),

respectivamente. O inserto nessa figura apresenta as curvas termogravimétricas para os eletrólitos até a temperatura de 210 ° C.

Figura A.1 – Rota química usada para anexar grupos COOH em nanotubos de carbono.

Figura A.2 – Espectros Raman dos MWCNT, antes e após a funcionalização em solução ácida, excitação do laser em 633 nm.

Figura A.3 – Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura para a amostra de MWCNT após o procedimento de funcionalização em solução ácida.

Figura A.4 – Fotografia do eletrólito polimérico: (a) eletrólito gel sem ligações cruzadas, (b) eletrólito polimérico com ligações cruzadas e (c) eletrólito polimérico com ligações cruzadas, contendo 3% massa de MWCNT.

Figura A.5 – Curvas de DSC do eletrólito polimérico contendo diferentes concentrações de MWCNT: (a) antes do processo de ligações cruzadas e (b) após o processo de ligações cruzadas.

Figura A.6 – Evolução da T_g em relação à concentração de MWCNT para o eletrólito preparado com e sem ligações cruzadas. Esses dados foram obtidos das curvas de DSC apresentadas na Figura A5.

Figura A.7 – Condutividade dos eletrólitos poliméricos gel preparados com P(EO/EM/AGE) e diferentes quantidades de MWCNT. As medidas foram feitas para o eletrólito preparado com e sem ligações cruzadas. O inserto nesta figura apresenta a imagem do eletrólito polimérico gel depositado sobre uma placa de vidro: (A) sem adição de MWCNT, (B) 0,5 %, (C) 1 %, (D) 1,25%, (E) 1,5% e (F) 3% MWCNT (massa).

Figura A.8 – (a) espectros Raman dos eletrólitos poliméricos contendo diferentes concentrações de MWCNT, (b) razão da intensidade dos picos Raman entre as espécies poliodeto (I_5^-) e triiodeto (I_3^-)

Figura A.9 – Curvas de corrente-potencial (I-V) das células solares de TiO_2 /corante utilizando eletrólitos poliméricos (P(EO/EM/AGE)/GBL/LiI/I₂) preparados com e sem processo de ligações cruzadas . As medidas foram conduzidas com iluminação de 100 mW cm^{-2} . Foi utilizado filtro AM 1.5, área ativa de $0,25 \text{ cm}^2$, espessura do filme de TiO_2 de $8 \text{ }\mu\text{m}$ e velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

Figura A.10 – Curvas de corrente-potencial (I-V) características das células solares de TiO_2 /corante utilizando eletrólitos poliméricos (P(EO/EM/AGE)/GBL/LiI/I₂) após o processo de ligações cruzadas e contendo diferentes quantidades MWCNT. As medidas foram conduzidas com iluminação 100 mW cm^{-2} , utilizado filtro AM 1.5, área ativa de $0,25 \text{ cm}^2$, espessura do filme de TiO_2 de $8 \text{ }\mu\text{m}$ e velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO GERAL

*Posso não concordar com nenhuma das
palavras que você disser, mas defenderei
até a morte o direito
de você dizê-las*

François-Marie Arouet “Voltaire”

I.1. Células solares fotovoltaicas

Histórico

O efeito fotovoltaico foi observado pela primeira vez por Becquerél¹, em 1839, quando reportou o aparecimento de uma corrente elétrica pela exposição à luz de um sistema composto por placas metálicas (Cu/CuO) imersas em um eletrólito. Posteriormente, esse efeito foi descrito em maiores detalhes por Adams e Day², no ano de 1887. Esses autores também observaram a geração do fotopotencial quando eletrodos de selênio foram irradiados, o que permitiu mensurar uma pequena corrente elétrica nos terminais destes eletrodos.

Muitos dispositivos fotovoltaicos foram então construídos utilizando uma interface metal/semicondutor, que apresentou baixa eficiência. Hoje em dia, sabe-se que esse efeito ocorre devido à enorme corrente de escuro gerada (caminho de perdas, que reduz a eficiência do dispositivo), a qual diminui drasticamente o fotopotencial gerado e, conseqüentemente, a eficiência do dispositivo. Esse problema motivou os estudos das interfaces semicondutor/semicondutor que se apresentaram mais promissoras para a construção de células solares mais eficientes. Dispositivos baseados em semicondutores com junções tipo p-n foram descritos pela primeira vez por Oh et al³. Em 1954 a primeira célula solar de silício foi publicada por Chapin et al. a qual foi construída utilizando um único cristal de silício, atingindo eficiência de conversão de energia de 6 % e nos anos 60, elas já apresentavam valores próximos de 15%⁴.

Atualmente, grandes empresas têm destinado recursos para a pesquisa e o desenvolvimento de novos materiais e diferentes arquiteturas de dispositivos. A Figura I.1 ilustra de modo geral as eficiências dos dispositivos fotovoltaicos

durante as últimas décadas. Elas foram obtidas pelas principais empresas, universidades e institutos de pesquisas⁵.

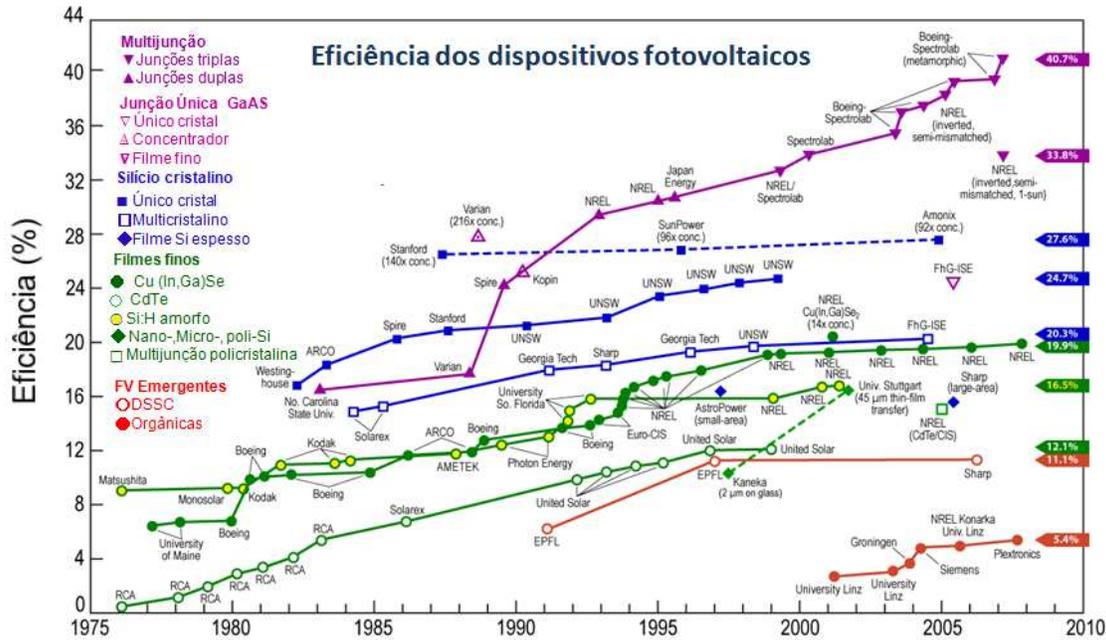


Figura I.1 – Evolução da eficiência dos dispositivos fotovoltaicos desde 1975 até 2010⁵.

Conforme apresentado na Figura I.1, células solares de multijunção, de junção única e de silício monocristalino são dispositivos nomeados de primeira geração e apresentam eficiências de conversão superiores a 20%. A maior eficiência de 40,7%, foi descrita para um dispositivo de multijunção composto por GaInP/GaInAs/Ge, utilizando concentradores de luz^{6,7}. Em geral, esse tipo de dispositivo é preparado utilizando semicondutores de elevado grau de pureza e diferentes espaçamentos entre bandas (do inglês: *band gaps*), visando aproveitar ao máximo o espectro solar, extraindo rapidamente as cargas geradas nas interfaces. Entretanto, o custo de purificação dos materiais envolvidos na montagem da célula é elevado, limitando suas aplicações terrestres. Recentemente, células solares de tripla junção estão sendo aplicadas com sucesso em veículos aeroespaciais devido a

sua elevada eficiência, e por apresentarem uma maior resistência à radiação cósmica⁶.

A segunda geração de células solares é composta pelas tecnologias de filmes finos que incluem, por exemplo, Cu(In,Ga)Se₂ e CdTe, com eficiências de conversão de 20%. Esse tipo de célula solar é preparada com materiais que apresentam excelentes propriedades de absorção, permitindo a construção de filmes finos da ordem de poucos micrometros de espessura (3 μm)⁸. Apesar da utilização de pouco material fotoativo na sua montagem, a preparação do dispositivo é feita utilizando técnicas de deposições complicadas e onerosas, limitando a sua manufatura em larga escala, além disso, emprega materiais com alta toxicidade e de pouca abundância na natureza.

Por fim, a classificação final apresentada na Figura I.1 é nomeada de fotovoltaicos emergentes ou células solares de terceira geração. Essa classificação abrange as células solares orgânicas e também as sensibilizadas por corante (do inglês: *dye sensitized solar cells*, DSSC). Essa nova geração de células solares apresenta eficiências inferiores em relação aos demais tipos de tecnologias mostradas na Figura I.1. A menor eficiência é originada da própria natureza dos materiais e dos processos envolvidos na preparação desses dispositivos. Apesar de apresentarem baixas eficiências quando comparadas com as demais, esses dispositivos proporcionam grandes vantagens, tais como: montagem de células flexíveis, possibilidade de manipular os materiais, utilização de materiais atóxicos e abundantes na natureza.

De modo geral, as células solares orgânicas consistem basicamente em uma junção tipo *p-n* formada entre um material que é doador de elétrons e capaz de transportar buracos (geralmente polímeros condutores ou pequenas

moléculas orgânicas conjugadas) e um material receptor de elétrons, capaz de transportar essas cargas (C_{60} e seus derivados)⁹. As células solares sensibilizadas por corante são incluídas na mesma classe das células solares orgânicas devido à natureza de parte de seus constituintes, o corante, por exemplo. As características desse tipo de tecnologia serão discutidas em detalhes a seguir.

I.2. Células solares de TiO_2 /corante

Células solares sensibilizadas por corante ou simplesmente células solares de TiO_2 /corante têm sido uma alternativa promissora para o desenvolvimento de uma forma nova e elegante de geração de energia elétrica, desde o trabalho pioneiro publicado por O' Regan et al.¹⁰, no início dos anos 90 (eficiência de ~7,9%). Essa estratégia de geração de eletricidade envolve conceitos similares ao da coleta e de conversão de energia solar utilizadas pelas plantas, a fotossíntese. Basicamente, os materiais envolvidos na construção das células solares de TiO_2 /corante são de baixo custo e atóxicos, aumentando ainda mais o seu interesse tecnológico. Esse tipo de dispositivo é também resultado da combinação apropriada de materiais e métodos de preparação, podendo ser simplesmente montado a partir de um substrato de vidro ou plástico (polietileno tereftalato (PET)) condutores e transparentes, onde é depositada uma camada fina e porosa de TiO_2 nanocristalino com elevada área superficial. Posteriormente, essa camada é recoberta por outra de corante, um eletrólito contendo par redox e um contra eletrodo de platina¹¹.

A Figura I.2 apresenta os principais componentes utilizados na construção das células solares de TiO_2 /corante. Devido à versatilidade na preparação de seus componentes e facilidade de montagem, esse tipo de célula

permite também a construção de módulos solares flexíveis, compactos, laminados e ainda com diversas geometrias, de acordo com a necessidade do projeto. Essas características não só permitem implantar uma linha de produção de baixo custo, como também viabilizam a produção de dispositivos em larga escala¹².

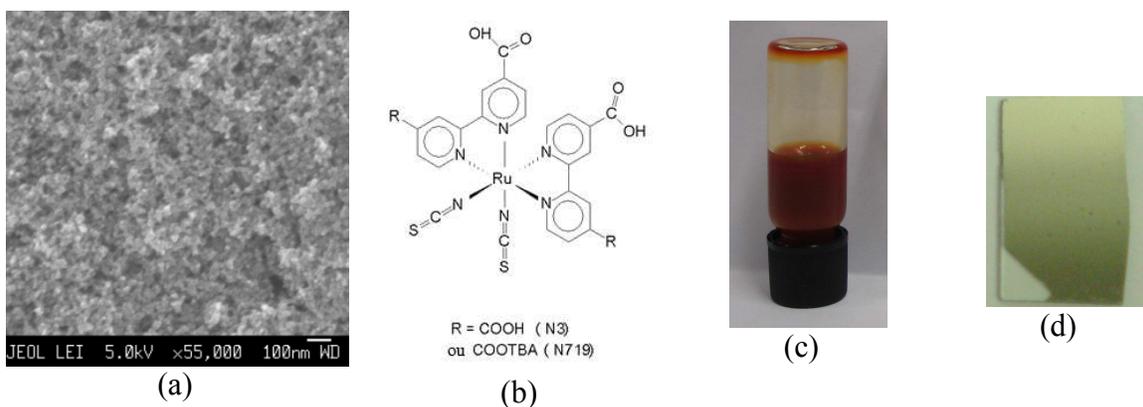


Figura I.2 – Principais componentes de uma célula solar de TiO₂/corante: (a) imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície do filme de TiO₂, (b) estrutura dos corantes N3 e N719 amplamente utilizados como sensibilizadores, (c) eletrólito líquido contendo o par redox I⁻/I₃⁻ e (d) fina camada de platina depositada sobre vidro condutor (FTO).

I.2.1. Princípio de funcionamento

A Figura I.3 ilustra uma representação esquemática dos processos de transferência de elétrons que ocorrem nas células solares de TiO₂/corante durante o processo de geração de eletricidade^{13,14}. Os níveis de energia dos diferentes materiais que compõem esse dispositivo são apropriados para permitir a movimentação dos elétrons através da célula, no sentido indicado pelas setas do diagrama apresentado na Figura I.3.

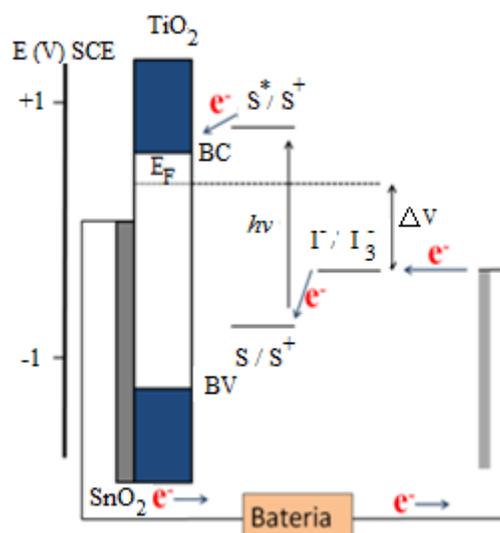


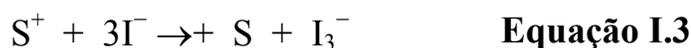
Figura I.3 – Representação esquemática das reações de transferência de elétrons que permitem a geração de energia nas células solares de TiO₂/corante¹⁵. E_F é o nível de Fermi do TiO₂, BC e BV correspondem a banda de condução e banda de valência do óxido semiconductor, respectivamente.

O funcionamento da célula solar de TiO₂/corante é iniciado por meio da absorção de luz no fotoeletrodo¹⁶. A camada de corante sensibilizador depositada nas nanopartículas de TiO₂ absorvem os fótons oriundos da irradiação solar. As moléculas de corante são excitadas (Equação I.1) e injetam elétrons na banda de condução do semiconductor (Equação I.2)¹⁶. Essa reação é muito rápida e ocorre na ordem de fentossegundos¹⁷.



Os elétrons injetados deslocam-se por difusão através das nanopartículas de TiO₂ e alcançam o vidro condutor transparente (SnO₂ dopado com flúor, FTO) onde são coletados e atravessam o circuito externo, realizando trabalho.

O cátion do corante é então reduzido pelos íons Γ^- presentes no eletrólito de acordo com a Equação I.3¹⁶.



Para completar o circuito, o I_3^- é reduzido na sequência pelos elétrons no contraeletrodo de platina (Equação I.4)¹⁶.

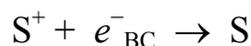


As equações envolvidas na geração de corrente elétrica das células solares de TiO_2 /corante apresentam reversibilidade eletroquímica apropriada. Esse fato foi comprovado por Nazeeruddin et al.¹⁸ em dispositivos preparados com o corante $Ru(dcbpy)_2(NCS)_2$ ($dcbpy = 4,4'$ dicarboxil-2,2'-bipiridina). A célula solar de TiO_2 /corante suportou um elevado número de ciclos de oxidação e redução (10^7 ciclos) sem significantes perdas no seu desempenho ou degradação do corante sensibilizador. Assim, o dispositivo opera como uma célula fotoeletroquímica regenerativa, convertendo luz em eletricidade. É importante ressaltar nessas células a existência de dois processos de perdas de eficiência por recombinação:

- ✓ Recombinação dos elétrons presentes na banda de condução do TiO_2 com o corante oxidado (Equações I.5)



- ✓ Recombinação associada com a redução dos íons I_3^- presentes no eletrólito por elétrons que ocupam a banda de condução/armadilhas do TiO_2 (Equações I.6).



Equação I. 6

Nos dispositivos montados com o eletrólito polimérico gel os processos de recombinação são muito importantes e serão detalhados e discutidos no Capítulo IV.

I.2.2. Limitações

Um dos principais problemas encontrados em uma montagem típica de células de TiO_2 /corante está na utilização do componente líquido, o eletrólito¹⁹⁻²¹. Em geral, o eletrólito líquido é preparado utilizando solventes orgânicos com baixo ponto de fusão tais como; acetonitrila ou valeronitrila, que podem vaziar e/ou evaporar, comprometendo a segurança o desempenho e a estabilidade do dispositivo²². Assim, vários grupos de pesquisa têm focado na substituição do eletrólito líquido por eletrólitos poliméricos sólidos ou gelificados²³⁻²⁶. Essa substituição reduz significativamente o custo de produção, permitindo a fácil montagem do dispositivo. A seguir, apresentamos uma revisão sobre os eletrólitos poliméricos, promissores candidatos para a montagem de células solares, com os quais o problema de vazamento podem ser reduzidos.

I.3. Eletrólitos poliméricos

A utilização de polímeros como matrizes para eletrólitos sólidos surgiu no início dos anos 70 quando Wright et al.²⁷ relataram pela primeira vez a formação de complexos entre poli(óxido de etileno) e o tiocianato de potássio. Nessa época, a importância tecnológica da descoberta não foi completamente compreendida.

O grande avanço na área de eletrólitos poliméricos surgiu em 1978 com a proposta de Armand et al.²⁸ em aplicar estes materiais que apresentam condutividade iônica em dispositivos eletroquímicos. Isso surgiu devido à necessidade de implantar um material com características plásticas como solvente sólido para baterias recarregáveis de íons lítio. A partir dessa possibilidade, esse estudo se estendeu para outros tipos de dispositivos eletroquímicos, tais como: supercapacitores²⁹, células combustíveis³⁰, janelas electrocrômicas³¹ e também para células solares de TiO₂/corante^{32,33}. Inúmeras vantagens são conferidas a esses dispositivos quando os eletrólitos poliméricos são aplicados, dentre as mais importantes citamos³⁴:

- ✓ A utilização de uma célula eletroquímica de estado sólido, eliminando, portanto, os problemas de vazamento de eletrólito, responsáveis por danificar os equipamentos eletrônicos principalmente devido à corrosão.
- ✓ Por se tratar de um material com caráter plástico, permite a formação de filmes finos de elevada área superficial conferindo elevados valores de densidade de potência ($>100 \text{ W dm}^{-3}$) aos dispositivos eletroquímicos. Além disso, o eletrólito polimérico é um material estável, flexível e de baixo custo de preparação.
- ✓ Em muitas situações, dispensa a necessidade de incorporar um separador inerte poroso na célula, o que facilita a montagem de dispositivos.

De modo geral, os eletrólitos poliméricos são obtidos a partir de polímeros que apresentam heteroátomos em sua constituição ($-O-$, $-S-$, $-N-$) onde os diversos sais podem ser dissolvidos (por exemplo; LiI, NaI, $LiClO_4$, $LiCF_3SO_3$, $LiSCN$, $NaSCN$, $NaClO_4$ e $LiPF_6$)³⁵. Nesses sistemas sólidos, a matriz polimérica deve funcionar como solvente para o sal, sendo capaz de dissociá-lo. A interação do cátion do sal com os heteroátomos da matriz polimérica pode conduzir a um complexo cristalino com ponto de fusão mais elevado do que o ponto de fusão da matriz polimérica, ou a soluções amorfas de polímero/sal³⁶.

A solubilização nos eletrólitos poliméricos acontece devido à capacidade dos heteroátomos contendo pares de elétrons isolados se coordenarem aos cátions através de interações do tipo ácido-base de Lewis³⁷⁻³⁹. O mecanismo de mobilidade iônica resulta de solvatações e dessolvatações ao longo da cadeia polimérica que ocorrem predominantemente na região amorfa onde as cadeias apresentam um movimento segmental possibilitando a difusão dos cátions através do meio, daí a necessidade de utilização de polímeros amorfos para a preparação do eletrólito⁴⁰.

O movimento dos íons na matriz polimérica está representado esquematicamente na Figura I.4, considerando-se a dissolução de um sal de lítio em um polímero que contém átomos de oxigênio em sua cadeia, como no caso do poli(óxido de etileno) (PEO)⁴¹.

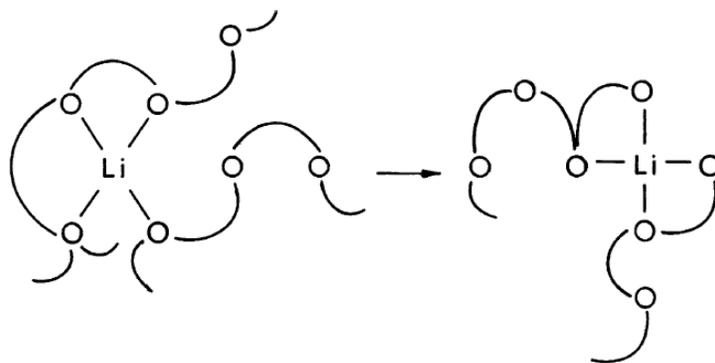


Figura I.4 – Esquema ilustrativo do movimento dos íons lítio facilitado pelo movimento segmental das cadeias poliméricas do PEO. Os círculos representam os átomos de oxigênio das cadeias do PEO⁴¹.

Desde a sua descoberta, o PEO é um material amplamente estudado para aplicações em eletrólitos poliméricos. Esse polímero possui cadeias que são capazes de adotar uma geometria helicoidal, favorecendo a interação com os cátions⁴². No entanto, apesar de possuir uma temperatura de transição vítrea baixa ($T_g = -50\text{ °C}$), o PEO apresenta um elevado grau de cristalinidade, de aproximadamente 80 %, e temperatura de fusão de 65 °C ⁴². Assim, a elevada cristalinidade do PEO limita a sua utilização à temperatura ambiente, pois como descrito anteriormente, a condutividade iônica ocorre na fase amorfa da matriz polimérica sendo, portanto, necessário reduzir o grau de cristalinidade para permitir as aplicações desse polímero como eletrólito polimérico nos diversos tipos de dispositivos eletroquímicos que operam à temperatura ambiente, incluindo as células solares. Diferentes abordagens têm sido propostas para intensificar a condutividade iônica dos eletrólitos sólidos poliméricos, tais como: preparação de blendas⁴³⁻⁴⁴, utilização de polímeros com cadeias ramificadas e preparação de polímeros com ligações cruzadas (do inglês: *cross-linking*)⁴⁵. Essas diferentes abordagens têm sido utilizadas principalmente para diminuir a cristalinidade dos polímeros ou reduzir a sua temperatura de transição vítrea visando o aumento da condutividade

iônica⁴⁶⁻⁴⁸. Outra possibilidade é a utilização de copolímeros derivados do óxido de etileno-(EO)⁴⁹. A construção de células solares utilizando eletrólitos poliméricos preparados com copolímeros será abordada a seguir.

I.4. Aplicação dos eletrólitos poliméricos em células solares

O uso de copolímeros de PEO para a preparação de eletrólitos poliméricos e posterior aplicação em célula solar de TiO₂/corante teve início em 1996 no Laboratório de Polímeros Condutores e Reciclagem (LPCR)/Unicamp-Brasil sob coordenação do Professor Marco A. De Paoli. Anteriormente a essa aplicação, os eletrólitos poliméricos preparados com o PEO e seus derivados eram aplicados em conjunto com os polímeros condutores na construção de células fotoeletroquímicas^{50,51}, como por exemplo, na montagem da célula solar utilizando poli(*o*-metoxianilina) como sensibilizador e o eletrólito polimérico preparado com poli(epicloridrina-*co*-óxido de etileno)-(P(EO/EPI)/NaI/I₂). A eficiência de conversão do fóton incidente em fotocorrente desse dispositivo foi de 1,3% e 0,1% no comprimento de onda de 410 nm e 600 nm, respectivamente⁵².

Em 2000, o eletrólito P(EO/EPI)/NaI/I₂ foi aplicado com sucesso em uma célula solar de TiO₂/corante utilizando um corante de complexo de rutênio com sensibilizador para o filme de TiO₂. O dispositivo apresentou um potencial de circuito aberto de 0,71V, corrente de curto-circuito de 0,46 mA cm⁻² e eficiência 0,22% sob iluminação de 120 mW cm⁻²⁵³. Entretanto, foi somente em 2001, uma década após o primeiro artigo publicado por O' Regan et al.¹⁰, que dispositivos sólidos construídos com eletrólitos poliméricos apresentaram eficiências superiores a 1% (100 mW cm⁻²)¹⁴. Desde então, grandes esforços foram concentrados na busca

de novos polímeros e copolímeros visando, principalmente, o aumento de eficiência das células solares por meio da intensificação da condutividade iônica do eletrólito.

A Tabela I.1 apresenta a estrutura química e as propriedades inerentes de dois dos principais copolímeros sintetizados com diferentes razões entre os monômeros. Esses polímeros foram utilizados na preparação de eletrólitos poliméricos e posterior aplicação em células solares, são eles: poli(epicloridrina-*co*-óxido de etileno) P(EO/EPI), polióxido de etileno-*co*-óxido de propileno) P(EO/PO).

Tabela I.1 – Estrutura química e propriedade dos copolímeros de PEO usualmente utilizados na preparação de eletrólitos para aplicação em células solares de TiO₂/corante. Esses polímeros foram fornecidos pela Daiso/Japão.

Copolímero	T _g (°C)	M _M x 10 ⁶ (g mol ⁻¹)	Cristalinidade Grau (%)	Estrutura Química
P(EO/EPI) _{50:50}	- 43	1,3	0	$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n(\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O})_m$
P(EO/EPI) _{84:16}	- 53	1,3	12	$-(\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O})_m$ CH ₂
P(EO/EPI) _{87:13}	- 56	1	14	$-(\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O})_m$ Cl
P(EO/PO) _{56:44}	- 68	0,41	8	$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n(\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O})_m$
P(EO/PO) _{79:21}	- 68	0,27	31	$-(\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O})_m$ CH ₃

Medidas de condutividade iônica dos eletrólitos preparados com as matrizes poliméricas P(EO/EPI) contendo LiClO₄ indicaram a relação desse parâmetro com a razão molar entre etileno/epicloridrina do copolímero⁵⁴. Assim, o aumento na razão das unidades de óxido de etileno do copolímero promoveu uma intensificação da condutividade iônica do eletrólito para todas as concentrações de sal estudadas, a qual foi atribuída ao aumento da parte amorfa da matriz polimérica.

Com a finalidade de intensificar a condutividade iônica dos eletrólitos, Gazotti et al.⁵⁴ mostraram em seus trabalhos investigações sistemáticas da condutividade iônica e das propriedades térmicas de três copolímeros P(EO/EPI) sintetizados com diferentes proporções entre os seus monômeros. As razões entre óxido de etileno/epicloridrina nos copolímeros investigados foram 84-16, 60-40 e 50-50, sendo nomeadas de P(EO-EPI)₈₄₋₁₆, P(EO/EPI)₆₀₋₄₀ e P(EO/EPI)₅₀₋₅₀, respectivamente.

De fato, a maior condutividade iônica foi reportada para o eletrólito preparado utilizando a matriz P(EO/EPI)₈₄₋₁₆, de $4,1 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ nos estudos iniciais com perclorato de lítio⁵⁴. Assim, a matriz de P(EO/EPI)₈₄₋₁₆ foi escolhida para a preparação do eletrólito e posterior aplicação nas células solares de TiO₂/corante. O eletrólito foi preparado com P(EO/EPI)₈₄₋₁₆ por meio da adição de 9% massa de NaI, 0,9% massa de I₂ utilizando acetona como solvente. A célula solar apresentou eficiência de 1,6 % a 100 mW cm^{-2} ¹⁴.

Contudo, apesar dos grandes esforços na otimização dos copolímeros em relação à condutividade iônica do eletrólito, a eficiência da célula solar de natureza totalmente “sólida” é considerada baixa quando comparada com os dispositivos montados utilizando eletrólitos líquidos (eficiência de 11% a 100 mW cm^{-2})⁵⁵. Até o presente momento, a máxima eficiência reportada para dispositivos construídos utilizando eletrólito sólido não tem ultrapassado os 5 %⁵⁶. A baixa mobilidade iônica tem sido um dos grandes entraves encontrados na preparação de dispositivos totalmente sólidos.

Nas células solares de TiO₂/corante construídas utilizando eletrólito sólido, a baixa eficiência é atribuída à reduzida solubilidade do sal na fase amorfa da matriz polimérica e também à condutividade iônica do eletrólito,

cerca de duas ordens de grandeza abaixo da condutividade iônica observada para eletrólitos líquidos (geralmente da ordem de 10^{-3} a 10^{-2} S cm^{-1})^{57,58}. Eletrólitos sólidos poliméricos exibem normalmente condutividade de 10^{-4} S cm^{-1} em temperaturas próximas de 100 °C⁵⁷.

A reduzida condutividade iônica dos eletrólitos poliméricos sólidos provoca baixa difusão dos íons no sistema, comprometendo os processos cinéticos responsáveis pelo funcionamento das células solares de TiO₂/corante. Além disso, a elevada viscosidade do eletrólito diminui significativamente a sua penetração no interior do filme poroso de TiO₂, originando grandes perdas de eficiência dos dispositivos por recombinação.

Em geral, a condutividade iônica do eletrólito tem um papel fundamental no desempenho das células solares. Otimizar esse parâmetro é essencial para a obtenção de dispositivos com maior eficiência. Nesse contexto, a adição de poliéteres de baixa massa molar como polietileno glicol⁵⁹, líquidos iônicos^{60,61}, carbonato de etileno, carbonato de propileno⁶² e outros aditivos tem sido o objetivo de diferentes grupos de pesquisa, visando principalmente a obtenção de eletrólitos poliméricos com elevada condutividade iônica, excelente estabilidade química e tolerância em elevada temperatura⁶³. Dependendo da quantidade e do tipo desses aditivos, os eletrólitos são conhecidos na literatura científica como eletrólitos poliméricos tipo-gel ou simplesmente são reportados como eletrólitos poliméricos gel.

Eletrólitos poliméricos gel

A incorporação de pequenas moléculas ou oligômeros no eletrólito polimérico, com habilidade de coordenação e solvatação do sal, tem sido uma alternativa promissora para superar as limitações inerentes a uma mistura composta somente de polímero e sal. Tais substâncias são frequentemente

confundidas como “plastificante”, embora essas moléculas, em muitos sistemas, não atuem verdadeiramente como plastificantes para o polímero.

Por definição, plastificantes são normalmente líquidos (por exemplo: carbonato de etileno) utilizados para aumentar a flexibilidade e a distensibilidade de polímeros⁶⁴. Assim, a adição de um plastificante também deve provocar um acentuado deslocamento da temperatura de transição vítrea do polímero⁶⁵⁻⁶⁷. Por exemplo, a adição 50% de dioctil ftalato (DOP) no policloreto de vinila (PVC) reduz significativamente a temperatura de transição vítrea do polímero, de 80 °C para – 30 °C, produzindo o PVC plastificado que é empregado com sucesso em diversos segmentos da construção civil⁶⁸.

É comum encontrar na literatura os eletrólitos nomeados de eletrólitos poliméricos plastificados⁶⁹. Essa é uma classe de eletrólitos situada basicamente entre os eletrólitos poliméricos sólidos e o gel. Nesse caso, os plastificantes são introduzidos em pequenas quantidades na matriz polimérica para reduzir a temperatura de transição vítrea do polímero e aumentar a sua mobilidade segmental⁶⁷. Os plastificantes são também adicionados no eletrólito para introduzir certo grau de desordem na fase cristalina do polímero e reduzir as interações entre as cadeias poliméricas, aumentando o volume livre do sistema. Por exemplo, Ito et al.⁷⁰ desenvolveram um eletrólito polimérico preparado com PEO plastificado. Esse eletrólito apresentou elevados valores de condutividade iônica, próximas de $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ a 25°C.

Os eletrólitos poliméricos gel têm sido amplamente estudados para aplicação em baterias secundárias de íons lítio e células combustíveis^{71, 72}. Basicamente, esses eletrólitos são preparados por meio da imobilização de eletrólitos líquidos entre as cadeias de um polímero. Usualmente, utiliza-se

carbonato de etileno ou carbonato de propileno como solventes para os diversos sais de lítio (NaI, LiI ou KI).

Diversas matrizes poliméricas podem ser utilizadas na preparação dos eletrólitos poliméricos tipo gel, tais como: poli(óxido de etileno), poli(acrilonitrila) (PAN)⁷³⁻⁷⁵, poli(vinil pirrolidona) (PVP)⁷⁶, poli(cloreto de vinila) (PVC)⁷⁶, poli(carbonato de vinilideno), poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF)⁷⁷, polimetilmetacrilato (PMMA)⁷³ e os próprios copolímeros de PEO¹¹. Dependendo da escolha do solvente e da matriz polimérica, esses eletrólitos podem apresentar vantagens que superam em muito as dos eletrólitos poliméricos sólidos. É importante destacar que essa escolha deve ser feita visando ao máximo a obtenção de um sistema homogêneo que possua forte interação entre o solvente orgânico e as cadeias poliméricas⁷⁸. Assim, para eletrólitos que apresentam separação de fase é observado um decréscimo da condutividade iônica com o tempo, devido à perda de solvente do sistema⁷⁸.

A Figura I. 5 ilustra uma representação esquemática do transporte de íons em um eletrólito polimérico gel preparado com um solvente orgânico: os cátions do sal são dissociados pelo solvente e são transportados através do volume livre da matriz polimérica que contém o componente líquido⁶⁹.

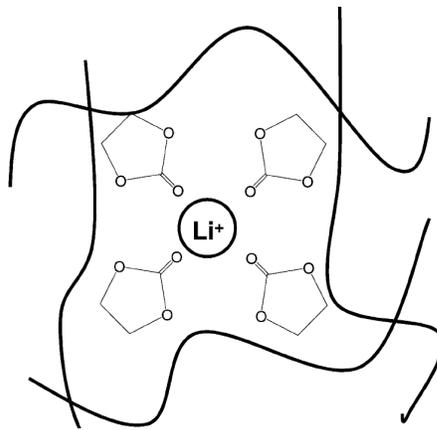


Figura I.5 – Representação esquemática do transporte de íons na matriz polimérica para um eletrólito polimérico gel na presença de um solvente orgânico que contém átomos de oxigênio em sua estrutura⁶⁹.

Conforme reportado anteriormente, para a construção de células solares com maior eficiência, é importante o aumento da condutividade iônica dos eletrólitos poliméricos à temperatura ambiente. Eletrólitos poliméricos sólidos exibem baixa condutividade iônica à temperatura ambiente, decorrente, principalmente, de sua natureza sólida. Por exemplo, para que um eletrólito sólido preparado com o PEO alcance a condutividade iônica da ordem de 10^{-4} S cm^{-1} é necessário elevar a temperatura até 100°C ⁷⁹. Nesse aspecto, estudos estão sendo direcionados na preparação, caracterização e aplicação de eletrólitos poliméricos gel com elevada condutividade iônica à temperatura ambiente em células solares de $\text{TiO}_2/\text{corante}$ ^{60, 80}.

Recentemente, Shi et al.⁸¹ desenvolveram um eletrólito polimérico gel utilizando o PEO para gelificar um eletrólito líquido preparado com iodeto de lítio, iodo e uma mistura de líquidos iônicos. A condutividade desse eletrólito foi superior a 6 mS cm^{-1} em temperatura ambiente. Adicionalmente, Freitas et al.⁶¹ obtiveram condutividade iônica $2,3 \text{ mS cm}^{-1}$ a 25°C para um eletrólito polimérico gel baseado em uma mistura de poli(óxido de etileno-*co*-

óxido de propileno) /1-metil-3-propil-imidazólio. Wang et al.⁸² construíram células solares utilizando um eletrólito polimérico gel preparado através da adição de 5% massa de poli(fluoreto de vinilideno-*co*-hexafluoropropileno) em metoxipropionitrila. A condutividade do gel foi de 10 mS cm⁻¹ e os dispositivos apresentaram eficiências de 6% sob iluminação de 100 mW cm⁻². Assim, as propriedades desses eletrólitos são atraentes para sua aplicação nas células solares de TiO₂/corante e serão discutidas na extensão deste texto.

A seguir, apresentaremos os principais objetivos desta tese de doutorado.

I.5. Referências

-
- ¹E. Becquerél, Mémoire sure les effets électriques produits ous l'influence des rayons solaires *Comptes Rendues* **6**, 561 (1839).
- ²W.G. Adams, R. E. Day, Proceedings of the royal society of London **25**, 113 (1876).
- ³R. S. Ohl 1941 US patent No 2,402,662.
- ⁴D. M. Chapin, C. S. Fuller, G. L. Pearson, A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power *Journal Applied Physics* **25**, 676 (1954).
- ⁵http://www.er.doe.gov/bes/reports/file/SEU_rpt.pdf
- ⁶R. R. King, D. C. Law, K. M. Edmondson, C. M. Fetzer, G. S. Kinsey, H. Yoon, R. A. Sherif, N. H. Karam, 40% efficient metamorphic GaInP/GaInAs/Ge multijunction solar cells, *Applied Physics Letters* **90**, 183516 (2007).
- ⁷G. S. Kinsey, P. Hebert, K. E. Barbour, D. D. Krut, H. L. Cotal, R. A. Sherif, Concentrator multijunction solar cell characteristics under variable intensity and temperature *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **16**, 503 (2008).
- ⁸L. A. Kosyachenko, A. I. Savchuk, E. V. Grushko, Dependence of the efficiency of a CdS/CdTe solar cell on the absorbing layer's thickness *Semiconductos* **43**, 1060 (2009).
- ⁹J. N. Freitas, Células fotovoltaicas híbridas de polímeros condutores e nanopartículas inorgânicas, Tese de Doutorado, Unicamp, Campinas (2009).
- ¹⁰B. O'Regan, M. Grätzel, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films *Nature* **353**, 737 (1991).
- ¹¹J. N. Freitas, A. F. Nogueira, M-A De Paoli, New insights into dye-sensitized solar cells with polymer electrolytes *Journal of Materials Chemistry* **19**, 5279 (2010).
- ¹²S. Ito, M. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, P. Péchy, P. Comte, M. Grätzel, T. Mizuno, A. Tanaka, T. Koyanagi, Study of dye-sensitized solar cells by scanning electron micrograph observation and thickness optimization of porous TiO₂ electrodes *International Journal of Photoenergy* **2009**, 1 (2009).

-
- ¹³J. H. Yum, P. Chen, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, Recent developments in solid-state dye-sensitized solar cells *ChemSusChem* **1**, 699 (2008).
- ¹⁴A. F. Nogueira, J. R. Durrant, M. A De Paoli, Dye-sensitized nanocrystalline solar cells employing a polymer electrolyte *Advanced Materials* **13**, 826 (2001).
- ¹⁵M. Grätzel, Recent advances in sensitized mesoscopic solar cells *Accounts of Chemical Research* **42**, 1788 (2009).
- ¹⁶J. M. Kroon, N. J. Bakker, H. J. P. Smit, P. Liska, K. R. Thampi, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, A. Hinsch, S. Hore, U. Wurfel, R. Sastrawan, J. R. Durrant, E. Palomares, H. Pettersson, T. Gruszecki, J. Walter, K. Skupien, G. E. Tulloch Nanocrystalline dye-sensitized solar cells having maximum performance *Progress in Photovoltaics: Research and applications* **15**, 1 (2007).
- ¹⁷H. Nusbaumer, J. E. Moser, S. M. Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel $\text{Co}^{\text{II}}(\text{dbbip})_2^{2+}$ complex rivals tri-iodide/iodide redox mediator in dye-sensitized photovoltaic cells *Journal of Physical Chemistry B* **105**, 10461 (2001).
- ¹⁸M. K. Nazeeruddin, A. Kay, L. Rodicio, R. H.-Baker, E. Miiller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, Conversion of light to electricity by *cis*- $\text{X}_2\text{Bis}(2,2'\text{-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate})$ ruthenium (II) charge-transfer sensitizers ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- , CN^- and SCN^-) on nanocrystalline TiO_2 electrodes *Journal of the American Chemical Society* **115**, 6382 (1993).
- ¹⁹H. Wang, H. Li, B. Xue, Z. Wang, Q. Meng, L. Chen, Solid-state composite electrolyte $\text{LiI}/3\text{-hydroxypropionitrile} / \text{SiO}_2$ for dye-sensitized solar cells *Journal of the American Chemical Society* **127**, 6394 (2005).
- ²⁰W. Kubo, T. Kitamura, K. Hanabusa, Y. Wada, S. Yanagida, Quasi-solid-state dye-sensitized solar cells using room temperature molten salts and a low molecular weight gelator *Chemical Communications* 374 (2002).
- ²¹D. Chen, Q. Zhang, G. Wang, H. Zhang, J. Li, A novel composite polymer electrolyte containing room-temperature ionic liquids and heteropolyacids for dye-sensitized solar cells *Electrochemistry Communications* **9**, 2755 (2007).
- ²²M. S. Kang, K. S. Ahn, J. W. Lee, Y. S. Kang, Dye-sensitized solar cells employing non-volatile electrolytes based on oligomer solvent *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **195**, 198 (2008).
- ²³F. Shibi, L. Yuan, Z. Xiaowen, Z. Jingbo, L. Xueping, X. Xurui, Polymer electrolytes for dye-sensitized solar cells *Acta Polymerica Sinica* 507 (2008).
- ²⁴P. Petrov, I. Berlinova, C. B. Tsvetanov, S. Rosselli, A. Schmid, A. B. Zilaei, T. Miteva, M. Duerr, A. Yasuda, G. Nelles, High-molecular-weight polyoxirane copolymers and their use in high-performance dye-sensitized solar cells *Macromolecular Materials and Engineering* **293**, 598 (2008).
- ²⁵J. Wu, Z. Lan, J. Lin, M. Huang, S. Hao, T. Sato, S. Yin, A thermoplastic gel electrolyte for stable quasi-solid-state dye-sensitized solar cells *Advanced Materials* **19**, 4006 (2007).
- ²⁶J. Y. Lee, B. Bhattacharya, Y. H. Kim, H.-T. Jung, J.-K. Park, Self degradation of polymer electrolyte based dye-sensitized solar cells and their remedy *Solid State Communications* **149**, 307 (2009).
- ²⁷P. V. Wright, Electrical conductivity in ionic complexes of poly(ethylene oxide) *British Polymer Journal* **7**, 319 (1975).

-
- ²⁸M. Armand, Polymer electrolyte *Anual Review of Materials Research* **16**, 245 (1986).
- ²⁹J. Jiang, D. Gao, Z. Li, G. Su, Gel polymer electrolytes prepared by in situ polymerization of vinyl monomers in room-temperature ionic liquids *Reactive and Functional Polymers*. **66**, 1141 (2006).
- ³⁰T. Schultz, K. Sundmacher, Mass, charge and energy transport phenomena in a polymer electrolyte membrane (PEM) used in a direct methanol fuel cell (DMFC): modelling and experimental validation of fluxes *Journal of Membrane Science* **276**, 272 (2006).
- ³¹A. G. Ritchie, Recent developments and likely advances in lithium rechargeable batteries *Journal Power Sources* **136**, 285 (2004).
- ³²A. F. Nogueira, J. R. Durrant, M. A De Paoli, Dye-sensitized nanocrystalline solar cells employing a polymer electrolyte *Advanced Materials* **13**, 826 (2001).
- ³³J. E. Benedetti, A. D. Gonçalves, A. L. B. Formiga, M.-A. De Paoli, X. Li, J. R. Durrant, A. F. Nogueira, 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**, 1246 (2010).
- ³⁴V. P. R. Silva, V. Caliman, G. G. Silva, Polímeros com condutividade iônica: desafios fundamentais e potencial tecnológico *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **15**, 249 (2005).
- ³⁵C. A. Vincent, Polymer electrolytes *Progress in Solid State Chemistry* **17**, 145 (1987).
- ³⁶M. Melchioris, H. Keul, H. Hocker, Preparation and properties of solid electrolytes on the basis of alkali metal salt sand poly(2,2-dimethyltrimethylene carbonate) - block-poly(ethylene oxide) – block - poly(2,2-dimethyltrimethylene carbonate) *Polymer* **37**, 1519 (1996).
- ³⁷G. G. Silva, N. H. T. Lemes, C. N. P. Fonseca, M.-A. De Paoli, Solid state polymeric electrolytes based on poly(epichlorohydrin) *Solid State Ionics* **93**, 105 (1997).
- ³⁸J. Xi, X. Tang, Novel composite polymer electrolyte comprising poly(ethylene oxide) and triblock copolymer/mesostructured silica hybrid used for lithium polymer battery *Electrochimica Acta* **50**, 5293 (2005).
- ³⁹J. Xi, X. Qiu, T. X. M, M. Cui, J. Yang, X. Tang, W. Zhu, L. Chen, Composite polymer electrolyte doped with mesoporous silica SBA-15 for lithium polymer battery *Solid State Ionics* **176**, 1249 (2005).
- ⁴⁰J. Owen *Comprehensive Polymer Science* C. Booth, C. Price Ltda., Oxford, 1989.
- ⁴¹A. M. Stephan, Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries *European Polymer Journal* **42**, 21 (2006).
- ⁴²J. R. MacCallum, C. A. Vincent, Polymer electrolyte reviews, Elsevier, London, 1987 p.67.
- ⁴³W. Wiczeorek, Z. Florjanczyk, J. R. Stevens, Composite polyether based solid electrolytes *Electrochimica Acta* **40**, 2251 (1995).
- ⁴⁴E. Quartarone, P. Mustarelli, A. Magistris, PEO-based composite polymer electrolytes, *Solid State Ionics* **110**, 1 (1998).
- ⁴⁵J. F. LeNest, S. Callens, A. Gandini, M. Armand, A new polymer network for ionic conduction *Electrochimica Acta* **37**, 1585 (1992).
- ⁴⁶C. W. Walker, M. Salomon, Improvement of ionic conductivity in plasticized PEO-based solid polymer electrolytes *Journal of the Electrochemical Society* **140**, 3409 (1993).

-
- ⁴⁷K. M. Abraham, M. Alamgir, Ambient temperature rechargeable polymer-electrolyte batteries *Journal of Power Sources* **43**, (1993) 195.
- ⁴⁸R. Huq, G. C. Farrington, R. Koksang, P. E. Tonder, Influence of plasticizers on the electrochemical and chemical stability of a Li⁺ polymer electrolyte *Solid State Ionics* **57**, (1992) 277.
- ⁴⁹W. Wiecek, J. R. Stevens, Impedance spectroscopy and phase structure of polyether-poly(methylmethacrylate)-LiCF₃SO₃ blend-based electrolytes *Journal of Physical Chemistry B* **101**, 1529 (1997).
- ⁵⁰T. Yohannes, O. Inganäs, Photoelectrochemical studies of the junction between poly[3-(4-octylphenyl)thiophene] and a redox polymer electrolyte *Solar Energy Materials and Solar Cells* **51**, 193 (1998).
- ⁵¹T. Yohannes, T. Solomon, O. Inganäs, Polymer-electrolyte-based photoelectrochemical solar energy conversion with poly(3-methylthiophene) photoactive electrode *Synthetic Metals* **82**, 215 (1996).
- ⁵²A. F. Nogueira, N. A. Vante, M. A. De Paoli, Solid-state photoelectrochemical device using poly-*o*-methoxy aniline/as sensitizer and an ionic conductive elastomer as electrolyte *Synthetic Metals* **105**, 23 (1999).
- ⁵³A. F. Nogueira, M. A. De Paoli, A dye sensitized TiO₂ photovoltaic cell constructed with an elastomeric electrolyte *Solar Energy Materials and Solar Cells* **61**, 135 (2000).
- ⁵⁴W. A. Gazotti, M. A. S. Spinacé, E. M. Giroto, M.-A. De Paoli, Solid-state photoelectrochemical cell using a polythiophene derivative as photoactive electrode *Solid State Ionics* **130**, 281 (2000).
- ⁵⁵Y. Chiba, A. Islan, Y. Watanabe, R. Komiya, N. Koide, L. Han, Dye-sensitized solar cells with conversion efficiency of 11.1% *Japanese Journal of Applied Physics* **45**, (2006).
- ⁵⁶D. K. Roh, J. T. Park, S. H. Ahn, H. Ahn, D. Y. Ryu, J. H. Kim, Amphiphilic poly(vinyl chloride)-*g*-poly(oxyethylene methacrylate) graft polymer electrolytes: interactions, nanostructures and applications to dye-sensitized solar cells *Electrochimica Acta* **55**, 4976 (2010).
- ⁵⁷C. Berthier, W. Gorecki, M. Minier, M. B. Armand, J. M. Chabagno, P. Rigaud Microscopic investigation of ionic conductivity in alkali metal salts-poly(ethylene oxide) adducts *Solid State Ionics* **11**, 91 (1983).
- ⁵⁸J. Y. Song, Y. Y. Wang, C. C. Wan, Review of gel-type polymer electrolytes for lithium-ion batteries *Journal of Power Sources* **77**, 183 (1999).
- ⁵⁹Y. Ito, K. Kanehori, K. Miyauchi, T. Kodu, Ionic conductivity of electrolytes formed from PEO-LiCF₃SO₃ complex with low molecular weight poly(ethylene glycol) *Journal of Materials Science* **22**, 1845 (1987).
- ⁶⁰E. Stathatos, P. Lianos, S. M. Zakeeruddin, P. Liska, M. Grätzel, A quasi-solid-state dye-sensitized solar cell based on a sol-gel nanocomposite electrolyte containing ionic liquid *Chemistry of Materials* **15**, 1825 (2003).
- ⁶¹F. S. Freitas, J. N. Freitas, B. I. Ito, M.-A. De Paoli, A. F. Nogueira, Electrochemical and structural characterization of polymer gel electrolytes based on a PEO copolymer and an imidazolium-based ionic liquid for dye-sensitized solar cells *Applied Materials Interfaces* **1**, 2870 (2009).

-
- ⁶²F. Cao, G. Oskan, P. C. Searson, A solid state dye sensitized photoelectrochemical cell *Journal of Physical Chemistry* **99**, 17071 (1995).
- ⁶³J. Wu, Z. Lan, J. Lin, M. Huang, S. Hao, T. Sato, S. Yin, A thermoplastic gel electrolyte for stable quasi-solid-state dye-sensitized solar cells *Advanced Materials* **19**, 4006 (2007).
- ⁶⁴J. N. de Freitas, J. E. Benedetti, F. S. Freitas, A. F. Nogueira, M. A. De Paoli. *Polymer electrolytes for dye-sensitized solar cells*. In: C. A. C. Sequeira, D. M. F. Santos. (Org.). *Polymer electrolytes: fundamentals and applications*. 1^o edição: Woodhead Publishing, 2010, p. 381-430.
- ⁶⁵M. Kumar, S. S. Sekhon, Ionic conductance behavior of plasticized polymer electrolytes containing different plasticizers *Ionics* **8**, 223 (2002)
- ⁶⁶C. Labrèche, I. Lévesque, J. Prud'homme, An appraisal of tetraethylsulfamide as plasticizer for poly(ethylene oxide)-LiN(CF₃SO₂)₂ rubbery electrolytes *Macromolecules* **29**, 7795 (1996).
- ⁶⁷C. Labrèche, J. Prud'homme, Preferential solvation and free volume as interrelated features governing ion conduction in plasticised polyether electrolytes *Journal of Power Sources* **81/82**, 130 (1999).
- ⁶⁸S. Zaioncz, Estudo do efeito de plastificação interna do PVC quimicamente modificado, Dissertação de Mestrado, UFPR, Curitiba (2004).
- ⁶⁹A. F. Nogueira, C. Longo, M. A. De Paoli, Polymers in dye sensitized solar cells: overview and perspectives *Coordination Chemistry Reviews* **248**, 1455 (2004).
- ⁷⁰Y. Ito, K. Kanehori, K. Miyauchi, T. Kudo, Ionic conductivity of electrolytes formed from PEO[poly(ethylene oxide)]-LiCF₃SO₃ complex with low molecular weight poly(ethylene glycol) *Journal Materials Science* **22**, 1845 (1987).
- ⁷¹Z. Ren, K. Sun, Y. Liu, X. Zhou, N. Zhang, X. Zhu, Polymer electrolytes based on poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) *Solid State Ionics* **180**, 693 (2009).
- ⁷²K. M. Abraham, *Application of Electroactive Polymer*, Chapman & Hall Ltd, Londres, (1993).
- ⁷³D. Ostrovskii, A. Brodin, L. M. Torell, G. B. Appetecchi, B. Scrosati, Molecular and ionic interactions in polyacrylonitrile and polymethylmetacrylate based gel electrolytes *Journal of Chemical Physics* **106**, 7618 (1998).
- ⁷⁴D. Ostrovskii, L. M. Torell, G. B. Appetecchi, B. Scrosati, An electrochemical and Raman spectroscopical study of gel polymer electrolytes for lithium batteries *Solid State Ionics* **106**, 19 (1998).
- ⁷⁵Z. Wang, B. Huang, S. Wang, R. Xue, X. Huang, L. Chen, Competition between the plasticizer and polymer on associating with Li⁺ ions in polyacrylonitrile-based electrolytes *Journal of the Electrochemical Society* **144**, 778 (1997).
- ⁷⁶D. W. Kim, J. M. Ko, J. H. Chun, Electrochemical characteristics of Li/LiMn₂O₄ cells using gel polymer electrolytes *Journal of Power Sources* **93**, 151 (2001).
- ⁷⁷J. P. Southall, H. V. A. Hubbard, S. F. Johnston, V. Rogers, G. R. Davies, J. E. McIntyre, I. M. Ward, Ionic conductivity and viscosity correlations in liquid electrolyte for incorporation into PVDF gel electrolytes *Solid State Ionics* **85**, 51 (1996).
- ⁷⁸Y. Kang, K. Cheong, K.-A. Noh, C. Lee, D.-Y. Seung, A study of cross-linked PEO gel polymer electrolytes using bisphenol a ethoxylate diacrylate: ionic conductivity and mechanical properties *Journal of Power Sources* **119**, 432 (2003).

-
- ⁷⁹P. E. Stallworth, F. S. Johnson, S. G. Greenbaum, S. Passerini, J. Flowers, W. Smyrl, J. J. Fontanella, Magnetic resonance studies of chemically intercalated $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($x=1.16$ and 1.48) *Solid State Ionics* **146**, 43 (2002).
- ⁸⁰J. N. Freitas, A. D. Gonçalves, M.-A. De Paoli, J. R. Durrant, A. F. Nogueira, The role of gel electrolyte composition in the kinetics and performance of dye-sensitized solar cells *Electrochimica Acta* **53**, 7166 (2008)
- ⁸¹Y. Shi, C. Zhan, L. Wang, B. Ma, R. Gao, Y. Zhu, Y. Qiu, The electrically conductive function of high-molecular weight poly(ethylene oxide) in polymer gel electrolytes used for dye-sensitized solar cells *Chemical Physics* **112**, 4230 (2009).
- ⁸²P. Wang, S. M. Zakeeruddin, J. E. Moser, M. K. Nazeeruddin, T. Sekiguchi, M. Grätzel, A stable quasi-solid-state dye-sensitized solar cell with an amphiphilic ruthenium sensitizer and polymer gel electrolyte, *Nature Materials* **2**, 402 (2003).

CAPÍTULO II – OBJETIVOS

*A gravidade explica os movimentos dos planetas,
mas não pode explicar quem colocou os planetas em movimento.
Deus governa todas as coisas e sabe tudo que é ou que pode ser feito.*

Sir Isaac Newton

O objetivo principal deste trabalho constituiu na preparação, caracterização e aplicação de novos eletrólitos poliméricos gel em células solares de TiO_2 /corante, também conhecidas como células solares de “Grätzel” ou sensibilizadas por corante. Nesse contexto, os seguintes objetivos foram propostos:

- Preparação e caracterização de eletrólitos poliméricos gel utilizando copolímeros baseados em óxido de etileno fornecidos pela empresa japonesa Daiso com sede no Japão.
- Montagem e caracterização das células solares de TiO_2 /corante utilizando o eletrólito polimérico gel.
- Preparação dos eletrólitos poliméricos gel contendo *terc*-butilpiridina e éteres coroa e análise da influência destes aditivos no desempenho final das células solares de TiO_2 /corante.
- Testes de estabilidade e influência da temperatura no desempenho final das células solares de TiO_2 /corante montadas com o eletrólito polimérico gel.

CAPÍTULO III – PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO ELETRÓLITO POLIMÉRICO GEL

*Conservar algo que possa recordar-te seria
admitir que eu pudesse esquecer-te.*

William Shakespeare

III.1. Introdução

A ciência envolvida nos estudos dos eletrólitos poliméricos é um campo interdisciplinar e especializado¹. Esse campo tem atraído um crescente interesse tanto na academia quanto na indústria devido ao enorme potencial de aplicação dos eletrólitos poliméricos não somente em células solares, mas igualmente em outros dispositivos, tais como: supercapacitores^{2,3}, baterias de íons lítio^{4, 5} e janelas eletrocromáticas⁶. Nesse contexto, o Laboratório de Nanotecnologia e Energia Solar/Unicamp tem se dedicado à preparação e caracterização de novos eletrólitos utilizando matrizes poliméricas inéditas e posterior aplicação destes eletrólitos em células solares de TiO₂/corante.

Basicamente, a matriz polimérica utilizada neste trabalho, para a preparação do eletrólito gel, é um copolímero de PEO sintetizado pela empresa japonesa Daiso com sede em Osaka no Japão. Em geral, a Daiso tem sintetizado novos copolímeros sem a presença do substituinte halogenado, por exemplo, a poli(epicloridrina-*co*-óxido de etileno) que contém átomos de cloro em sua estrutura. Muitas vezes, esse substituinte é o responsável pelo início da degradação química do sistema, de forma análoga ao processo de degradação que ocorre com o poli(cloreto de vinila). Essa empresa tem produzido novos poliéteres com elevada massa molar que contém em suas estruturas unidades de óxido de etileno capazes de solvatar o sal. A Figura III.1 apresenta a estrutura química de dois desses copolímeros⁷.

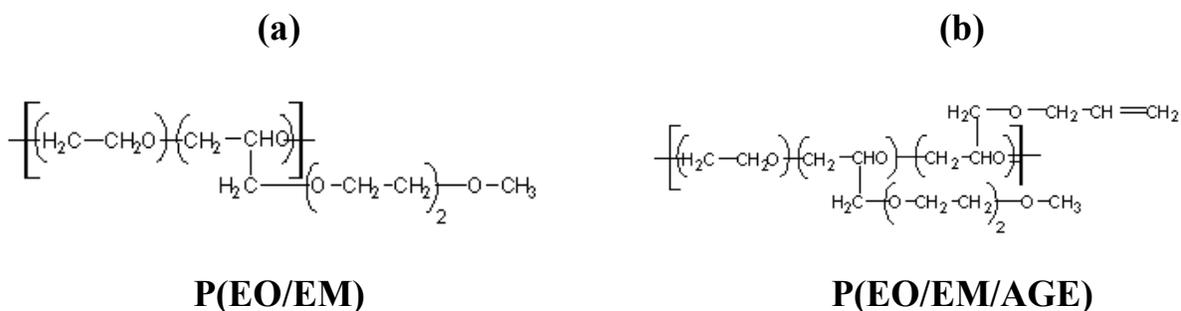


Figura III.1 – Estrutura química dos copolímeros derivados de óxido de etileno. (a) poli(óxido de etileno-*co*-2-(2-metoxietoxi) etil glicidil éter) e (b) poli(óxido de etileno-*co* -2-(2-metoxietoxi) etil glicidil éter – alil glicidil éter) com grande potencial para preparação de eletrólitos⁷.

O poli(óxido de etileno-*co*-2-(2-metoxietoxi) etil glicidil éter) P(EO/EM) é sintetizado por meio da copolimerização por coordenação aniônica do óxido de etileno (EO) com o 2-(2-metoxietoxi) etil glicidil éter (EM)⁷. Essa mesma síntese é utilizada na preparação do poli (óxido de etileno-*co* -2-(2-metoxietoxi) etil glicidil éter - alil glicidil éter) P(EO/EM/AGE) adicionando no meio reacional unidades de alil glicidil éter (AGE). A unidade AGE ligada à cadeia principal confere ao polímero uma importante característica. Quando o polímero é submetido a temperaturas superiores a 60 °C na presença de um reticulante (por exemplo, peróxido de benzoíla) a dupla ligação existente nesta unidade se rompe e ligações cruzadas são formadas entre as cadeias poliméricas vizinhas; este método é conhecido na literatura como ligações cruzadas ou reticulação (do inglês: *cross-linking*)⁸, proporcionando ao polímero melhoras em suas propriedades mecânicas.

Tanto o P(EO/EM) como o P(EO/EM/AGE) são produzidos utilizando hexano como solvente e um catalisador de produto de condensação de óxido de dibutil-estanho e tributil-fosfato a temperatura controlada de 20 °C⁹. As Figuras III.2 e III.3 mostram de maneira simplificada a reação química para a produção desses poliésteres.

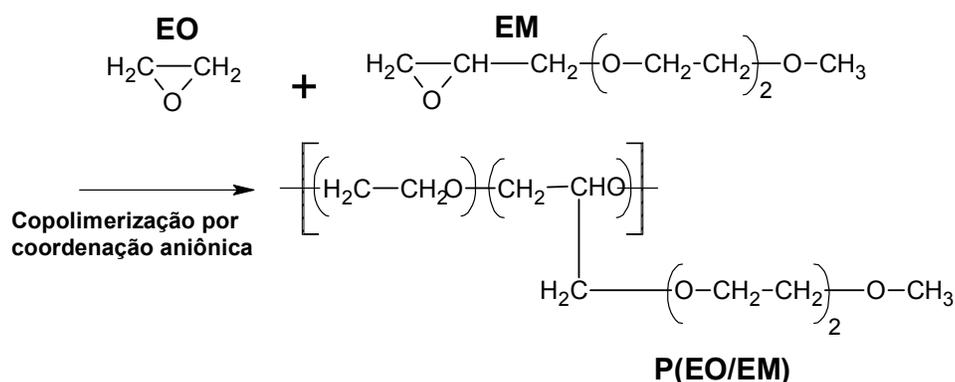


Figura III.2 – Esquema para a síntese do poli(óxido de etileno-*co*-2-(2-metoxietoxi) etil glicidil éter) –P(EO/EM) obtidos por coordenação aniônica⁷.

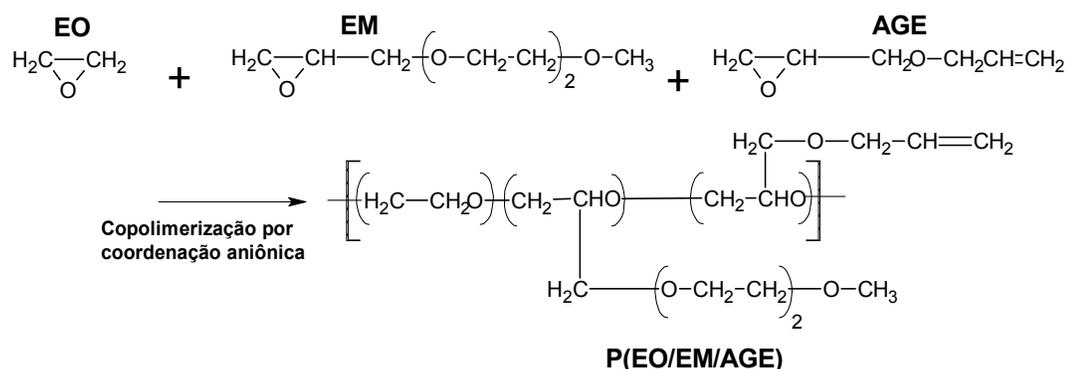


Figura III.3 – Esquema para a síntese do poli(óxido de etileno-*co*-2-(2-metoxietoxi) etil glicidil éter – alil glicidil éter) – P(EO/EM/AGE) obtidos por coordenação aniônica⁷.

Tabela III.1 mostra algumas propriedades intrínsecas do P(EO/EM) e P(EO/EM/AGE).

Tabela III.1 – Propriedades apresentadas pelos copolímeros P(EO/EM) e P(EO/EM/AGE): composição química, massa molecular (M_M) e temperatura de transição vítrea (T_g)⁷.

Polímero	Composição mol%			M_M (x 10 ⁻⁶)	T _g (° C)
	EO	EM	AGE		
P(EO/EM)	80	20		1,6	- 68,5
P(EO/EM/AGE)	78	20,3	1,7	1,3	- 67,0

Uma importante propriedade apresentada por esses novos copolímeros é sua baixa temperatura de transição vítrea (T_g), menor que $-60\text{ }^\circ\text{C}$, que é um valor significativamente baixo, conforme apresentado na Tabela III.1. Essa propriedade torna esses materiais promissores para a preparação de eletrólitos, visto que em temperatura ambiente a cadeia polimérica apresenta movimentos segmentais necessários para promover a condução dos íons no meio. Devido a sua reduzida temperatura de transição vítrea, os copolímeros P(EO/EM) e P(EO/EM/AGE) têm sido amplamente explorados na fabricação de mangueiras de combustíveis para carros comercializados em países com temperaturas muito baixas durante o inverno¹⁰.

Embora o P(EO/EM) e P(EO/EM/GE) apresentem reduzida cristalinidade e baixa temperatura de transição vítrea, a condutividade iônica desses sistemas contendo sal ainda é baixa, limitando a sua aplicação direta em dispositivos fotoeletroquímicos. Assim, para contornar essa limitação, uma das alternativas tem sido a incorporação de aditivos capazes de intensificar a condutividade iônica do eletrólito. Um aditivo amplamente utilizado na preparação de eletrólito polimérico gel é a γ -butirolactona GBL ou esta molécula misturada a outros solventes orgânicos de elevada constante dielétrica (ϵ) tais como: carbonato de etileno, carbonato de propileno, dimetilcarbonato e dimetilformamida¹¹⁻¹⁴.

Em geral, a constante dielétrica dos aditivos tem um papel fundamental na modificação das propriedades elétricas do eletrólito. A incorporação de aditivos com elevada constante dielétrica resulta no aumento da condutividade do sistema. Esse efeito é, principalmente, consequência da dissociação dos agregados iônicos que não contribuem para condutividade. Adicionalmente, a molécula de GBL apresenta uma elevada constante dielétrica de 39,1 a $25\text{ }^\circ\text{C}$,

que é maior do que a de outros solventes orgânicos normalmente empregados na preparação de eletrólitos (por exemplo, a ϵ da dimetilformamida é igual a 36,1 a 25°C)¹⁵. Assim, a adição de GBL no eletrólito proporciona a dissolução de grandes quantidades de sal, permitindo ao sistema alcançar valores de condutividade próximos aos de um sal dissolvido em um solvente orgânico. A preparação do eletrólito polimérico gel contendo os copolímeros fornecidos pela *Daiso* será mostrada a seguir.

III.2. Parte Experimental

III.2.1. Preparação das soluções poliméricas

As soluções para a preparação do eletrólito gel foram feitas através da dissolução em acetona do P(EO/EM). As proporções de γ -butirolactona adicionadas foram de 30 %, 50 % e 70 % em relação à massa de copolímero (*Daiso*). O copolímero, aditivo e o solvente permaneceram 24 horas sob agitação constante mantendo os frascos lacrados. Após esse período, foi adicionado o LiI nas concentrações de 5%, 10%, 15% e 20% em relação à massa total. Por massa total entende-se a soma das massas de polímero e do aditivo. O sal é adicionado em relação à massa total. Para todas as amostras de eletrólito, o iodo foi adicionado na concentração de 10:1 em relação à massa de LiI. As soluções permaneceram lacradas e sob agitação por 72 horas antes do uso. Todos os reagentes, exceto o polímero, foram adquiridos da *Aldrich*.

III.2.2. Preparação das amostras de eletrólitos

As amostras do eletrólito polimérico gel para as análises térmicas, ressonância magnética nuclear, difratometria de raios-X e espectroscopia Raman foram preparadas de acordo com o seguinte procedimento: os frascos contendo as soluções dos eletrólitos poliméricos gel foram mantidos em dessecador semiaberto por 48 h para evaporação da acetona. Após esse período, os frascos foram introduzidos em uma estufa a vácuo (*Cole Parmer*, modelo *G05053-10*) sob condições controladas de pressão e temperatura (25°C, 5KPa), onde permaneceram por 10 h para eliminação da acetona residual. Em seguida, esses mesmos frascos foram depositados novamente em um dessecador com P₂O₅ durante 4 dias para eliminação da umidade.

III.2.3. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Os eletrólitos poliméricos gel contendo diferentes quantidades de LiI e GBL foram caracterizados utilizando a técnica de DSC. As curvas foram registradas em um aparelho *T.A. Instruments Thermal Analyser* modelo 2100 acoplado a um *T. A. 2110 Data Analysis System*. As medidas foram feitas utilizando fluxo constante de argônio (100 mL min⁻¹), de acordo com o procedimento descrito de A a E.

A) Rápido aquecimento a partir da temperatura ambiente até 100 °C com velocidade de aquecimento de 10°C min⁻¹;

B) Isotherma de 5 min a 100 °C;

C) Resfriamento desde 100 °C até -100 °C com velocidade de 10 °C min⁻¹ e isoterma de 5 min a -100 °C;

D) Aquecimento até 100 °C com velocidade de 10 °C min⁻¹;

As temperaturas de transições vítrea (T_g) do polímero foram registradas a partir das curvas do segundo aquecimento.

III.2.4. Ressonância Magnética Nuclear ^7Li (RMN)

Medidas de ressonância magnética de ^7Li foram realizadas utilizando um equipamento *Bruker* (400 MHz) *Avance III* (9,4 T). A amostra foi resfriada utilizando um evaporador de $\text{N}_2(\text{l})$ e sua temperatura foi medida através de um controlador de temperatura *EUROTHERM* acoplado a um termopar PT100.

III.2.5. Termogravimetria (TGA)

As curvas de perda de massa em função da temperatura para os eletrólitos poliméricos foram feitas em um aparelho *Termogravimetric Analyser TGA 2950 da TA Instruments*. A análise foi realizada sob fluxo constante de argônio (100 mL min^{-1}). As amostras foram aquecidas a partir da temperatura ambiente até $500 \text{ }^\circ\text{C}$ com taxa de aquecimento igual a $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Para comparação, foram realizadas medidas com o copolímero puro.

III.2.6. Difração de raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X dos eletrólitos poliméricos gel contendo diferentes quantidades de sal e GBL foram registrados utilizando um difratômetro *Shimadzu – XDR 7000*, equipado com tubo de cobre e monocromador de grafite, operando a uma potência de 40 kV e 35 mA.

III.2.7. Medidas de viscosidade

Medidas de viscosidade do eletrólito foram realizadas utilizando um viscosímetro de *Cannon-Fanske* de 25 mL de acordo com o procedimento

experimental descrito na literatura¹⁶⁻¹⁸. Esse viscosímetro, com volume constante de solução da amostra, foi introduzido em banho termostático à temperatura de 35 °C. O sistema viscosímetro-solução foi mantido por 5 minutos no banho antes que as medidas de tempo fossem realizadas. Todas as medidas foram feitas em triplicata para obter o tempo médio de escoamento.

Foi utilizada a Equação III.1 para calcular a viscosidade específica da solução:

$$\eta_{sp} = (\eta_{sol} - \eta_o) / \eta_o \quad \text{Equação III.1}$$

Onde: η_{sp} é a viscosidade específica da solução, η_{sol} corresponde à viscosidade da solução, solvente e polímero e η_o representa a viscosidade do solvente.

A partir dos dados obtidos na Equação III.1, utilizou-se a Equação III.2 para calcular a viscosidade intrínseca do eletrólito.

$$[\eta_e] = \lim (C \rightarrow 0) \eta_{sp}/c \quad \text{Equação III.2}$$

C = é a concentração em g mL⁻¹ de polímero

III.2.8. Medidas de condutividade

Iniciou-se o procedimento das medidas de condutividade dos eletrólitos poliméricos gel com a deposição de uma alíquota de 5 ml de cada solução sobre eletrodos polidos de aço inoxidável, com área e espessura previamente delimitada por um espaçador de Teflon. Esses sistemas foram mantidos em um dessecador semiaberto por 48 horas para a evaporação da acetona. Após esse período, os eletrodos permaneceram em uma estufa a vácuo (Cole

Parmer, modelo *G05053-10*), sob condições controladas de pressão e temperatura (25°C, 5KPa) durante 10 h para eliminação da acetona. Em seguida esses eletrodos foram novamente colocados em um dessecador na presença de P_2O_5 durante 4 dias para eliminação da umidade. Finalmente, eletrodos adicionais de aço inoxidável foram depositados sobre o eletrólito e o sistema foi introduzido em uma câmara seca (*MBraun* com $[H_2O] < 0,0001\%$ sob atmosfera de argônio). Após 1 h os eletrodos foram finalmente vedados com filme de Teflon e removidos para as medidas de condutividade. Para o controle da temperatura, os eletrodos foram introduzidos em um forno *EDG3P – S* da *EDG*. A faixa de temperatura investigada foi de 25 °C a 100 °C utilizando uma rampa de aquecimento de 3° C/ minuto e um tempo de estabilização de 1 hora em cada temperatura.

A Figura III.4 ilustra o aparato experimental utilizado nas medidas de condutividade do eletrólito polimérico gel.

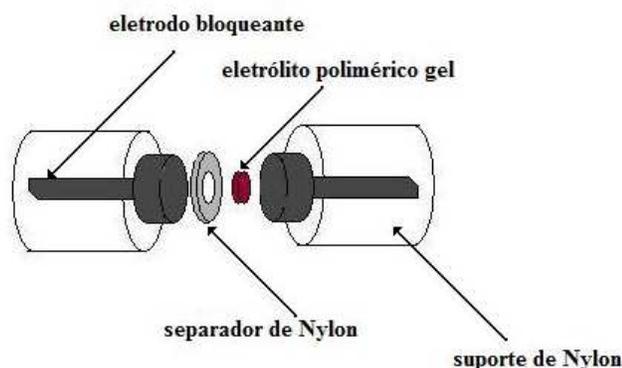


Figura III.4 – Ilustração esquemática do suporte experimental utilizado nas medidas de condutividade do eletrólito polimérico gel.

Todas as medidas de condutividade do eletrólito polimérico gel foram registradas utilizando um potenciostato *PGSTAT 30* com módulo *FRA* (*AUTOLAB – Ecochemie*). Perturbações senoidais foram aplicadas com amplitudes de $\pm 0,010V$ na faixa de frequência de 10 a 10^5 Hz.

III.2.9. Medidas de voltametria cíclica (VC)

Medidas de voltametria cíclica foram feitas utilizando uma célula eletroquímica composta por dois eletrodos platinizados (platina depositada sobre FTO utilizando a técnica de *sputtering* com espessura de 40 nm). Essa célula é similar à utilizada por Papargeourgiou et. al¹⁹ no estudo de eletrólitos para aplicação em células solares. O eletrólito foi depositado entre esses dois eletrodos. O sistema foi então selado utilizando um filme de polímero termoplástico (Dupont), no qual também serve como espaçador para manter constante a camada de eletrólito (20 μm). A Figura III.5 apresenta detalhes da célula eletroquímica utilizada nesses experimentos.



Figura III.5 – Ilustração da célula eletroquímica utilizada nas medidas de voltametria cíclica do eletrólito polimérico gel.

Configuração da célula eletroquímica ilustrada na Figura III.5:



Os voltamogramas cíclicos dos eletrólitos poliméricos gel foram registrados com diferentes velocidades de varredura 3 mV s^{-1} e 10 mV s^{-1} , nos intervalos de potenciais de $-0,75$ a $0,75\text{V}$ e -1 e 1V vs platina, respectivamente. Essas

medidas foram registradas utilizando um potenciostato *PGSTAT 30* com modulo FRA (*AUTOLAB – Ecochemie*).

III.3. Resultados e discussão

III.3.1. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Em geral, o processo de condução dos íons no “*bulk*” do eletrólito polimérico acontece devido ao movimento segmental das cadeias poliméricas e a partir da ação de aditivos (por exemplo, GBL) que apresentam em suas estruturas heteroátomos capazes de contribuir na dissociação e solvatação do sal. É importante destacar que para a aplicação de novos eletrólitos poliméricos em células solares que operem em uma ampla faixa de temperatura (−15 °C até 80 °C) é imprescindível que a matriz polimérica possua baixos valores de T_g . Essa condição é necessária para que em temperatura ambiente (25 °C) já se tenha o movimento segmental das cadeias do polímero necessário, para promover a condução dos íons no sistema. A T_g e outros processos térmicos inerentes ao polímero são analisados a partir das curvas que definem o comportamento do fluxo de calor em função da temperatura, medidos através da técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

Na Figura III.6 estão apresentadas as curvas de DSC da γ -butirolactona (GBL) do copolímero puro (P(EO/EM), do copolímero puro com adição de diferentes quantidades de γ -butirolactona (P(EO/EM)/GBL), e do eletrólito (P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂) variando as concentrações de LiI. Esses dados correspondem às curvas de DSC registradas durante o segundo aquecimento do sistema.

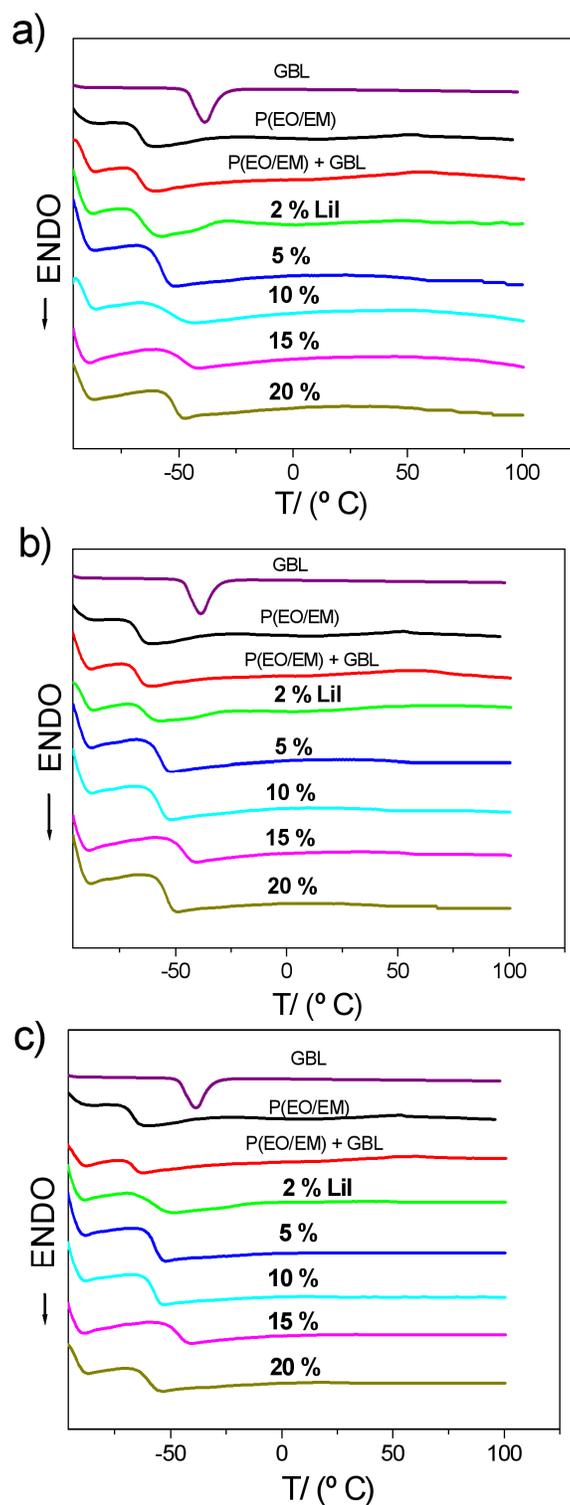


Figura III.6 – Termogramas da GBL, P(EO/EM), P(EO/EM)/GBL e do eletrólito polimérico P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂ preparado com diferentes concentrações de sal e GBL; (a) 30 %, (b) 50 % e (c) 70% GBL em massa. A quantidade de iodo foi ajustada para todas as amostras na concentração 10:1 de LiI:I₂ em massa.

Nas curvas de DSC apresentadas na Figura III.6, não é possível observar picos de cristalinidade característicos para o copolímero puro, indicando que a amostra apresenta baixo grau de cristalinidade. O P(EO/EM) exibe uma baixa temperatura de transição vítrea (T_g), de $-66\text{ }^\circ\text{C}$, confirmando as informações inicialmente fornecidas pela Daiso. Essa temperatura de transição vítrea é coerente para um copolímero composto com 78% de óxido de etileno (EO), 22% de 2-(2-metoxietoxi) etil glicidil éter (EM) e tem peso molecular da ordem de 10^6 g mol^{-1} . Em polímeros que apresentam massas moleculares acima de 2000 g mol^{-1} foram observados valores de transição vítrea entre -65°C a $-60\text{ }^\circ\text{C}$ ²⁰.

É interessante observar na Figura III.6 o efeito da adição de GBL no polímero (amostra P(EO/EM/GBL)). O acréscimo da quantidade de GBL no P(EO/EM) não contribuiu para deslocar a sua temperatura de transição vítrea, mesmo quando foi adicionado 70% em massa de GBL. Esse comportamento sugere a hipótese de que a GBL não atua como plastificante para o P(EO/EM), e sim como solvente para ambos, sal e polímero. Outro efeito importante observado nesses termogramas é o comportamento da mistura de GBL e copolímero. A GBL apresenta temperatura de fusão em $-37\text{ }^\circ\text{C}$, confirmando o resultado reportado na literatura para uma amostra de GBL pura²¹. Após a mistura desse aditivo com o polímero ocorre a supressão dos processos térmicos de fusão da GBL. Esse comportamento é uma evidência de que a GBL e o polímero são totalmente miscíveis nas composições de eletrólitos estudadas.

Para facilitar a visualização dos dados, os valores de temperatura de transição vítrea do polímero e para os eletrólitos preparados com diferentes concentrações de GBL e LiI são mostrados na Tabela III.2.

Tabela III.2 – Valores da temperatura de transição vítrea (T_g) obtidos a partir das curvas de DSC para o P(EO/EM), P(EO/EM)/GBL e para o eletrólito (P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂) preparado com diferentes concentrações de sal e GBL.

LiI	(T_g) 30% GBL	(T_g) 50 % GBL	(T_g) 70% GBL
0	– 66 °C	– 66 °C	– 66 °C
2	– 64 °C	– 63 °C	– 63 °C
5	– 58 °C	– 56 °C	– 56 °C
10	– 54 °C	– 57 °C	– 57 °C
15	– 49 °C	– 46 °C	– 48 °C
20	– 48 °C	– 52 °C	– 59 °C

Conforme apresentado na Tabela III.2, os valores da T_g do polímero aumentam com o acréscimo da concentração de LiI para todas as quantidades de GBL adicionadas no eletrólito. O aumento da T_g do polímero é esperado na presença de sal, uma vez que o acréscimo de sal no eletrólito provoca a formação de pontos de reticulação originados da forte interação íon-dipolo entre os oxigênios presentes na estrutura do polímero com os cátions Li^+ , gerando diminuição na mobilidade das cadeias poliméricas e, conseqüente, aumento da T_g do polímero^{22,23}. Esse comportamento tem sido amplamente reportado na literatura de eletrólitos poliméricos para sistemas constituídos de poli(óxido de etileno)²⁴ e pode ser observado mais intensamente nas curvas de DSC do eletrólito polimérico sólido (P(EO/EM)/LiI/I₂) preparado sem adição de GBL, Figura III.7. De fato, a adição de 20% LiI (massa) no eletrólito provocou um aumento significativo da T_g do polímero de – 66 °C para – 43 °C. Esse mesmo comportamento foi reportado por Nogueira et al.²³ para um eletrólito polimérico preparado com NaI dissociado na matriz polimérica de poli(epicloridrina-*co*-óxido de etileno).

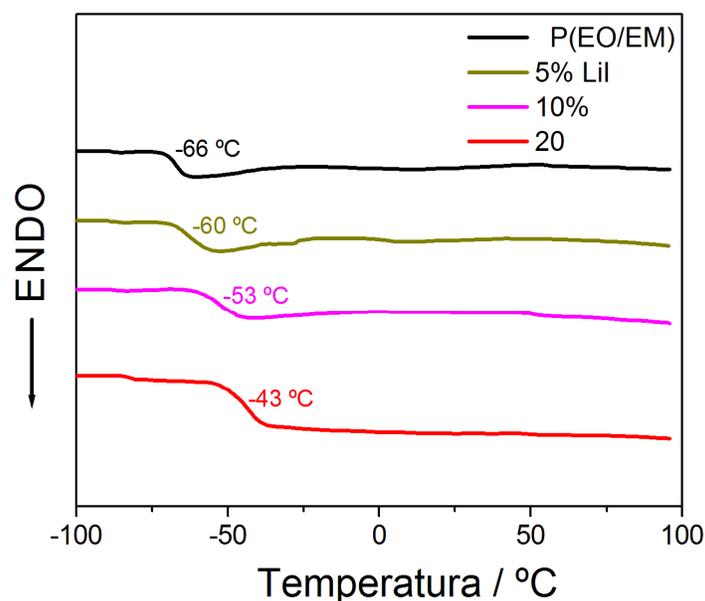


Figura III.7 – Curvas de DSC do copolímero P(EO/EM) e dos eletrólitos poliméricos sólido sem adição de GBL (P(EO/EM)/LiI/I₂) preparados com diferentes concentrações de LiI. A quantidade de iodo foi ajustada na concentração 10:1 de LiI:I₂ em massa.

O movimento dos íons lítio dissociados no eletrólito polimérico gel foi estudado por meio da técnica de ressonância magnética nuclear de Li⁷. Esses resultados serão apresentados a seguir.

III.3.2. Ressonância magnética nuclear ⁷Li (RMN)

A técnica de ressonância magnética nuclear (RMN) tem se mostrado uma importante ferramenta no estudo do comportamento dos íons nos eletrólitos poliméricos desde o início da década de 80, quando foi intensamente aplicada a esses sistemas^{25,26}. O movimento dos íons lítio dissolvidos no eletrólito polimérico gel (P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂) foi estudado por meio da técnica de ressonância magnética nuclear utilizando o ⁷Li como sonda. O objetivo desse estudo, em particular, foi identificar a preferência dos movimentos iônicos na mistura de GBL e polímero, uma vez que ambos contêm átomos de oxigênio

em sua estrutura capazes de interação com o Li^+ . As informações de como ocorrem esses processos podem ser adquiridas por meio da variação da temperatura do sistema em uma faixa que depende do tipo de condutor iônico em análise. Se o eletrólito exibir baixa mobilidade iônica a temperatura ambiente, normalmente opta-se por aumentar a temperatura do sistema. Um exemplo disso foi o estudo da evolução das larguras de linha do espectro de ^7Li com o aumento da temperatura para um eletrólito polimérico composto por $\text{Cd}_{0,75}\text{PS}_3\text{Li}_{0,5}\text{PEO}^{27}$. Esse estudo fornece informações relevantes de caráter dinâmico do sistema, tal como o efeito de estreitamento das linhas do espectro de ^7Li variando a temperatura.

Em geral, o efeito de estreitamento das linhas do espectro de RMN de ^7Li é conhecido como “*Motional Narrowing*”, e se origina da modulação das interações magnéticas entre núcleos ^7Li em movimentos que interagem entre si, causando relaxação spin-spin (T_2) e spin-rede (T_1)^{28, 29}. Esse processo tem início quando a taxa de flutuação expressa por τ_c (Equação III.3), dos campos locais dipolares ou dos gradientes de campo elétrico, é comparável ao valor da largura de linha da rede rígida (limite de temperatura antes da largura de linha começar a estreitar). A modulação dessas interações magnéticas é decorrente da mobilidade dos núcleos de ^7Li no eletrólito²⁸.

$$\tau_c = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \quad \text{Equação III.3}$$

Onde: τ_c = escala temporal dos movimentos termicamente ativados, τ_0 = pré-fator do tempo de correlação E_a = energia de ativação, k = constante de Boltzman e T = temperatura da amostra

O eletrólito polimérico gel estudado (P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂) exibe condutividade iônica apropriada à temperatura ambiente, conforme será detalhado na extensão deste capítulo e, portanto, apresenta uma certa mobilidade dos cátions Li⁺ no sistema em temperatura ambiente. Assim, ao invés de aumentar a temperatura, optou-se por resfriar o sistema. Os espectros de RMN de ⁷Li para o eletrólito polimérico gel preparado utilizando 30% de GBL (massa) foram registrados em regime de resfriamento lento, 30 minutos para a estabilização térmica da amostra a cada temperatura estudada. Esses espectros estão mostrados na Figura III.8.

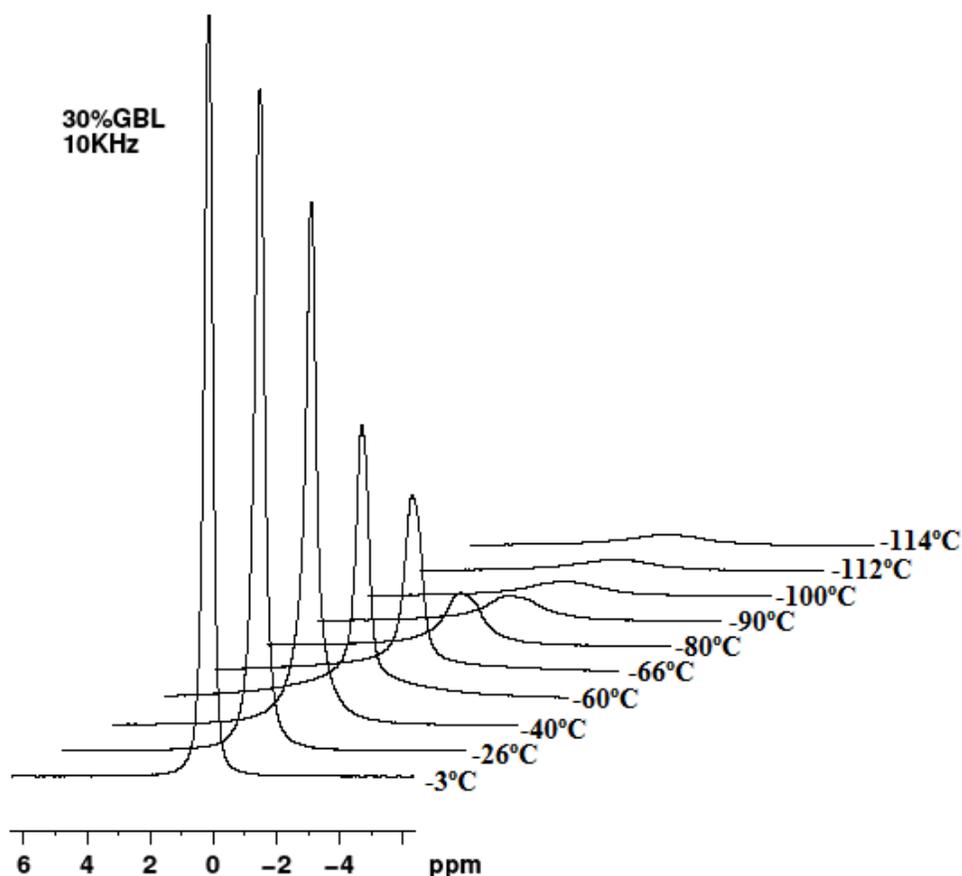


Figura III.8 – Espectro de ressonância magnética nuclear de ⁷Li do eletrólito polimérico P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂ preparado com adição de 30% GBL (massa) e quantidade de sal e iodo em 20% e 2% (massa), respectivamente. Os dados foram coletados em sonda de tripla ressonância (H,X,Y) para rotores de 4 mm em velocidade de rotação de 10 kHz a diferentes temperaturas de resfriamento lento.

No gráfico apresentado na Figura III.8 é notável o alargamento na linha do espectro de ^7Li com a diminuição da temperatura do eletrólito ($-3\text{ }^\circ\text{C}$ a $-114\text{ }^\circ\text{C}$), indicando a redução da mobilidade dos íons lítio com o congelamento da amostra. Comportamento similar foi reportado por Huang et al.³⁰ para um eletrólito gel preparado utilizando a matriz polimérica de poliácrlonitrila (PAN) e uma mistura de solventes composta de GBL e carbonato de etileno (CE), PAN/GBL/CE/LiClO₄.

O alargamento da linha nos espectros de ^7Li mostrado na Figura III.8 torna-se mais pronunciado quando a temperatura da amostra é reduzida a valores abaixo da temperatura de transição vítrea do P(EO/EM) observado nas curvas de DSC apresentadas na Figura III.6 ($T_g = -66\text{ }^\circ\text{C}$) e fñda quase que completamente o sinal de RMN de ^7Li na temperatura de $-114\text{ }^\circ\text{C}$. De fato, esses resultados indicam que existe uma correlação entre os movimentos de difusão dos íons lítio com a mobilidade das cadeias poliméricas acima da T_g . Estudos realizados por Panero et al.³¹ mostraram similar efeito em eletrólitos preparados com o polietileno glicol e LiClO₄. Esses autores verificaram que a faixa de estreitamento das linhas de ressonância do ^7Li para o eletrólito ocorre próximo a T_g do polietileno glicol quando a temperatura é elevada.

É importante observar nos espectros da Figura III.8 que o abaixamento da temperatura não provoca separação dos picos de RMN de ^7Li . Esse efeito sugere a hipótese de uma única fase (ou sítios) de mobilidade para esse núcleo composta por duas situações distintas: elevada mobilidade acima da temperatura da T_g do polímero e reduzida mobilidade abaixo dessa temperatura. Devido à composição específica do eletrólito, sob temperatura de $-114\text{ }^\circ\text{C}$, não foi possível distinguir sítios de interação do ^7Li pelo polímero

ou GBL, indicando que o ${}^7\text{Li}$ se move utilizando tanto a estrutura do polímero quanto a GBL. Assim, visando obter maiores informações do sistema, o eletrólito polimérico gel foi preparado aumentando a quantidade de GBL para 70% (massa). O espectro de RMN de ${}^7\text{Li}$ para o eletrólito polimérico gel preparado com 70% de GBL (massa) em função da temperatura está apresentado na Figura III.9.

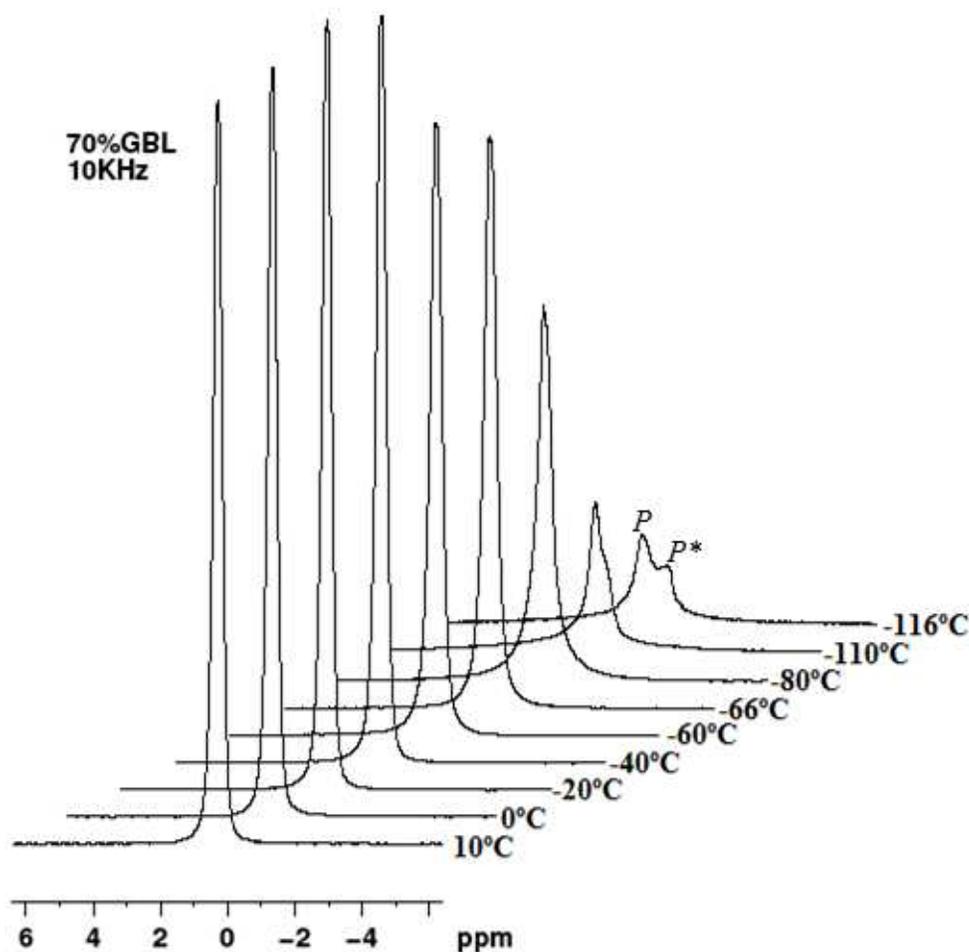


Figura III.9 – Espectro de ressonância magnética nuclear de ${}^7\text{Li}$ do eletrólito polimérico P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂ preparado com adição de 70% GBL (massa) e quantidade de sal e iodo em 20% e 2% (massa), respectivamente. Os dados foram obtidos em sonda de tripla ressonância (H,X,Y) para rotores de 4 mm em velocidade de rotação de 10 kHz a diferentes temperaturas de resfriamento lento. *P* corresponde às interações magnéticas do íons lítio com as moléculas de GBL e *P** às interações magnéticas do íons lítio com as cadeias poliméricas.

Os espectros de RMN de ^7Li para a amostra de eletrólito preparada com 70% de GBL (massa) apresentam comportamento similar ao da amostra composta com a menor quantidade de GBL. Ocorre o alargamento na linha do espectro de ^7Li com a diminuição da temperatura do eletrólito, indicando a redução da mobilidade dos íons lítio com o resfriamento do eletrólito. No entanto, abaixo de $-110\text{ }^\circ\text{C}$ foi observada a separação dos picos de RMN de ^7Li , sugerindo a existência de dois sítios preferenciais de mobilidade para os íons lítio. Um sítio de mobilidade dos íons lítio preferencial das matrizes de polímero e o outro das moléculas de GBL. Para identificar esses picos revelados em temperaturas abaixo de $-66\text{ }^\circ\text{C}$, experimentos foram realizados variando a quantidade de GBL no eletrólito P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂. Esses dados estão apresentados na Figura III.10, e foram registrados em temperatura constante de $0\text{ }^\circ\text{C}$.

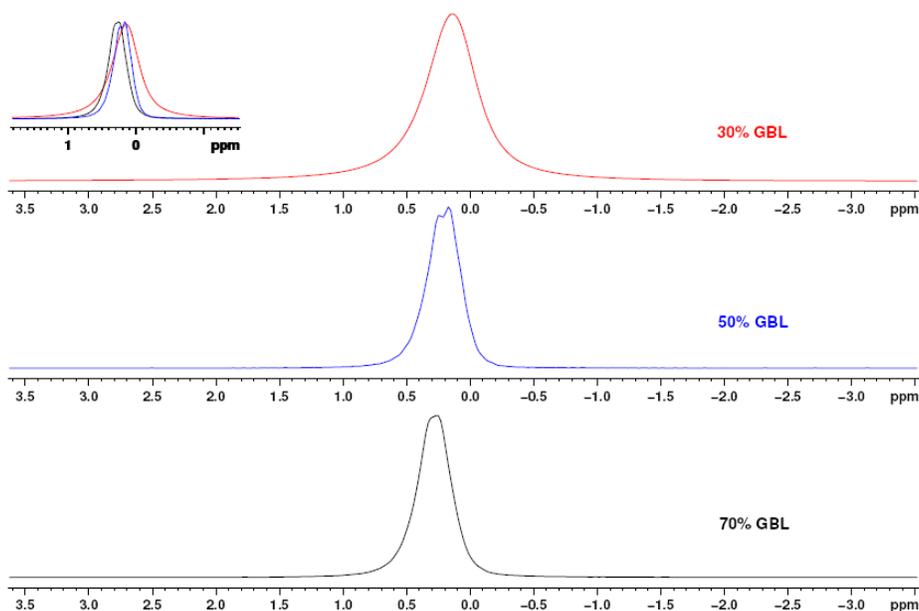


Figura III.10 – Espectro de ressonância magnética nuclear de ^7Li do eletrólito polimérico P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂ preparado com adição de diferentes quantidades de GBL (massa) e fixa quantidade de sal e iodo em 20% e 2% (massa), respectivamente. Os dados foram obtidos a $0\text{ }^\circ\text{C}$ utilizando sonda de tripla ressonância (H,X,Y) para rotores de 4 mm em velocidade de rotação de 14 kHz.

De acordo com a Figura III.10, a adição de GBL no eletrólito P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂ provoca o deslocamento químico dos espectros de ⁷Li da direita para a esquerda. Esse deslocamento sugere que o pico *P* indicado na Figura III.9 corresponde às interações magnéticas do íons lítio com as moléculas de GBL e pico *P** dessas interações com as cadeias do P(EO/EM). Após essa indicação experimental, foram registrados mais espectros de RMN de ⁷Li no intervalo de - 66°C a -117°C, sob resfriamento lento, e com o aumento da velocidade de rotação de 10 para 14 kHz, Figura III.11. Esses resultados mostram nitidamente a separação dos picos de RMN de ⁷Li com a redução da temperatura. Assim, para a amostra de eletrólito que contém maior quantidade de GBL, abaixo da temperatura de transição vítrea do polímero (- 66°C), é possível observar que a mobilidade dos íons lítio ocorre através das moléculas de GBL e da estrutura do polímero.

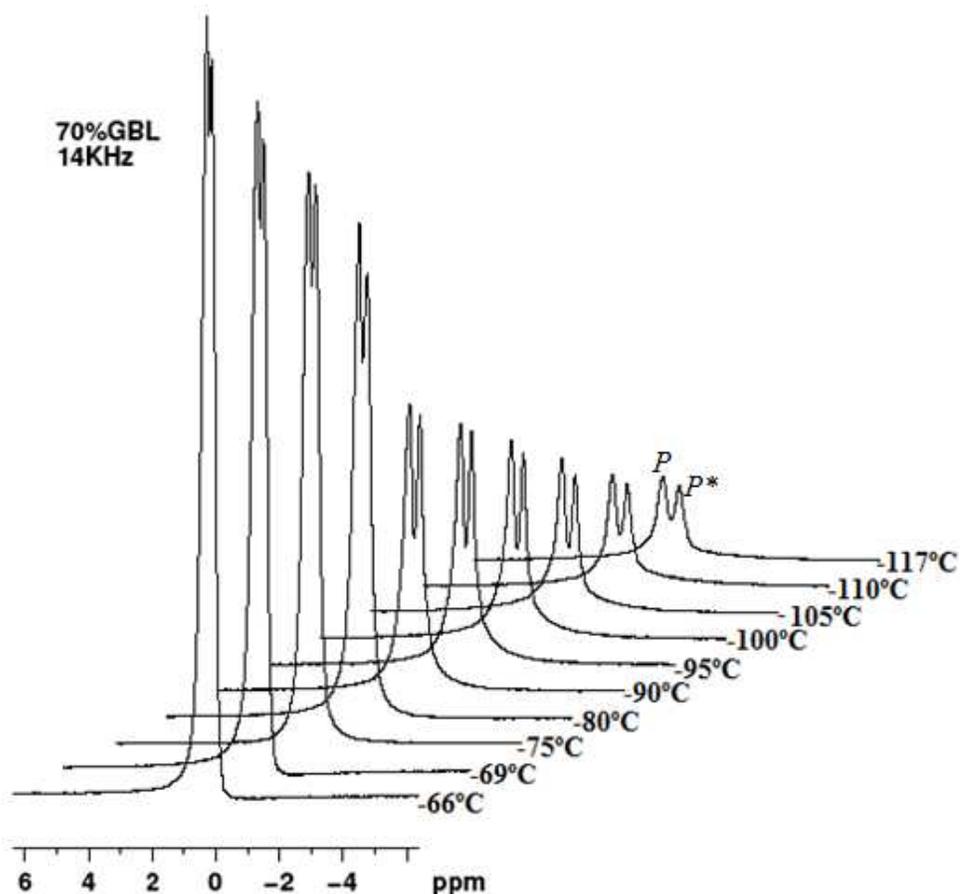


Figura III.11 – Espectro de ressonância magnética nuclear de ${}^7\text{Li}$ do eletrólito polimérico P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂ preparado com adição de 70% GBL (massa) e quantidade de sal e iodo em 20% e 2% (massa), respectivamente. Os dados foram obtidos em sonda de tripla ressonância (H,X,Y) para rotores de 4 mm em velocidade de rotação de 14 kHz a diferentes temperaturas de resfriamento lento. *P* corresponde às interações magnéticas dos íons lítio com as moléculas de GBL e *P** às interações magnéticas dos íons lítio com as cadeias poliméricas.

Por meio dos espectros de ressonância magnética nuclear de ${}^7\text{Li}$ apresentados na Figura III.11, o deslocamento químico (δ) em função da temperatura foi calculado e apresentado na Figura III.12.

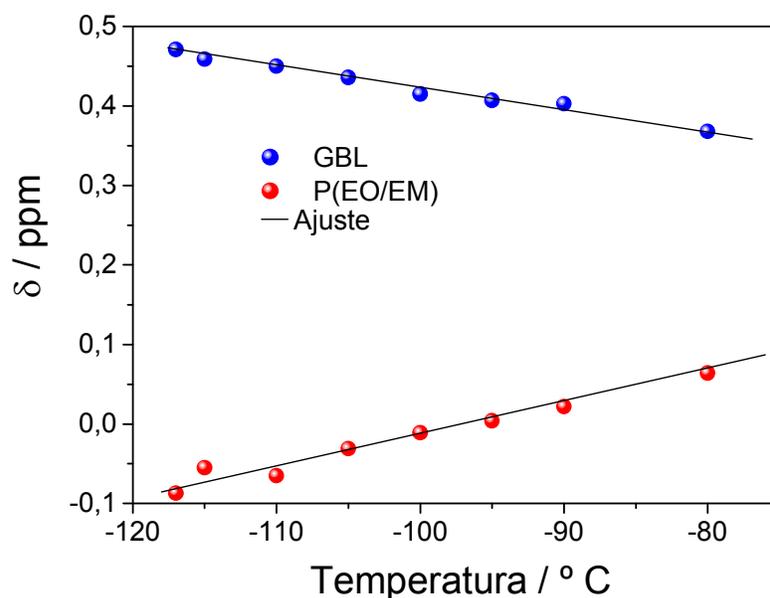


Figura III.12 – Deslocamento químico (δ) *versus* temperatura para o eletrólito polimérico P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂ preparado com adição de 70% GBL (massa) e fixa quantidade de sal e iodo em 20% e 2% (massa). Esses dados foram extraídos dos espectros de ressonância magnética nuclear de ⁷Li apresentados na Figura III.11.

É importante observar na Figura III. 12 o deslocamento químico referente à mobilidade dos íons lítio nas moléculas de GBL (GBL/Li⁺) e à mobilidade desses mesmos íons na estrutura do polímero (P(EO/EM)/Li⁺) segue um comportamento linear; à medida que a temperatura é elevada o deslocamento químico de ambos os picos (*P* e *P**, Figura III.11) tende a convergir para um único sinal de RMN de Li⁷. De fato, isso ocorre em temperatura ambiente, por exemplo, onde não é possível distinguir os sítios de interação do Li⁺ na mistura polímero e aditivo. Assim, para todas as temperaturas investigadas, a mobilidade total dos íons lítio no eletrólito polimérico gel P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂ é resultado da soma da mobilidade desses íons nas moléculas de GBL e nas cadeias poliméricas.

III.3.3. Termogravimetria (TGA)

Para a aplicação efetiva dos eletrólitos poliméricos em células solares sensibilizadas por corante, é necessário avaliar a estabilidade térmica desses sistemas. Células solares são expostas a elevadas temperaturas que podem alcançar 85 °C^{32,33}. Assim, a estabilidade térmica dos eletrólitos poliméricos (P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂), preparados com diferentes quantidades de LiI e GBL foram determinada e comparada com o copolímero puro. A Figura III.13 mostra o aquecimento do copolímero puro e dos eletrólitos poliméricos (P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂) preparados com diferentes quantidades de GBL. As medidas foram feitas em atmosfera de nitrogênio, mantendo-se constante para todas as amostras de eletrólito as concentrações de LiI e I₂ em 20% e 2% (massa), respectivamente.

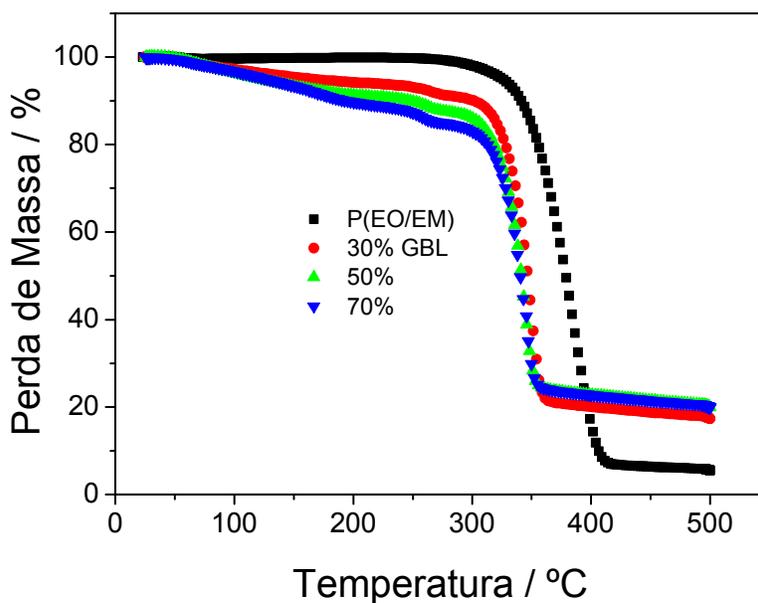


Figura III.13 – Curvas termogravimétricas para o eletrólito polimérico P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂ preparado com diferentes quantidades de GBL. A concentração de LiI e I₂ foi mantida constante em 20% e 2% (massa), respectivamente.

Na Figura III.13 pode-se observar que a decomposição térmica do copolímero P(EO/EM) ocorre em uma única etapa. Esse comportamento é similar ao reportado na literatura para o PEO puro³⁴. Para os eletrólitos P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂ preparados com diferentes quantidades de GBL, a perda de massa tem início em temperaturas menores que 100°C, o que é um indicativo da presença de água no eletrólito. A absorção de água pelo eletrólito pode ter ocorrido durante o procedimento de preparação da amostra para as medidas de DSC. Em geral, a umidade adsorvida fisicamente no eletrólito não é totalmente extraída, e a remoção completa da água estrutural ocorre em temperaturas próximas de 200°C³⁵. É interessante notar também nas curvas termogravimétricas, a formação de resíduo para os eletrólitos na temperatura de 500°C. A curva do polímero puro não apresenta esse resíduo. Provavelmente, esse efeito sugere a formação dos produtos do sal e também o aumento dos processos de carbonização do copolímero na presença do iodeto de lítio³⁴.

Conforme apresentado na Figura III.13, para todas as quantidades de GBL adicionadas no eletrólito, observa-se uma redução na temperatura da maior velocidade de perda de massa e uma inflexão nas curvas termogravimétricas, que se intensifica com o acréscimo da quantidade de GBL no eletrólito. Esse resultado pode ser explicado por meio da interação do cátion Li⁺ com os átomos de oxigênio presentes tanto nas moléculas de GBL como nas cadeias do P(EO/EM). Assim como discutido inicialmente, essa interação é do tipo ácido-base de Lewis e provoca uma desestabilização no polímero e na GBL com a elevação da temperatura. Esse efeito ocorre através do enfraquecimento das ligações entre o carbono e oxigênio das estruturas no qual o Li⁺ está interagindo.

É amplamente aceito na literatura de eletrólitos poliméricos que a interação dos átomos de oxigênio do polímero e/ou com o solvente têm um papel fundamental na dissociação do sal e consequente formação dos eletrólitos. Por exemplo, no caso do eletrólito sólido preparado com o PEO, ocorre uma forte interação entre o cátion Li^+ e o heteroátomo de oxigênio presente na cadeia do polímero para a formação do eletrólito³⁶. Para esse mesmo sistema contendo íons lítio, Costa et al.³⁴ propuseram que a interação do Li^+ com os átomos de oxigênios do PEO fragiliza as ligações 1, 2 e 1', 2', conforme proposto na Figura III.14a. Igualmente, as moléculas de GBL devem sofrer semelhante efeito de degradação na presença do sal de lítio, enfraquecendo as suas ligações nas mesmas posições reportadas para o polímero, Figura III.14b (ligações 1, 2).

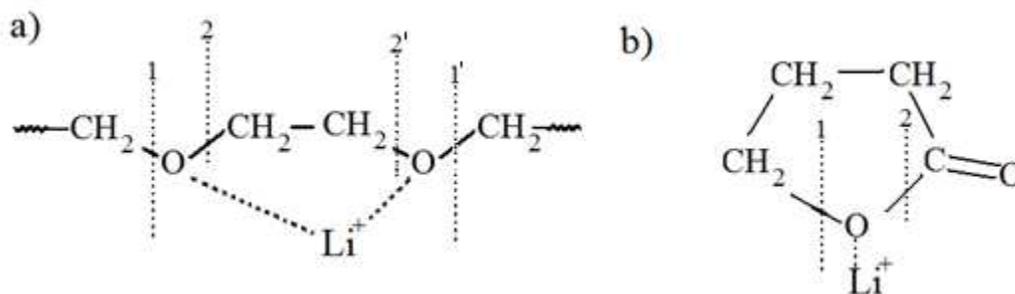


Figura III.14 – Ilustração representando a interação dos íons lítio com o oxigênio presentes no PEO e na GBL. As posições indicadas (1,2 e 1',2') são preferencialmente rompidas com aumento da temperatura.

Em outras palavras, as ligações C–O se rompem a uma menor temperatura na presença do cátion Li^+ , quando comparadas com polímero puro sem adição do sal. Esse comportamento sugere que a estabilidade térmica do eletrólito é limitada pelas propriedades térmicas da GBL, que apresenta ponto de ebulição em 204 °C, e adição de sal no sistema. É importante reforçar que a estabilidade térmica superior a 100 °C desses eletrólitos é satisfatória,

considerando que a temperatura padrão para os teste das células solares de TiO₂/corante não excede a temperatura de 85°C^{37, 38}.

III.3.4. Difração de raios-X (DRX)

De modo geral, a condução dos íons nos eletrólitos poliméricos resulta de solvatações e dessolvatações que ocorrem ao longo da cadeia polimérica, predominantemente na região amorfa onde as cadeias apresentam um movimento segmental, possibilitando a difusão dos cátions através do meio^{24,39}. A técnica de difração de raios-X tem sido frequentemente utilizada para determinar as fases existentes em polímeros semicristalinos, bem como o arranjo dos átomos, ângulos de ligação e o efeito da incorporação de aditivos^{40,41}. Assim, a difratometria de raios-X foi utilizada para caracterizar os eletrólitos poliméricos P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂ preparados utilizando diferentes concentrações de sal e GBL, conforme apresentado na Figura III.15.

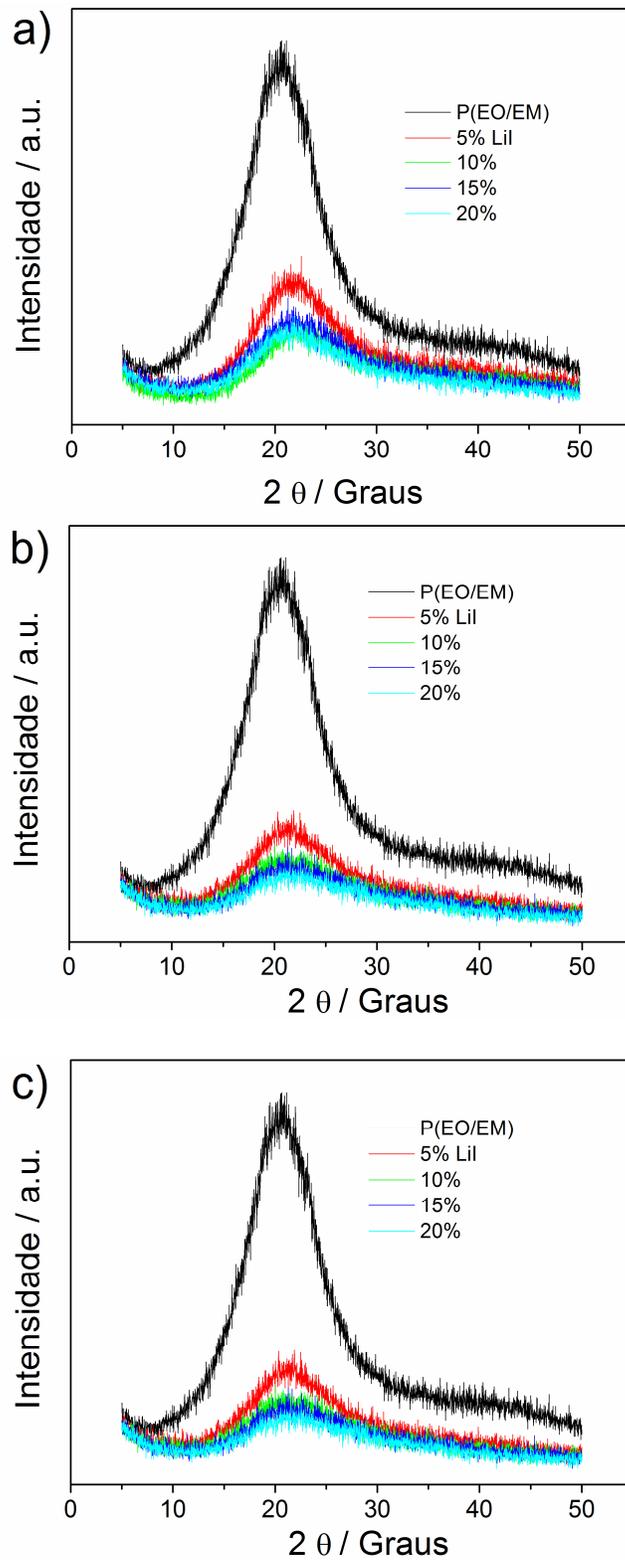


Figura III.15 – Difratogramas de raios-X do polímero puro e dos eletrólitos poliméricos preparados com várias concentrações de sal: (a) eletrólito contendo 30% de GBL e (b) eletrólito contendo 50% e (c) eletrólito composto por 70% de GBL (massa).

Em uma primeira análise dos difratogramas apresentados na Figura III.15, observa-se um pico largo em $2\theta \approx 22^\circ$ para o P(EO/EM) puro e para todas as amostras de eletrólito P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂. Esse efeito foi reportado por outros autores para eletrólitos com características predominantemente amorfas^{42,43}. Assim, a característica amorfa do eletrólito P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂ provoca alargamento e a não definição dos picos de difração. Para o PEO puro contendo 65% de cristalinidade foram observados picos cristalinos definidos em 14° , $16,7^\circ$, $19,3^\circ$ e $23,4^\circ$ ⁴⁴. É importante observar também nesses difratogramas o efeito da adição de LiI/I₂. Não foram constatados picos característicos do LiI, indicando que o sal adicionado foi dissolvido pelo sistema. Entretanto, o aumento da concentração de LiI/I₂ no eletrólito provocou uma diminuição ainda maior na intensidade dos picos alargados. Esse resultado foi observado para todas as concentrações de GBL (30 %, 50 % e 70 % massa), e sugere um aumento da desordem do sistema com o acréscimo de sal no eletrólito, similar ao reportado na literatura para eletrólitos preparados com PEO^{44,45}.

III.3.5. Condutividade em função da temperatura

As células solares são expostas a uma ampla faixa de temperatura, determinada pelo local geográfico onde o dispositivo será instalado. Dessa forma, a investigação da condutividade do eletrólito em função da variação da temperatura é importante, especialmente, para o entendimento do mecanismo do transporte iônico no seio (*bulk*) do eletrólito. A Figura III.16 apresenta os dados de espectroscopia de impedância eletroquímica registrados em diferentes temperaturas para o eletrólito polimérico preparado com a adição de

30% massa de GBL, mantendo constante a quantidade de LiI e I₂ em 20 e 2% massa, respectivamente.

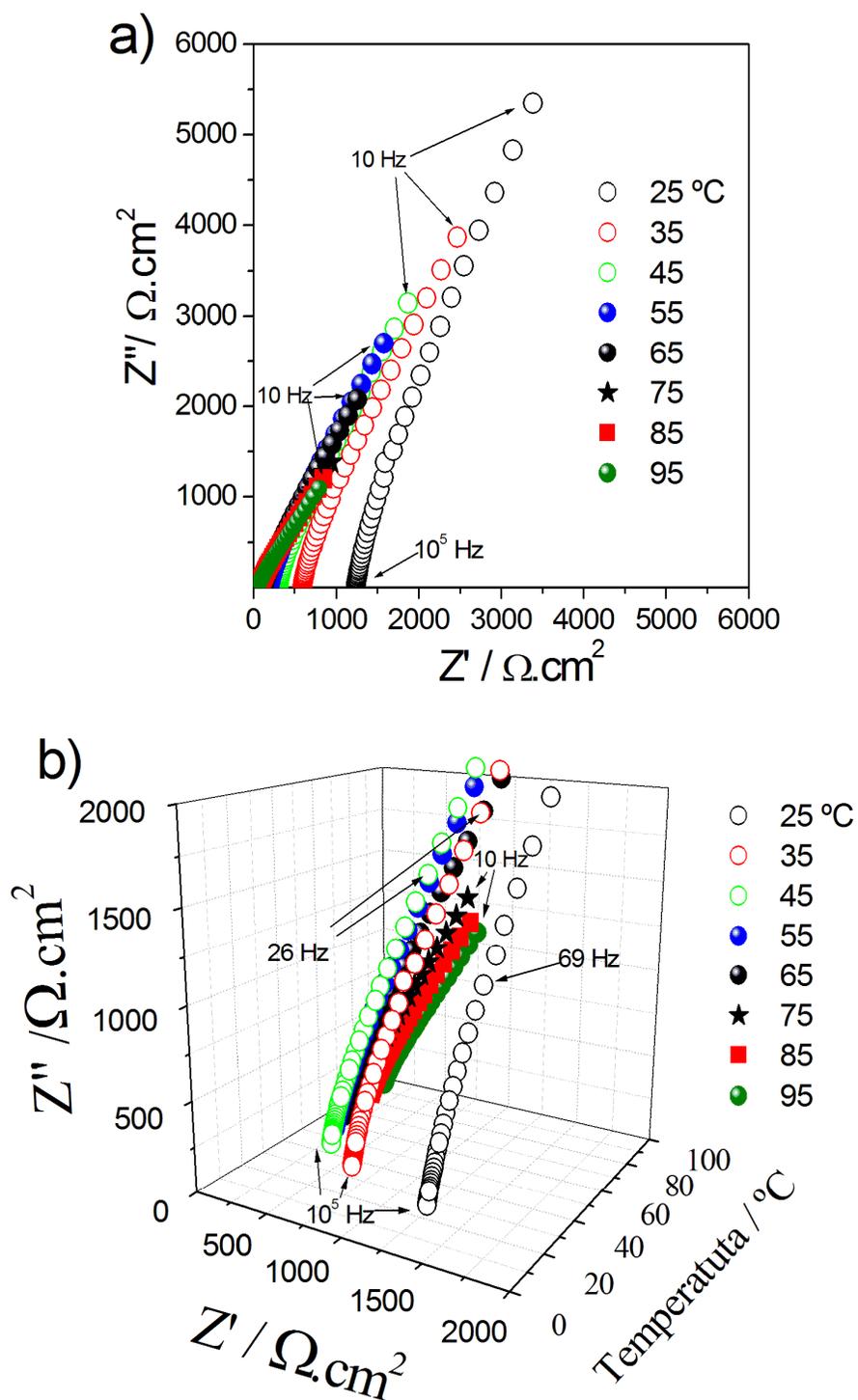


Figura III.16 – Diagrama de *Nyquist* obtido por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica em função da temperatura para o eletrólito preparado com 30% de GBL: (a) todo intervalo de frequência (b) ampliação da região de altas e médias frequências.

A partir de uma análise qualitativa dos espectros de impedância, ilustrados na Figura III.16, observa-se que o eletrólito polimérico depositado entre os eletrodos bloqueantes de aço inoxidável não exibem um semicírculo característico em regiões de altas frequências, que normalmente é observado em eletrólitos poliméricos sólidos^{46,47}. Esse comportamento do sistema em altas frequências indica a existência majoritária dos processos difusionais⁴². Na ampliação da região de médias e altas frequências, Figura III.16b, é possível identificar a diminuição da resistência do eletrólito com o aumento da temperatura. Esse mesmo comportamento foi observado para o eletrólito composto por 50 % e 70 % de GBL (massa), Figura III.17 e Figura III.18, respectivamente. Ambas as amostras de eletrólito foram preparadas com quantidades constantes de LiI e I₂.

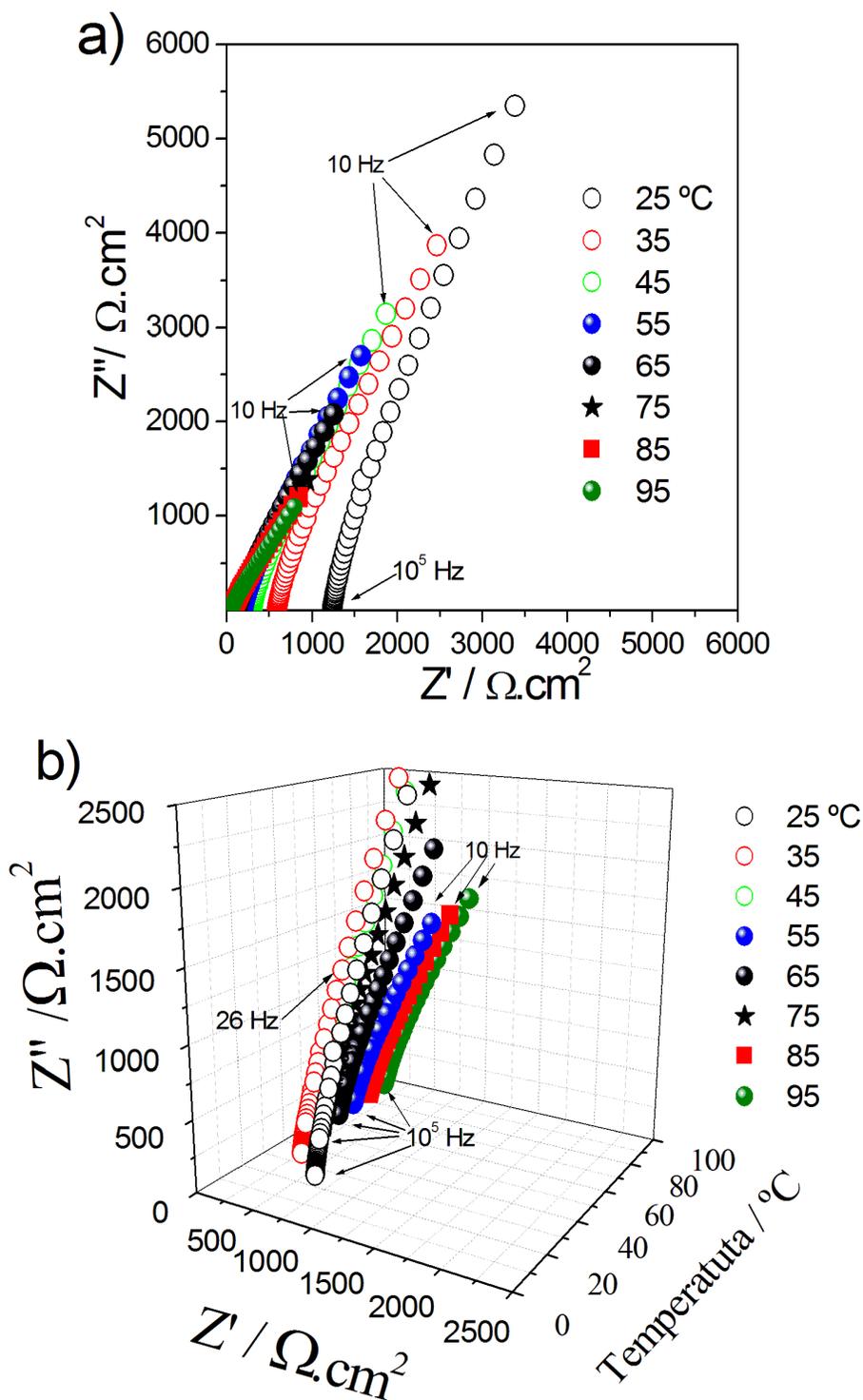


Figura III.17 – Diagrama de *Nyquist* obtido por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica em função da temperatura para o eletrólito preparado com 50% de GBL (massa): (a) todo intervalo de frequência investigado (b) ampliação da região de altas e médias frequências.

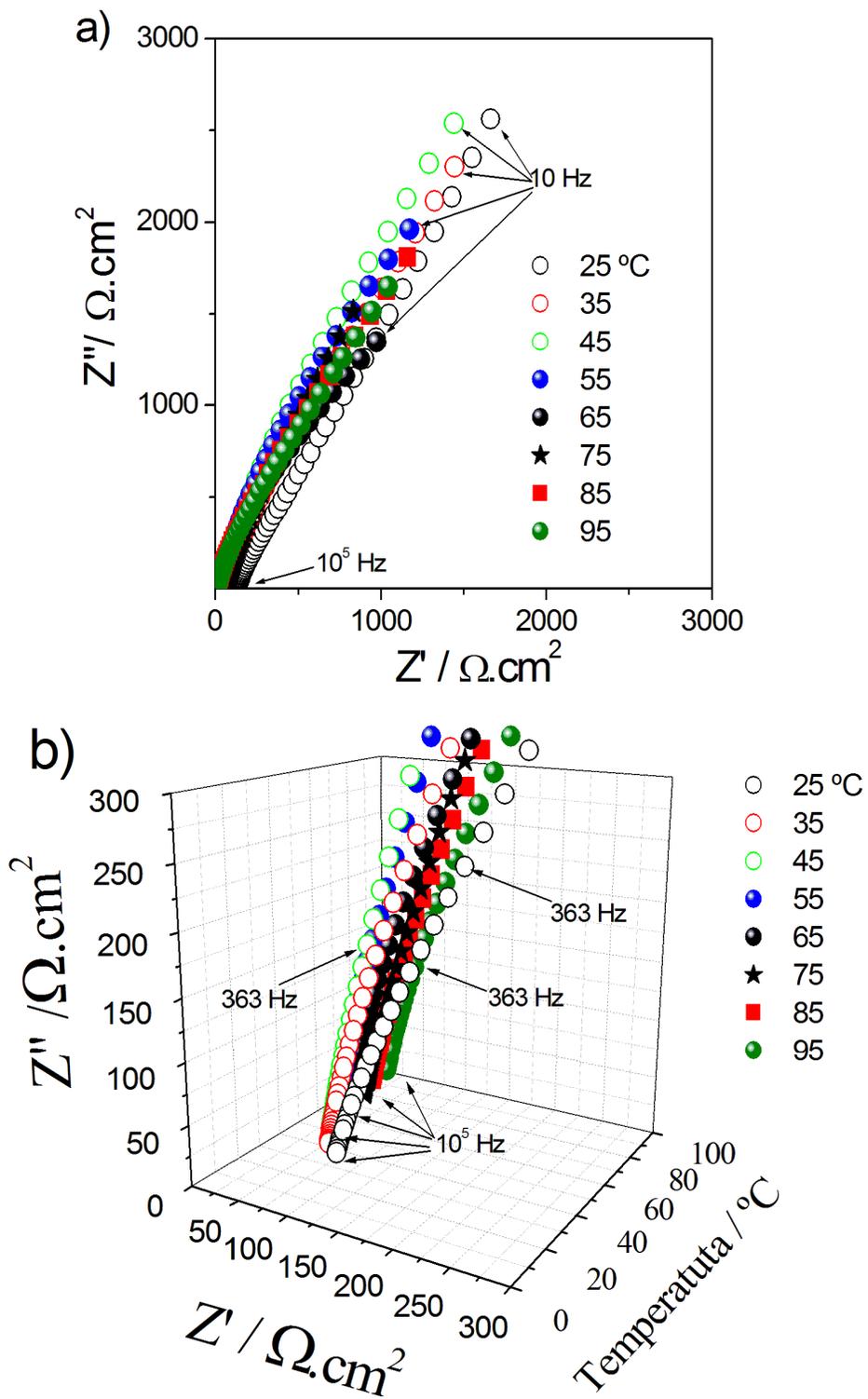


Figura III.18 – Diagrama de *Nyquist* obtido por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica em função da temperatura para o eletrólito preparado com 70% de GBL (massa): (a) todo intervalo de frequência investigado (b) ampliação da região de altas e médias frequências.

Utilizando os dados de impedância, apresentados nas Figuras III.16, III.17 e III.18, a condutividade do eletrólito polimérico gel foi estimada utilizando Equação III.4⁴⁸⁻⁵⁰.

$$\sigma = \frac{l \text{ (cm)}}{A_{at} \text{ (cm}^2\text{)} \times R_B} \quad \text{Equação III.4}$$

Onde: l é a espessura do eletrólito; A_{at} é a área ativa do eletrodo bloqueante de aço inoxidável e R_B é a resistência do eletrólito obtida por meio da intersecção da impedância com a parte real em região de altas frequências. Os dados de condutividade estão apresentados na Figura III.19 juntamente com os ajustes experimentais. São utilizados dois modelos principais para os ajustes dos dados de condutividade iônica em função da temperatura: modelo de Arrhenius e de Vogel-Tamman-Fulcher (VTF)^{43, 22}.

Em geral, o modelo de Arrhenius é fundamentado no salto dos cátions entre os sítios vazios do polímero, ou seja independe da participação das cadeias poliméricas. Esse modelo é normalmente utilizado para os ajustes dos dados de condutividade em condições de elevadas temperaturas⁵¹. A equação que descreve o modelo de Arrhenius é apresentada a seguir, Equação III.5, onde A é um fator pré-exponencial proporcional ao número total de íons, E_a é a energia de ativação do sistema, k é a constante de Boltzman e T é a temperatura do sistema.

$$\sigma = A \left(\frac{-E_a}{kT} \right) \quad \text{Equação III.5}$$

O ajuste das curvas de condutividade utilizando a modelagem por VTF, é o mais indicado para os eletrólitos poliméricos²². Esse modelo inclui o movimento segmental das cadeias poliméricas acima de uma temperatura crítica, T_0 , na qual o volume livre é zero e T_0 é considerada igual a T_g ⁵². A primeira interpretação microscópica da equação de VTF foi discutida em detalhes por Cohen e cols.⁵³ em 1959 por meio do estudo do transporte molecular em líquidos e vidros. Essa equação tem sido largamente utilizada para explicar o transporte iônico em eletrólitos poliméricos desde o primeiro trabalho publicado por Armand et al.⁵⁴. A equação de VTF está descrita abaixo (Equação III.6):

$$\sigma = A \left(\frac{-B}{R(T - T_0)} \right) \quad \text{Equação III.6}$$

onde: o parâmetro A é associado ao número de portadores de carga efetivos do sistema, B corresponde à pseudo-energia de ativação necessária para a redistribuição do volume livre e R a constante universal dos gases perfeitos.

Os ajustes dos dados experimentais de condutividade em função da temperatura para as diferentes composições de eletrólito polimérico P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂ foram feitos utilizando a equação VTF e estão apresentados na Figura III. 19.

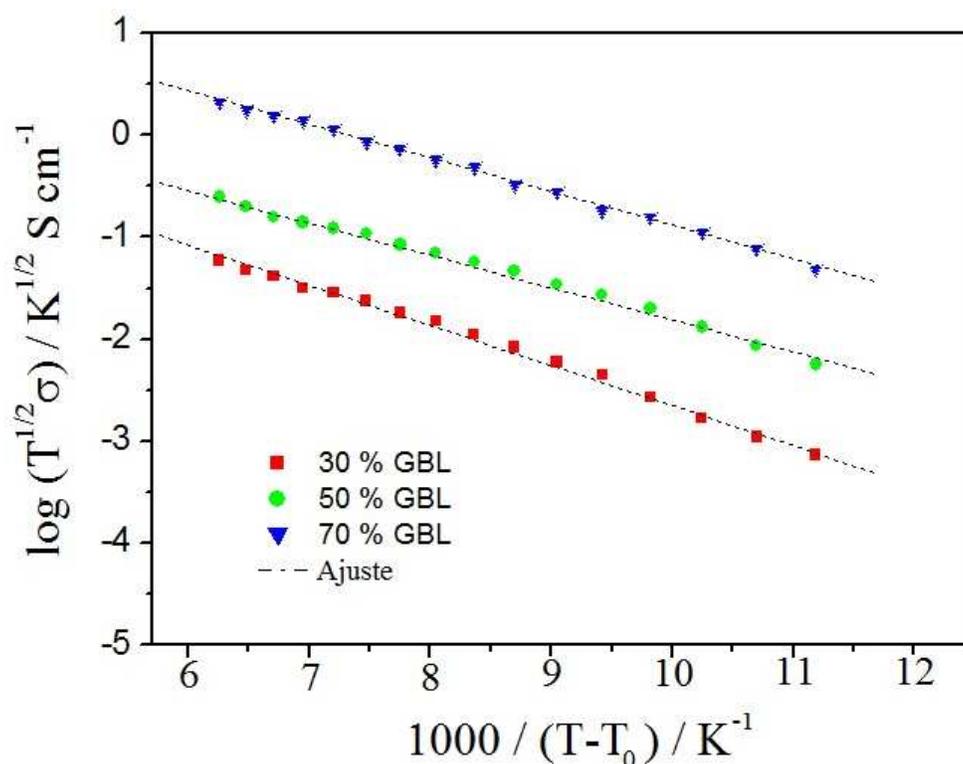


Figura III.19 – Gráfico de condutividade em função da temperatura para o eletrólito polimérico P(EO/EM/AGE)/GBL/LiI/I₂ contendo diferentes quantidades de GBL. As linhas tracejadas mostram os ajustes de acordo com a equação de VTF.

Na Tabela III.3 são mostrados os valores dos ajustes de condutividade em função da temperatura de acordo com o modelo de VTF.

Tabela III.3 – Parâmetros dos ajustes de VTF para o eletrólito P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂ preparado com diferentes quantidades de GBL e fixa concentração de sal e iodo em 20% e 2% (massa), respectivamente.

GBL mas. %	Parâmetros VTF		
	A / K ^{1/2} (S cm ⁻¹)	B (eV)	R ²
30	1,30	0,067	0,98
50	0,47	0,050	0,98
70	0,25	0,031	0,99

R² = coeficiente de correlação da reta.

De acordo com os dados dos ajustes apresentados na Tabela III.3, existe uma boa concordância entre a curva experimental e o ajuste feito. O R^2 para todas as composições de eletrólitos é próximo de 1, indicando que o modelo de VTF utilizado para ajustar os dados experimentais modela adequadamente o sistema na faixa de temperatura investigada. Outro fato relevante nos ajustes apresentados na Tabela III.3, é a diminuição nos valores de B com a adição de GBL ao eletrólito.

Todos os valores de B estão abaixo de 0,1 eV, e estão de acordo com os resultados obtidos para os eletrólitos poliméricos⁵⁵. O maior valor calculado para o parâmetro B (0,067 eV) foi obtido para o eletrólito preparado com 30% GBL (massa). Esse resultado pode ser associado à menor condutividade iônica do sistema, uma vez que o parâmetro B apresenta as contribuições relacionadas à energia de dissociação do sal, barreira de energia de potencial para o deslocamento da cadeia polimérica e, possivelmente, um termo relacionado à energia necessária para que um íon se desloque de um volume livre para outro⁵⁶.

Medidas de condutividade também foram feitas em relação à variação da concentração de sal e GBL, e serão mostradas a seguir.

III.3.6. Condutividade em função da concentração de sal e GBL

A Figura III.20 mostra o gráfico de condutividade para os eletrólitos poliméricos P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂ preparados com diferentes concentrações de LiI e de GBL à temperatura fixa de 25°C. Para comparação o eletrólito foi preparado sem adição de GBL P(EO/EM)/LiI/I₂, neste caso, trata-se de um eletrólito polimérico sólido. Essa figura também exibe a fotografia do eletrólito gel composto por 70 % em massa de GBL. A imagem foi registrada

após 12 horas mantendo-se a placa de vidro na posição vertical. Durante esse período não foi observada fluidez do sistema, constituindo uma importante característica para a construção de células solares isentas dos problemas de vazamentos.

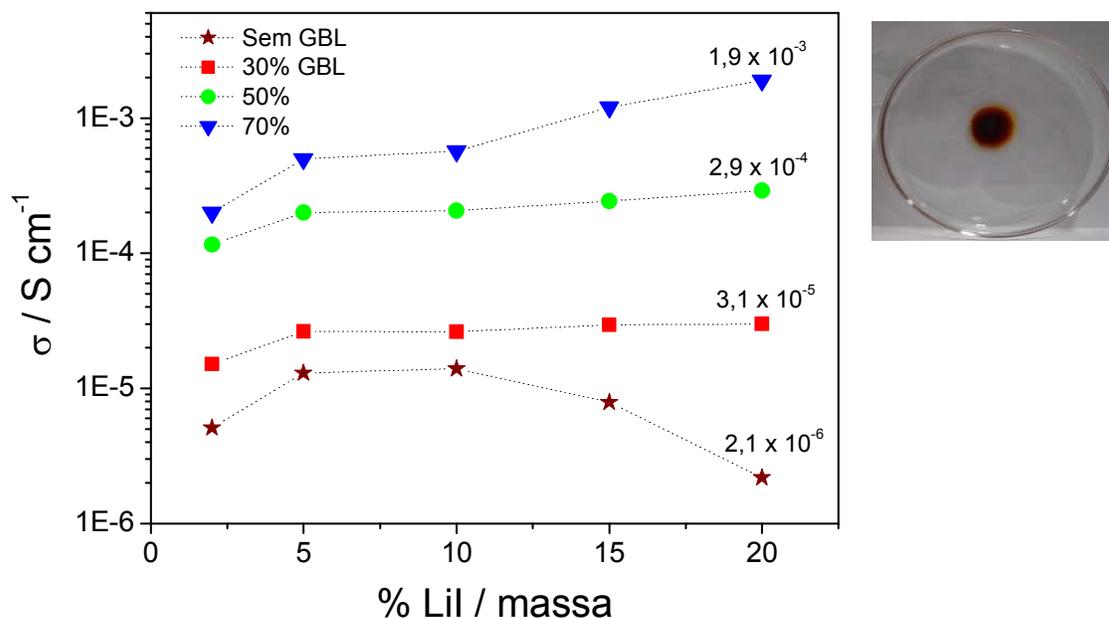


Figura III.20 – Condutividade dos eletrólitos poliméricos preparados com P(EO/EM) e diferentes quantidades de GBL. As concentrações de LiI e I₂ foram mantidas constantes em 20% e 2% (massa), respectivamente. À direita encontra-se a imagem do eletrólito polimérico gel depositado sobre uma placa de vidro.

Conforme mostrado na Figura III.20, o acréscimo da quantidade de GBL no eletrólito proporciona uma intensificação da condutividade, alcançando o valor máximo de $1,9 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ para a amostra composta por 20 % de LiI e 70 % GBL (massa). Essa condutividade é normalmente reportada na literatura para amostras de eletrólito polimérico gel⁵⁷⁻⁵⁹. De acordo com as curvas de DSC, apresentadas na Figura III.6, a GBL não atua verdadeiramente como plastificante, e sim como um aditivo que contribui para aumentar a condutividade do eletrólito, ajudando a dissolver tanto o sal quanto o polímero. De fato, o aumento da condutividade dos eletrólitos com o acréscimo de GBL

ao sistema é resultado do aumento da mobilidade dos íons, proporcionada por um meio menos viscoso⁶⁰. Em outras palavras, a condutividade (σ) também pode ser expressa em termos da concentração dos portadores de carga dissociados no eletrólito (n) e da mobilidade destes portadores (μ). Assim, a Equação III.7 também pode ser utilizada para determinar a condutividade dos eletrólitos, onde σ é a condutividade, n é o número de portadores de carga dissociado no sistema e q é a carga desses portadores⁶¹.

$$\sigma = nq\mu \qquad \text{Equação III.7}$$

O aumento da concentração de GBL no eletrólito proporciona a diminuição da viscosidade do sistema, resultando no aumento da mobilidade dos portadores de carga (μ). Além desse efeito, é importante considerar que a GBL e o P(EO/EM) contêm em suas estruturas átomos oxigênicos capazes de dissociar o sal e os agregados iônicos, proporcionando aumento no número de portadores de carga (n)⁵⁷. Ambos os efeitos, aumento de n e μ , contribuem para intensificação da condutividade do eletrólito P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂ com o acréscimo da quantidade de GBL.

É importante destacar para um eletrólito polimérico clássico composto somente de sal e polímero, o acréscimo de uma grande quantidade de sal provoca uma diminuição da condutividade iônica. Essa diminuição na condutividade está associada ao decréscimo da mobilidade das cadeias poliméricas, devido à formação de pares iônicos, sítios de reticulação e agregados iônicos produzidos pelo excesso de sal no sistema^{55,62}. Esse comportamento foi observado para o eletrólito polimérico sólido (P(EO/EM)/LiI/I₂) preparado sem adição de GBL, Figura III.20, provocando

um decréscimo da condutividade para valores de $4,1 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ com adição de 20% de LiI (massa).

É interessante observar também na Figura III.20, que para todas as quantidades de GBL adicionadas ao eletrólito, o acréscimo de pequenas quantidades de LiI no sistema produz um ligeiro aumento na condutividade até aproximadamente a concentração de 5% de sal. Para o eletrólito composto por 30% (massa) de GBL é observado um patamar em $\sim 3 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ após a concentração de 5% de LiI. Esse patamar é menos evidente para a concentração de 50% de GBL e não é observado para o eletrólito preparado com a maior quantidade do aditivo. De fato, o eletrólito que contém 70% em massa de GBL apresenta um intenso aumento na condutividade após a concentração de 10% de sal. Esse comportamento será analisado e discutido, a seguir utilizando espectroscopia Raman.

III.3.7. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman tem sido frequentemente utilizada na determinação das características vibracionais associadas a vários tipos de interação iônica íon-íon e íon-polímero. Ao adicionar um sal na matriz polimérica ou em um gel, observa-se que seus ânions (por exemplo, I_3^-) podem apresentar vibrações em frequências específicas⁶³. Além disso, essas espécies têm modos de vibrações distintos na forma de íons livres, pares iônicos ou agregados iônicos que em muitas situações podem ser identificados com facilidade por essa técnica.

A Figura III.21 exhibe os espectros Raman dos eletrólitos poliméricos em função da quantidade de LiI para as amostras preparadas com 30% de GBL (Figura III.21a), 50 % GBL (Figura III.21b) e 70% de GBL (Figura III.21c) em

massa. A amostra de controle foi preparada utilizando P(EO/EM) e GBL, sem a adição de sal e iodo.

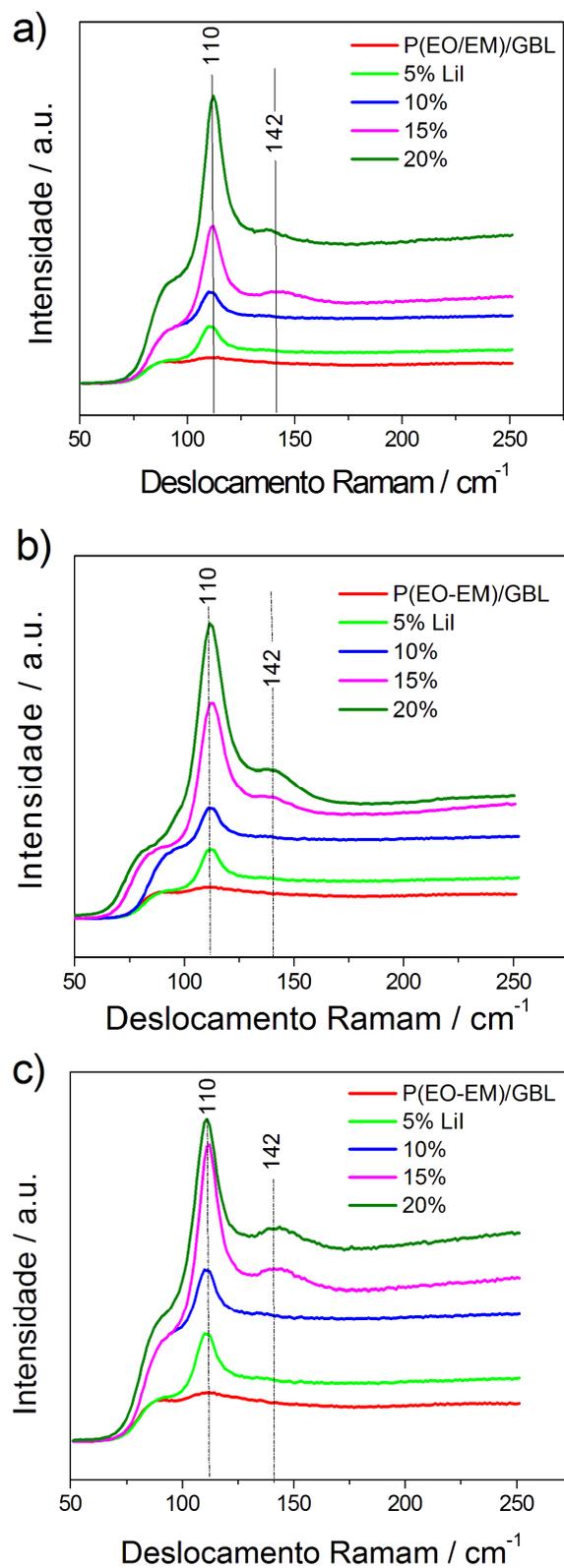


Figura III.21 – Espectro Raman dos eletrólitos poliméricos contendo diferentes concentrações de LiI e GBL, (a) 30 % GBL, (b) 50% e (c) 70 % GBL em massa.

Conforme pode-se observar na Figura III.21, a amostra de controle P(EO/EM)/GBL não apresenta bandas ou picos característicos na região investigada, 50-250 cm^{-1} . Para todos os espectros analisados é observado um ombro próximo de 80 cm^{-1} relacionado ao limite de detecção do aparelho. Foi observado para o eletrólito P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂ uma banda característica em 110 cm^{-1} , a qual está associada à deformação simétrica das espécies I₃⁻ ⁶⁴. É importante notar que a intensidade dessa banda aumenta com o acréscimo da concentração de LiI e I₂ para todas as quantidades de GBL analisadas. As bandas características de iodeto molecular no comprimento de onda entre 180-210 cm^{-1} , não foram detectadas nas amostras analisadas, indicando que todo o iodo adicionado no eletrólito foi completamente convertido em espécies iônicas. É possível visualizar também nesses espectros, o aparecimento de outra banda em 142 cm^{-1} para concentrações acima de 10% (massa) de LiI. Essa banda é atribuída ao modo vibracional dos poliiodetos (I₅⁻), o qual tem sido reportado na literatura em 150 cm^{-1} para eletrólitos líquidos preparados com elevada concentração de sal e iodo⁶⁵.

De modo geral, os poliiodetos apresentam baixa mobilidade, devido ao seu grande raio iônico quando comparado, por exemplo, com os ânions menores (I⁻). Assim, considerando somente a mobilidade das espécies iônicas como a verdadeira responsável pela condução no eletrólito seria de se esperar uma diminuição desta condutividade para as amostras que contêm a maior concentração de iodo/iodeto. De fato, isso não ocorre, o aumento da concentração de LiI e I₂ no sistema promoveu um significativo aumento da condutividade iônica. Por exemplo, para o eletrólito P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂, preparado com 70% GBL (massa), a condutividade iônica variou de 2,1 x 10⁻⁴ S cm^{-1} com a adição de 2% de LiI

para $1,9 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ adicionando 20% de LiI em massa. Esse resultado é um forte indicativo da troca de elétrons entre as moléculas de poliiodetos através do mecanismo de transferência de carga do tipo Grothuss, contribuindo efetivamente na condutividade do eletrólito^{19,66}.

No mecanismo de transferência de carga do tipo Grothuss, os saltos dos elétrons e a troca das ligações entre as moléculas de poliiodetos são acopladas. Assim, nos eletrólitos no qual os poliiodetos são formados, pode-se inferir que o sistema apresenta ambas as contribuições para a condutividade: iônica e eletrônica. De fato, os resultados apresentados na Figura III.20 mostram que os valores de condutividade aumentam a duas diferentes velocidades acima de 10% de sal (massa) para as amostras contendo 50% e 70% em massa de GBL, e permanecem praticamente constantes para as amostras contendo 30% em massa de GBL. Essa mudança na inclinação da curva de condutividade aparece na concentração de LiI em que a espécie I_5^- começou a se formar, e é mais evidente para o eletrólito preparado com 70% em massa de GBL (ver Figura III. 20). Provavelmente, esse comportamento também ocorre devido a uma dinâmica mais rápida das espécies redox no meio (I^-/I_3^-), determinada pela presença da elevada concentração de GBL no meio. Em outras palavras, o meio para difusão é menos viscoso e a presença de grande quantidade desse aditivo pode facilitar a colisão entre as espécies I^- e I_3^- gerando mais poliiodetos.

O aumento da concentração de poliiodeto com o acréscimo de GBL no eletrólito pode ser evidenciado por meio da estimativa da razão da intensidade máxima dos picos Raman entre as espécies poliiodetos (I_5^- , 142 cm^{-1}) e triiodetos (I_3^- , 110 cm^{-1}), Figura III.22.

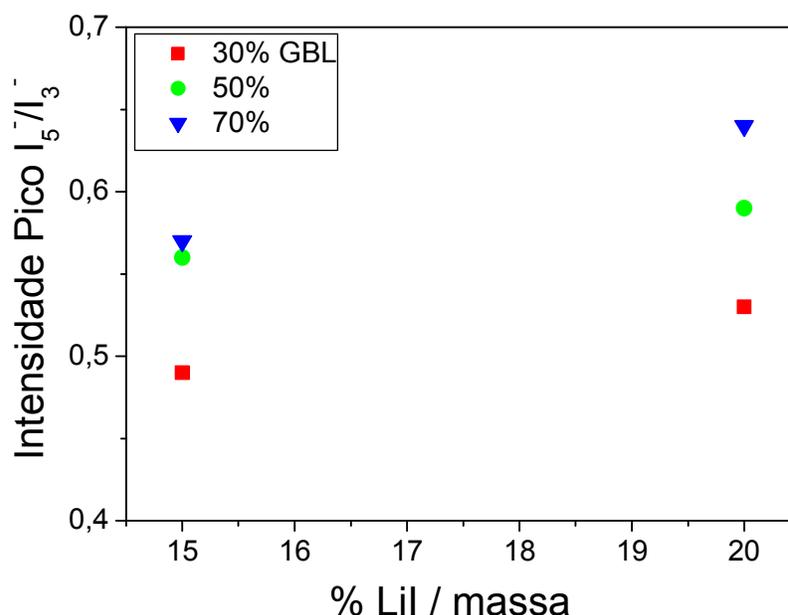


Figura III.22 – Razão da intensidade dos picos Raman entre as espécies poliodetos (I_5^-) e triodetos (I_3^-).

Na Figura III.22, é possível observar um aumento da razão das intensidades dos picos (I_5^-/I_3^-) com o acréscimo da concentração de sal e GBL no sistema, confirmando a relação existente entre a formação das moléculas de poliodetos e a adição de GBL e sal. O efeito da adição de GBL no eletrólito também foi investigado por meio da técnica de voltametria cíclica e será mostrado a seguir.

III.3.8. Voltametria cíclica (VC)

A técnica de voltametria cíclica tem sido utilizada para investigar os processos eletroquímicos de eletrólitos poliméricos preparados com o par redox (I^-/I_3^-)⁶⁷. Esse tipo de técnica fornece informações relevantes a respeito dos parâmetros relacionados aos processos de oxidação e redução, do potencial e corrente dos picos anódicos e catódicos intrínsecos do eletrólito investigado. Utilizando a técnica de voltametria cíclica, foi possível verificar e

comparar a eletroatividade do par redox (I^-/I_3^-) no eletrólito preparado com diferentes concentrações de GBL. Os voltamogramas são apresentados na Figura III.23.

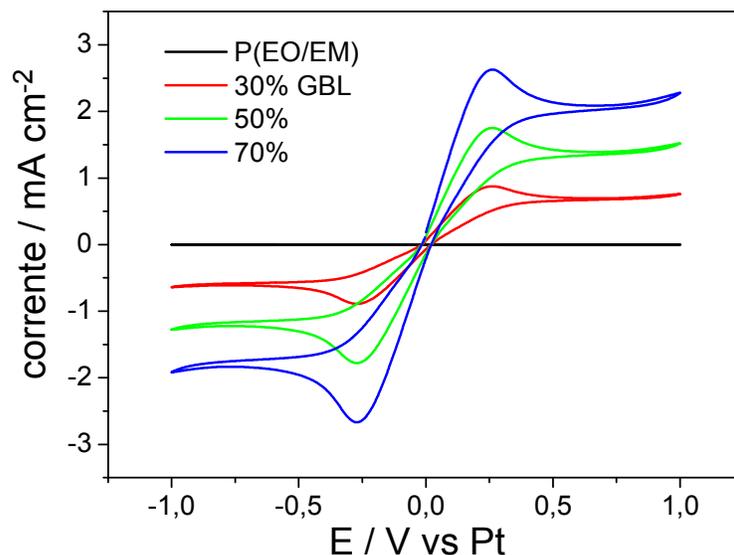


Figura III.23 – Voltamogramas cíclicos do polímero puro e dos eletrólitos poliméricos preparados com várias quantidades de GBL. A quantidade de sal e iodo foi fixada em 20% de LiI e 2% I_2 massa. As medidas foram feitas utilizando velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

Na Figura III.23 observamos voltamogramas cíclicos característicos do polímero puro e dos eletrólitos poliméricos preparados com diferentes quantidades de GBL, mantendo-se fixa a quantidade de sal e iodo. Para o eletrólito polimérico, observa-se um pico de oxidação em $0,25 \text{ V}$ e de redução em $-0,25 \text{ V vs Pt}$. Esses picos são característicos da resposta eletroquímica do par redox I^-/I_3^- e não sofrem deslocamento de potencial com o aumento da concentração de GBL adicionada no eletrólito, apresentando um formato de voltamograma característico ao reportado na literatura para outros eletrólitos contendo este mesmo par redox^{68,69}. O pico anódico no voltamograma em $0,25 \text{ V vs Pt}$ é atribuído à oxidação dos íons I^- a I_3^- , Equação III.8, e o pico catódico visualizado em aproximadamente $-0,25 \text{ V vs Pt}$ corresponde à

redução dos íons I_3^- , Equação III.9. Os processos redox relacionados aos ânions maiores não foram diferenciados nos voltamogramas.



A Figura III.23 mostra que a adição de GBL no eletrólito promoveu um aumento nas correntes de pico anódica e catódica: de $I_{pa} = 0,24 \text{ mA cm}^{-2}$ e $I_{pc} = -0,86 \text{ mA cm}^{-2}$ (eletrólito preparado com 30% massa de GBL) para $I_{pa} = 2,63 \text{ mA cm}^{-2}$ e $I_{pc} = -2,60 \text{ mA cm}^{-2}$ (eletrólito preparado com 70% de GBL). Esse resultado sugere a diminuição da resistência do gel e um aumento da concentração e da mobilidade das espécies redox no eletrólito. Assim, o coeficiente de difusão das espécies I_3^- no eletrólito foi estimada por meio da técnica de voltametria cíclica. A Figura III. 24 apresenta os voltamogramas dos eletrólitos utilizando velocidade de varredura de 3 mV s^{-1} . Em baixa velocidade de varredura a corrente limite pode ser registrada.

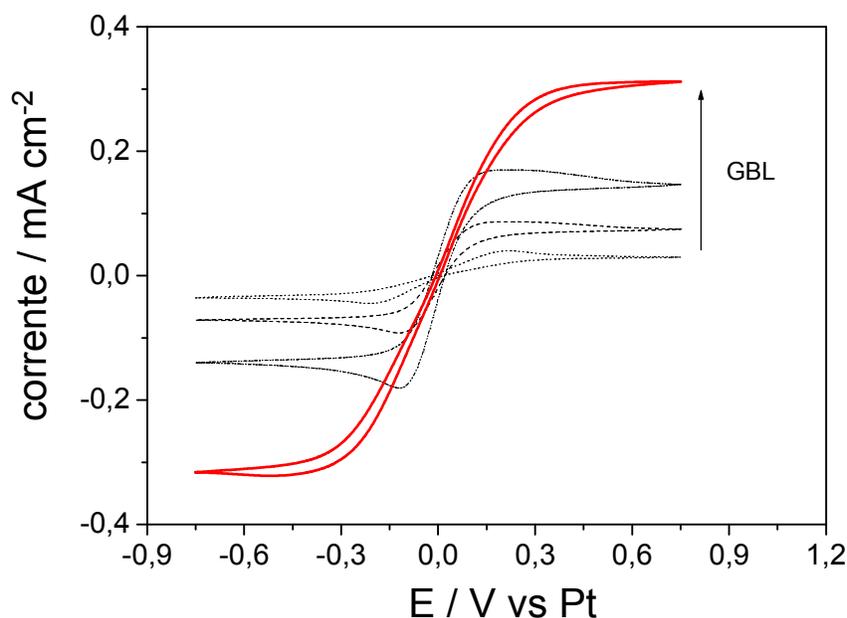


Figura III.24 – Voltamogramas cíclicos do eletrólito polimérico preparados com diferentes quantidades de GBL utilizando velocidade de varredura de 3 mV s^{-1} .

De acordo com a Figura III.24, as condições de estado estacionário foram alcançadas. Esse efeito é comprovado devido à reduzida histerese observada nos voltamogramas. A densidade da corrente de difusão limite I_{lim} é proporcional à constante de difusão I_3^- , $D_{I_3^-}$, de acordo com a Equação III.10^{70, 71}.

$$D_{I_3^-} = \frac{l}{2n_e F c_{I_3^-}} I_{lim} \quad \text{Equação III.10}$$

Onde: n_e é o número de elétrons envolvidos na redução eletroquímica das espécies triiodetos no eletrodo, F é a constante de Faraday, $c_{I_3^-}$ é a concentração das espécies I_3^- presentes no eletrólito, l espessura da camada de eletrólito ($20 \mu\text{m}$). Considerando que todo iodo adicionado no eletrólito foi completamente convertido em I_3^- , e que devido ao excesso das espécies Γ^- presentes no meio somente a difusão dos triiodetos limitam a corrente, a

Equação III.8 foi então utilizada para calcular o coeficiente de difusão do ânion I_3^- ⁶⁹.

O cálculo foi realizado em relação à concentração de GBL no eletrólito e está apresentado na Figura III.25. Nessa figura também são mostradas as medidas de viscosidade intrínseca do eletrólito.

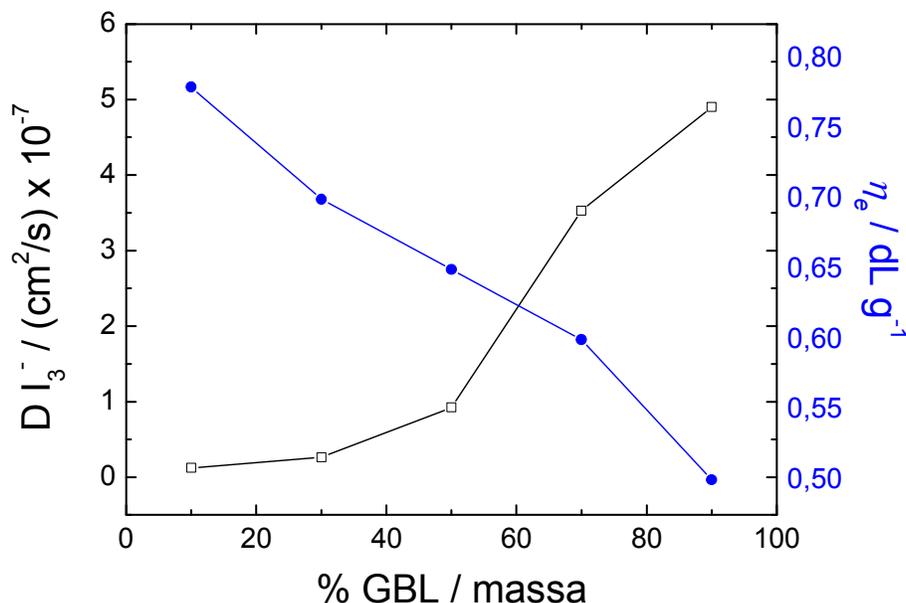


Figura III.25 – Estimativa do coeficiente de difusão das espécies I_3^- e valores de viscosidade intrínseca em relação à quantidade de GBL adicionada ao eletrólito. Os cálculos de coeficiente de difusão foram feitos a partir dos dados de voltametria cíclica, utilizando a Equação III. 10.

Na Figura III.25, pode-se observar nitidamente que o aumento da concentração de GBL no eletrólito promoveu uma intensificação do coeficiente de difusão I_3^- , o que é consequência da diminuição da viscosidade do eletrólito. A adição de GBL no eletrólito proporcionou uma redução da viscosidade intrínseca de 0,75 dL g⁻¹, adicionando 10% de GBL para 0,50 dL g⁻¹ e incorporando 90% de GBL no eletrólito.

III.4. Conclusões

Neste Capítulo foi apresentado a preparação e a caracterização do eletrólito polimérico (P(EO/EM)/LiI/I₂). As análises termogravimétricas desses eletrólitos mostraram estabilidade térmica apropriada para a aplicação em células solares. Medidas de ressonância magnética nuclear de ⁷Li indicaram que a mobilidade dos íons lítio acontecem devido à contribuição das moléculas de GBL e das cadeias poliméricas de P(EO/EM), uma vez que ambas as estruturas apresentam átomos de oxigênio capazes de dissociar os cátions lítio.

Notou-se que o acréscimo de GBL no (P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂) proporcionou um aumento nos valores de condutividade em cerca de duas ordens de magnitude. Acima da concentração de 10% de LiI (massa) no eletrólito foi observada, nas curvas de condutividade, uma mudança no mecanismo de transporte carga no sistema, relacionada à formação das espécies I₅⁻, e confirmada por meio de análises de espectroscopia Raman. Nessas condições, a condutividade do eletrólito polimérico gel é, então, uma somatória de ambas as condutividades: iônica e eletrônica. É importante reforçar que a condutividade eletrônica tem contribuição minoritária na condutividade iônica total (soma da iônica e eletrônica), muito inferior do que a condutividade eletrônica apresentada por metais ou polímeros condutores.

O acréscimo de GBL e sal no eletrólito contribuíram para o aumento da razão I₅⁻/I₃⁻. Esse comportamento ocorre devido a uma dinâmica mais rápida das espécies redox no meio (I⁻/I₃⁻), determinada pela presença da elevada concentração de GBL no meio. De fato, medidas de voltametria cíclica confirmaram um aumento da difusão dos íons I₃⁻ no eletrólito.

A aplicação desses eletrólitos em células solares de TiO₂/corante será mostrada a seguir, no capítulo IV.

III.5. Referências

-
- ¹J. Y. Song, Y. Y. Wang, C. C. Wan, Review of gel-type polymer electrolytes for lithium-ion batteries *Journal of Power Sources* **77**, 183 (1999).
 - ²A. M. P. Hussain, A. Kumar, Enhanced electrochemical stability of all-polymer redox supercapacitors with modified polypyrrole electrodes *Journal of Power Sources* **161**, 1486 (2006).
 - ³B. Ganesh, D. Kalpana, N. G. Renganathan, Acrylamide based proton conducting polymer gel electrolyte for electric double layer capacitors *Ionics* **14**, 339 (2008).
 - ⁴J. Chatterjee, T. Liu, B. Wang, J. P. Zheng, Highly conductive PVA organogel electrolytes for applications of lithium batteries and electrochemical capacitors *Solid State Ionics* **181**, 531 (2010).
 - ⁵S. S. Hwang, C. G. Cho, H. Kim, Room temperature cross-linkable gel polymer electrolytes for lithium ion batteries by in situ cationic polymerization of divinyl ether *Electrochemistry Communications* **12**, 916 (2010).
 - ⁶A. Al-Kahlout, D. Vieira, C. O. Avellaneda, E. R. Leite, M. A. Aegerter, A. Pawlicka, Gelatin-based protonic electrolyte for electrochromic windows *Ionics* **16**, 13 (2010).
 - ⁷Y. Matoba, S. Matsui, M. Tabuchi, T. Sakai, Electrochemical properties of composite polymer electrolyte applied to rechargeable lithium polymer battery *Journal of Power Sources* **137**, 284 (2004).
 - ⁸A. T. Cruz, G. G. Silva, P. P. Souza, T. Matencio, J. M. Pernaut, M. A. De Paoli, Cross-linking effect on thermal, conducting and electrochemical properties of an elastomeric polymer electrolyte *Solid State Ionics* **159**, 301 (2003).
 - ⁹K. Miura, T. Nakata *Japan Patent* No. 95-68336B (1995).
 - ¹⁰http://www.daiso-co.com/eng/prd/prd02_02.html
 - ¹¹K. Zaghba, K. Striebel, A. Guerfi, J. Shim, M. Armand, M. Gauthier LiFePO₄/polymer/natural graphite: low cost Li-ion batteries *Electrochimica Acta* **50**, 263 (2004).
 - ¹²Y. Matsuda, T. Tukushima, Y. Katoh, E. Ishiko, M. Nishiura, M. Kikuta, M. Kono, Characteristics of gel alkylene oxide polymer electrolytes containing γ -butyrolactone *Journal of Power Sources* **119**, 473 (2003).
 - ¹³B. Oh, K. Amine, Evaluation of macromonomer-based gel polymer electrolyte for high-power applications *Solid State Ionics* **175**, 785 (2004).
 - ¹⁴K. Zaghbi, P. Charest, A. Guerfi, J. Shim, M. Perrier, K. Striebel, LiFePO₄ safe Li-ion polymer batteries for clean environment *Journal of Power Sources* **146**, 380 (2005).
 - ¹⁵M. Kumar, S. S. Sekhon, Ionic conductance behaviour of plasticized polymer electrolytes containing different plasticizers *Ionics* **8**, 223 (2002).
 - ¹⁶D. P. Shoemaker, C.W. Garland, Experimental Physical Chemistry, McGraw-Hill, New York, 1981.

-
- ¹⁷F. Daniels, R. A. Alberty, J. W. Williams, C. D. Cornwell, P. Bender, J. E. Harriman, *Experimental Physical Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 1970, p. 329.
- ¹⁸E. Brandrup, E. H. Immergut, *Handbook of Polymer Science*, Wiley, New York, 1975, p. 45.
- ¹⁹N. Papageorgiou, T. Athanassov, M. Armand, P. Bonhôte, H. Pettersson, A. Azam, M. Grätzel, The performance and stability of ambient temperature molten salts for solar cell applications *Journal of the Electrochemical Society* **143**, 3099 (1996).
- ²⁰B. I. Ito, J. N. Freitas, M. A. De Paoli, A. F. Nogueira, Application of a composite polymer electrolyte based on montmorillonite in dye-sensitized solar cells *Journal of the Brazilian Chemical Society* **19**, 688 (2008).
- ²¹K. Hayamizu, Y. Aihara, S. Arai, W. S. Price, Diffusion, conductivity and DSC studies of a polymer gel electrolyte composed of cross-linked PEO, γ -butyrolactone and LiBF₄ *Solid State Ionics* **107**, 1 (1998).
- ²²P. S. Anantha, K. Hariharan, Physical and ionic transport studies on poly(ethylene oxide)-NaNO₃ polymer electrolyte system *Solid State Ionics* **176**, 155 (2005).
- ²³A. F. Nogueira, M. A. S. Spinacé, W. A. Gazotti, E. M. Giroto, M. A. De Paoli, Poly(ethylene oxide-co-epichlorohydrin)/NaI: a promising polymer electrolyte for photoelectrochemical cells *Solid State Ionics* **140**, 327 (2001).
- ²⁴C. P. Fonseca, S. Neves, Characterization of polymer electrolyte based on poly(dimethyl siloxane-co-ethylene oxide) *Journal Power Sources* **104**, 85 (2002).
- ²⁵S. G. Greenbaum, Y. S. Pak, M. C. Wintersgill, J. J. Fontanella, NMR studies of Na⁺-anion association effects in polymer electrolytes *Solid State Ionics* **31**, 241(1988).
- ²⁶C. Berthier, W. Gorecki, M. Minier, M. B. Armand, J. M. Chabagno, P. Rigaud, Microscopic investigation of ionic conductivity in alkali metal salt-poly(ethylene oxide) adducts *Solid State Ionics* **11**, 91 (1983).
- ²⁷N. Arun, S. Vasudevan, K. V. Ramanathan, Li⁺ ion transport in an intercalated polymer electrolyte *Journal of Chemical Physics* **119**, 2840 (2003).
- ²⁸F. Croce, S. D. Brown, S. G. Greenbaum, S. M. Slane, M. Salomone, Lithium-7 NMR and ionic conductivity studies of gel electrolytes based on poly(acrylonitrile) *Chemistry of Materials* **5**, 1268 (1993).
- ²⁹A. C. B. Júnior, Estudo de nanocompósitos e eletrólitos poliméricos por ressonância magnética, Tese de Doutorado, SC-USP, São Carlos (2003).
- ³⁰B. Huanga, Z. Wang, L. Chen, R. Xue, F. Wang, The mechanism of lithium ion transport in polyacrylonitrile-based polymer electrolytes *Solid State Ionics* **91**, 279 (1996).
- ³¹S. Panero, B. Scrosati, S. G. Greenbaum, Ionic conductivity and ⁷Li NMR study of poly(ethylene glycol) complexed with lithium salts *Electrochimica Acta* **37**, (1992) 1533.
- ³²P. M. Sommeling, M. Späth, H. J. P. Smit, N. J. Bakker, J. M. Kroon, Long-term stability testing of dye-sensitized solar cells *Journal of Photochemistry Photobiology A: Chemistry* **164**, 137 (2004).
- ³³A. Hinsch, J. M. Kroon, R. Kern, I. Uhlendorf, J. Holzbock, A. Meyer, J. Ferber, Long-term stability of dye-sensitised solar cells *Progress in Photovoltaics Research and Applications* **9**, 425 (2001).

-
- ³⁴L. Costa, A. M. Gad, G. Camino, G. G. Cameron, M. Y. Qureshi, Thermal and thermooxidative degradation of poly(ethylene oxide)-metal salt complexes *Macromolecules* **25**, 5512 (1992).
- ³⁵D. Chen, Q. Zhang, G. Wang, H. Zhang, J. Li, A novel composite polymer electrolyte containing room-temperature ionic liquids and heteropolyacids for dye-sensitized solar cells *Electrochemistry Communications* **9**, 2755 (2007).
- ³⁶M. B. Armand, J. R. MacCallum, C. A. Vicent, Polymer Electrolyte Reviews; MacCallum, Elsevier, Londres, 1987, p. 1-22.
- ³⁷P. M. Sommeling, M. Späth, H. J. P. Smit, N. J. Bakker, J. M. Kroon, Long-term stability testing of dye-sensitized solar cells *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **164**, 137 (2004).
- ³⁸A. Hinsch, J. M. Kroon, R. Kern, I. Uhlenndorf, J. Holzbock, A. Meyer, J. Ferber, Long-term stability of dye-sensitised solar cells *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **9**, 425 (2001).
- ³⁹M. Rocco, C. P. Fonseca, F. A. M. Loureiro, R. P. Pereira, A polymeric solid electrolyte based on a poly(ethylene oxide)/poly(bisphenol a-co-epichlorohydrin) blend with LiClO₄ *Solid State Ionics* **166**, 115 (2004).
- ⁴⁰M. Hema, S. Selvasekerapandian, A. Sakunthala, D. Arunkumar, H. Nithya, Structural, vibrational and electrical characterization of PVA–NH₄Br polymer electrolyte system *Physica B* **403**, 2740 (2008).
- ⁴¹S. Rajendran, M. R. Prabhu, Effect of different plasticizer on structural and electrical properties of PEMA-based polymer electrolytes *Journal of Applied Electrochemistry* **40**, 327 (2010).
- ⁴²C. O. Avellaneda, D. F. Vieira, A. Al-Kahlout, E. R. Leite, A. Pawlicka, M. A. Aegerter, Solid-state electrochromic devices with Nb₂O₅:Mo thin film and gelatin-based electrolyte *Electrochimica Acta* **53**, 1648 (2007).
- ⁴³C. O. Avellaneda, D. F. Vieirac, A. Al-Kahlout, S. Heusinga, E. R. Leite, A. Pawlickac, M. A. Aegerter; All solid-state electrochromic devices with gelatin-based electrolyte *Solar Energy Materials Solar Cells* **92**, 228 (2008).
- ⁴⁴Y. Dai, S. Greenbaum, D. Golodnityky, G. Ardel, E. Strauss, E. Peled, Y. Rosenberg, Lithium-7 NMR studies of concentrated LiI/PEO-based solid electrolytes *Solid State Ionics* **106**, 25 (2006).
- ⁴⁵M. S. Kang, J. H. Kim, J. Won, Y. S. Kang, Dye-sensitized solar cells based on crosslinked poly(ethylene glycol) electrolytes *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **183**, (2006) 15.
- ⁴⁶S. Neves, C. P. Fonseca, Development of a biodegradable polymer electrolyte for rechargeable batteries *Journal of Power Sources* **159**, 172 (2006).
- ⁴⁷S. Neves, C. P. Fonseca, Mixed solid device based on conducting polymer composite and polymer electrolyte *Journal of the Brazilian Chemical Society* **15**, 395 (2004).
- ⁴⁸S. Rajendran, M. Sivakumar, R. Subadevi, Investigations on the effect of various plasticizers in PVA–PMMA solid polymer blend electrolytes *Materials Letters* **58**, 641 (2004).

-
- ⁴⁹K. Perera, M. A. K. L. Dissanayake, P. W. S. K. Bandaranayake, Ionic conductivity of a gel polymer electrolyte based on $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ and polyacrylonitrile (PAN) *Materials Research Bulletin* **39**, 1745 (2004).
- ⁵⁰S. Rajendran, M. Sivakumar, R. Subadevi, Li-ion conduction of plasticized PVA solid polymer electrolytes complexed with various lithium salts *Solid State Ionics* **167**, 335 (2004).
- ⁵¹N. Binesh, S. V. Bhat, VTF to Arrhenius crossover in temperature dependence of conductivity in $(\text{PEG})_x\text{NH}_4\text{ClO}_4$ polymer electrolyte *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* **36**, 1201 (1998).
- ⁵²D. Baril, C. Michot, M. Armand, Electrochemistry of liquids vs. solids: polymer electrolytes *Solid States Ionics* **94**, 35 (1997).
- ⁵³M. H. Cohen, D. Turnbull, Molecular transport in liquids and glasses *Journal of Chemical Physics* **31**, 1154 (1959).
- ⁵⁴M. B. Armand, J. M. Chabagno, M. J. Duclot, Fast ion transport in solid, North Holland, New York, 1979.
- ⁵⁵G. G. Silva, N. H. T. Lemes, C. N. P. Fonseca, M.-A. De Paoli, Solid state polymeric electrolytes based on poly(epichlorohydrin) *Solid State Ionics* **93**, 105 (1997).
- ⁵⁶A. F. Nogueira, Células solares de “Grätzel” com eletrólito polimérico, Tese de Doutorado, Unicamp, Campinas (2001).
- ⁵⁷A. M. Elmér, P. Jannasch, Gel electrolyte membranes derived from co-continuous polymer blends *Polymer* **46**, 7896 (2005).
- ⁵⁸G. B. Appetecchi, F. Croce, A. De Paolis, B. Scrosati, A poly(vinylidene fluoride)-based gel electrolyte membrane for lithium batteries *Journal of Electroanalytical Chemistry* **463**, 248 (1999).
- ⁵⁹Y. Kang, K. Cheong, K. A. Noh, C. Lee, D.-Y. Seung, A study of cross-linked PEO gel polymer electrolytes using bisphenol a ethoxylate diacrylate: ionic conductivity and mechanical properties *Journal of Power Sources* **119**, 432 (2003).
- ⁶⁰S. S. Sekhon, N. Arora, H. P. Singh, Effect of donor number of solvent on the conductivity behaviour of nonaqueous proton-conducting polymer gel electrolytes *Solid State Ionics* **160**, 301 (2003).
- ⁶¹B. Bhattacharya, J. Y. Lee, J. Geng, H.-T. Jung, J.-K. Park, Effect of cation size on solid polymer electrolyte based dye-sensitized solar cells *Langmuir* **25**, 3276 (2009).
- ⁶²A. F. Nogueira, M. A. De Paoli, A dye sensitized TiO_2 photovoltaic cell constructed with an elastomeric electrolyte *Solar Energy Materials Solar Cells* **61**, 135 (2000).
- ⁶³W. Kubo, K. Murakoshi, K. Kitamura, Y. Yoshida, M. Haruki, H. Hanabusa, H. Shirai, Y. Wada, S. Yanagida, Quasi-solid-state dye-sensitized TiO_2 solar cells: effective charge transport in mesoporous space filled with gel electrolytes containing iodide and iodine *Journal of Physical Chemistry B* **105**, 12809 (2001).
- ⁶⁴L. Andrews, E. S. Prochaska, A. Loewenschuss, Resonance raman and ultraviolet absorption spectra of the triiodide ion produced by alkali iodide-iodine argon matrix reactions *Inorganic Chemistry* **19**, 463 (1980).
- ⁶⁵K. R. Loos, A. C. Jones, Structure of the triiodide ions in solution Raman evidence for the existence of higher polyiodide species *Journal of Physical Chemistry* **78**, 2306 (1974).

-
- ⁶⁶G. P. Kalaignan, M. S. Kang, Y. S. Kang, Effects of compositions on properties of PEO–KI–I₂ salts polymer electrolytes for DSSC *Solid State Ionics* **177**, 1091 (2006).
- ⁶⁷V. C. Nogueira, Otimização do eletrólito polimérico baseado no complexo poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) com NaI/I₂ para células solares de TiO₂/corante, Dissertação de Mestrado, IQ-Unicamp, Campinas (2005).
- ⁶⁸N. Papageorgiou, W. F. Maier, M. Grätzel, An iodine/triiodide reduction electrocatalyst for aqueous and organic media *Journal of the Electrochemical Society* **144**, 876 (1997).
- ⁶⁹A. Hauch, A. Georg, Diffusion in the electrolyte and charge-transfer reaction at the platinum electrode in dye-sensitized solar cells *Electrochimica Acta* **46**, 3457 (2001).
- ⁷⁰F. F.-Santiago, J. Bisquert, E. Palomares, L. Otero, D. Kuang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, Correlation between photovoltaic performance and impedance spectroscopy of dye-sensitized solar cells based on ionic liquids *Journal of Physical Chemistry C* **111**, 6550 (2007).
- ⁷¹R. Greef, R. Peat, L. M. Peter, D. Pletcher, J. Robinson, Instrumental methods in electrochemistry, Ellis Horwood Ltd, Chichester, England, (1985).

CAPÍTULO IV – APLICAÇÃO DO ELETRÓLITO POLIMÉRICO GEL EM CÉLULAS SOLARES DE TiO₂/CORANTE

*Ah!
Eu que não me sento no trono de um apartamento
Com a boca escancarada cheia de dentes
Esperando a morte chegar...*

*Porque longe das cercas embandeiradas
Que separam quintais
No cume calmo do meu olho que vê
Assenta a sombra sonora
De um disco voador...*

Raul Seixas

IV.1. Introdução

Conforme descrito no Capítulo III, o eletrólito polimérico gel P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂ apresenta propriedades químicas e eletroquímicas apropriadas sendo, portanto, um candidato promissor para a substituição dos eletrólitos líquidos em células solares de TiO₂/corante. Neste capítulo, é apresentada a aplicação desse eletrólito em células solares e as limitações inerentes de seu uso.

Montagem das células solares de TiO₂/corante utilizando eletrólito polimérico gel

O desenvolvimento de fontes alternativas de energia tem sido motivado por diferentes interesses, incluindo questões políticas, econômicas e preocupações com o meio ambiente¹. No cenário de exploração de energia solar, destacam-se as células solares de TiO₂/corante, devido, principalmente, ao baixo custo quando comparado com os dos atuais dispositivos fabricados utilizando silício com o grau de pureza necessário à aplicação². Entretanto, células solares de TiO₂/corante já deveriam estar no mercado competindo com as atuais células solares de silício. Uma das limitações desses dispositivos reside na presença de um componente líquido, o eletrólito.

Células solares de TiO₂/corante preparadas com eletrólito líquido necessitam de vedação perfeita para impedir os problemas de vazamento e evaporação do solvente, o que compromete tanto a segurança quanto o tempo de vida do dispositivo³. Além disso, as junções líquidas limitam o formato das células, reduzindo sua aplicabilidade. Visando superar essas limitações, grandes esforços têm sido concentrados na busca de novos materiais que possam substituir os atuais eletrólitos líquidos utilizados na montagem das

células solares. Uma das alternativas promissoras tem sido a preparação de eletrólitos poliméricos gel⁴⁻⁶ que, dependendo de sua composição, podem apresentar excelentes propriedades eletroquímicas e mecânicas, viabilizando a sua aplicação em dispositivos fotoeletroquímicos.

Apesar da relativa facilidade na preparação e na montagem das células solares de TiO₂/corante utilizando eletrólito polimérico gel, de modo geral, este tipo de dispositivo não apresenta elevada eficiência de conversão de energia, do que quando comparado com os dispositivos construídos utilizando eletrólito líquido. O grupo de pesquisa do Professor Michel Grätzel, da Universidade de Lausanne na Suíça, tem reportado células solares com eficiência de conversão de energia de até 11% utilizando eletrólito líquido^{7, 8}. Dispositivos montados com eletrólito polimérico sólido não têm ultrapassado eficiência de 5 % a 100 mW cm⁻²⁹⁻¹⁰. Isso tem motivado a comunidade científica a buscar novos métodos de preparação e de deposição dos eletrólitos poliméricos sobre o substrato condutor, visando aumentar a eficiência dessas células solares.

De acordo com os estudos de Beltran et al.¹¹, um dos grandes problemas enfrentados na obtenção de células solares sólidas com maiores eficiências de conversão de energia tem sido a dificuldade de penetração do eletrólito polimérico para o interior do filme poroso de TiO₂. Em geral, os eletrólitos poliméricos são frequentemente depositados sobre esse filme na forma de solução, e o preenchimento completo dos poros pode ser afetado pela concentração do polímero no sistema, pelo solvente e a propriedade de molhabilidade intrínseca do eletrólito^{12,13}. A simples deposição do eletrólito polimérico sobre o filme de TiO₂/corante utilizando a técnica de *casting*, não garante o completo intumescimento do filme nanoestruturado pelo eletrólito e,

consequentemente, isola as cavidades mais internas com ar, não permitindo o contato do eletrólito com a camada de corante que recobre o filme de TiO_2 . Esse problema compromete a utilização de filmes de TiO_2 mais espessos, uma vez que na ausência do eletrólito não há regeneração do cátion do corante¹³.

Para melhorar o intumescimento do fotoeletrodo com o eletrólito polimérico, Han et al.⁹ desenvolveram uma técnica de deposição da solução do eletrólito polimérico que utiliza um aparato experimental capaz de realizar vácuo sobre o fotoeletrodo (TiO_2 /corante). A Figura IV.1 apresenta uma ilustração do esquema experimental utilizado para aplicação da solução do eletrólito polimérico sobre o fotoeletrodo após a sensibilização com o corante.

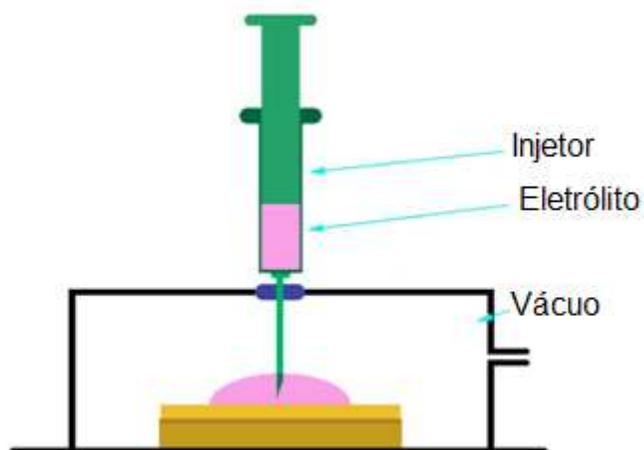


Figura IV.1 – Esquema experimental utilizado para deposição do eletrólito polimérico aplicando vácuo sobre o fotoeletrodo. Antes da injeção do eletrólito, é feito vácuo no sistema e, após este procedimento o eletrólito é depositado⁹.

O procedimento de deposição da solução polimérica utilizando o esquema experimental ilustrado na Figura IV.1 é simples e, consiste, basicamente em realizar vácuo sobre o fotoeletrodo, depositando o eletrólito polimérico por meio de um injetor. Por meio dessa técnica de deposição do eletrólito, Han et al.⁹ verificaram uma significativa redução das cavidades internas com

ar no filme de TiO_2 /corante, uma melhora nos parâmetros da célula solar foi observada, incluindo a eficiência de conversão de energia. Aparato experimental similar foi desenvolvido no Laboratório de Nanotecnologia e Energia Solar/Unicamp (LNES) para a deposição do eletrólito polimérico gel, e será mostrado em detalhes na parte experimental.

Após o processo de deposição do eletrólito polimérico sobre o fotoeletrodo, a montagem da célula solar de TiO_2 /corante é concluída com o acoplamento do contraeletrodo de platina sobre o eletrólito. A Figura IV.2 mostra a imagem de um módulo solar desenvolvido no LNES/Unicamp em parceria com o Centro de Tecnologia da Informação Renato Archer (CTI). Esse módulo foi construído utilizando o eletrólito polimérico gel P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂.

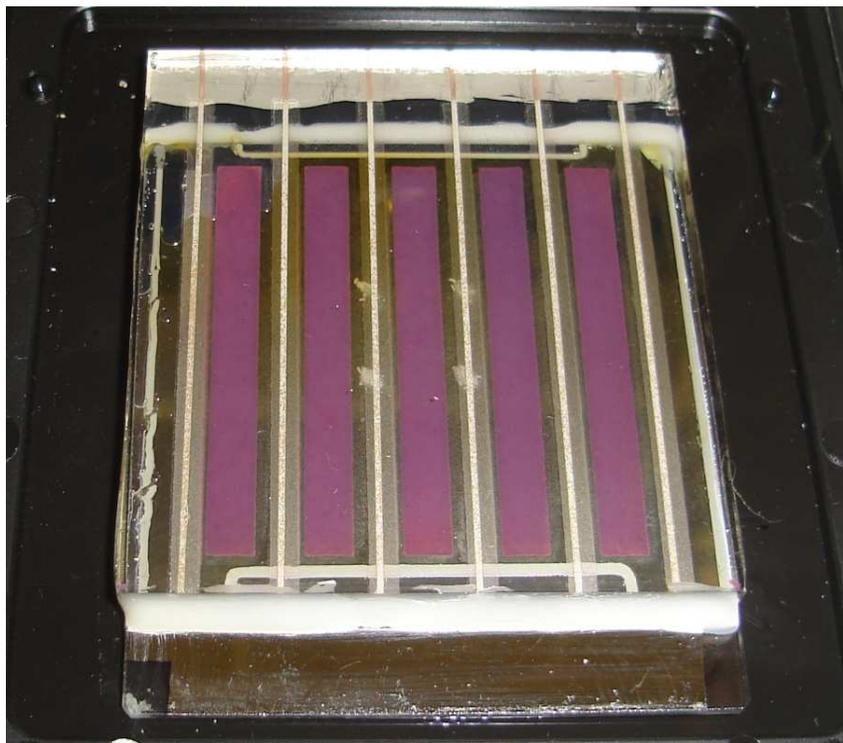


Figura IV.2 – Imagem do módulo solar construído com o eletrólito polimérico P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂.

Caracterização das células solares de TiO_2 /corante

Em geral, as células solares de TiO_2 /corante são caracterizadas sob condição padrão de iluminação: 100 mW cm^{-2} e utilizando filtro AM 1.5 (do inglês: *air mass*)¹⁴. Essa condição corresponde à radiação solar difusa e direta, no nível do mar, com 48,2 graus de inclinação, atenuada pela atmosfera¹⁵. Existem outros padrões para caracterização desse tipo de dispositivo, tais como: AM 0 (irradiação solar fora da atmosfera terrestre) e AM 1.1 (irradiação direta, perpendicular à superfície da Terra)¹⁵. Essas e outras condições de caracterização não são rotineiramente empregadas nos testes das células solares.

As características elétricas de uma célula solar de TiO_2 /corante são obtidas de forma análoga à empregada nas tradicionais células solares de silício. Importantes parâmetros são calculados por meio das medidas das curvas de corrente-potencial (I-V)¹. A Figura IV.3 apresenta uma ilustração de uma típica curva I-V obtida para célula solar. Os parâmetros que podem ser obtidos a partir dela, entre outros são, a corrente de curto-circuito (I_{sc}), potencial de circuito aberto (V_{oc}), a potência máxima (P_{max}), a corrente elétrica de ponto máximo (I_m) e o potencial de ponto máximo (V_m)^{16, 17}.

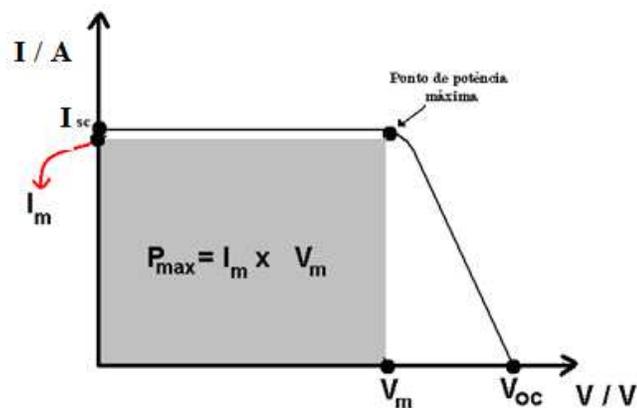


Figura IV.3 – Representação ilustrativa de uma típica curva de corrente-potencial I-V, e dos parâmetros que podem ser obtidos a partir desta curva¹⁶.

A potência teórica (P_{teo}) é calculada através do produto do potencial de circuito aberto (V_{oc}) pela corrente de curto circuito (I_{sc}), Equação IV.1.

$$P_{teo} = I_{sc} \times V_{oc} \quad \text{Equação IV.1}$$

A potência máxima (P_{max}) gerada pela célula solar é calculada por meio do produto da corrente de ponto máximo pelo potencial de ponto máximo, Equação IV.2.

$$P_{max} = I_m \times V_m \quad \text{Equação IV.2}$$

A eficiência de conversão de energia solar em eletricidade (η) para uma célula solar de TiO_2 /corante é definida como a divisão da potência gerada no ponto máximo (P_{max}), pela potência de irradiação incidente, considerando a área ativa do dispositivo, de acordo com a equação IV.3.

$$\eta = \left(\frac{P_{max}}{Irradiância \times Área} \right) \times 100\% \quad \text{Equação IV.3}$$

O fator de preenchimento (do inglês: *Fill Factor (FF)*) pode ser calculado utilizando a Equação IV.4

$$FF = \left(\frac{V_m \times I_m}{V_{oc} \times I_{sc}} \right) \quad \text{Equação IV.4}$$

Outra importante caracterização das células solares TiO_2 /corante pode ser feita utilizando espectroscopia de absorção transiente. Detalhes dessa técnica serão discutidos a seguir.

Espectroscopia de Absorção Transiente

Existe no meio acadêmico um grande número de técnicas espectroscópicas utilizadas para caracterizar os diversos tipos de células solares. Por exemplo, a caracterização desse dispositivo pode ser feita utilizando Espectroscopia de Fotocorrente com Intensidade Modulada – IMPS^{18 19}, Espectroscopia de Fotopotencial com Intensidade Modulada –IMVS²⁰, ou Espectroscopia de Impedância Eletroquímica²¹. Entretanto, entre todas as técnicas espectroscópicas utilizadas para esse propósito, a técnica de Espectroscopia de Absorção Transiente (TAS) é uma das ferramentas mais importantes e completas.

O espectrofotômetro de absorção transiente, construído pelo professor James R. Durrant no Imperial College of Science, Medicine and Technology/Londres é um dos mais famosos e de grande destaque. Esse equipamento tem sido empregado com sucesso na caracterização de células solares de TiO₂/corante preparadas com eletrólitos líquidos e poliméricos²²⁻²⁴, e foi utilizado na caracterização das células solares preparadas com o eletrólito polimérico P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂ durante o programa de doutorado “sanduíche” sob a orientação do Prof. Durrant. Devido à importância da Espectroscopia de Absorção Transiente no entendimento do sistema, o princípio da técnica é explicado neste capítulo.

Princípio

De modo geral, a técnica de Espectroscopia de Absorção Transiente permite investigar espécies transientes em reações fotofísicas e fotoquímicas com tempo de vida ultrarápido, com escala de tempo entre 10⁻¹⁵ e 1 segundos. Esse equipamento pode ser utilizado, por exemplo, no estudo da separação de

cargas fotoinduzida empregando cromóforos moleculares, a base da fotossíntese em plantas²⁵. Essa técnica foi inicialmente desenvolvida por Lord Porter, e por esta façanha ele foi contemplado com o prêmio Nobel de Química em 1967²⁶, e envolve irradiação de uma amostra com um curto, porém intenso, pulso de luz denominado pulso de excitação (*pump pulse*). Este pulso está em ressonância com uma transição do sistema molecular sob investigação e excita a molécula. Os processos que ocorrem após este evento conduzem o sistema a um novo estado, que eventualmente produz novamente o estado fundamental da molécula ou algum novo(s) fotoproduto(s)²⁷. Neste tipo de espectroscopia, a quantidade medida experimentalmente é a variação na densidade óptica da amostra em função do tempo após o pulso de excitação. Esta variação pode ser determinada, monitorando a transmissão de um segundo, porém fraco pulso de luz, denominado de pulso sonda (*probe pulse*) a uma dado comprimento de onda. Este pulso é atrasado por um tempo fixo relativo ao pulso de excitação e por esta razão, este tipo de espectroscopia é normalmente conhecida como *pump-probe spectroscopy*²⁷.

A Figura IV.4 exemplifica a sequência de pulsos neste tipo de experimento. Nesta técnica a resolução temporal é limitada somente pela duração dos pulsos de excitação e sonda. Avanços nas técnicas ultra-rápidas utilizando *lasers* têm permitido experimentos em escala de fentosegundos.

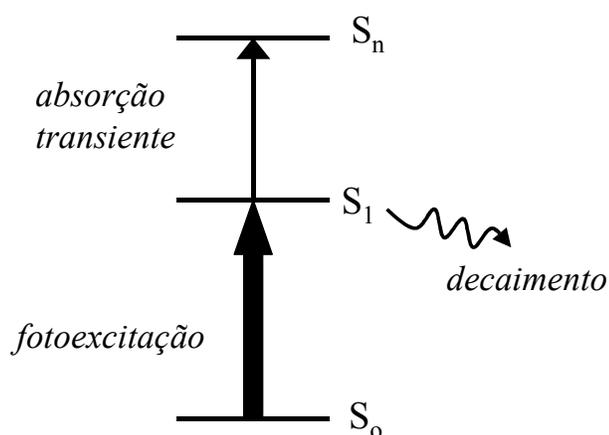


Figura IV.4 – Sequência de pulsos na técnica de espectroscopia de absorção transiente.

De forma alternativa, na espectroscopia de absorção transiente com um feixe sonda contínuo, a resolução temporal é limitada pelo tempo de resposta do aparelho eletrônico de detecção. Neste tipo de técnica também conhecido como *flash photolysis*, monitora-se a transmissão de um feixe contínuo denominado feixe sonda e, desta forma, podem ser medidas as variações na densidade óptica que foram induzidas pelo pulso de excitação. Essa técnica fornece informação de um único *flash* em um único comprimento de onda, porém sobre uma faixa grande de escala de tempo. Neste trabalho, os processos de transferência eletrônica foram estudados empregando a técnica de *flash photolysis* na escala de micro a milsegundos²⁷.

Aplicação em células solares de TiO_2 /corante

A técnica de TAS tem sido intensivamente utilizada no estudo dos processos de recombinação e regeneração de cargas na interface TiO_2 /corante | eletrólito e nos processos ultrarápidos relacionados com à injeção eletrônica no filme semiconductor desses dispositivos²⁸. A chave para a obtenção de células solares com maior eficiência de conversão consiste na otimização dos processos de separação dessas cargas, que

dependem principalmente dos processos cinéticos que ocorrem na interface $\text{TiO}_2/\text{corante} \mid \text{eletrólito}$.

A Figura IV.5 ilustrado a representação esquemática dos principais processos cinéticos de transferência de elétrons envolvidos em uma célula solar de $\text{TiO}_2/\text{corante}$ ²⁹.

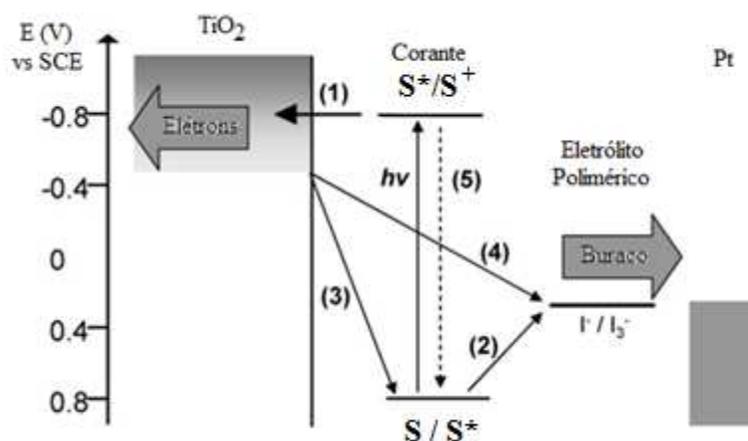


Figura IV.5 – Esquema ilustrando os diferentes processos de transferência de elétrons nas células solares de $\text{TiO}_2/\text{corante}$. (1) elétron injetado do corante excitado na banda de condução do TiO_2 , (2) regeneração do cátion do corante pelo elétron transferido do par redox presente no eletrólito, (3) recombinação das cargas com o cátion do corante, (4) recombinação das cargas com o par redox, (5) decaimento do corante do estado excitado para o estado fundamental²⁹.

Durrant et al.³⁰ têm estudado praticamente todos os processos cinéticos envolvendo células solares de $\text{TiO}_2/\text{corante}$ visando à otimização desses dispositivos. Esses autores têm reportado que a natureza e a concentração das espécies eletroativas presentes no eletrólito influenciam não só os processos diretamente associados ao eletrólito, por exemplo, regeneração do corante e transporte de espécies eletroativas, como também os processos cinéticos que ocorrem no semicondutor, injeção de elétrons e cinética de recombinação.

Os processos de recombinação na interface do semiconductor são as principais causas da perda de eficiência nas células solares, conforme mostrados na Figura IV.5, partes (4) e (3). O elétron injetado pelo corante excitado na banda de condução do TiO_2 pode recombinar com o eletrólito ou reduzir o cátion do corante. Assim, o entendimento dessa interface nas células solares preparadas com eletrólito polimérico é importante para propor novas soluções, visando à otimização do desempenho desses dispositivos.

Equipamento

O espectrofotômetro de absorção transiente foi projetado e montado por James R. Durrant³¹ durante o seu doutoramento no *Imperial College of Science Technology and Medicine* em Londres, Inglaterra. Um esquema experimental desse equipamento é mostrado na Figura IV.6.

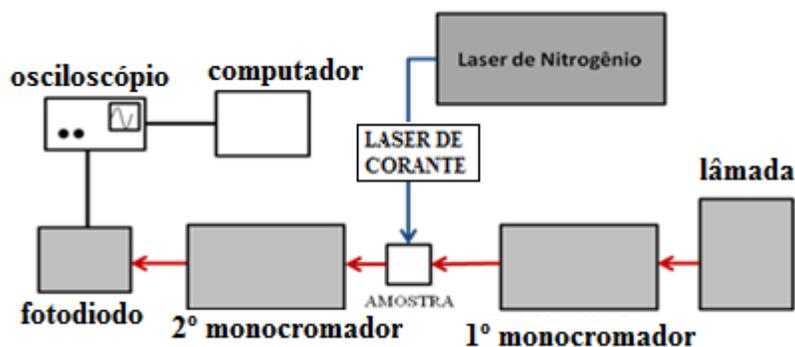


Figura IV.6 – Esquema experimental das partes principais do espectrofotômetro de absorção transiente montado no *Imperial College of Science Technology and Medicine*.

A fonte de excitação usada no espectrofotômetro é um laser de nitrogênio PTI GL-3300. Esse laser produz pulso com largura a meia altura de 600 ps no comprimento de onda de 337 nm e energia de 1 mJ. É possível variar a velocidade de repetição desse laser por meio do uso de um gerador de frequência. Um GL-301, PTI laser de corante é usado em conjunto com o laser

de nitrogênio para fornecer uma fonte variável de excitação (400 -750 nm). Uma fibra óptica conduz o pulso de excitação laser até a amostra. Como luz de sonda é utilizada uma lâmpada de tungstênio de 150 W. O monitoramento do comprimento de onda dessa luz é feito selecionando o primeiro monocromador. Filtros apropriados estão dispostos na frente da abertura do monocromador para bloquear o segundo harmônico, o qual chega quando a luz branca atravessa através do monocromador. O segundo monocromador é colocado após a amostra para reduzir a intensidade da emissão e espalhar o pulso laser que chega até o detector. O sistema de detecção é constituído por um fotodiodo e um amplificador de voltagem acoplado a um osciloscópio.

Cálculo do ΔDO

Os dados coletados pelo osciloscópio são convertidos em unidades de variação de densidade óptica, ΔDO . A variação da densidade é calculada utilizando a Equação IV.5³².

$$\Delta DO = \alpha \frac{V(t)}{V_0} \qquad \text{Equação IV.5}$$

Onde: $V(t)$ é a magnitude do sinal transiente é proporcional à variação na intensidade de luz, V_0 é o nível de voltagem de corrente alternada proporcional à intensidade do pulso sonda. A constante α é um fator de amplificação, igual a 0,00174.

IV.2. Parte experimental

IV.2.1. Análise térmica da suspensão de TiO₂

A Análise Térmica Diferencial (DTA) da pasta de TiO₂ utilizada na preparação dos filmes foi feita utilizando-se um equipamento *NETZSCH DTA 404 EP* de 25 °C até 1000 °C com velocidade de aquecimento de 5 °C/minuto sob atmosfera inerte. A curva de perda de massa em função da temperatura (TGA) da pasta de TiO₂ foi feita utilizando um aparelho *Thermogravimetric Analyser TGA 2950* da TA Instruments. Todas as medidas foram realizadas em atmosfera de nitrogênio.

IV.2.2. Preparação do contraeletrodo

Os filmes de platina foram preparados através da técnica de *sputtering* assistido por rádio frequência utilizando um sistema *BAE 250* da Balzers a partir de um alvo de platina (pureza 99,9% - Degussa). A potência utilizada foi de 250 W, pressão de trabalho igual a 7×10^{-3} mbar e a distância alvo-substrato foi de 210 nm em temperatura ambiente. A espessura dos filmes foi de 40 ± 2 nm com resistividade de $5 \Omega / \square$. Os eletrodos de platina foram preparados no Laboratório de Microfabricação (LM) instalado nas dependências do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).

IV.2.3. Preparação do filme de TiO₂

A metodologia para a preparação dos filmes de TiO₂ segue procedimento similar ao detalhado em outros trabalhos^{33,34}. Uma alíquota de 0,052 g da suspensão de TiO₂ (*Solaronix*) foi depositada sobre um substrato condutor transparente (SnO₂ dopado com flúor FTO (Hartford, USA) com resistividade

de $10 \Omega / \square$. O método de espalhamento foi o de bastão de vidro, também conhecido como *doctor blading*. Para controlar a espessura dos filmes, fitas adesivas de $50 \mu\text{m}$ de espessura (Scotch Magic Tape (3M)) foram previamente aderidas sobre a superfície do substrato condutor. A Figura IV.7 ilustra o procedimento de deposição utilizando a técnica de bastão de vidro.

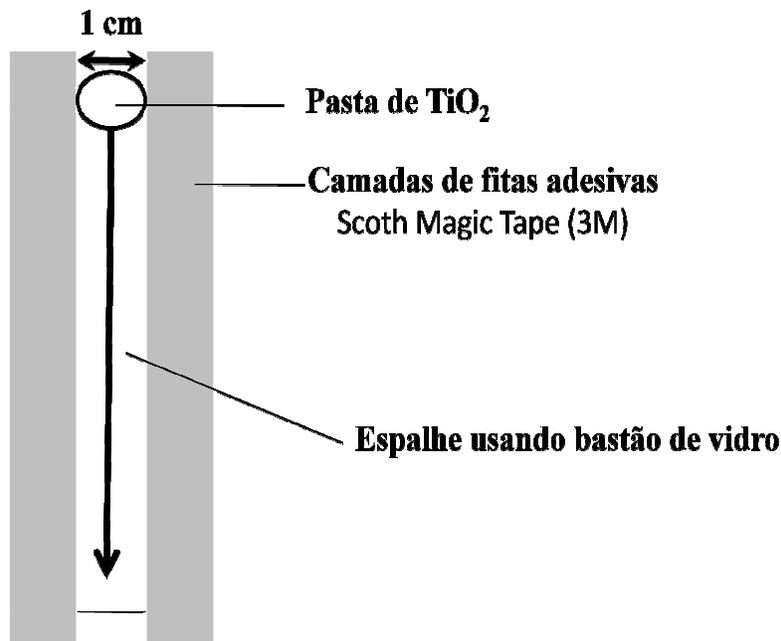


Figura IV.7 – Ilustração do método de espalhamento da pasta de TiO_2 utilizando a técnica do bastão de vidro.

Após o espalhamento da pasta de TiO_2 sobre o substrato condutor, as fitas adesivas foram removidas, e o filme foi seco por 30 minutos e introduzido em um forno (EDG3P – S da EDG) para a etapa de sinterização. O tratamento térmico do filme foi realizado a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos com velocidade de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{minuto}$. Para a montagem da célula solar esse filme foi cortado nas dimensões de $1 \times 2 \text{ cm}$ e sua espessura foi determinada utilizando um perfilômetro da marca Alpha-Step. Essa medida tem como princípio a varredura linear do substrato e do filme por uma fina agulha. O sistema é acoplado a um registrador x-y que permite a determinação

do degrau entre a varredura do substrato e o filme que corresponde à sua espessura, conforme ilustrado na Figura IV. 8.

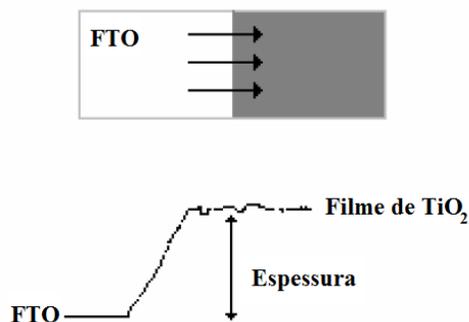


Figura IV.8 – Determinação da espessura dos filmes de TiO₂.

Várias varreduras paralelas foram realizadas e os valores de espessura correspondem à média dessas medidas. Filmes de TiO₂ de $4,03 \pm 0,042$ e $8,05 \pm 0,043$ μm foram obtidos utilizando uma e três fitas (Scotch Magic Tape (3M)), respectivamente.

IV.2.4. Sensibilização do filme de TiO₂

Os filmes porosos de TiO₂ com área de $0,25 \text{ cm}^2$ foram removidos do forno a uma temperatura de $80 \text{ }^\circ\text{C}$ e imediatamente imersos em uma solução etanólica de $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ do corante *cis*-bis(isotiocianato)-rutênio(II)-2,2'-bipiridina-4,4-dicarboxilato *bis*-tetrabutylamônio (RuL₂(NCS)₂(TBA)₂) (Solaronix), onde L = 2,2'-bipiridina-4,4-dicarboxilato, conhecido como N719. Os filmes de TiO₂ foram recobertos com corante pela imersão nessa solução durante 18 horas. Após essa etapa, os eletrodos foram lavados com etanol e deixados em atmosfera ambiente por 5 minutos para evaporação do solvente. A quantidade de corante adsorvida no filme de TiO₂ foi determinada por meio da dessorção do corante presente nos filmes porosos de TiO₂, de acordo com o procedimento descrito na literatura³⁵. Os filmes de

TiO₂ sensibilizados pelo corante foram imersos em uma solução de NaOH 1 mol L⁻¹ (água:etanol 1:1 em volume)³⁵. As soluções resultantes foram analisadas no espectrofotômetro HP 8453. A curva de calibração foi construída a partir de soluções do complexo N719 (água:etanol 1:1 em volume) com concentração conhecida. Uma distribuição uniforme do complexo nos filmes foi assumida para esses cálculos. A quantidade de corante presente no filme de TiO₂ foi de 7,4 x 10⁻⁸ mol cm⁻² para um filme de TiO₂ com espessura de 8 μm.

IV.2.5. Deposição do eletrólito

As soluções de eletrólito polimérico foram depositadas sobre o filme de TiO₂ no interior de uma câmara à vácuo (10 - 20 Pa). Esse aparato experimental foi adaptado do trabalho publicado por Han et al.¹⁰. O vácuo foi realizado por 5 minutos antes que o eletrólito fosse depositado por meio do injetor sobre o filme de dióxido de titânio, e então o sistema permaneceu sob pressão controlada (10-20 Pa) durante 10 minutos. A Figura IV.9 mostra a imagem do aparato experimental utilizado para a deposição do eletrólito polimérico gel sobre o fotoeletrodo.

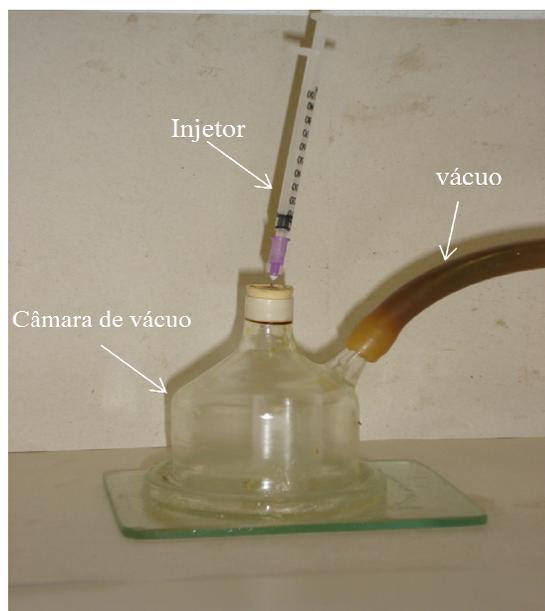


Figura IV.9 – Imagem do aparato experimental desenvolvido no LNES para a deposição do eletrólito polimérico. O vácuo é realizado antes da deposição do eletrólito.

IV.2.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias dos filmes TiO_2 depositados sobre FTO foram feitas utilizando um microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo (*JEOL JSM 6340 F*), operando com uma tensão de 5 kV e corrente de $12 \mu\text{A}$. Os filmes foram previamente recobertos com uma fina camada de carbono utilizando o instrumento *Bal-Tec MD 020*. As amostras foram colocadas em um suporte metálico específico para a aquisição de imagens de superfície. O mesmo equipamento foi utilizado para as análises de fratura dos filmes de TiO_2 . Os filmes foram mantidos em nitrogênio líquido durante 10 minutos. Após esse período os filmes foram imediatamente fraturados e presos ao suporte específico para análise da fratura. Sobre esses filmes foi depositado um filme fino de carbono com o instrumento *Bal-Tec MD 020*. Essas medidas foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - LNLS/Campinas.

IV.2.7. Montagem e caracterização da célula solar

Imediatamente após o procedimento de deposição do eletrólito detalhado no item IV.2.5, o fotoeletrodo foi colocado sobre uma placa de aquecimento a 50 °C durante 20 minutos para evaporação da acetona. A montagem da célula foi finalizada pressionando o contaeletrodo de Pt sobre o fotoeletrodo contendo o eletrólito polimérico. Após 10 minutos os dispositivos foram caracterizados

IV.2.7.1. Curva de corrente-potencial (I-V)

Os parâmetros elétricos das células solares foram investigados por meio da determinação das curvas de corrente-potencial (I-V) utilizando um potenciostato Autolab *PGSTAT 10* com velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹. As células foram irradiadas com luz policromática com intensidade de 10 e 100 mW cm⁻². Foi utilizado um banco óptico constituído por uma fonte de luz (lâmpada de Xe), lentes para colimar o feixe de luz e filtros para simular as condições de AM 1.5. A intensidade de luz foi medida utilizando um radiômetro (*Newport Optical Power Meter 1830-C*). Todas as medidas foram registradas após um tempo de estabilização de 15 minutos.

É importante destacar a montagem de cinco células solares para cada condição de eletrólito investigado. As curvas I-V apresentadas corresponde à caracterização da célula solar que mostrou um comportamento mais reprodutivo.

IV.2.7.2. Medidas de decaimento de potencial

As medidas de decaimento de potencial foram feitas utilizando o potenciostato e o banco óptico descritos anteriormente. Após manter o dispositivo irradiado por 20 segundos a 100 mW cm^{-2} , a iluminação foi interrompida e as curvas de decaimento de potencial foram registradas sem aplicação de corrente elétrica.

IV. 2 .8. Espectroscopia de absorção transiente

IV. 2.8.1. Preparação do fotoeletrodo

Os filmes de TiO_2 foram preparados de acordo com o procedimento experimental descrito na seção IV.2.3. Foram utilizados filmes com espessura de $4 \mu\text{m}$ que permitem a passagem de luz. Esses filmes foram sensibilizados de acordo com o procedimento experimental descrito na seção IV. 2.4, exceto pelo tempo de sensibilização que foi de 10 horas.

IV. 2.8.2. Preparação do contraeletrodo transparente

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

IV. 2.8.3. Preparação do eletrólito inerte

Com a finalidade de investigar os processos de recombinação nas células solares, foram preparadas soluções de eletrólitos inerte por meio da adição de 20% de LiClO_4 no sistema composto por P(EO/EM) e GBL. Foram preparados eletrólitos contendo diferentes proporções de GBL (30% e 70%) em relação a massa de P(EO/EM).

IV. 2.8.4. Montagem da célula solar

A deposição do eletrólito e montagem da célula solar foi feita de acordo com o procedimento experimental detalhado nas seções IV.2.6 e IV.2.7, respectivamente, exceto pela área ativa do fotoeletrodo que foi de 1 cm^2 .

IV. 2.8.5. Medidas de absorção transiente

Medidas de absorção transiente foram realizadas na escala de nanosegundos para milisegundos utilizando um pulso laser de corante (PL201) bombeado por um laser de nitrogênio PTIGL-3300 com comprimento de onda específico para excitação do corante. O comprimento de onda desse pulso de laser para excitação do corante foi de 530 nm ($\sim 0,1 \text{ mJ cm}^{-2}$, repetição de 1,06 Hz, e duração de 1 ns). Como luz de sonda foi utilizada lâmpada de tungstênio de 150 W. O ajuste do comprimento de onda dessa luz de sonda foi feito por meio de um monocromador (810 nm). Nesse comprimento de onda é possível detectar o sinal transiente do cátion do corante (N719). Monocromadores e filtros apropriados foram usados para reduzir os efeitos da luz de sonda incidente sobre a amostra. Os dados de absorção transiente foram coletados utilizando um fotodiodo de silício e digitalizados por meio do uso de

um osciloscópio *Tektronix TDS220* digital. A resolução temporal do aparato foi de 300 ns. Todas as medidas foram feitas sob condições de circuito aberto no escuro e na ausência de potencial aplicado. Os valores de tempo de meia vida do cátion do corante foram calculados como sendo o valor de tempo correspondente à metade da amplitude da variação de densidade óptica para cada curva de decaimento da absorção do cátion do corante. As medidas de absorção transiente foram realizadas no laboratório do Professor James R. Durrant, *Center for Electronic Materials and Devices, Imperial College of Science Technology and Medicine*, Londres, Inglaterra.

IV.2.8. Cálculos teóricos

As afinidades eletrônicas dos ânions I_3^- e I_5^- foram calculadas utilizando a teoria de densidade funcional (DFT), e diferentes conjuntos de bases para todos os elétrons envolvidos. Para reproduzir o trabalho de Sharp e cols.³⁶, geometrias de equilíbrio foram otimizadas usando as bases SV4(2d), por meio de DFT utilizando o método híbrido B3PW91 e as funções de ondas restritas para ambos os ânions.

Assumindo estas geometrias, cálculos em único ponto foram feitos com dois conjuntos de bases, utilizando função de onda irrestrita para todas as espécies. As afinidades eletrônicas calculadas foram obtidas através da diferença de energia entre as espécies dianiônica e monoaniônicas.

O conjunto de bases SV4³⁷ é uma contração de valência compartilhada [6s5p2d] de um conjunto primitivo, aumentado com duas funções *d*. A base ANODZP é uma contração da dupla- ζ polarizada [6s5p3d1f] de um conjunto primitivo relativístico (22s19p13d5f3g) para o iodeto obtido por Roos e cols.³⁸ e baseado em CASSCF/CASPT2 usando o Hamiltoniano Douglas-Kroll.

Geometrias indicam que a simetria linear dos ânions I_3^- e I_5^- foram obtidas e precisamente reproduzidas de acordo com o trabalho de Sharp e cols³⁶. As afinidades eletrônicas foram calculadas considerando $I_x^- (g) + 1e^- \rightarrow I_x^{2-}(g)$ $E = -EA$ e assumindo a reação em fase gasosa, onde x pode ser 3 ou 5.

As afinidades eletrônicas são quantidades negativas, o que significa a adição de um elétron à espécie monoaniônica é um processo endotérmico.

IV.3. Resultados e discussão

IV.3.1. Análise térmica da solução coloidal de TiO_2

A Figura IV.10 mostra as curvas termogravimétricas – análise termo diferencial (TGA-DTA) da suspensão coloidal de TiO_2 utilizada na preparação dos filmes do fotoeletrodo.

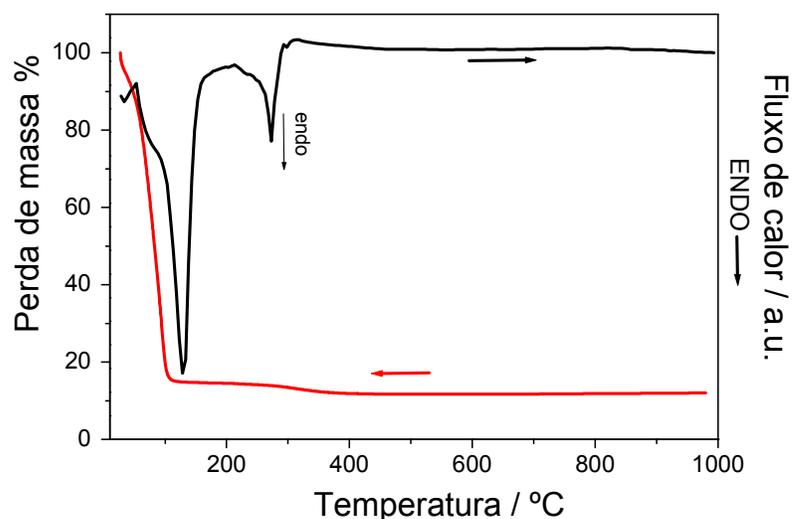


Figura IV.10 – Curvas de TGA-DTA da pasta de TiO_2 usada na preparação dos filmes de TiO_2 . Essas medidas foram feitas sob aquecimento com velocidade de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

De acordo com a Figura IV.10, ocorre uma grande perda de massa (83%) na faixa de temperatura entre $45\text{ }^\circ\text{C}$ e $130\text{ }^\circ\text{C}$ (linha preta). Essa perda de

massa indica a saída de água e de compostos orgânicos voláteis presentes na suspensão de TiO₂ nanoparticulado. Um pico endotérmico entre 250 °C e 300 °C pode ser observado no DTA, sugerindo a decomposição de substâncias orgânicas. Nessa mesma faixa de temperatura ocorre uma pequena perda de massa decorrente da decomposição térmica desses compostos orgânicos. Acima da temperatura de 420°C não é registrado nenhum outro processo de perda de massa.

Não foi possível observar no DTA apresentado na Figura IV.10 variações no fluxo de energia em temperaturas acima de 800 °C, relacionado à transição de fase de anatase para rutilo na amostra de TiO₂³⁹. É importante destacar que a fase cristalina anatase é a indicada na preparação do fotoeletrodo para aplicação nas células solares devido a sua maior energia de espaçamento entre bandas ($E_g = 3,2$ eV, absorção abaixo de 388 nm), quando comparado com a fase rutilo ($E_g = 3,0$ eV)⁴⁰. O espaçamento entre bandas de 3,2 eV reduz significativamente a velocidade de recombinação das cargas, permitindo células solares mais eficientes⁴¹.

IV.3.2. Caracterização morfológica dos filmes de TiO₂.

Em geral, a morfologia e a estrutura dos filmes de TiO₂ dependem do tipo de precursor utilizado na síntese, do método experimental empregado em sua preparação, tais como: temperatura de autoclave, velocidade da hidrólise, método como o filme é depositado (bastão de vidro, *spin-coating*) temperatura, tempo e atmosfera durante o processo de sinterização. Esses parâmetros influenciam diretamente na distribuição dos poros, tamanho e forma das partículas²⁷. Utilizou-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura para avaliar a morfologia dos filmes nanoestruturados de TiO₂.

A Figura IV.11 (a) apresenta a imagem da fratura do fotoeletrodo, na qual é possível identificar o vidro, óxido de estanho dopado com flúor (FTO) e o filme de TiO_2 . As Figuras IV.11 (b), (c) e (d) apresentam imagens de superfície dos filmes de TiO_2 em diferentes aumentos.

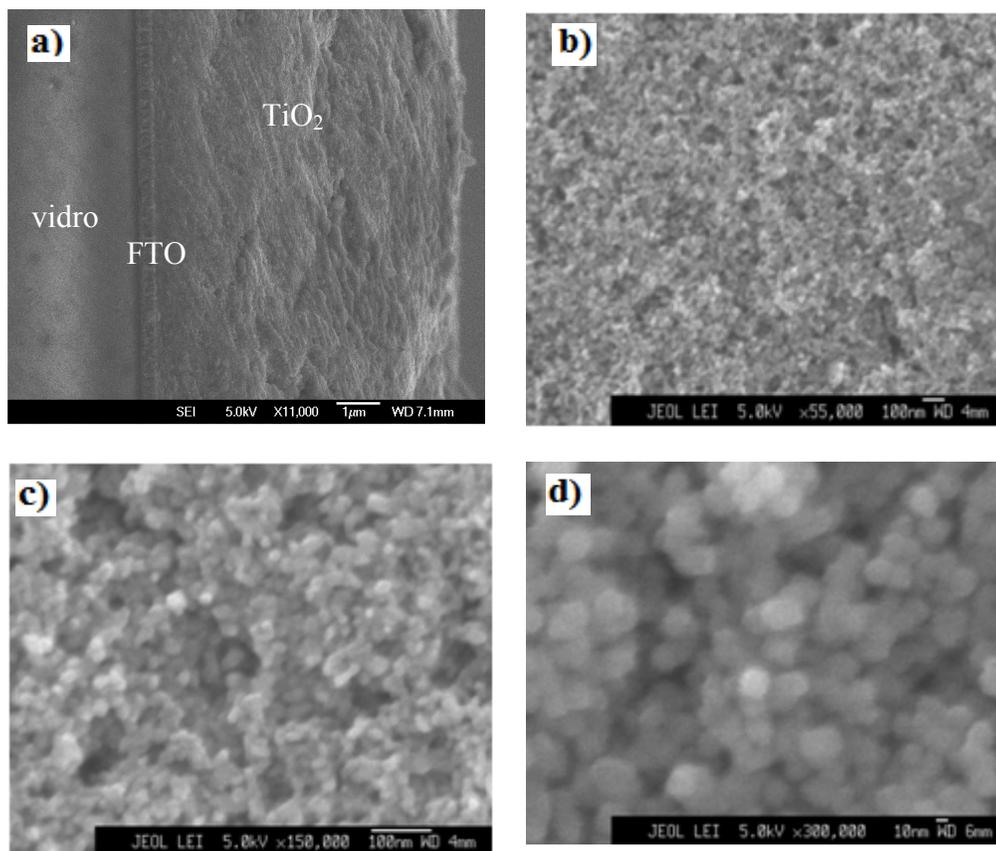


Figura IV.11 – (a) imagens de elétrons secundários da fratura de um filme TiO_2 com 8 μm de espessura e (b - d) imagens de elétrons secundários da superfície do filme de TiO_2 em diferentes aumentos.

Nas imagens apresentadas nas Figuras IV.11 (b) e (c) pode-se observar que o filme de TiO_2 tem uma elevada porosidade, com poros interconectados e estrutura similar a uma “esponja”. Esse tipo de estrutura proporciona maior penetração do eletrólito no filme permitindo que ocorra o processo de regeneração do corante pelas espécies eletroativas do eletrólito⁴².

A partir das imagens obtidas utilizando a maior magnificação, Figura IV.11 (d), foi possível medir o diâmetro médio das nanopartículas de TiO_2 que compõem o filme, o qual foi estimado em $23,33 \pm 3,35$ nm. A área superficial interna apresenta uma dependência com o inverso do raio dessas nanopartículas²⁷. Partículas com raios menores originam filmes com maior área superficial conduzindo a células solares mais eficientes²⁷. Dependendo da preparação do filme, o aumento de área superficial pode determinar área até 1000 vezes maior do que quando comparado com um filme compacto do mesmo material^{43,44}. Assim, a elevada área superficial do filme de TiO_2 permite a construção de células solares com eficiências de 11% utilizando eletrólitos líquidos⁴⁵. No entanto, é importante destacar que quando esse eletrólito é substituído pelo eletrólito polimérico, o intumescimento completo do filme de TiO_2 pelo eletrólito é prejudicado devido, principalmente, à elevada viscosidade da solução polimérica. A molhabilidade e o intumescimento do filme de TiO_2 pelo eletrólito polimérico gel (P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂) foram analisados utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura, e será mostrado a seguir.

IV.3.3. Morfologia dos filmes de TiO_2 /eletrólito

O intumescimento do filme de TiO_2 pelo eletrólito polimérico foi analisado utilizando as imagens de microscopia eletrônica de varredura da fratura do filme de TiO_2 antes e após a deposição do eletrólito, Figuras IV.12 (a) e (b), respectivamente. Para comparação, ambas as imagens foram registradas na mesma magnificação e distância da camada condutora de FTO de 500 nm.

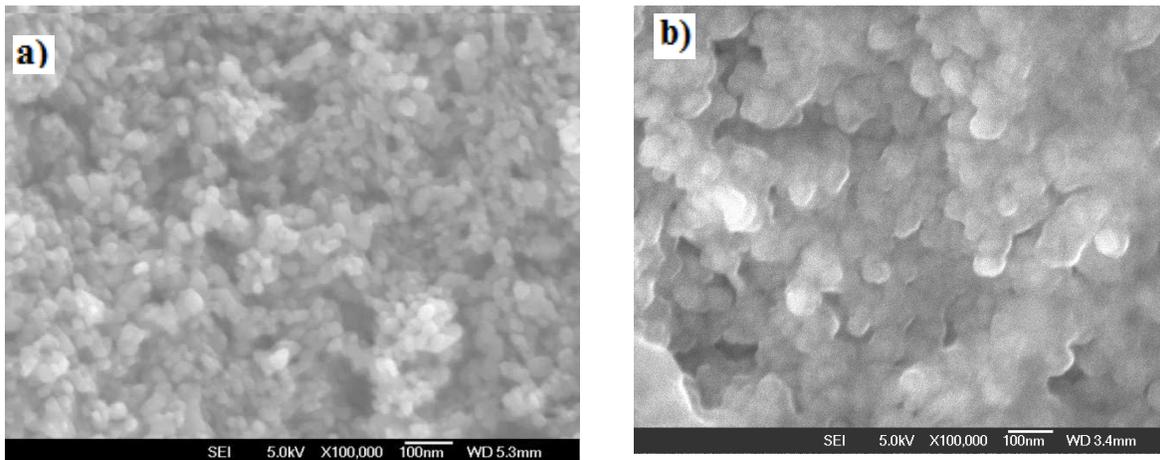


Figura IV.12 – Imagens de fratura do filme de TiO_2 obtidas por microscopia eletrônica de varredura: (a) sem deposição de eletrólito, (b) após a adição do eletrólito utilizando vácuo. Para a comparação as imagens foram registradas com mesmo aumento, 100.000 X, e mesma distância da camada condutora de FTO (500 nm).

Verifica-se na Figura IV.12 diferenças morfológicas entre as imagens: (a) corresponde ao filme de TiO_2 sem adição de eletrólito e (b) ao filme de TiO_2 após adição do eletrólito. É evidente que, após a deposição do eletrólito, as nanopartículas apresentaram superfícies mais lisas e com maior contorno, estimada em $48,5 \pm 3,7$ nm. Esse efeito foi reportado por Park et al.⁴⁶, indicando o completo recobrimento dessas estruturas com o eletrólito polimérico, proporcionando o contato entre o corante adsorvido na superfície do filme de TiO_2 com eletrólito, de vital importância para o funcionamento da célula solar.

É importante observar na Figura IV.12 (b) poros ou espaços vazios no filme de TiO_2 após a adição do eletrólito. Provavelmente, esses espaços vazios podem ter se formado durante o processo de fratura dos filmes e/ou após a evaporação da acetona, utilizada para dissolver os componentes. A seguir será apresentada a caracterização das células solares montadas utilizando o eletrólito polimérico gel.

IV.3.4. Caracterização das células solares

IV.3.4.1. Curvas de corrente-potencial (I-V).

O efeito do emprego da técnica de vácuo na deposição do eletrólito sobre o fotoeletrodo foi avaliada por meio das análises das curvas de corrente-potencial apresentadas na Figura IV.13. O eletrólito polimérico (P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂) foi preparado com 30% de GBL, 20% LiI e 2% de I₂ (massa). Esse eletrólito apresenta a maior viscosidade.

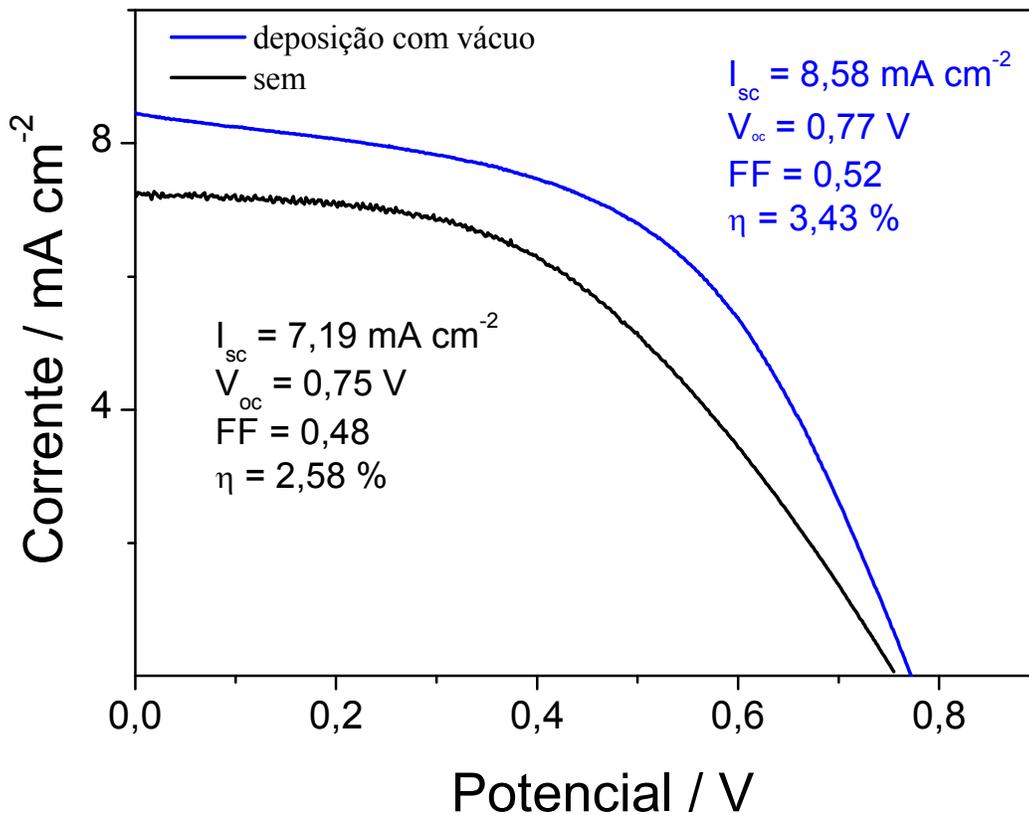


Figura IV.13 – Curvas I-V das células solares construídas utilizando eletrólito polimérico gel (P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂) preparado com 30% GBL (massa) e concentração fixa de sal e iodo (20% Li, 2% I₂ (massa)). As linhas preta e azul correspondem às caracterizações das células feitas antes e após a utilização da técnica de vácuo para deposição do eletrólito, respectivamente. As medidas foram realizadas sob intensidade de iluminação de 100 mW cm⁻² (área = 0,25 cm², espessura do TiO₂ = 8 μm). O inserto na figura apresenta os parâmetros dos dispositivos.

De acordo com as curvas I-V apresentadas na Figura IV.13, após a utilização do vácuo na deposição do eletrólito, foi observado um aumento na eficiência da célula solar, de 2,58% para 3,43%. Esse aumento é significativo e comprova a eficácia desse método no intumescimento do filme de TiO_2 com o eletrólito polimérico. De fato, o maior contato do eletrólito com o filme de TiO_2 /corante observado nas imagens apresentadas na Figura IV.12 (b), proporcionou a intensificação da fotocorrente (I_{sc}), potencial de circuito aberto (V_{oc}) e fator de preenchimento (FF). Assim, as células solares foram montadas utilizando a técnica de vácuo para deposição do eletrólito polimérico.

Na Figura IV.14 são apresentadas as curvas de corrente-potencial (I-V) características das células solares de TiO_2 /corante preparadas com o eletrólito polimérico gel (P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂) contendo diferentes quantidades de GBL. O inserto na Figura IV.14 (b) apresenta as curvas de escuro dos dispositivos. Nessa figura também é apresentada a curva I-V característica do dispositivo montado com eletrólito polimérico sólido (P(EO/EM)/LiI/I₂), neste caso, sem adição de GBL.

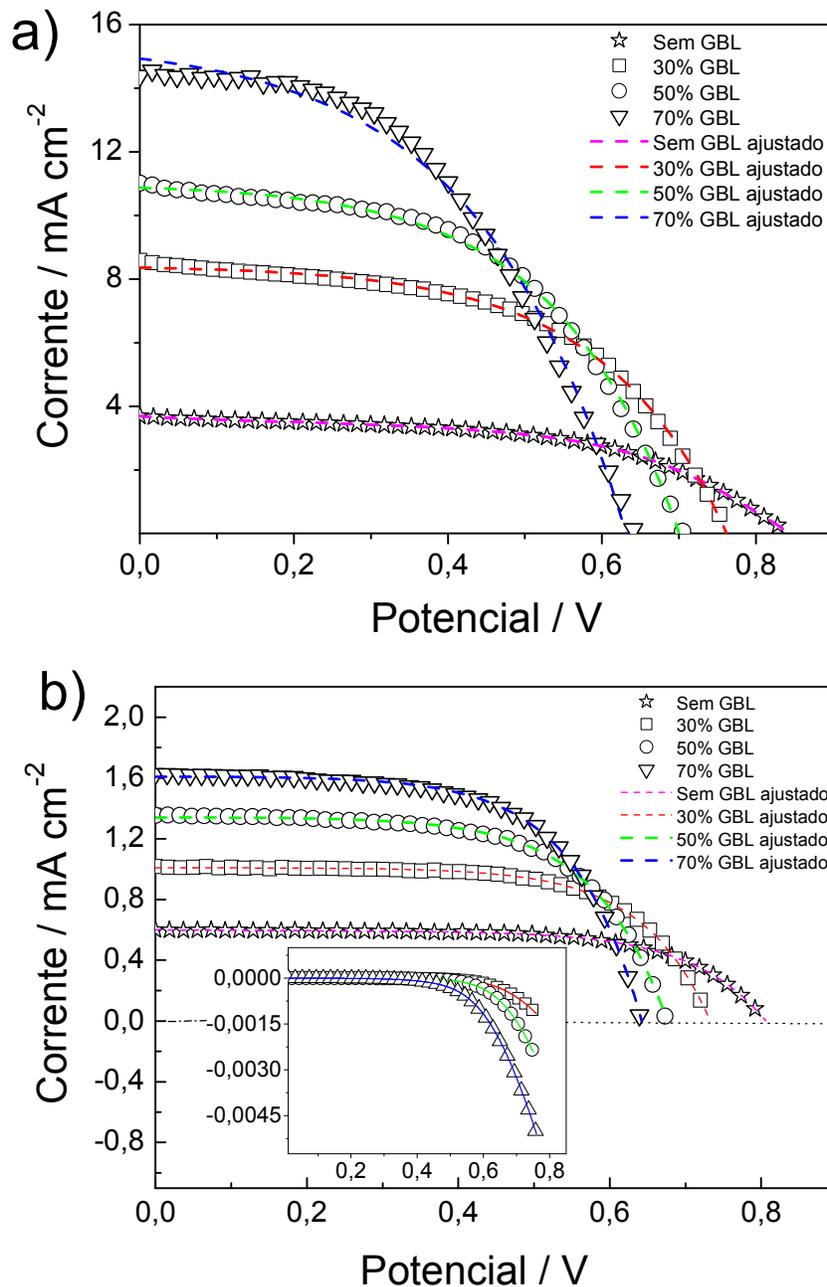


Figura IV.14 – Curvas I-V das células solares construídas utilizando eletrólito polimérico gel (P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂) preparado com diferentes quantidades de GBL e concentração fixa de sal e iodo (20% Li, 2% I₂ (massa)). As linhas pontilhadas representam os ajustes das curvas realizados a partir da equação de dois diodos²³. As medidas foram feitas em duas diferentes intensidades de iluminação: (a) 100 e (b) 10 mW cm^{-2} (área = 0,25 cm^2 , espessura do TiO₂ = 8 μm). O inserto na Figura IV. 14 (b) apresenta as curvas no escuro.

A Figura IV.14 mostra os ajustes (linhas tracejadas) para as células solares utilizando um modelo de dois diodos. Esses ajustes foram feitos utilizando a Equação IV.6^{23, 47}. Os valores das resistências em série do sistema (R_s) e das constantes para os ajuste (m_1 e m_2) estão inclusos da Tabela IV.1. Nessa tabela, também são apresentados os valores de densidades de fotocorrentes (I_{sc}), potenciais de circuito aberto (V_{oc}), fator de preenchimento (FF) e os valores de eficiências de conversão de energia (η).

Tabela IV.1 – Parâmetros elétricos das células solares de TiO_2 /corante construídas com eletrólito polimérico gel (P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂) contendo diferentes quantidades de GBL e concentrações fixas de LiI e I₂ em 20% e 2% (massa), respectivamente.

	σ $S\ cm^{-1}$	V_{oc} (V)	I_{sc} (mA cm^{-2})	FF	η (%)	m_1	m_2	R_s Ω
10mWcm⁻²								
Sem GBL	$4,1 \times 10^{-6}$	0,79	0,59	0,55	4,1	4,5	3,3	84
30% GBL	$3,1 \times 10^{-5}$	0,73	1,01	0,56	6,0	4,3	3,5	80
50% GBL	$2,9 \times 10^{-4}$	0,67	1,35	0,57	5,1	3,7	3,5	75
70% GBL	$1,9 \times 10^{-3}$	0,63	1,63	0,59	4,0	3,8	3,6	52
100mWcm⁻²								
Sem GBL	$4,1 \times 10^{-6}$	0,84	3,6	0,50	1,5	4,5	6,4	84
30% GBL	$3,1 \times 10^{-5}$	0,76	8,5	0,51	3,4	4,3	6,6	80
50% GBL	$2,9 \times 10^{-4}$	0,70	11,0	0,51	3,9	3,7	6,1	75
70% GBL	$1,9 \times 10^{-3}$	0,64	14,5	0,53	4,7	3,8	7,4	52

É importante destacar que as curvas I-V não foram ajustadas utilizando um modelo de um único diodo devido à elevada contribuição dos processos de recombinação nos dispositivos construídos com eletrólitos poliméricos gel. Assim, para ajustar as curvas I-V, um segundo termo é adicionado na Equação IV.6, introduzindo a contribuição da corrente de recombinação que depende da intensidade luz (I_L). Nessa equação, k é a constante de Boltzman, T e a temperatura, I_0 , m_1 e m_2 são as constantes do ajuste, é $V_j = I + VR_s$.

$$I = I_L - I_0 \left[\exp\left(\frac{eV_j}{m_1 kT}\right) - 1 \right] - kI_L \left[\exp\left(\frac{eV_j}{m_2 kT}\right) - 1 \right] \quad \text{Equação IV.6}$$

Adicionalmente, Freitas et al.⁴⁸ reportaram um estudo sistemático da influência da concentração de sal e iodo nos processos de recombinação em células solares construídas com eletrólito polimérico gel. Nesse trabalho concluiu-se que elevadas concentrações de sal e iodo no sistema (concentrações acima de 20% LiI (massa)) contribuem para aumentar a corrente de escuro (recombinação). Porém concentrações abaixo desse valor limitam os valores de fotocorrente. Assim, os eletrólitos P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂ aplicados na construção dos dispositivos foram preparados utilizando quantidades de sal e iodo fixas em 20% e 2% (massa), respectivamente.

De acordo com a Tabela IV.1, o aumento da condutividade do eletrólito polimérico gel com o acréscimo da quantidade de GBL no sistema promove a intensificação dos valores de fotocorrente para ambas as intensidades de iluminação analisadas (10 e 100 mW cm⁻²). Esse efeito é consequência do aumento da difusão das espécies redox no sistema (I⁻/I₃⁻). Os valores de V_{oc} mostram uma tendência oposta a observada para a fotocorrente. O aumento da quantidade de GBL no eletrólito provocou um decréscimo no V_{oc} para os dispositivos. Essa diminuição do V_{oc} será explicada detalhadamente utilizando estimativas do tempo de vida do elétron em condições de circuito aberto e medidas de absorção transiente.

A eficiência de conversão de energia (η) é proporcional a ambos os valores, V_{oc} e I_{sc}. O aumento de I_{sc} observado nos dispositivos com o acréscimo de GBL no eletrólito, compensa a perda de V_{oc}. Assim, a célula solar montada com o eletrólito contendo a maior quantidade de GBL, apresentou a maior

eficiência, igual a 4,7 % sob iluminação de 100 mW cm^{-2} . Esse é um resultado expressivo que considera a natureza do eletrólito.

É importante observar na Tabela IV.1, que o valor da condutividade obtido para o eletrólito polimérico gel ($\sim 1 \text{ mS cm}^{-1}$) é próximo dos valores reportados para eletrólitos líquidos⁴⁹. Entretanto, a fotocorrente das células solares construídas com eletrólito polimérico gel permanecem abaixo das frequentemente reportadas na literatura para células solares líquidas⁵⁰. Provavelmente, esse efeito é decorrente da formação dos poliiodetos no eletrólito, introduzindo no sistema um caminho para condução eletrônica, elevando os valores de condutividade próximos aos dos eletrólitos líquidos.

Embora a condutividade do P(EO/EM)/LiI/I₂ apresente valores elevados, permitindo a movimentação dos elétrons de um eletrodo a outro do dispositivo, a regeneração do corante pelos poliiodetos não é eficiente quando comparada com as dos íons triiodetos. Esse efeito limita a fotocorrente dos dispositivos construídos com eletrólito gel que apresenta a maior quantidade de GBL. De fato, no Capítulo III foi observado por meio dos dados de espectroscopia Raman um aumento na formação de poliiodeto com o acréscimo da adição de GBL no eletrólito.

Sob baixa intensidade de iluminação, um novo balanço é estabelecido entre os valores de V_{oc} e I_{sc} . Nessa condição, a célula solar construída utilizando o eletrólito contendo 30% em massa de GBL mostrou maior eficiência, igual a 6% a 10 mW cm^{-2} . Esse resultado é reflexo da pequena variação da fotocorrente entre os dispositivos analisados. Sob baixa intensidade de iluminação, a cinética dos processos ligados ao transporte dos íons é rápida o suficiente para regenerar o cátion do corante⁵¹.

Os baixos valores do fator de preenchimento (FF) observados para todos os dispositivos investigados é resultado da elevada resistência em série (ver Tabela IV.1). Essa resistência é derivada da resistência inerente da interface P_t/eletrólito (R_{Pt}), resistência da interface entre o óxido semiconductor/substrato condutor (R_{FTO}), resistência ao transporte eletrônico no filme poroso (R_t) e resistência relacionada à difusão das espécies redox no eletrólito (R_D).

Os contraeletrodos foram preparados por meio da deposição uniforme de platina por *sputtering*, a R_{Pt} assume o mesmo valor para todas as células. O efeito da resistência do substrato condutor é similar para todos os dispositivos, considerando a deposição de filmes de TiO₂ com espessura similar e com mesmo tamanho de nanopartículas. O efeito de R_s causado por problemas na montagem da célula solar também pode ser desconsiderado. Todos os dispositivos foram cuidadosamente preparados seguindo um padrão de montagem, de forma que a maior contribuição a R_s total é da resistência R_D , ou seja, da resistência do transporte iônico no eletrólito. Assim, o menor FF foi observado para o dispositivo montado com o eletrólito que apresenta a menor condutividade.

Os valores de m_1 e m_2 estão relacionados à recombinação das cargas, e à corrente de recombinação dependente da luz, respectivamente (ver Tabela IV.1). Os valores de m_1 foram determinados por meio dos ajustes dos dados das curvas no escuro, que estão mostradas no inserto da Figura IV.14 (b). Conforme pode-se observar na Tabela IV.1, os valores de m_1 não variam com a mudança da intensidade de iluminação. Por outro lado, os valores de m_2 dobram quando a irradiação aumenta de 10 para 100 mW cm⁻², indicando que os processos de recombinação nas interfaces são importantes no desempenho das células solares construídas com o eletrólito P(EO/EM)/GBL/Li/I₂. A

cinética dos processos de recombinação nessas interfaces afeta diretamente o V_{oc} .

Pode-se observar na Figura IV.14 que os valores de V_{oc} diminuem com a adição de GBL no eletrólito. De maneira geral, a redução do V_{oc} em células solares de TiO_2 /corante ocorre devido aos processos de recombinação nas interfaces. A intensificação desses processos tem origem na diminuição da energia da borda da banda de condução (do inglês: *conduction band edge*) do óxido semiconductor (TiO_2) por meio da adsorção e/ou intercalação de prótons ou pequenos cátions na estrutura do óxido semiconductor^{52,53}. É imprescindível considerar que o eletrólito desenvolvido neste trabalho contém elevada concentração de íons lítio Li^+ , 20% em massa, que por serem cátions pequenos podem se intercalar com facilidade nos poros do TiO_2 . Esse processo ocorre para contrabalancear as cargas negativas geradas nessa interface, modificando a difusão e os processos de recombinação das cargas⁵⁴.

Conforme discutido no Capítulo III, no eletrólito P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂ ocorrem interações do tipo ácido-base entre os íons Li^+ com as unidades de óxido de etileno das cadeias poliméricas e desses íons com os átomos de oxigênios da molécula de GBL. Ambos, polímero e GBL podem se coordenar aos íons lítio. Contudo, a interação desse cátion é mais efetiva com o polímero do que com a GBL devido à forte interação íon-dipolo entre os oxigênios presentes nas cadeias poliméricas e à própria conformação das cadeias poliméricas que envolvem eficientemente os cátions⁵⁵.

Com o acréscimo de quantidade de GBL no eletrólito, mais íons lítio estão “livres” para serem intercalados e/ou adsorvidos na estrutura do TiO_2 . Em outras palavras, para o eletrólito que contém a maior quantidade de polímero, o Li^+ apresenta-se mais “preso”, dificultando a sua intercalação e/ou adsorção na

estrutura do óxido semicondutor. Remond et al.⁵⁶ verificaram a influência da adição de 0,1 M Li^+ no eletrólito preparado com acetonitrila. Esses autores encontraram um deslocamento da borda da banda de condução para os filmes de TiO_2 maior que 1 V. Assim, a diminuição do V_{oc} para a célula solar preparada com a maior quantidade de GBL sugere um possível deslocamento para menor energia da borda da banda de condução do óxido semicondutor devido, à presença de Li^+ na estrutura do TiO_2 . Adicionalmente, Haque et al.⁵⁴. demonstraram que a cinética de recombinação das cargas é dependente da composição do eletrólito em termos da ocupação eletrônica da banda de condução/ estados armadilhas (*conduction band/ trap states*) no filme de TiO_2 .

Diferentes grupos de pesquisa têm reportado a existência de uma elevada densidade de estados abaixo da borda da banda de condução para o dióxido de titânio nanocristalino onde os elétrons podem ocupar⁵⁷⁻⁵⁸. A densidade desses estados está associada, em parte, a elevada área superficial desses filmes semicondutores e também aos estados do Ti^{3+} ⁵⁹. Haque et. al.⁵⁴ têm sugerido em seus estudos que o cátion do corante não somente se recombina com os elétrons fotoinjetados pelo corante excitado mas também com os elétrons que ocupam estes estados de armadilhas do óxido semicondutor.

A Figura IV. 15 mostra a representação esquemática dos processos de transferência eletrônica no filme de TiO_2 /corante em função da concentração de Li^+ , sob potencial fixo⁵⁴. É importante destacar que nas condições de potencial fixo o nível de Fermi permanece constante. Essa figura mostra a ocupação eletrônica da banda de condução/ estados de superfície do semicondutor com relação à concentração dos íons lítio.

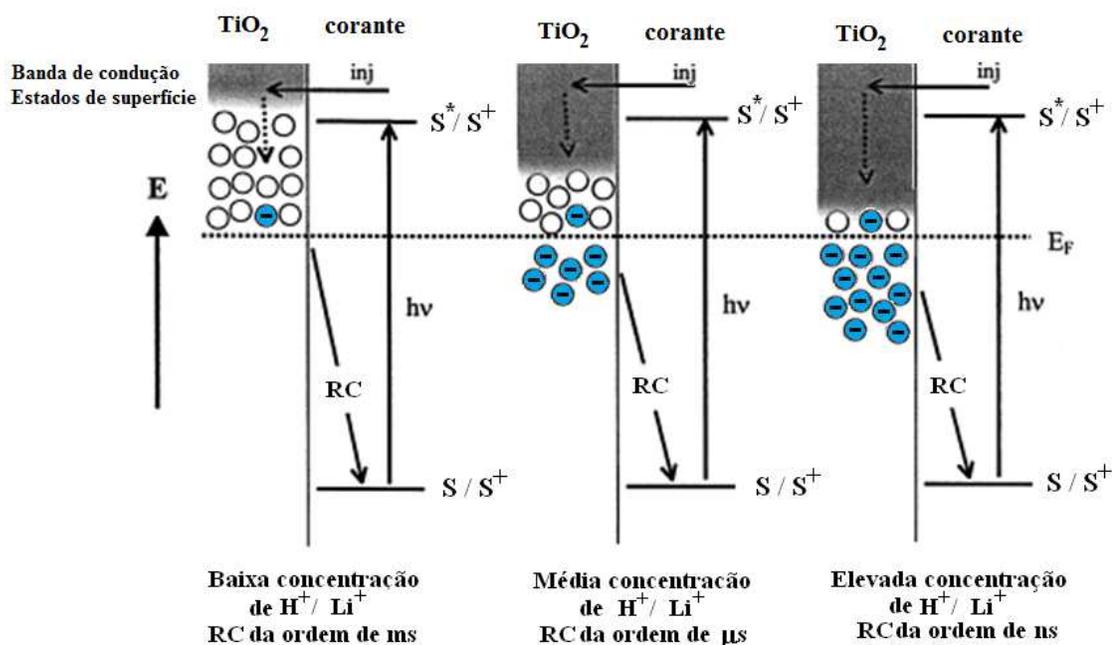


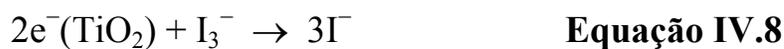
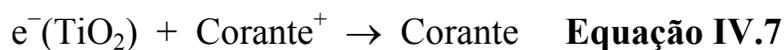
Figura IV. 15 – Representação esquemática dos processos de transferência de elétrons nos filmes de TiO_2 sensibilizados por corante e a variação na ocupação dos estados de superfície para diferentes composições de eletrólitos⁵⁴. Sítios não ocupados estão indicados por um círculo e sítios ocupados por círculo azul com traço. O aumento na concentração de prótons e cátions no eletrólito resulta em um deslocamento da energia da borda da banda de condução/estados de superfície para menores energias. Em um potencial fixo este deslocamento tem uma forte influência na ocupação da banda de condução do óxido resultando na aceleração da reação de recombinação das cargas (RC).

O aumento da concentração de Li^+ no filme semiconductor resulta no deslocamento energético da banda de condução/ estados armadilhas. Nessas condições esse deslocamento é influenciado pela ocupação eletrônica dos estados da banda de condução/ estados armadilhas. Esse efeito aumenta a velocidade de recombinação das cargas, limitando o V_{oc} das células solares. Baseado nessas observações, o tempo de vida do elétron em condições de circuito aberto é importante para avaliar a influência da composição do

eletrólito em relação aos processos de recombinação. Essas medidas serão apresentadas e discutidas a seguir.

IV.3.4.2. Estimativa do tempo de vida do elétron

Conforme descrito anteriormente, os processos de recombinação em células solares de $\text{TiO}_2/\text{corante}$ são importantes e limitam a eficiência destes dispositivos. A recombinação ocorre quando os elétrons presentes na borda da banda de condução do TiO_2 se associam ao cátion do corante (Equação IV.7) ou ao ânion I_3^- presente no eletrólito (Equação IV.8).



Em células solares construídas com eletrólitos líquidos, a rápida redução do cátion do corante pelos íons I^- compete eficientemente com a recombinação entre o elétron injetado na banda de condução do TiO_2 e o cátion do corante⁴⁸. Portanto, nesse dispositivo, a maior perda de eficiência ocorre por meio dos processos de recombinação dos elétrons injetados na banda de condução do semicondutor com os íons I_3^- presentes no eletrólito (Equação IV.8)⁴⁸. Quando o eletrólito líquido é substituído pelo eletrólito polimérico, a diminuição da mobilidade das espécies redox no eletrólito limita a regeneração do cátion do corante reduzindo a eficiência dos dispositivos²⁷. Esse efeito pode ser evidenciado por meio da estimativa do tempo de vida do elétron (τ_e), realizada a partir dos dados de transiente de potencial sob condições de circuito aberto mostrados na Figura IV 16.

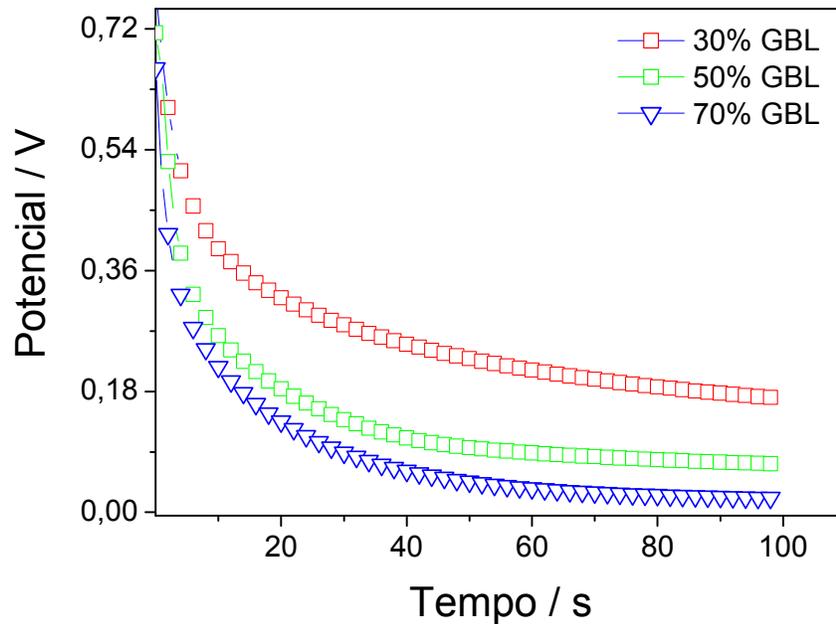


Figura IV.16 – Transientes de decaimento de potencial medidos para as células solares de TiO_2 /corante corante utilizando eletrólitos polimérico P(EO/EM/GBL/LiI/I₂) contendo diferentes concentrações de GBL e fixa concentração de sal e iodo (20% Li, 2% I₂ (massa)).

A estimativa do (τ_e) foi calculada utilizando a Equação IV.9⁶⁰.

$$\tau_e = - \frac{kT}{e} \left[\frac{dV_{oc}}{dt} \right]^{-1} \quad \text{Equação IV.9}$$

No qual: τ_e é o tempo de vida do elétron, k é constante de Boltzmann, T é temperatura, e é a carga elementar e o V_{oc} o potencial de circuito aberto da célula solar.

O comportamento do tempo de vida do elétron para as células solares construídas com os eletrólitos poliméricos gel contendo diferentes quantidades de GBL está mostrado na Figura IV.17.

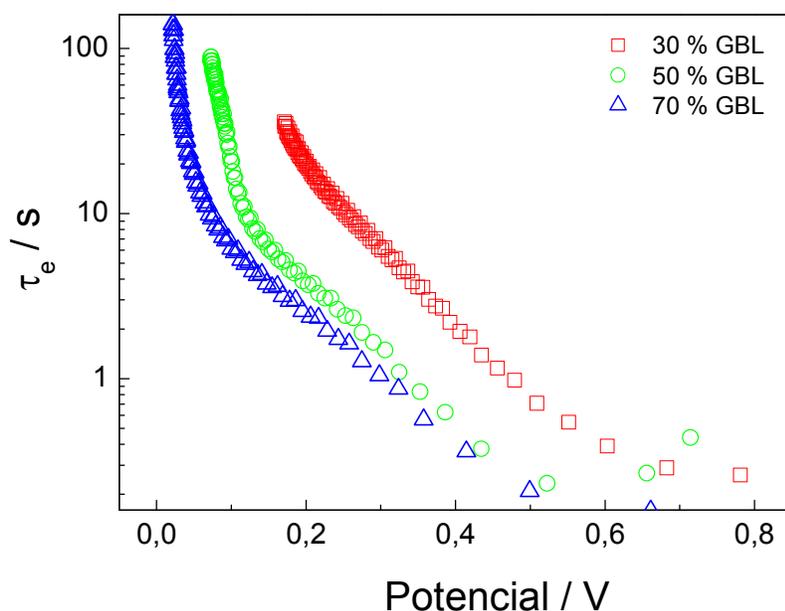


Figura IV.17 – Comportamento do tempo de vida do elétron das células solares construídas com o P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂ contendo diferentes quantidades de GBL.

Na Figura IV.17 observa-se o tempo de vida do elétron aumentando exponencialmente com a diminuição do potencial para todos os dispositivos investigados. Esse comportamento também foi observado por Quintana et al.⁶¹ em células solares de TiO₂/corante construídas com eletrólito líquido. Para as células solares preparadas com o eletrólito (P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂), observamos uma diminuição do τ_e com o acréscimo de GBL no eletrólito, o que corrobora com a diminuição dos valores de potencial de circuito aberto V_{oc} observada na Figura IV.14. Provavelmente, esse resultado é consequência do aumento da recombinação das cargas na interface TiO₂/corante | eletrólito com a diminuição da quantidade de polímero no eletrólito.

É importante destacar que as concentrações de LiI e I₂ foram mantidas constantes para todos os eletrólitos analisados. Assim, a redução do τ_e é resultado do aumento da quantidade de GBL no eletrólito. De acordo com os resultados apresentados no Capítulo III, o acréscimo da concentração de GBL

no eletrólito promove um aumento da concentração de poliiodetos (I_5^-). Além do fato de a intercalação e/ou adsorção de íons lítio na estrutura do TiO_2 provocar a intensificação dos processos de recombinação nas interfaces, é importante considerar o aumento da concentração dos poliiodetos no eletrólito como causa do aumento dos processos de recombinação nas células solares.

Existem diferentes explicações para o aumento dos processos de recombinação nas interfaces com o aumento da concentração de poliiodeto no eletrólito, entretanto, a mais presumível é a influência do maior tamanho do íon I_5^- frente aos ânions menores. Devido ao seu grande raio iônico, a carga apresenta-se mais deslocalizada e a repulsão dos elétrons é menos pronunciada, favorecendo a rápida recombinação das cargas geradas⁶². Além disso, o I_5^- exibe uma menor difusão quando comparado aos íons I_3^- . Desse modo, o tamanho e as propriedades dessas espécies aniônicas próximas à superfície do filme de TiO_2 mostram-se relevantes no desempenho das células. Para prover suporte a essa hipótese, cálculos teóricos das afinidades eletrônicas e da energia do orbital LUMO (orbital molecular desocupado de menor energia) para os íons I_3^- e I_5^- foram feitos e estão apresentados na Tabela IV.2.

Tabela IV.2 – Afinidades eletrônicas e energia do LUMO para os diferentes ânions em eV.

<i>Espécies</i>	<i>SV4(2d)</i>		<i>ANODZP</i>	
	<i>LUMO</i>	<i>AE</i>	<i>LUMO</i>	<i>AE</i>
I_3^-	0,64	- 2,38	0,68	- 2,58
I_5^-	- 0,96	- 0,43	- 0,99	- 0,48

Os cálculos teóricos foram realizados utilizando o conjunto de bases (SV4(2d) e ANODZP). Apesar de as energias absolutas do LUMO não serem

usadas para obter a afinidade eletrônica exata, suas energias podem ser comparadas. Observa-se na Tabela IV. 2 que a energia do orbital LUMO do I_5^- é relativamente menor do que aquela estimada para a energia do orbital LUMO do I_3^- . Esse efeito é observado para ambos os conjuntos de bases analisados (SV4(2d) e ANODZP). Esses valores mostram, portanto, que o I_5^- é um melhor receptor de elétrons do que o triiodeto (I_3^-)⁶². Assim, esse resultado explica, parcialmente, o menor τ_e para o dispositivo construído com o eletrólito que contém a maior quantidade de GBL em sua composição. A elevada afinidade eletrônica dos íons I_5^- sugere uma maior recombinação com os elétrons fotoinjetados reduzindo, portanto, o tempo de vida do elétron. Visando obter maiores informações sobre os processos de recombinação e da cinética que governa o funcionamento das células de TiO_2 /corante construídas utilizando eletrólito gel P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂, medidas de absorção transiente foram feitas e serão discutidas a seguir.

IV.3.4.3. Espectroscopia de absorção transiente (TAS)

Neste trabalho, medidas de absorção transiente foram primeiramente registradas para os filmes de TiO_2 /corante construídos utilizando um eletrólito inerte contendo 20% de $LiClO_4$ (massa) e diferentes quantidade de GBL, Figura IV.18.

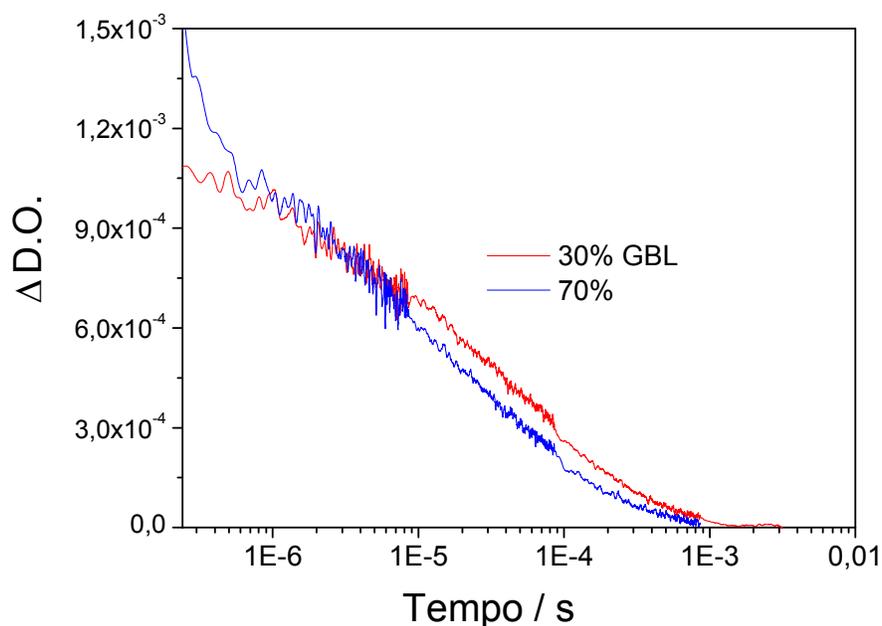


Figura IV.18 – Decaimento dos sinais de absorção transiente em 810 nm para as células construídas com o P(EO/EM)/GBL/LiClO₄ contendo diferentes quantidades de GBL. As medidas foram realizadas no escuro, área de 1 cm² e espessura do filme TiO₂ de 4 μm.

A montagem desse tipo de célula (sem adição de Γ/I_3^-) permite investigar os processos de recombinação entre os elétrons presentes na banda de condução do TiO₂ e o cátion do corante, uma vez que não se adicionou ao eletrólito o par redox responsável por regenerar o cátion do corante⁵⁴. O tempo de meia vida do cátion do corante foi estimado em 30 μs e 10 μs para a célula solar preparada com o eletrólito composto por 30 % e 70 % massa de GBL, respectivamente. É importante destacar que para uma célula construída utilizando um eletrólito polimérico inerte, preparado somente com polímero e sal sem a presença de aditivos, foi observado um tempo de meia vida do cátion do corante de 2 ms. Assim, a aceleração do decaimento do cátion do corante observada para os eletrólitos poliméricos que contêm GBL é outra evidência da possível intercalação e/ou adsorção dos íons lítio na estrutura do óxido semiconductor, que contribuem para a diminuição energética da borda da banda de condução. Portanto, a aceleração do decaimento do cátion do corante

para as células preparadas com os eletrólitos poliméricos contendo diferentes quantidades de GBL (30-10 μ s) é insignificante se comparada com as células construídas com os eletrólitos poliméricos sem incorporação de aditivos (2 ms). Estes resultados sugerem que a recombinação das cargas é importante nas condições em que a reação de regeneração não é efetiva.

A Figura IV.19 exhibe os dados de absorção transiente registrados para os filmes de TiO₂/corante na presença do eletrólito polimérico gel P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂ preparado com diferentes quantidades de GBL. Nesses experimentos, o decaimento do cátion do corante foi monitorado a 810 nm, sob circuito aberto no escuro.

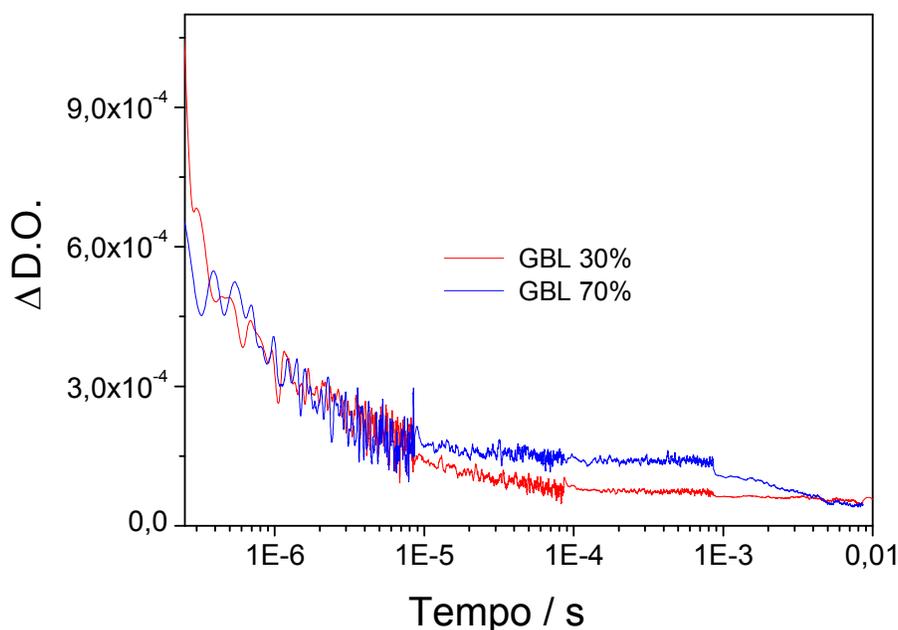


Figura IV.19 – Decaimento dos sinais de absorção transiente em 810 nm para as células solares construídas com o P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂ contendo diferentes quantidades de GBL e quantidades fixas de LiI e I₂, (20% LiI, 2% I₂ (massa)). As medidas foram realizadas no escuro, área igual a 1 cm² e espessura do filme TiO₂ de 4 μ m.

Na presença dos íons Γ^- , o decaimento do sinal é bifásico. Nesse espectro observa-se uma fase rápida (1 – 100 μ s), relacionada ao decaimento do cátion

do corante. A fase lenta no decaimento do espectro de absorção transiente (tempos acima de 100 μs) é consequência do decaimento das espécies I_2^- geradas no eletrólito, de acordo com a Equação IV.10.



Na análise dos espectros transientes apresentados na Figura IV.19, não é observada diferença no tempo de vida do cátion do corante entre 1 a 100 μs (fase rápida) e o tempo de vida do cátion do corante foi estimado em $\sim 1 \mu\text{s}$ para ambos os dispositivos construídos com 30% e 70% de GBL (massa). O decaimento do cátion do corante é resultado da redução do corante pelas espécies I^- presentes no eletrólito e da recombinação com os elétrons injetados na banda de condução do TiO_2 . Pode-se observar nos espectros de absorção transiente um patamar acima de 10^{-5} segundos, que mostra a formação das espécies I_2^- no eletrólito. A amplitude dessa fase lenta aumenta com o acréscimo da quantidade de GBL no eletrólito, indicando um alto rendimento das I_2^- na amostra de eletrólito que contém maior quantidade de aditivo líquido. Esse íon sofre dismutação de I_2^- para I_3^- e I^- , conforme mostrado na Equação 11.



O aumento da concentração de I_2^- para o eletrólito preparado com 70 % de GBL é resultado do aumento da mobilidade dos íons I^- no meio devido à diminuição da viscosidade do sistema. Embora a quantidade de LiI/I_2 adicionada no eletrólito seja a mesma para ambos os casos (30 e 70% GBL), a difusão é mais rápida para o eletrólito que contém a maior quantidade de

GBL, consolidando uma regeneração mais rápida para o dispositivo construído com o eletrólito que contém a maior quantidade de GBL.

O efeito da diminuição das espécies redox (I_3^-/I^-) no eletrólito foi analisado através da redução da quantidade de sal e iodo no sistema. A Figura IV.20 mostra o decaimento do sinal transiente para os eletrólitos preparados com 7% LiI e 13% LiClO₄ e diferentes quantidades de GBL. Foram adicionados 13% massa de LiClO₄ para manter a quantidade de Li⁺ constante nas amostras.

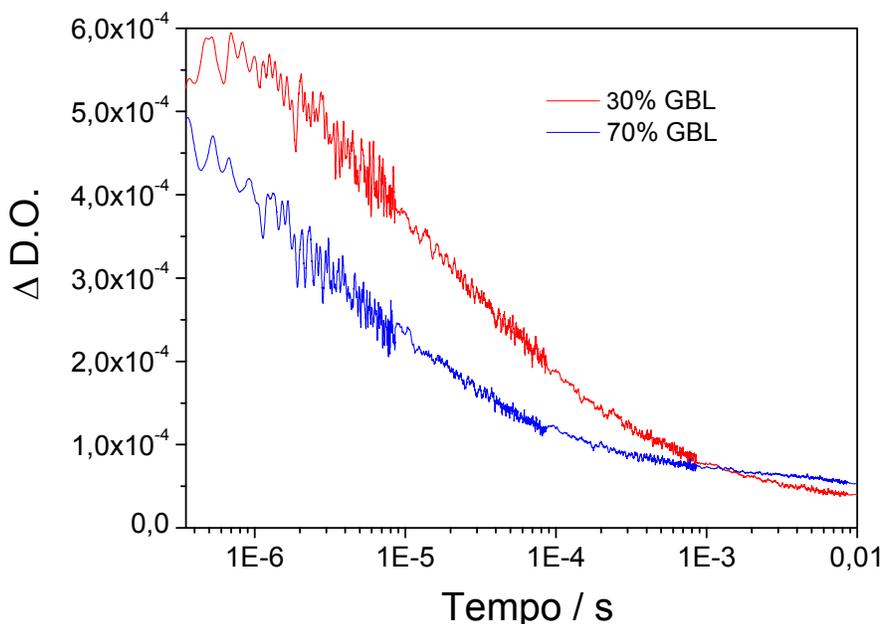


Figura IV.20 – Decaimento dos sinais de absorção transiente em 810 nm para as células solares construídas com o P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂ contendo diferentes quantidades de GBL e reduzida concentração de iodeto de lítio e iodo (7% LiI, 0,7% I₂ e 13% LiClO₄ (massa)). As medidas foram realizadas no escuro, área igual a 1 cm² e espessura do filme TiO₂ de 4 μm.

Conforme pode-se observar nos espectros da Figura IV.20, na condição de reduzida quantidade do par redox, o eletrólito contendo 70% GBL em massa apresenta um decaimento mais rápido do sinal transiente. Provavelmente, esse efeito é outro forte indicativo do aumento da mobilidade iônica do par redox no eletrólito para a composição de eletrólito que contém a

maior quantidade de GBL. O decaimento do tempo de vida do corante foi estimado em 5 e 2,5 μs para a célula montada com o eletrólito contendo 30 e 70% de GBL, respectivamente. Assim, as medidas de espectroscopia de absorção transiente sugerem que a adição de GBL no eletrólito acelera os processos cinéticos de regeneração do cátion do corante e os de recombinação das cargas (elétrons injetados na banda de condução do óxido com o cátion do corante). De fato, a reação de regeneração do cátion do corante é ligeiramente mais rápida do que a reação de recombinação das cargas (2,5 μs versus 10 μs). Esses resultados indicam que quando o eletrólito é preparado somente polímero e sal (“natureza sólida”), a recombinação das cargas compete efetivamente com a regeneração do cátion do corante. Em dispositivos montados com eletrólitos sólidos, a regeneração do cátion do corante ocorre em tempos da ordem de μs e a recombinação em ms. Para o eletrólito P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂ foi observado que a adição de GBL no sistema provocou aceleração de ambos os processos, de regeneração e também de recombinação (de ms para μs). Assim, para aumentar a eficiência de conversão das células solares, é imprescindível reduzir os processos de recombinação. A incorporação de *tert*-butil-piridina no eletrólito tem se mostrado um aditivo promissor para reduzir os processos de recombinação em células solares construídas com eletrólitos líquidos. No Capítulo V, apresentaremos a incorporação de aditivos capazes de minimizar esses processos. A seguir está mostrada a medidas de IPCE das células solares preparadas com o eletrólito polimérico contendo diferentes quantidades de GBL.

Resposta espectral do sistema versus comprimento de onda (IPCE)

A natureza do eletrólito também reflete na resposta espectral do sistema *versus* comprimento de onda (IPCE) das células solares. A Equação IV.12 foi utilizada para os cálculos de IPCE⁶³.

$$\text{IPCE} = \frac{1240 \times \text{densidade de fotocorrente } (\mu\text{Acm}^{-2})}{\text{Irradiância } (Wm^{-2}) \times \lambda \text{ (nm)}} \quad \text{Equação IV.12}$$

A Figura IV.21 exibe as curvas de IPCE para os dispositivos preparados utilizando eletrólitos poliméricos P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂ contendo 30%, 50% e 70% de GBL em massa.

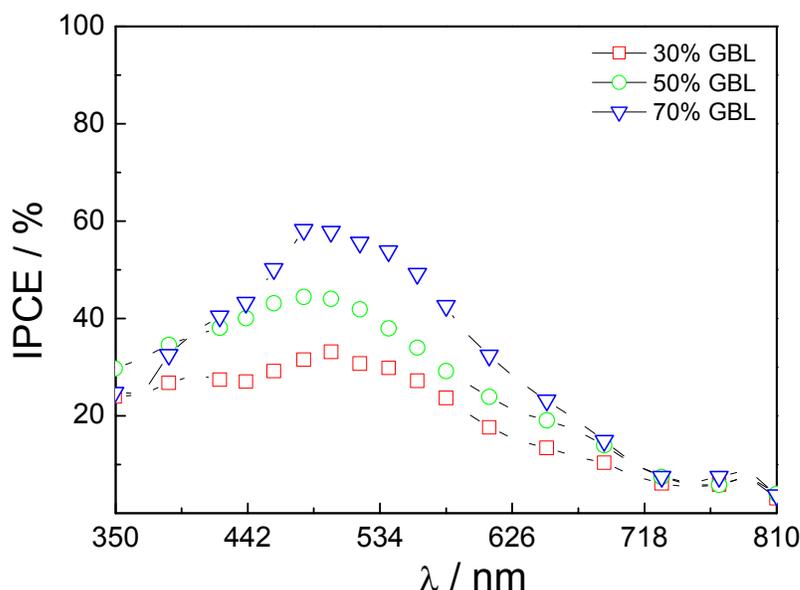


Figura IV.21 – Resposta espectral do sistema *versus* comprimento de onda (IPCE) para as células solares de TiO₂/corante construídas com o P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂ contendo diferentes quantidades de GBL.

Um valor máximo de IPCE em 530 nm foi registrado para todos os dispositivos analisados. Essa máxima absorção está relacionada ao comprimento de onda em que o corante N719 utilizado em nossos

experimentos tem máxima absorção. Nogueira et al.³³ obtiveram valor máximo de IPCE em 535 nm para uma célula solar de TiO₂/corante preparada com eletrólito polimérico sólido.

É importante observar na Figura IV.21, um nítido aumento no valor de IPCE com acréscimo da adição de GBL no eletrólito polimérico. A razão pela qual o valor de IPCE é maior para o dispositivo montado com o eletrólito composto por 70 % em massa de GBL pode ser atribuída à maior geração do corante, proporcionada pela redução da viscosidade do meio. De fato, a maior condutividade do eletrólito, igual a $1,9 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$, foi medida para o eletrólito composto por 70% de GBL. O eletrólito preparado com 30% em massa de GBL apresenta condutividade igual a $3,1 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$, portanto, o dispositivo montado com este eletrólito apresentou um menor valor de IPCE igual a 25%.

IV.4. Conclusões

Neste Capítulo foram apresentados os resultados da aplicação do eletrólito polimérico (P(EO/EM)/LiI/I₂) nas células solares de TiO₂/corante. A adição de GBL no eletrólito mostrou-se promissora para o aumento da fotocorrente do dispositivo. De fato, I_{sc} máxima de $14,5 \text{ mA cm}^{-2}$ (100 mW cm^{-2}) foi alcançada com a adição de 70 % de GBL no eletrólito. Esse efeito é resultado da diminuição da viscosidade do sistema, proporcionando uma maior condutividade e difusão das espécies redox no eletrólito.

O V_{oc} da célula solar apresentou uma significativa queda com o aumento da concentração de GBL no eletrólito. A redução nos valores de V_{oc} do dispositivo montado a partir de diferentes composições de eletrólito é uma questão mais complexa. Medidas de decaimento de potencial confirmaram

menor tempo de vida do elétron para a célula solar montada com a maior quantidade de GBL (eletrólito menos viscoso). Esse efeito é um forte indicativo da influência da concentração de íons Li^+ no filme de TiO_2 . A redução da quantidade de polímero no eletrólito permite a maior liberdade desses íons para intercalação e/ou adsorção na superfície do óxido semiconductor.

O resultado da intercalação e/ou adsorção na superfície do TiO_2 é o deslocamento da borda da banda de condução do semiconductor para menores energias, causando uma intensificação dos processos de recombinação, principalmente para o eletrólito que contém a maior quantidade de poliiodeto, para os quais os cálculos teóricos confirmaram uma maior afinidade eletrônica destas espécies aniônicas quando comparado com o I_3^- . Os estudos de absorção transiente revelaram uma rápida cinética nos processos de regeneração e recombinação das cargas, da ordem de microsegundos. A partir desses resultados, optou-se por modificar a composição do eletrólito por meio da incorporação de aditivos capazes de reduzir o processo de recombinação nas interfaces. Os resultados serão apresentados no Capítulo V.

IV.5. Referências

¹M. Grätzel, Recent advances in sensitized mesoscopic solar cells *Accounts of Chemical Research* **42**, 1788 (2009).

²B. O'Regan, M. Grätzel, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films *Nature* **353**, 737 (1991).

³M. S. Akhtar, J. M. Chun, O. B. Yang, Advanced composite gel electrolytes prepared with titania nanotube fillers in polyethylene glycol for the solid-state dye-sensitized solar cell *Electrochemistry Communications* **9**, 2833 (2007).

-
- ⁴E. Stathatos, P. Lianos, S. M. Zakeeruddin, P. Liska, M. Grätzel, A quasi-solid-state dye-sensitized solar cell based on a sol-gel nanocomposite electrolyte containing ionic liquid *Chemistry of Materials* **15**, 1825 (2003).
- ⁵J. Wu, Z. Lan, J. Lin, M. Huang, S. Hao, T. Sato, S. Yin, A thermoplastic gel electrolyte for stable quasi-solid-state dye-sensitized solar cells *Advanced Materials* **19**, 4006 (2007).
- ⁶W. Kubo, T. Kitamura, K. Hanabusa, Y. Wada, S. Yanagida, Quasi-solid-state dye-sensitized solar cells using room temperature molten salts and a low molecular weight gelator *Chemical Communications* 374 (2002).
- ⁷M. Grätzel, Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells *Inorganic Chemistry* **44**, 6841 (2005).
- ⁸M. Grätzel, Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **164**, 3 (2004).
- ⁹D. K. Roh, J. T. Park, S. H. Ahn, H. Ahn, D. Y. Ryu, J. H. Kim, Amphiphilic poly(vinyl chloride)-g-poly(oxyethylene methacrylate) graft polymer electrolytes: interactions, nanostructures and applications to dye-sensitized solar cells *Electrochimica Acta* **55**, 4976 (2010).
- ¹⁰H. Han, U. Bach, Y. Bing, C. R. A. Caruso, Increased nanopore filling: effect on monolithic all-solid-state dye-sensitized solar cells *Applied Physics Letters* **90**, 213510 (2007).
- ¹¹E. L. Beltran, P. Prené, C. Boscher, P. Belleville, P. Buvat, C. Sanchez, All-solid-state dye-sensitized nanoporous TiO₂ hybrid solar cells with high energy-conversion efficiency *Advanced Materials* **18**, 2579 (2006).
- ¹²L. S. Mende, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, Efficiency improvement in solid-state-dye-sensitized photovoltaics with an amphiphilic ruthenium-dye *Applied Physics Letters* **86**, 013504 (2005).
- ¹³L. S. Mende, M. Grätzel, TiO₂ pore-filling and its effect on the efficiency of solid-state dye-sensitized solar cells *Thin Solid Films* **500**, 296 (2006).
- ¹⁴A. F. Nogueira, C. Longo, M. A. De Paoli, Polymers in dye sensitized solar cells: overview and perspectives *Coordination Chemistry Reviews* **248**, 1455 (2004).
- ¹⁵J. N. Freitas, Células fotovoltaicas híbridas de polímeros condutores e nanopartículas inorgânicas, Tese de Doutorado, Unicamp, Campinas (2009).
- ¹⁶M. Grätzel, Perspective for dye-sensitized nanocrystalline solar cells *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **8**, 171 (2000).
- ¹⁷M. Grätzel, Photoelectrochemical cells *Nature* 414, 338 (2001).
- ¹⁸J. V. D. Lagemaat, N. G. Park, A. J. Frank, Influence of electrical potential distribution, charge transport, and recombination on the photopotential and photocurrent conversion efficiency of dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cells: a study by electrical impedance and optical modulation techniques *Journal of Physical Chemistry B* **104**, 2044 (2000).
- ¹⁹L. Dloczik, O. Ileruma, I. Lauermann, L. M. Peter, E. A. Ponomarev, G. Redmond, N. J. Shaw, I. Uhlendorf, Dynamic response of dye-sensitized nanocrystalline solar cells: characterization by intensity-modulated photocurrent spectroscopy *Journal of Physical Chemistry B* **101**, 10281 (1997).

-
- ²⁰G. Schlichthorl, S. Y. Huang, J. Sprague, A. J. Frank, Band edge movement and recombination kinetics in dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cells: a Study by intensity modulated photovoltage spectroscopy *Journal of Physical Chemistry B* **101**, 8141 (1997).
- ²¹V. C. Nogueira, C. Longo, A. F. Nogueira, M. A. S. Oviedo, M. A. De Paoli, Solid-state dye-sensitized solar cell: improved performance and stability using a plasticized polymer electrolyte *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **181**, 226 (2006).
- ²²S. A. Haque, E. Palomares, B. M. Cho, A. N. M. Green, N. Hirata, D. R. Klug, J. R. Durrant, Charge separation versus recombination in dye-sensitized nanocrystalline solar cells: the minimization of kinetic redundancy *Journal of the American Chemical Society* **127**, 3456 (2005).
- ²³A. F. Nogueira, M. A. De Paoli, I. Montanari, R. Monkhouse, J. Nelson, J. R. Durrant, Electron transfer dynamics in dye sensitized nanocrystalline solar cells using a polymer *Journal of Physical Chemistry B* **105**, 7517 (2001).
- ²⁴S. A. Haque, Y. Tachibana, R. Willis, J. E. Moser, M. D. R. Klug, J. R. Durrant, Parameters influencing charge recombination kinetics in dye-sensitized nanocrystalline titanium dioxide films *Journal of Physical Chemistry B* **104**, 538 (2000).
- ²⁵R. A. Marcus, N. Sutin, Electron transfers in chemistry and biology *Biochimica Biophysica Acta* **811**, 265 (1985).
- ²⁶G. Porter, Flash photolysis and spectroscopy. A new method for the study of free radical reactions *Proceedings of the Royal Society A* **200**, 284 (1950).
- ²⁷A. F. Nogueira, Células solares de “Grätzel” com eletrólito polimérico, Tese de Doutorado, Unicamp, Campinas (2001).
- ²⁸Y. Tachibana, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, D. R. Klug, J. R. Durrant, Electron injection kinetics for the nanocrystalline TiO₂ films sensitised with the dye (Bu₄N)₂Ru(dcbpyH)₂(NCS)₂ *Chemical Physics* **285**, 127 (2002).
- ²⁹S. A. Haque, E. Palomares, B. M. Cho, A. N. M. Green, N. Hirata, D. R. Klug, J. R. Durrant, Charge separation versus recombination in dye-sensitized nanocrystalline solar cells: the minimization of kinetic redundancy *Journal of the American Chemical Society* **127**, 3456 (2005).
- ³⁰J. R. Durrant, S. A. Haque, E. Palomares, Photochemical energy conversion: from molecular dyads to solar cells *Chemical Communications* **31**, (2006) 3279.
- ³¹J. R. Durrant, Transient adsorption spectroscopy of photosystem II Tese de Doutorado, Universidade de Londres, Londres (1992).
- ³²J. N. Clifford, Control of electron transfer dynamics in dye sensitised solar cells Tese de Doutorado, Imperial College, Londres (1992).
- ³³A. F. Nogueira, J. R. Durrant, M. A. De Paoli, Dye-sensitized nanocrystalline solar cells employing a polymer electrolyte *Advanced Materials* **13**, 826 (2001).
- ³⁴C. Longo, A. F. Nogueira, M. A. De Paoli, Solid-state and flexible dye-sensitized TiO₂ solar cells: a study by electrochemical impedance spectroscopy *Journal of Physical Chemistry B* **106**, 5925 (2002).
- ³⁵K. Kakiuchi, E. Hosono, S. Fujihara, Enhanced photoelectrochemical performance of ZnO electrodes sensitized with N719 *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **179**, 81 (2006).

-
- ³⁶S. B. Sharp, G. I. Gellene, Ab initio calculations of the ground electronic States of polyiodide anions *Journal of Physical Chemistry B*, **101**, 2192 (1997).
- ³⁷J. Andzelm, M. Klobukowski, E. R. Andzelm, Compact contracted Gaussian-type basis sets for halogen atoms. Basis-set superposition effects on molecular properties *Journal Computational Chemistry* **5**, 146 (1984).
- ³⁸B. O. Roos, R. Lindh, P. A. Malmqvist, V. Veryazov, P. O. Widmark, Main group atoms and dimers studied with a new relativistic ANO basis set *Journal of Physical Chemistry A* **108**, 2851 (2004).
- ³⁹N. Wetchakun, S. Phanichphant, Effect of temperature on the degree of anatase-rutile transformation in titanium dioxide nanoparticles synthesized by the modified sol-gel method *Current Applied Physics* **8**, 343 (2008).
- ⁴⁰L. M. Gonçalves, V. Z. Bermudez, H. A. Ribeiro, A. M. Mendes, Dye-sensitized solar cells: a safe bet for the future *Energy Environmental Science* **1**, 655 (2008).
- ⁴¹S. K. Deb, Dye-sensitizer TiO₂ thin-film solar cells research at National Renewable Energy Laboratory *Solar Energy Materials and Solar Cells* **88**, 1 (2005).
- ⁴²C. J. Barbé, F. Arendse, P. Comte, M. Jirousek, F. Lenzman, V. Shklover, M. Grätzel Nanocrystalline titanium oxide electrodes for photovoltaic applications *Journal of the American Ceramic Society* **80**, 3157 (1997).
- ⁴³A. Hagfeldt, M. Grätzel, Light-Induced redox reaction in nanocrystalline systems, *Chemical Reviews* **95**, 49 (1995).
- ⁴⁴S. Ito, K. Ishikawa, C. J. Wen, S. Yoshida, T. Watanabe, Dye-sensitized photocells with meso-macroporous TiO₂ film electrodes *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **73**, 2609 (2000).
- ⁴⁵Y. Chiba, A. Islam, Y. Watanabe, R. Komiya, N. Koide, L. Han, Dye-sensitized solar cells with conversion efficiency of 11.1% *Japanese Journal of Applied Physics* **45**, (2006).
- ⁴⁶K. H. Park, D. W. Park, M. Dhayal, Electrochemical properties of liquid electrolyte added quasi-solid state TiO₂ dye-sensitized solar cells *Electrochemistry Communications* **10**, 1098 (2008).
- ⁴⁷C. O. Avellaneda, A. D. Gonçalves, J. E. Benedetti, A. F. Nogueira, Preparation and characterization of core-shell electrodes for application in gel electrolyte-based dye-sensitized solar cells *Electrochimica Acta* **55**, 1468 (2010).
- ⁴⁸J. N. Freitas, A. D. Gonçalves, M. A. De Paoli, J. R. Durrant, A. F. Nogueira, The role of gel electrolyte composition in the kinetics and performance of dye-sensitized solar cells *Electrochimica Acta* **53**, 7166 (2008).
- ⁴⁹K. Perera, M. A. K. L. Dissanayake, Conductivity variation of the liquid electrolyte, EC : PC : LiCF₃ SO₃ with salt concentration *Sri Lankan Journal of Physics* **7**, 1 (2006).
- ⁵⁰M. Grätzel, Dye-sensitized solar cell *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **4**, 145 (2003).
- ⁵¹V. C. Nogueira, C. Longo, A. F. Nogueira, M. A. S. Oviedo, M. A. De Paoli, Solid-state dye-sensitized solar cell: improved performance and stability using a plasticized polymer electrolyte *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **181**, 226 (2006).
- ⁵²Y. Liu, A. Hagfeldt, X. R. Xiao, S. E. Lindquist, Investigation of influence of redox species on the interfacial energetics of a dye-sensitized nanoporous TiO₂ solar cell *Solar Energy Materials and Solar Cells* **55**, 267 (1998).

-
- ⁵³D. J. Fitzmaurice, M. Eschle, H. Frei, J. E. Moser, Time-resolved rise of I⁻ upon oxidation of iodide at aqueous TiO₂ colloid *Journal Physical Chemistry* **97**, 3806 (1993).
- ⁵⁴S. A. Haque, Y. Tachibana, D. R. Klug, J. R. Durrant, Charge recombination kinetics in dye-sensitized nanocrystalline titanium dioxide films under externally applied bias *Journal Physical Chemistry B* **102**, 1745 (1998).
- ⁵⁵F. M. Gray, Solid Polymer Electrolytes, Fundamentals and Technological Applications, VCH Publishers, New York, (1991).
- ⁵⁶G. Redmond, D. Fitzmaurice, Spectroscopic Determination of flatband potentials for polycrystalline TiO₂ electrodes in nonaqueous solvents *Journal Physical Chemistry* **97**, 1426 (1993).
- ⁵⁷G. Rothenberger, J. M. Moser, M. Grätzel, N. Serpone, D. K. Sharma, Charge carrier trapping and recombination dynamics in small semiconductor particles *Journal of the American Chemical Society* **107**, 8054 (1985).
- ⁵⁸A. Hagfeldt, M. Grätzel, Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems *Chemical Reviews* **95**, 49 (1995).
- ⁵⁹R. F. Howe, M. Grätzel, EPR Observation of trapped electrons in colloidal TiO₂, *Journal Physical Chemistry* **89**, 4495 (1985).
- ⁶⁰A. Zaban, M. Greenshtein, J. Bisquert, Determination of the electron lifetime in nanocrystalline dye solar cells by open-circuit voltage decay measurements *Chemical Physics and Physical Chemistry* **4**, 859 (2003).
- ⁶¹M. Quintana, T. Edvinsson, A. Hagfeldt, G. Boschloo, Comparison of dye-sensitized ZnO and TiO₂ solar cells: studies of charge transport and carrier lifetime *Journal Physical Chemistry B* **111**, 1035 (2007).
- ⁶²J. E. Benedetti, A. D. Gonçalves, A. L. B. Formiga, M. A. De Paoli, X. Li, J. R. Durrant, A. F. Nogueira, 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**, 1246 (2010).
- ⁶³M. K. Nazeeruddin, A. Kay, L. Rodicio, R. H. Baker, E. Miiller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, Conversion of light to electricity by *cis*-X₂Bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate) ruthenium (II) charge-transfer sensitizers (X = Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻, and SCN⁻) on Nanocrystalline TiO₂ Electrodes *Journal of the American Chemical Society* **115**, 6382 (1993).

CAPÍTULO V – ELETRÓLITOS POLIMÉRICOS CONTENDO ADITIVOS

*Sessenta anos atrás eu sabia tudo,
hoje sei que nada sei. A educação é o
descobrimento progressivo da nossa
ignorância.*

William James Durant

V.1. Introdução

No Capítulo IV verificou-se que as células solares de TiO₂/corante montadas com o eletrólito polimérico P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂ apresentaram valores relativamente baixos de potencial de circuito aberto. Conclui-se esse comportamento como resultado do aumento do processo de recombinação das cargas nas interfaces (recombinação: elétrons da banda de condução do TiO₂ com eletrólito e cátion do corante). Nesse capítulo serão apresentadas as possíveis soluções para minimizar os processos de recombinação por meio da incorporação de aditivos no eletrólito, tais como a *terc*-butilpiridina e o éter coroa.

Incorporação de aditivos no eletrólito capazes de reduzir os processos de recombinação

Um dos fatores que limitam a eficiência de conversão de energia das células solares de TiO₂/corante é o baixo valor de potencial de circuito aberto, o qual está abaixo do máximo teórico calculado, que é de 1 V^{1, 2}. A recombinação das cargas nas interfaces é determinante na redução do potencial de circuito aberto e, conseqüentemente, na eficiência desses dispositivos. Desse modo, vários derivados de piridina têm sido frequentemente adicionados em eletrólitos líquidos com a finalidade de intensificar a eficiência de conversão de energia das células solares por meio da diminuição dos processos de recombinação^{3,4}. Nesse contexto, a *terc*-butilpiridina (TBP) é um dos aditivos mais utilizados para essa finalidade, proporcionando um aumento de V_{oc}, o qual tem sido relacionado à supressão das recombinações das cargas nas interfaces⁵.

Kato et al.⁶ prepararam um eletrólito polimérico gel contendo os aditivos polivinilpiridina e 1,2,4,5- tetra(bromometil)benzeno. A incorporação desses componentes no eletrólito promoveu um aumento em ambos, I_{sc} e V_{oc} , gerando células solares mais eficientes. Assim, a investigação de novos aditivos para o eletrólito, tais como os éteres coroa, pode ser a saída para a construção de dispositivos com desempenho otimizado.

Eletrólitos poliméricos contendo éter coroa são usualmente empregados em baterias de íons lítio⁷⁻⁹. Em geral, a interação do éter coroa com o cátion do sal é do tipo eletrostática, ou seja, íons com cargas positivas são atraídos pelos pares de elétrons livres presentes nos átomos de oxigênio do éter coroa¹⁰. Devido a essa interação, os éteres coroa geralmente formam complexos nos quais a estabilidade do sistema depende de um balanço entre o tamanho da cavidade destes éteres cíclicos onde o cátion é “aprisionado” e o raio do íon metálico, originando o caráter seletivo dessas moléculas¹¹. Por exemplo, o melhor éter cíclico para a captura do cátion Li^+ , que apresenta raio iônico de 0,074 nm é o 12-coroa-4 que tem cavidade entre 0,072-0,081 nm.

A Figura V.1 apresenta a estrutura química do 12-coroa-4 (12-C-4), 15-coroa-5 (15-C-5) e 18-coroa-6 (18-C-6)¹¹.

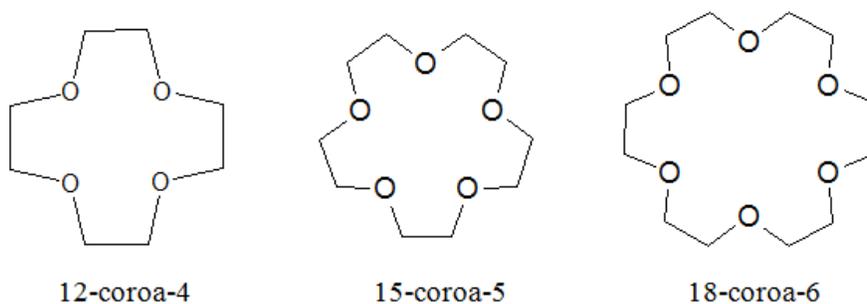


Figura V.1 – Éteres coroa específicos para captura dos cátions Li^+ , Na^+ e K^+ , respectivamente¹¹.

Devido ao caráter seletivo, os éteres coroa 12-C-4, 15-C-5 e 18-C-6 são frequentemente utilizados na captura do Li^+ , Na^+ e K^+ , respectivamente¹⁰. A primeira célula solar de TiO_2 /corante construída utilizando eletrólito contendo éter coroa foi descrita por Shi et al.¹². Esses autores prepararam dispositivos utilizando eletrólito líquido contendo 18-C-6, iodeto de 1,2 dimetil-3-propilimidazólio e I_2 . O dispositivo montado com esse eletrólito apresentou um aumento da fotocorrente quando comparado com o dispositivo construído sem adição do éter coroa, o qual foi relacionado ao aumento da regeneração do cátions do corante pelos íons I^- presentes no eletrólito.

Recentemente, Benedetti et al.¹³ adicionaram o 12-C-5 em um eletrólito polimérico gel. A célula solar montada com esse eletrólito apresentou uma significativa melhora no seu desempenho. Esse resultado será apresentado nesse capítulo.

V.2 Parte experimental

V.2.1. Preparação das soluções poliméricas

Soluções poliméricas foram preparadas por meio da dissolução do P(EO/EM) em acetona. A concentração de GBL e copolímero foi mantida constante de acordo com a razão 0,7:0,3 em massa. O sal e o iodo foram adicionados nas concentrações de 20% e 2% (massa), respectivamente. A *terc*-butilpiridina (TBP) foi adicionada no eletrólito nas concentrações de 2%, 6% e 8% (massa). Os éteres coroa (12-C-4, 15-C-5 e 18-C-6) foram incorporados na solução nas razões molares éter coroa : Li^+ em 1:1, 0,5:1 e 0,25:1. Para investigar o efeito da adição dos diferentes éteres coroa no eletrólito, LiI foi

substituído por NaI e KI na preparação dos eletrólitos contendo 15-C-5 e 18-C-6, respectivamente. Todos os componentes foram dissolvidos em acetona.

V.2.2 Medidas de condutividade do eletrólito

Medidas de condutividade dos eletrólitos poliméricos gel foram feitas de acordo com o procedimento experimental descrito na seção III.2.8.

V.2.3. Montagem e caracterização da célula solar

O contra e o fotoeletrodo foram preparados de acordo como os procedimentos experimentais detalhados nas seções IV.2.2 e IV.2.3, respectivamente.

A sensibilização do filme de TiO₂ foi realizada de acordo com o procedimento experimental descrito na seção IV.2.4.

A deposição do eletrólito sobre o fotoeletrodo (TiO₂/corante) foi realizada de acordo com o procedimento experimental descrito na seção IV.2.5.

A montagem das células solares utilizando o eletrólito polimérico foi feita de acordo com o procedimento experimental descrito na seção IV.2.7 e caracterizada por meio das curvas de corrente-potencial (I-V) utilizando o procedimento experimental descrito na seção IV.2.7.1.

V.2.4. Estimativa do coeficiente de difusão

O coeficiente de difusão (D) das espécies redox (Γ/I_3^-) no eletrólito polimérico gel foi estimado por meio da montagem de uma célula eletroquímica composta por três eletrodos. Como eletrodo de trabalho foi utilizado um microeletrodo de platina com diâmetro de 30 μm . Uma folha e

um fio de platina foram utilizados como contraeletrodo e eletrodo de referência, respectivamente. Voltametrias foram realizadas no intervalo de potencial de $-0,5$ a $0,5$ V, com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} . Nesse estudo, foi utilizado um potenciostato *Autolab PGSTAT 12* com módulo FRA (analisador de frequência) interfaceado a um microcomputador.

O coeficiente de difusão das espécies I_3^- no eletrólito foi estimado utilizando-se o procedimento experimental descrito na seção III.2.9.

V.3. Resultados e discussão

V.3.1. Adição de *terc*-butilpiridina no eletrólito

A Figura V.2 apresenta as curvas de corrente-potencial (I-V) características das células solares sensibilizadas por corante construídas utilizando eletrólito polimérico (P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂) preparadas com diferentes concentrações em massa de TBP. O inserto apresentado na Figura V.2 mostra a estrutura química da TBP.

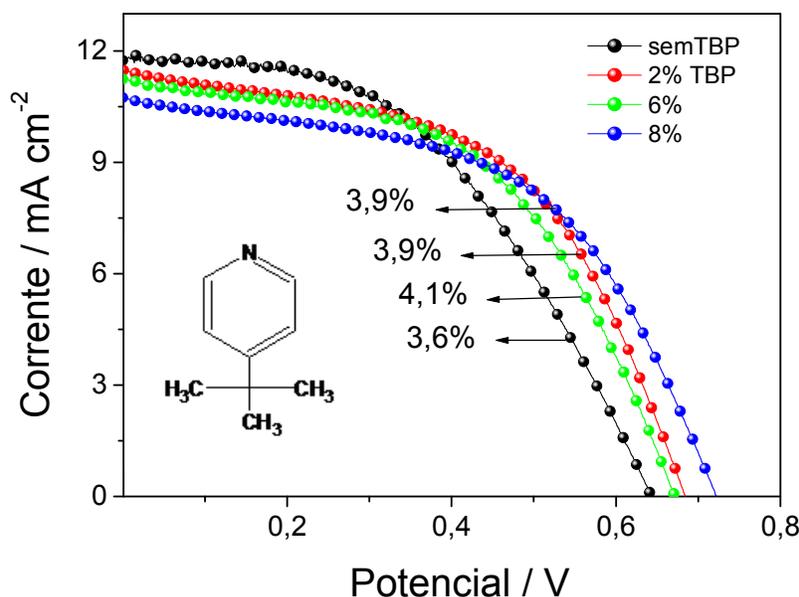


Figura V.2 – Curvas de corrente-potencial das células solares construídas com P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂ preparado com diferentes quantidades de TBP. As medidas foram feitas sob intensidade de iluminação de 100 mW cm⁻² (área = 0,25 cm², espessura do TiO₂ = 4 μm) O inserto apresenta a estrutura química da TBP.

O efeito da adição de TBP no eletrólito polimérico gel é similar ao resultado encontrado na literatura para células solares preparadas utilizando eletrólitos líquidos¹⁴⁻¹⁵. O aumento de V_{oc} observado nos dispositivos com o acréscimo de TBP no eletrólito é resultado da passivação dos centros de recombinação do filme nanoparticulado de TiO₂ pelas moléculas de TBP adsorvidas na superfície desse óxido¹⁵. Esse efeito contribui para o deslocamento da borda da banda de condução do óxido semiconductor para maiores energias, dificultando os processos de recombinação entre os elétrons presentes na banda de condução do TiO₂ e o cátion do corante e/ou com íons I₃⁻ presentes no eletrólito¹⁶.

De acordo com a Figura V.2, o aumento da concentração de TBP no eletrólito provocou uma pequena diminuição na fotocorrente das células solares. É importante ressaltar que a condutividade do eletrólito permaneceu praticamente constante. Sem adição de TBP a condutividade apresentou

valores de $2,1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ e após a adição de 8% (massa) dessa molécula a condutividade medida foi de $1,8 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$. Portanto, o efeito de redução da fotocorrente está diretamente relacionado ao deslocamento da borda da banda de condução do óxido semicondutor para maiores energias¹⁶. Esse comportamento diminui a força motriz necessária para a injeção dos elétrons dos níveis excitados do corante na banda de condução do óxido semicondutor reduzindo, portanto, a fotocorrente¹⁶. Apesar da fotocorrente diminuir com o acréscimo de TBP no eletrólito, o aumento do V_{oc} compensa essa queda e a eficiência da célula solar aumentou de 3,6% sem adição de TBP para 4,1% ao se adicionar 6% de TBP (massa). Assim, a adição de TBP no eletrólito mostrou-se satisfatória para aumentar a eficiência de conversão de energia das células solares preparadas com eletrólito polimérico gel P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂. Esse efeito reforça a hipótese de que a eficiência dos dispositivos montados utilizando eletrólito polimérico é limitada por processos de recombinação nas interfaces (recombinação: elétrons da banda de condução do TiO₂ com eletrólito e cátion do corante). Outra abordagem interessante para aumentar a eficiência das células solares é a incorporação de éter coroa no eletrólito.

V.3.2. Eletrólitos preparados com éteres coroa

A Figura V.3 apresenta o gráfico de condutividade (25 °C) dos eletrólitos preparados com diferentes concentrações de éteres coroa. O efeito da adição dos três diferentes tipos de éteres coroa (12-C-4, 15-C-5 e 18-C-6) na condutividade do eletrólito foram explorados substituindo o LiI por NaI e KI na preparação dos eletrólitos contendo 15-C-5 e 18-C-6, respectivamente. A

escolha destes sais foi feita com base no caráter seletivo desses éteres cíclicos, conforme descrito na introdução deste capítulo.

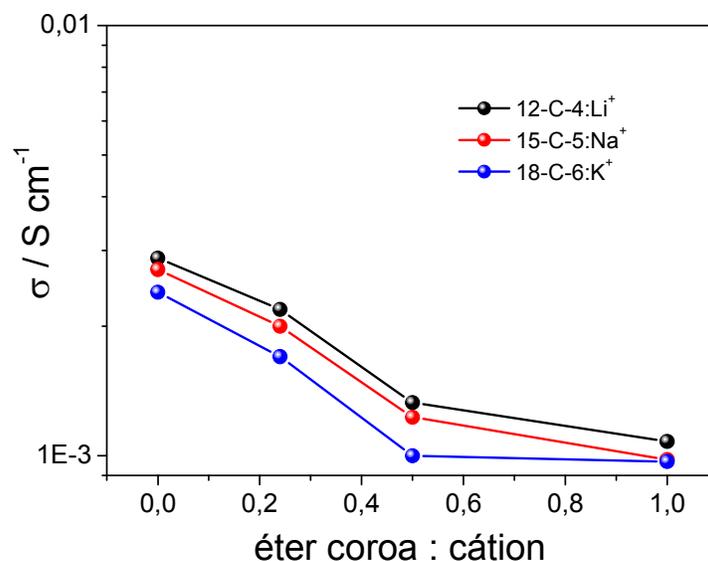


Figura V.3 – Condutividade dos eletrólitos poliméricos preparados com diferentes tipos e quantidades de éteres coroa. As quantidades de sal e iodo foram fixadas em 20% e 2%, respectivamente.

Para todas as amostras de eletrólito é observada uma diminuição da condutividade do sistema com a adição de éter coroa. Por exemplo, para o eletrólito preparado com o 12-C-4 é observado um decréscimo na condutividade de 2,9 para $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$. Morita et al.⁹ também observaram em seus trabalhos um decréscimo de condutividade com a adição de 12-C-4. Provavelmente, o aprisionamento dos íons (Li^+ , Na^+ e K^+) por esses éteres cíclicos contribui para a diminuição da concentração dessas espécies catiônicas no meio. Devido ao pequeno raio iônico, esses cátions apresentam elevada mobilidade quando comparados com outros íons presentes no eletrólito e, portanto, a captura dessas espécies limita a difusão iônica. Embora a condutividade iônica total tenha diminuído com a adição do éter coroa no eletrólito para todos os sistemas estudados, a ordem de grandeza permaneceu em $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$. Estudos recentes realizados por Kang et al.¹⁷ mostraram o

efeito da condutividade iônica nas células solares de TiO₂/corante baseadas em eletrólitos poliméricos. Nesses estudos, foi constatado que a eficiência na conversão de energia do dispositivo aumentou linearmente com o aumento da condutividade iônica até $1 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$. Acima desse patamar, a eficiência do dispositivo permaneceu praticamente constante e limitada por outros fatores, por exemplo, os processos de recombinação nas interfaces. A influência da captura dos íons (Li⁺, Na⁺ e K⁺) pelos éteres coroa será mostrada a seguir nas análises das curvas de corrente-potencial (I-V).

V.3.3. Desempenho das células solares

É importante destacar que a proposta inicial da adição do éter coroa no eletrólito foi capturar o cátion do sal, permitindo que as espécies aniônicas permanecessem mais livres no sistema, possibilitando uma regeneração mais efetiva do cátion do corante. Essa idéia se baseia no fato de que o aumento da concentração dos íons Li⁺, Na⁺ e K⁺ adsorvidos ou intercalados na estrutura do TiO₂ provoca um aumento significativo nos processos de recombinação nas interfaces, relacionado a diminuição energética da borda da banda de condução do TiO₂. Assim, inicialmente, o eletrólito polimérico gel foi preparado com 20% de LiI (massa) e 2% iodo (massa), adicionando-se várias quantidades de éter coroa 12-C-4 na razão molar 12-C-4:Li⁺ de 1:1, e 0,5:1.

A Figura V.4 apresenta as curvas de corrente-potencial (I-V) características das células solares montadas com o eletrólito polimérico P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂ contendo diferentes quantidades de éter coroa (12-C-4:Li⁺) 1:1 e 0,5:1. Os dispositivos foram caracterizados nas intensidades de iluminação de 10 e 100 mW cm⁻². Os parâmetros elétricos desses dispositivos estão resumidos na Tabela V.1.

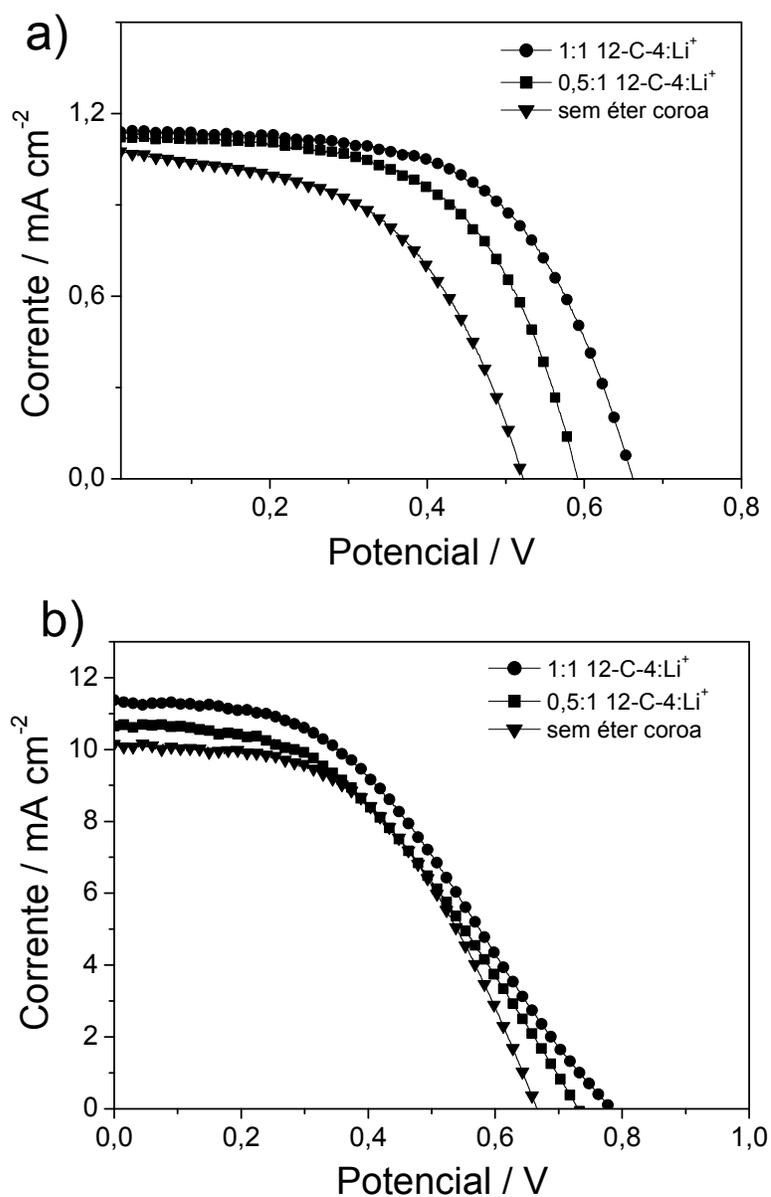


Figura V.4 – Curvas de corrente-potencial das células solares construídas com eletrólito polimérico gel preparado com diferentes razões molares de 12-C-4:Li⁺, 1:1 e 0,5:1. As medidas foram realizadas sob duas intensidades de iluminação: (a) 10 e (b) 100 mW cm⁻², em condições de AM 1.5 (área = 0,25 cm², espessura do filme TiO₂ = 4 μm).

Tabela V.1 – Parâmetros elétricos das células solares de TiO₂/corante construídas com eletrólito polimérico gel contendo diferentes quantidades de 12-C-4 e concentrações fixas de LiI e I₂ em 20% e 2% (massa), respectivamente. Nesta tabela está incluso o coeficiente de difusão do Γ e I₃⁻.

12-C-4:Li	I _{sc} mA cm ⁻²	V _{oc} V	FF	η (%)	D/ cm ² s ⁻¹		
					I ₃ ⁻ (10 ⁻⁶)	Γ (10 ⁻⁵)	σ (10 ⁻³) S cm ⁻¹
100mW cm ⁻²							
1:1	11,40	0,78	0,42	3,7	4,20	6,80	1,0
0,5:1	10,71	0,73	0,43	3,4	1,17	5,20	1,3
Sem adição	10,20	0,66	0,50	3,4	0,65	1,59	2,9
10mW cm ⁻²							
1:1	1,14	0,66	0,44	4,5			
0,5:1	1,12	0,59	0,39	3,4			
Sem adição	1,07	0,52	0,47	2,9			

De acordo com os dados apresentados na Tabela V.1, o melhor resultado foi alcançado a partir da célula solar montada utilizando o eletrólito polimérico contendo o éter coroa 12-C-4 na razão molar 12-C-4:Li⁺ de 1:1. Este dispositivo apresentou eficiência de 3,6% a 100 mW cm⁻². Entretanto, em ambas as intensidades de iluminação foi observado o mesmo comportamento: aumento do potencial de circuito aberto e da fotocorrente para os dispositivos com o acréscimo de 12-C-4 no eletrólito polimérico.

O aumento do potencial de circuito aberto das células solares com o acréscimo da quantidade de 12-C-4 no eletrólito pode ser explicado por meio do efeito da adsorção e/ou intercalação de cátions nos poros do TiO₂. Conforme descrito anteriormente, a adsorção e/ou intercalação de cátions nos poros do TiO₂ diminui a energia da borda da banda de condução do óxido semiconductor, reduzindo o V_{oc} devido, ao aumento dos processos de recombinação¹⁸. Os éteres coroa utilizados nesse trabalho (12-C-4:Li⁺, 15-C-5:Na⁺, 18-C-5:K⁺) apresentam tamanho de cavidade apropriados para a captura dos diferentes íons,

resultando em uma intensa coordenação entre o cátion do metal e as moléculas cíclicas, conforme inicialmente reportado na literatura¹². Assim, o aprisionamento de Li^+ pelo 12-C-4 contribui para que esse íon não participe dos processos de intercalação e/ou adsorção na estrutura do semicondutor, conduzindo a dispositivos com elevados valores de potencial de circuito aberto, próximos aos dos dispositivos construídos com eletrólitos poliméricos sólidos (0,8 V)¹⁹. Surpreendentemente, a fotocorrente também mostrou um pequeno aumento para os dispositivos montados com o eletrólito contendo a maior quantidade de 12-C-4. Como explicar esse resultado, uma vez que a condutividade do sistema diminuiu e a fotocorrente aumentou? Para responder a essa questão, é importante mostrar o comportamento da difusão das espécies redox no meio. Esse experimento foi realizado por meio da estimativa do coeficiente de difusão das espécies redox (Γ/I_3^-) no eletrólito utilizando-se a técnica de voltametria cíclica.

A Figura V.5 apresenta os voltamogramas de estado estacionário obtidos utilizando-se microeletrodos (diâmetro igual a 30 μm) para os eletrólitos poliméricos gel preparados com diferentes concentrações de 12-C-4. A Equação V.1 foi utilizada para estimar o coeficiente de difusão (D) das espécies Γ e I_3^- no meio, na qual: n_e é o número de elétrons por molécula, F é a constante de Faraday, C é a concentração das espécies eletroativas no eletrólito, e I_{ss} é a corrente de estado estacionário catódica/anódica. Os dados de difusão estão apresentados na Tabela V.1.

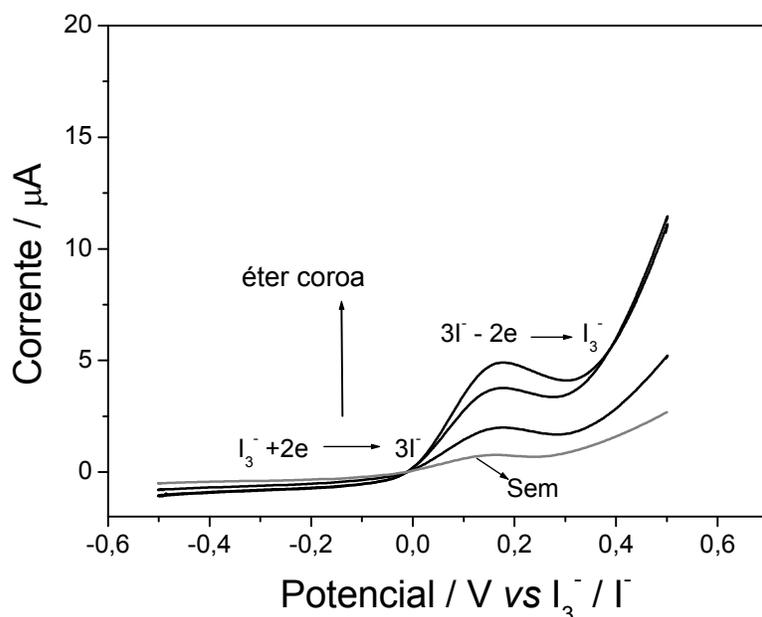


Figura V.5 – Voltamogramas de estado estacionário para os eletrólitos poliméricos gel P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂ preparados com várias quantidades de éter coroa (12-C-4). Velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹.

$$I_{ss} = 4n_e FDC \quad \text{Equação V.1}$$

É importante observar na Tabela V.1 que o acréscimo da quantidade de éter coroa no eletrólito promoveu um aumento nos valores da corrente de estado estacionário, que está associado à difusão das éter espécies I⁻ e I₃⁻ no sistema. Assim, os valores de D para as espécies I⁻ são cerca de quatro vezes maiores do que quando comparados com o eletrólito sem o coroa. Esse mesmo efeito foi recentemente observado por Huang et al.²⁰ para um eletrólito polimérico gel preparado com nanopartículas de sílica contendo diferentes éteres coroa.

Embora a condutividade iônica total do eletrólito tenha diminuído com a captura dos íons lítio, este resultado sugere uma maior difusão das espécies redox no eletrólito com a maior quantidade de éter coroa. A maior difusão dessas espécies no meio deve proporcionar uma regeneração mais eficiente do cátion do corante ocasionando um aumento na fotocorrente com a adição do éter coroa,

atingindo o máximo valor na proporção de 1:1 éter coroa: Li^{+13} . A influência da adição dos outros éteres coroa (15-C-5, 18-C-5: K^{+}) no eletrólito foi analisada mantendo-se fixa a proporção de 1:1 para éter coroa:cátion, Figura V.6.

A Figura V.6 exibe as curvas de corrente-potencial (I-V) características das células solares construídas com o eletrólito polimérico gel contendo diferentes éteres coroa (12-C-4: Li^{+} , 15-C-5: Na^{+} , 18-C-5: K^{+}). Para comparação, as células solares foram montadas utilizando o eletrólito preparado sem adição de éter coroa. A razão molar éter coroa:cátion do sal foi fixada para todas as amostras na proporção de 1:1.

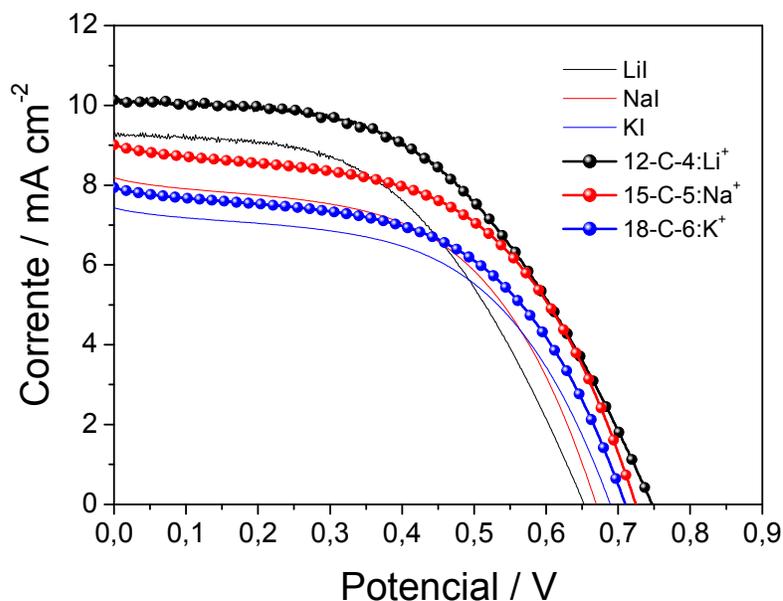


Figura V.6 – Curvas I-V das células solares construídas com eletrólito polimérico gel preparado com diferentes éteres coroa. As medidas foram realizadas sob intensidade de iluminação de 100 mW cm^{-2} , em condições de AM 1.5 (área = $0,25 \text{ cm}^2$, espessura do filme de $\text{TiO}_2 = 4 \text{ }\mu\text{m}$). As quantidades de sal e iodo foram fixadas em 20% e 2%, respectivamente. A razão molar éter coroa:cátion foi fixada em 1:1 para todas as amostras.

Detalhes do desempenho das células solares preparadas com adição de éter coroa no eletrólito estão resumidos na Tabela V.2. Nessa tabela

encontram-se, para comparação, os parâmetros elétricos das células solares montadas com o eletrólito polimérico preparado sem adição de éter coroa.

Tabela V.2 – Parâmetros elétricos das células solares de TiO₂/corante construídas com eletrólito polimérico gel contendo diferentes éteres coroa e concentrações fixas de LiI e I₂ em 20% e 2% (massa), respectivamente. Intensidades de iluminação de 100 mW cm⁻².

	I _{sc} mA cm ⁻²	V _{oc} V	FF	η (%)	D (I ₃ ⁻) cm ² /s
LiI	9,28	0,65	0,47	2,8	1,01
NaI	7,75	0,67	0,48	2,4	0,98
KI	7,40	0,69	0,46	2,3	0,94
12-C-4:Li ⁺	10,18	0,75	0,48	3,6	1,54
15-C-5:Na ⁺	9,01	0,72	0,50	3,2	1,46
18-C-6:K ⁺	7,95	0,71	0,49	2,7	1,41

É interessante observar na Tabela V.2 os efeitos da adição dos diferentes éteres coroa no eletrólito e no desempenho das células solares. Da mesma forma que para o dispositivo construído com o eletrólito preparado com o 12-C-4, a adição no eletrólito do 15-C-5 e do 18-C-6 proporcionou um aumento na fotocorrente e no potencial de circuito aberto das células solares. Esse efeito reforça a hipótese de que a captura dos cátions pelos éteres cíclicos favorece a diminuição dos processos de recombinação nas células solares, contribuindo para o aumento do potencial de circuito aberto.

Na Tabela V.2 estão apresentadas as estimativas do coeficiente de difusão das espécies I₃⁻, medidas segundo a metodologia descrita por Santiago et al.²¹. A maior difusão das espécies I₃⁻ foi alcançada para o eletrólito contendo 12-C-4 (1,54 cm² s⁻¹). Esse efeito sugere uma dinâmica mais rápida dessa espécie redox no eletrólito. Consequentemente, deve ocorrer uma redução mais efetiva do cátion do corante, proporcionando maior fotocorrente.

O caráter seletivo dos éteres coroa no eletrólito foi investigado por meio das medidas das curvas de corrente-potencial. As células solares foram montadas com o eletrólito polimérico gel mantendo-se constante a concentração do sal no eletrólito, neste caso, o LiI. Variou-se o tipo de éter coroa no eletrólito (12-C-4, 15-C-5, 18-C-5) na proporção de 1:1 éter coroa:cátion.

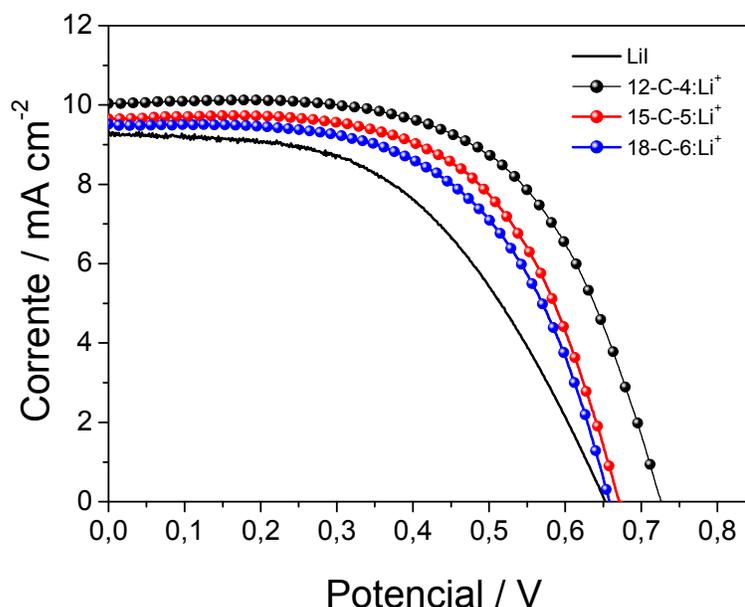


Figura V.7 – Curvas I-V das células solares construídas com eletrólito polimérico gel preparado com diferentes éteres coroa. As medidas foram realizadas sob intensidades de iluminação de 100 mW cm^{-2} , em condições de AM 1.5 (área = $0,25 \text{ cm}^2$, espessura do $\text{TiO}_2 = 4 \text{ }\mu\text{m}$). A quantidade de LiI e iodo foram fixadas em 20% e 2%, respectivamente. A razão molar éter coroa:cátion foi fixada em 1:1 para todas as amostras.

Os éteres coroa 12-C-4, 15-C-5, e o 18-C-6 apresentam tamanhos de cavidades específicas para a captura dos diferentes cátions. Assim, a interação do Li^+ é mais pronunciada com o 12-C-4 do que o 15-C-5 ou 18-C-6. Esse efeito se reflete nos parâmetros elétricos das células solares. Maior fotocorrente e potencial de circuito aberto foram encontrados para o dispositivo construído com o eletrólito gel contendo 12-C-4.

V.4. Conclusões

A adição de TBP e éteres coroa no eletrólito é uma proposta interessante para aumentar o potencial de circuito aberto das células solares de TiO₂/corante. Esse resultado é reflexo da diminuição dos processos de recombinação nas interfaces devido à redução da intercalação e adsorção de íons (Li⁺, Na⁺ ou K⁺) na estrutura do filme de TiO₂. Dispositivos com 4,1% de eficiência (100 mW cm²) foram obtidos com a adição de 6% de TBP no eletrólito.

A fotocorrente aumentou para os dispositivos montados com o eletrólito preparado com a maior quantidade de éter coroa. Medidas de coeficiente de difusão confirmaram a maior difusão das espécies redox no meio, indicando uma regeneração mais eficiente do cátion do corante.

No próximo capítulo serão apresentados os testes de estabilidade da célula solar preparada com o eletrólito polimérico P(EO/EM)/GBL/LiI contendo 6 % em massa de TBP.

V.5. Referências

¹A. Hagfeldt, S. E. Lindquist, M. Grätzel, Charge carrier separation and charge transport in nanocrystalline junctions *Solar Energy Materials Solar Cells* **32**, 245 (1994).

²G. Smestad, Testing of dye sensitized TiO₂ solar cells II: Theoretical voltage output and photoluminescence efficiencies *Solar Energy Materials Solar Cells* **32**, 273 (1994).

³A. Hagfeldt, M. Grätzel, Light-Induced redox reaction in nanocrystalline systems, *Chemical Reviews* **95**, 49 (1995).

⁴N. Papageorgiou, W. F. Maier, M. Grätzel An iodine/triiodide reduction electrocatalyst for aqueous and organic media *Journal of the Electrochemical Society* **144**, 876 (1997).

⁵M. K. Nazeeruddin, A. Kay, L. Rodicio, R. H.-Baker, E. Miiller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, Conversion of light to electricity by *cis*-X₂Bis (2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate) ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻, and SCN⁻) on nanocrystalline TiO₂ electrodes *Journal of the Chemical Society* **115**, 6382 (1993).

-
- ⁶T. Kato, M. Fujimoto, T. Kado, S. Sakaguchi, D. Kosugi, R. Shiratuchi, W. Takashima, K. Kaneto, S. Hayase, Additives for increased photoenergy conversion efficiencies of quasi-solid, dye-sensitized solar cells *Journal of The Electrochemical Society* **152**, A1105 (2005).
- ⁷M. Andrei, J. M. G. Cowie, P. Prosperi, Polymer electrolytes based on poly-phosphazene with pendant 12-crown-4 groups and monovalent salts *Electrochimica Acta* **37**, 1545 (1992).
- ⁸Z. X. Shu, R. S. McMillan, J. J. Murray, Effect of 12 crown 4 on the electrochemical intercalation of lithium into graphite *Journal of the Electrochemical Society* **140**, L101 (1993).
- ⁹M. Morita, H. Tanaka, M. Ishikawa Y. Matsuda, Effects of crown ethers on the electrochemical properties of polymeric solid electrolytes consisting of poly (ethylene oxide)- grafted poly (methylmethacrylates) *Solid State Ionics*, **86**, 401 (1996).
- ¹⁰R. E. A. Dillon, D. F. Shriver, Ion transport in cryptand and crown ether lithium salt complexes *Chemistry of Materials* **11**, 3296 (1999).
- ¹¹R. M. Izatt, J. S. Bradshaw, S. A. Nielsen, J. D. Lamb, J. J. Christensen, Thermodynamic and kinetic for cation-macrocycle intercalation *Chemical Reviews* **85**, (1985) 271.
- ¹²C. Shi, S. Dai, K. Wang, X. Pan, L. Z. L. Hu, F. Kong, L. Guo, Influence of various cations on redox behavior of Γ^- and I_3^- comparison between KI complex with 18-crown-6 and 1,2-dimethyl-3-propylimidazolium iodide in dye-sensitized solar cells *Electrochimica Acta* **50**, 2597 (2005).
- ¹³J. E. Benedetti, M. A. De Paoli, A. F. Nogueira, Enhancement of photocurrent generation and open circuit voltage in dye-sensitized solar cells using Li^+ trapping species in the gel electrolyte *Chemical Communications* 374 (2008).
- ¹⁴G. Schlichthörl, S. Y. Huang, J. Sprague, A. J. Frank, Band edge movement and recombination kinetics in dye-sensitized nanocrystalline TiO_2 solar cells: A study by intensity modulated photovoltage spectroscopy *Journal of Physical Chemistry B* **101**, 8141 (1997).
- ¹⁵S. Y. Huang, G. Schlichthörl, A. J. Nozik, M. Grätzel, A. J. Frank, Charge recombination in dye-sensitized nanocrystalline TiO_2 solar cells *Journal of Physical Chemistry B* **101**, 2576 (1997).
- ¹⁶F. F. Santiago, J. Bisquert, G. G. Belmonte, G. Boschloo, A. Hagfeldt, Influence of electrolyte in transport and recombination in dye-sensitized solar cells studied by impedance spectroscopy *Solar Energy Materials Solar Cells* **87**, 117 (2005).
- ¹⁷M. S. Kang, J. H. Kim, J. Won, Y. S. Kang, Supramolecular electrolytes for use in highly efficient dye-sensitized solar cells, *Journal Physical Chemistry C* **111**, 5222 (2007).
- ¹⁸S. A. Haque, Y. Tachibana, D. R. Klug, J. R. Durrant, Charge recombination kinetics in dye-sensitized nanocrystalline titanium dioxide films under externally applied bias *Journal Physical Chemistry B* **102**, 1745 (1998).
- ¹⁹F. Nogueira, J. R. Durrant, M. A. De Paoli, Dye-sensitized nanocrystalline solar cells employing a polymer electrolyte *Advanced Material* **13**, 826 (2001).
- ²⁰K. C. Huang, R. Vittal, K. C. Ho, Effects of crown ethers in nanocomposite silica-gel electrolytes on the performance of quasi-solid-state dye-sensitized solar cells *Solar Energy Materials Solar Cells* **94**, (2010) 675.

²¹F. F.-Santiago, J. Bisquert, E. Palomares, L. Otero, D. Kuang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, Correlation between photovoltaic performance and impedance spectroscopy of dye-sensitized solar cells based on ionic liquids *Journal of Physical Chemistry C* **111**, 6550 (2007).

CAPÍTULO VI – ESTABILIDADE DAS CÉLULAS SOLARES DE TiO₂/CORANTE

*Comece fazendo o que é necessário
depois o que é possível, e de repente
você estará fazendo o impossível*

São Francisco de Assis

VI.1. Introdução

Neste capítulo serão apresentados os resultados de estabilidade das células solares de TiO_2 /corante em relação à variação da temperatura (estresse térmico) e do tempo. Os dispositivos foram montados utilizando o eletrólito preparado com 30%, 50% e 70 % de GBL (massa). Nesse eletrólito foi adicionado 6% (massa) de *terc*-butilpiridina (TBP) e quantidade fixa de sal e iodo em 20% e 2% (massa), respectivamente. A escolha da TBP como aditivo para o eletrólito foi feita em decorrência da obtenção de uma maior eficiência da célula solar, 4,1%, como reportado no Capítulo V.

Estabilidade das células solares de TiO_2 /corante

A estabilidade das células solares de TiO_2 /corante é um dos fatores mais importantes para a sua futura comercialização, dependendo da aplicação, são necessários anos sem perda significativa de eficiência¹. Em geral, a avaliação aprofundada do tempo de vida dos dispositivos é uma tarefa complexa, pois envolve mecanismos de degradação específicos que dependem dos componentes utilizados em sua montagem².

Normalmente, os testes de estabilidade das células solares são conduzidos de acordo com normas específicas³. Nessas condições, os dispositivos são expostos a teste de durabilidade com valores de temperaturas que variam entre $-40\text{ }^\circ\text{C}$ e $85\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1000 horas sob 85% de umidade (*damp heat test*) ou radiação luminosa contínua de 100 mW cm^{-2} durante quarenta e dois dias (*light soaking test*)⁴⁻⁵. Em muitos casos, a estabilidade desse tipo de célula é influenciada por vazamento e deterioração do eletrólito, que ocorrem devido a problemas no processo de selagem do dispositivo³. Esses problemas, em parte, podem ser diminuídos por meio

da substituição de eletrólitos líquidos por eletrólitos poliméricos sólidos ou gel⁶⁻¹¹.

Os eletrólitos poliméricos gel preparados com solventes que apresentam elevados valores de temperatura de ebulição, maior que 200 °C, têm se mostrado promissores frente aos testes de estabilidade. Wu et al.¹² prepararam um eletrólito polimérico gel composto por poli(etileno glicol)/carbonato de propileno/KI/I₂. Durante os primeiros dias de teste houve um aumento da eficiência de conversão de energia do dispositivo montado com esse eletrólito gel. A maior eficiência foi relacionada à maior penetração do eletrólito polimérico no interior dos poros do filme de TiO₂ com o tempo. Por outro lado, as células solares preparadas utilizando eletrólitos líquidos apresentaram uma diminuição da eficiência, que foi relacionado à volatilização do solvente orgânico utilizado na preparação do eletrólito líquido.

Recentemente, Lim et al.¹³ realizaram testes de estabilidade para um eletrólito polimérico gel composto por poli(etileno glicol), polietilenoimina, LiI, I₂ e TBP. Nesse sistema, foram adicionadas partículas SiO₂ e um agente reticulante para melhorar a estabilidade dimensional do eletrólito. O teste de estabilidade mostrou uma pequena perda de eficiência durante os 10 dias de medidas.

As características do eletrólito polimérico gel P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂ contendo diferentes concentrações de GBL foram avaliadas durante os testes de estabilidade das células solares.

VI.2. Parte Experimental

VI.2.1. Preparação das soluções poliméricas

As soluções dos eletrólitos poliméricos gel foram preparadas por meio da dissolução do P(EO/EM) em acetona. As proporções de GBL investigadas foram 30 %, 50 % e 70 % em relação à massa de copolímero P(EO/EM) (*Daiso*). O copolímero, aditivo e o solvente permaneceram 24 horas sob agitação em frascos lacrados. Após esse período, foram adicionados LiI e iodo nas concentrações 20 % e 2 % (massa), respectivamente. Para todos os eletrólitos foi adicionada a quantidade de 6 % (massa) de TBP.

VI.2.2. Montagem das células solares

O contra e o fotoeletrodo foram preparados de acordo com os procedimentos descritos nas seções IV.2.2 e IV.2.3, respectivamente.

A sensibilização do filme de TiO₂ foi realizada de acordo com o procedimento experimental descrito na seção IV.2.4.

A deposição do eletrólito sobre o fotoeletrodo (TiO₂/corante) foi realizada de acordo com o procedimento experimental descrito na seção IV.2.5.

Para os testes de estabilidade, as células solares foram seladas utilizando-se o termoplástico *Himilan Polychemicals* para adesão do contraeletrodo com o fotoeletrodo. Os dois eletrodos foram colados permanentemente aplicando pressão e temperatura de 110 °C durante 10 segundos.

VI.2.3. Estabilidade das células solares sob estresse térmico

As células solares foram aquecidas no interior de um forno modelo *EDG 1800* e irradiadas com luz policromática com intensidade de 100 mW cm^{-2} utilizando um banco óptico constituído por uma fonte de luz (lâmpada de Xe), lentes para colimar o feixe de luz e filtros para simular as condições de AM 1.5. A Figura VI. 1 apresenta a ilustração do aparato experimental empregado nessas medidas.

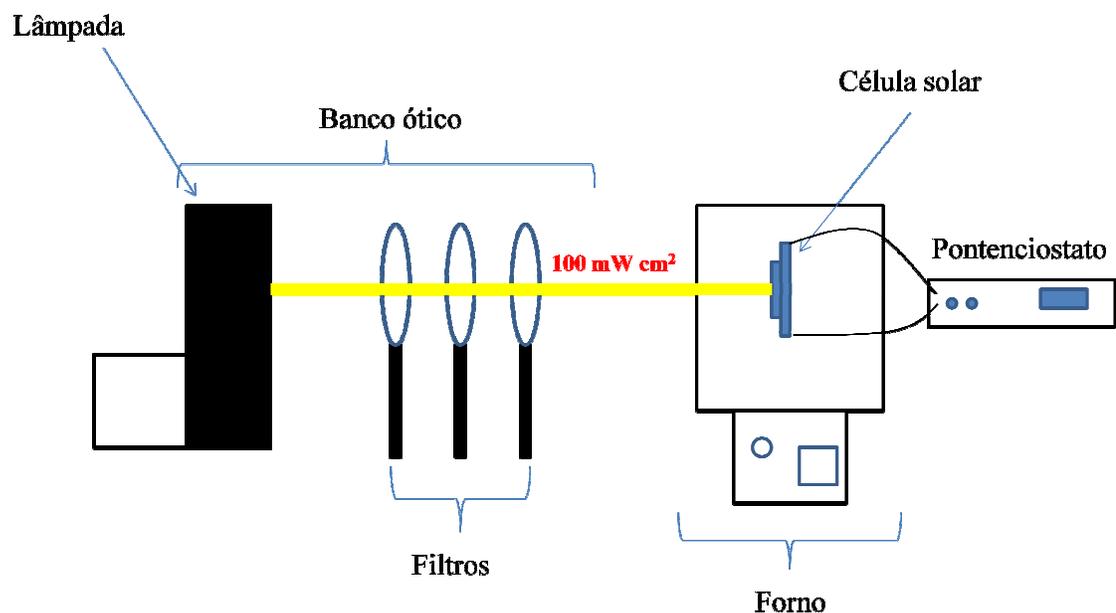


Figura VI.1 – Ilustração do aparato experimental utilizado nas medidas de estabilidade sob estresse térmico das células solares de TiO_2 /corante montada com eletrólito polimérico gel.

Os parâmetros das células solares foram calculados por meio da determinação das curvas de corrente-potencial (I-V) utilizando um potenciostato *Autolab PGSTAT 10* com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} . A faixa de temperatura investigada foi de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a $85 \text{ }^\circ\text{C}$. Todas as medidas foram feitas após um tempo de estabilização de 1 hora para cada temperatura.

As medidas de decaimento de potencial foram feitas utilizando-se o mesmo potenciostato e banco óptico descritos anteriormente. Após manter o dispositivo irradiado por 20 segundos a 100 mW cm^{-2} , a iluminação foi interrompida e as curvas de decaimento de potencial foram registradas sem aplicação de corrente elétrica.

VI.2.4. Estabilidade das células solares em função do tempo

O testes de estabilidade das células solares $\text{TiO}_2/\text{corante}$ em função do tempo foram feitos de acordo com o procedimento experimental descrito na literatura^{12,14}. As células solares de $\text{TiO}_2/\text{corante}$ foram armazenadas em um dessecador a temperatura ambiente, e as eficiências foram medidas durante 30 dias ininterruptos sob temperatura constante e igual a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Os dispositivos foram removidos do dessecador diariamente durante 30 minutos, para serem caracterizados aplicando luz policromática com intensidade de 100 mW cm^{-2} proveniente do banco óptico descrito na seção VI.2.3. As eficiências das células solares foram calculadas por meio da determinação das curvas de corrente-potencial (I-V) utilizando um potenciostato *Autolab PGSTAT 10* com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} . Para comparação, as eficiências foram normalizadas em relação os valores observados no primeiro dia de medida.

VI.3. Resultados e discussão

VI.3.1. Efeito da variação de temperatura

O desempenho das células solares de $\text{TiO}_2/\text{corante}$ tem sido intensivamente avaliado sobre condições nas quais a temperatura é fixada em $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ¹⁵⁻¹⁷. Entretanto, em condições reais de funcionamento, os

dispositivos devem operar em ampla faixa de temperatura, sem significativas perdas no seu desempenho, principalmente até a temperatura de 85 °C, no qual é a máxima temperatura estabelecida para o teste padrão para certificação do dispositivo^{3,5}.

A Figura VI.2 mostra a evolução dos quatro parâmetros principais das células solares (I_{sc} , FF, V_{oc} e η) em função da temperatura. Os dispositivos foram montados utilizando-se os eletrólitos poliméricos preparados com 30% e 70% GBL (massa). As escalas foram normalizadas para facilitar a comparação dos resultados.

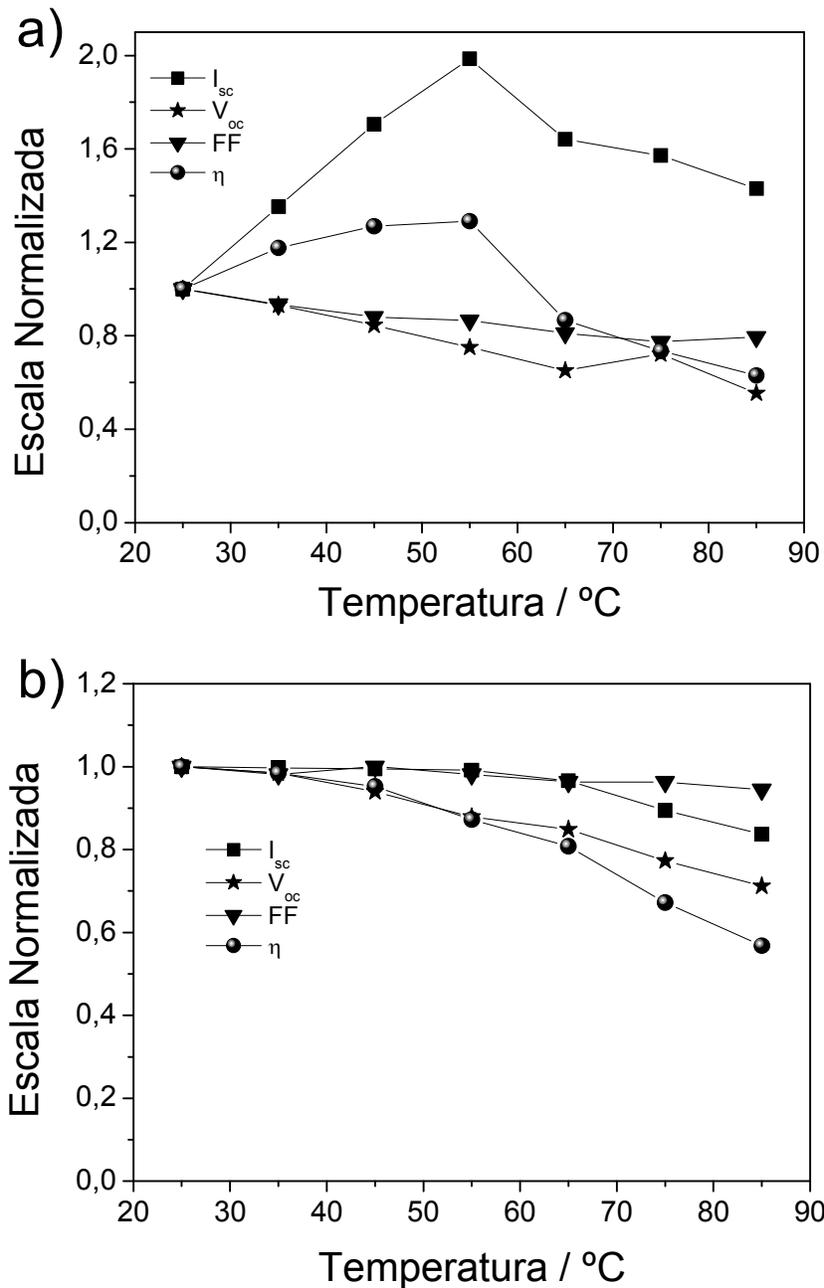


Figura VI.2 – Evolução dos quatro parâmetros principais (I_{sc} , FF, V_{oc} e η) com o aumento da temperatura para as células solares montadas utilizando o eletrólito polimérico preparado com (a) 30% e (b) 70% de GBL (massa). Os dispositivos foram caracterizadas a 100 mW cm^{-2} utilizando filtro AM 1.5, (área = $0,25 \text{ cm}^2$, espessura do filme $\text{TiO}_2 = 8 \text{ }\mu\text{m}$).

Na Figura VI. 2 observamos diferentes comportamentos dos parâmetros com a elevação da temperatura para os dispositivos estudados. A seguir discutiremos cada deles um separadamente.

Fotocorrente (I_{sc}): De acordo com a Figura VI.2 (a), a célula solar montada com o eletrólito polimérico gel contendo a menor quantidade de GBL (30% massa) apresentou um aumento significativo da fotocorrente com a elevação da temperatura até 55 °C. Provavelmente, esse efeito ocorreu devido a dois fatores principais: maior intumescimento do filme de TiO₂ com o eletrólito e aumento da condutividade do sistema, de 10⁻⁵ S cm⁻¹ em temperatura ambiente para 10⁻⁴ S cm⁻¹ a 55 °C.

O intumescimento do óxido poroso pelo eletrólito e a maior condutividade dos íons, permitem a regeneração mais eficiente do cátion do corante, permitindo um aumento na fotocorrente das células solares. Comportamento similar não foi observado para o dispositivo preparado com o eletrólito contendo a maior quantidade de GBL, conforme mostrado na Figura VI.2 (b). A fotocorrente permaneceu constante com o aumento da temperatura até 55 °C, o que está relacionado à elevada condutividade do eletrólito em temperatura ambiente. Em outras palavras, a 25 °C o eletrólito já apresenta condutividade da ordem de 10⁻³ S cm⁻¹ e a elevação da temperatura não provoca aumento significativo da mesma.

É importante observar que acima de 55 °C ocorreu um decréscimo da fotocorrente para ambos os dispositivos analisados, Figura VI.2. A diminuição desse parâmetro com o aumento de temperatura não é completamente compreendido e, muitas vezes, é baseado em hipóteses¹. Vários pesquisadores têm apontado em seus trabalhos a degradação do corante como causa principal da deterioração da fotocorrente, tais como: troca de ligante e sua

descarboxilação¹⁸⁻¹⁹. De fato, a síntese de novos corantes sensibilizadores termicamente estáveis, conduziram a dispositivos com fotocorrentes constantes em temperaturas acima de 55 °C²⁰⁻²².

Fator de preenchimento (FF): O fator de preenchimento varia de forma interessante com a temperatura. Para a célula solar montada com eletrólito polimérico contendo 30% de GBL (ver Figura VI.2 (a)), o fator de preenchimento decresce linearmente com o aumento da temperatura enquanto que para a célula solar contendo a maior quantidade de GBL, o FF sofre uma pequena queda e, após 55 °C, apresentou declínio significativo, Figura VI.2 (b).

O fator de preenchimento está diretamente relacionado à resistência em série da célula. Conforme descrito no Capítulo V, esta resistência depende de outras variáveis, mostradas na Equação VI.1²⁰.

$$R_s (\text{total}) = R_s + R_{Pt} + R_{FTO} + 1/3 R_t + R_D \quad \text{Equação VI.1}$$

A resistência em série total do dispositivo depende da resistência presente na interface Pt/eletrólito (R_{Pt}), da resistência na interface entre o óxido semiconductor/substrato condutor (R_{FTO}), da resistência ao transporte eletrônico no filme poroso (R_t) e da resistência relacionada à difusão das espécies redox no eletrólito (R_D). Com a elevação da temperatura, provavelmente, as resistências relacionadas ao R_{FTO} e R_t aumentaram, causando decréscimo do FF e da eficiência para ambos os dispositivos em temperaturas acima de 55°C. Longo et al.²³ também relataram em seus trabalhos uma diminuição da eficiência de conversão de energia com o tempo

para células solares construídas com eletrólito polimérico sólido, o que foi relacionada ao aumento da resistência em série do sistema.

Potencial de circuito aberto (V_{oc}): O potencial de circuito aberto nas células solares de TiO_2 /corante é determinado pela diferença de potencial entre o quase nível de Fermi, E_F , na interface FTO/ TiO_2 e o potencial redox do mediador no eletrólito em relação ao contraeletrodo, E_{redox} , conforme mostrado na Figura VI.3¹⁷.

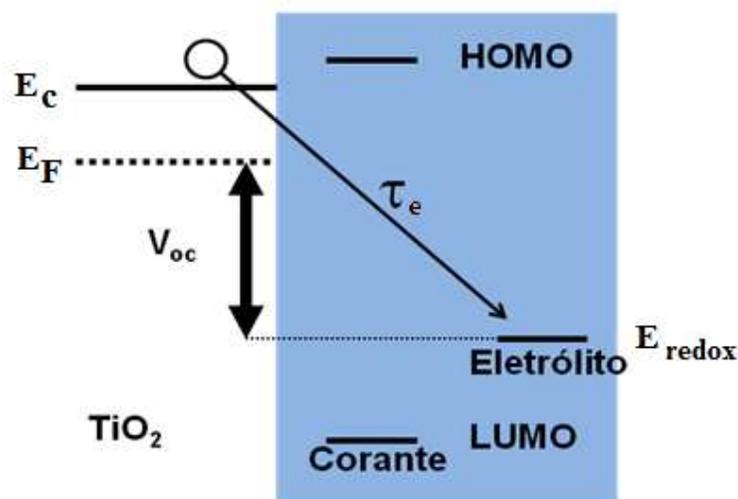


Figura VI.3 – Esquema ilustrativo da origem do V_{oc} nas células solares de TiO_2 /corante. E_F é o quase nível de Fermi, E_{redox} é o nível de energia do par redox presente no eletrólito, E_c energia da borda da banda de condução do TiO_2 e τ_e tempo de vida do elétron¹⁷.

Em condições de circuito aberto, ambos E_F e E_{redox} , são considerados constantes^{24,25}. Assim, o V_{oc} das células solares pode ser determinado pela Equação VI.2¹⁷.

$$V_{oc} = E_{redox} - E_c - \frac{\gamma kT}{e} \ln \left(\frac{N_e}{ni} \right) \quad \text{Equação VI.2}$$

Onde: N_e é a densidade de estados na banda de condução do TiO_2 , e é a carga elementar, T é temperatura, γ é a constante de defeitos de estado característico do TiO_2 (do inglês: *tailing states*), k é constante de Boltzmann, ni é determinado utilizando a Equação VI.3

$$ni = Ne \exp\left(-\frac{e(\epsilon_F - \epsilon_c)}{\gamma kT}\right) \quad \text{Equação VI.3}$$

A variação do V_{oc} das células solares com a temperatura pode ser explicada por dois fatores principais: (1) deslocamento do potencial da borda da banda de condução do TiO_2 e (2) variação do tempo de vida do elétron. A medida que o tempo de vida do elétron diminui, a recombinação aumenta, provocando um decréscimo do V_{oc} . É importante ressaltar que o aumento da temperatura também diminui a viscosidade do eletrólito, e deve contribuir para que o Li^+ se adsorva/intercale com maior facilidade na estrutura do TiO_2 . Conforme já discutido nos capítulos anteriores, esse efeito contribui para a diminuição energética da borda da banda de condução do TiO_2 e decréscimo do V_{oc} .

Entretanto, nos primeiros artigos publicados, a diminuição do V_{oc} era somente discutida em termos do tempo de vida do elétron: quanto maior o tempo de vida do elétron, menor a recombinação, e conseqüentemente maior o V_{oc} ¹⁵. De fato, o aumento do V_{oc} pode ser alcançado com a preparação de filmes de TiO_2 contendo uma fina camada de óxido, na ordem de poucos nanômetros (do inglês: *core-shell*)²⁶. Esta fina camada de óxido reduz significativamente a recombinação dos elétrons fotoinjectados com o cátion do corante e/ou com as espécies redox presentes no eletrólito. Por outro lado,

artigos recentes têm sugerido a dependência de ambos os processos (1) e (2) na variação do V_{oc} das células solares²⁷.

O'Regan et al.²⁸ têm mostrado por meio de análise de transiente de fotocorrente e fotopotencial a dependência do V_{oc} com a mudança de temperatura. Estes autores sugerem grandes variações na carga de superfície na interface semicondutor/eletrólito com a mudança da temperatura. Essa dependência surge da modificação da constante de equilíbrio para os íons presentes no eletrólito. Nas células solares o campo elétrico de superfície, controla a diferença de potencial entre a banda de condução do TiO_2 e o potencial redox do eletrólito. Por exemplo, o potencial de superfície do TiO_2 em solução aquosa varia 60 mV entre 0 a 70°C²⁹. Adicionalmente, o potencial redox do eletrólito também muda com a variação da temperatura.

Visando elucidar parte dos processos cinéticos envolvendo a deterioração do V_{oc} com o aumento da temperatura, a Figura VI.4 ilustra: (a) o transiente de decaimento de potencial e (b) a estimativa do tempo de vida do elétron (τ_e) para a célula solar montada utilizando eletrólito polimérico contendo 30% de GBL. O tempo de vida do elétron foi estimado por meio da Equação IV.4 e os dados de transiente de potencial apresentados na Figura VI.4 (b)³⁰.

$$\tau = - \frac{kT}{e} \left[\frac{dV_{oc}}{dt} \right]^{-1} \quad \text{Equação VI.4}$$

Onde: τ é o tempo de vida do elétron, k é constante de Boltzmann, T é temperatura, e é a carga elementar.

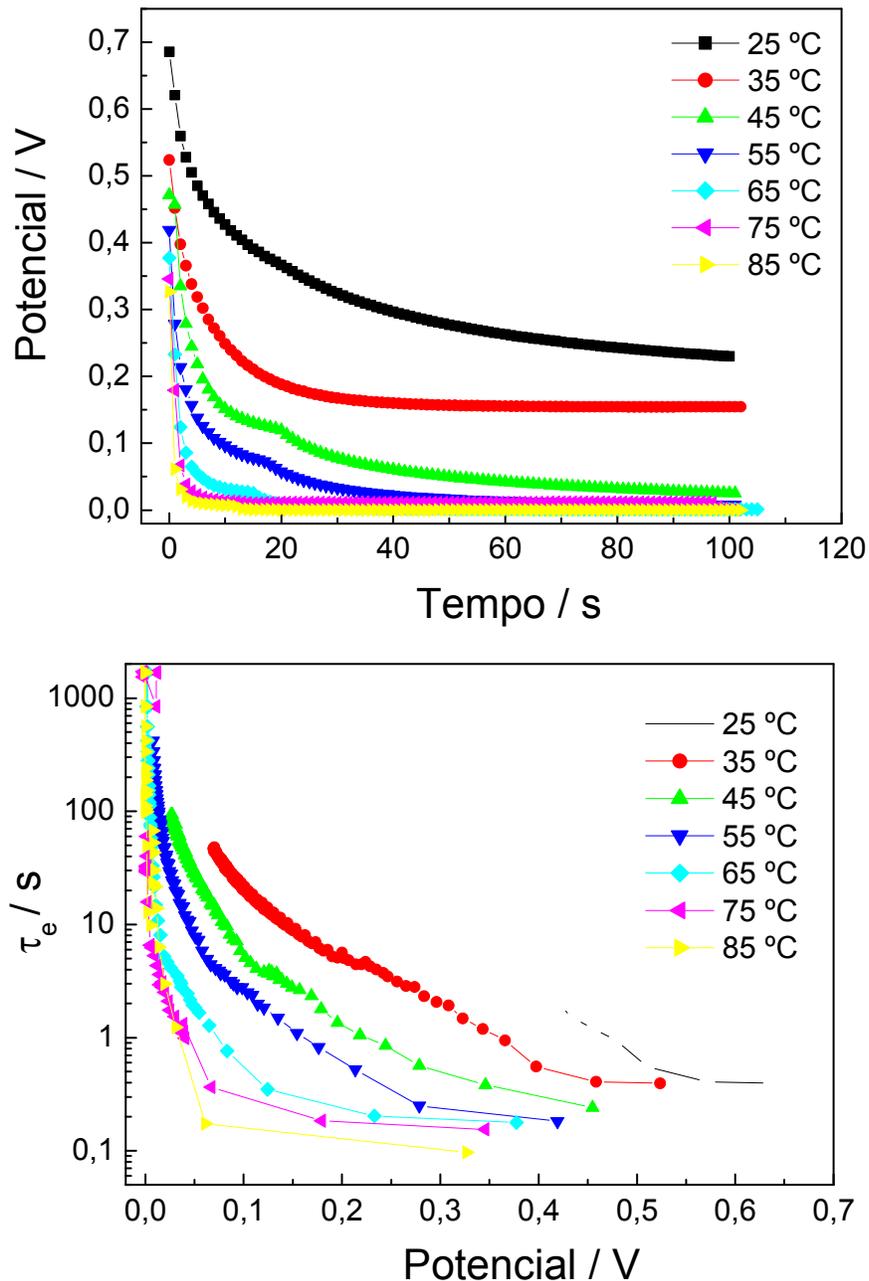


Figura VI.4 – (a) transientes de decaimento de potencial (b) estimativa do tempo de vida do elétron (τ_e) para a célula solar montada com eletrólito polimérico contendo 30% de GBL. As medidas foram realizadas variando-se a temperatura de 25°C a 85 °C em condições de circuito aberto (área = 0,25 cm², espessura do filme TiO₂ = 8 μm)

Na Figura VI.4 (a) observamos um decaimento de potencial com comportamento exponencial para todas as temperaturas analisadas. Esse

comportamento foi observado a 25 °C para célula solar montada utilizando eletrólito líquido³¹.

A Figura VI.4 (b) mostra a estimativa do tempo de vida do elétron com o aumento da temperatura, calculado a partir da Equação IV.4. De acordo com essa figura, o tempo de vida do elétron diminui significativamente com o aumento da temperatura. A elevação da temperatura altera o perfil desse decaimento, indicando a existência de dois processos distintos de recombinação das cargas. Assim, a diminuição do V_{oc} nessas células é influenciada por ambos os efeitos; (1) deslocamento de potencial da borda de condução do TiO_2 e (2) diminuição do tempo de vida do elétron.

A Figura VI. 5 (a) mostra o transiente de decaimento de potencial e a Figura VI. 5 (b) estimativa do tempo de vida do elétron (τ_e) para a célula solar montada com eletrólito polimérico contendo a maior quantidade de GBL, 70% de GBL (massa). Observamos na Figura VI. 5 (a) um decaimento de potencial com a temperatura similar ao observado para célula solar montada com o eletrólito polimérico contendo 30% GBL. Entretanto, para todas as temperaturas analisadas, o tempo de vida do elétron apresentado na Figura VI. 5 (b), mostra-se menor do que aquele apresentado para a célula solar montada com o eletrólito contendo 30% de GBL. Este efeito é provavelmente consequência da maior liberdade dos íons lítio, favorecida por um meio menos viscoso e também pela maior quantidade de íons poliodeto, o qual também favorece os processos de recombinação.

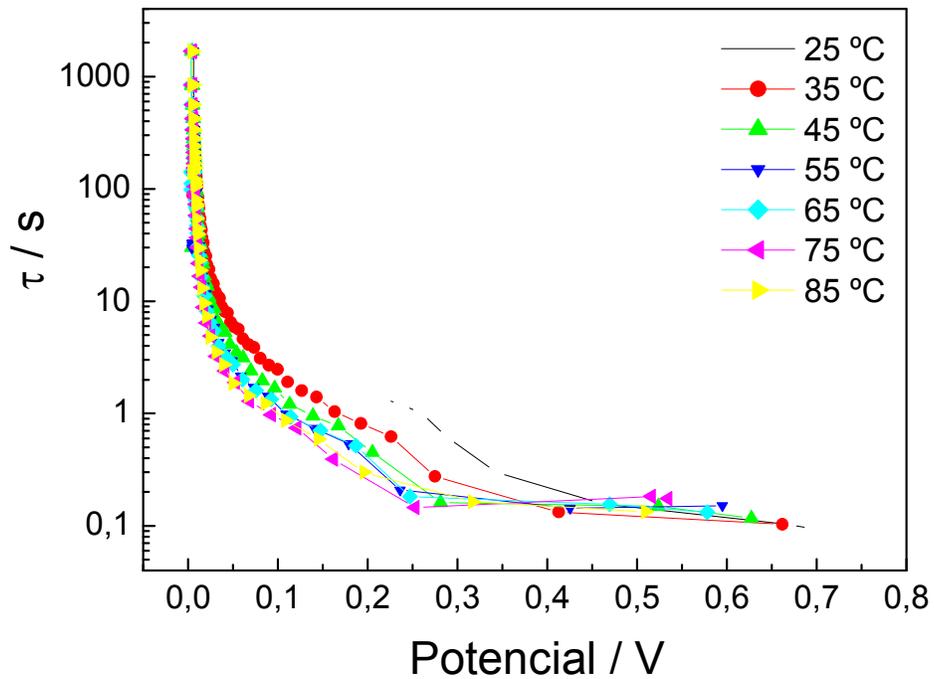
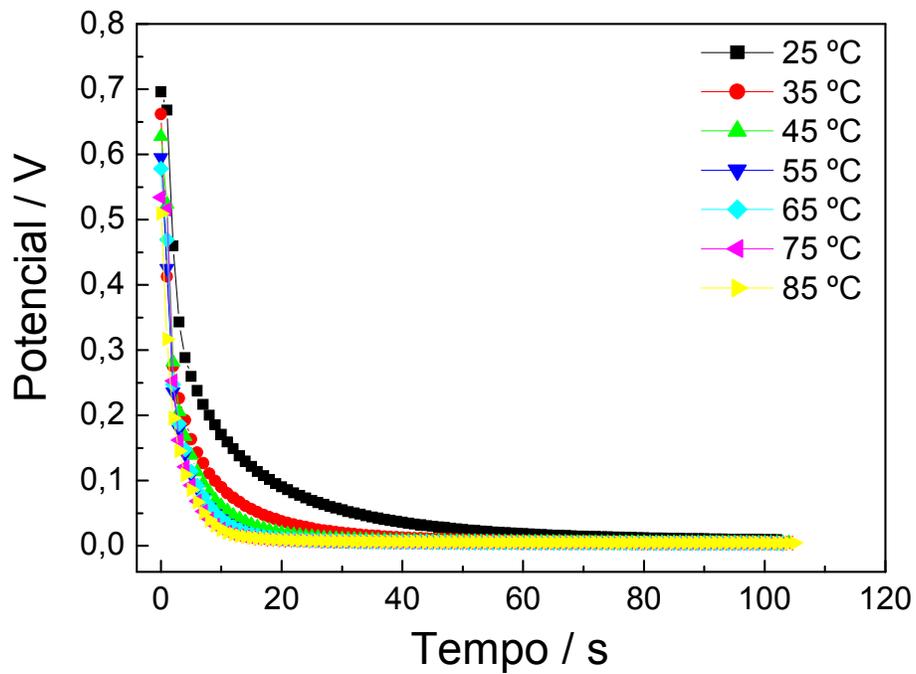


Figura VI.5 – (a) transientes de decaimento de potencial (b) estimativa do tempo de vida do elétron (τ_e) para a célula solar montada com eletrólito polimérico contendo 70% de GBL. As medidas foram realizadas variando a temperatura de 25°C a 85 °C em condições de circuito aberto, (área = 0,25 cm², espessura do filme TiO₂ = 8 μm).

VI.3.2. Estabilidade das células solares

A estabilidade da célula solar de TiO_2 /corante montada com o eletrólito polimérico foi medida durante 30 dias ininterruptos em condições controladas de temperatura ($25\text{ }^\circ\text{C}$) e armazenadas em um dessecador, de acordo com o procedimento experimental descrito na literatura¹². Os dispositivos foram removidos do dessecador diariamente para serem caracterizados aplicando luz policromática com intensidade de 100 mW cm^{-2} . Para comparação, as eficiências dos dispositivos foram normalizadas utilizando as eficiências registradas no primeiro dia de medida.

A Figura VI.6 apresenta as eficiências normalizadas para as células solares de TiO_2 /corante montadas com o eletrólito polimérico contendo 30%, 50% e 70% de GBL (massa).

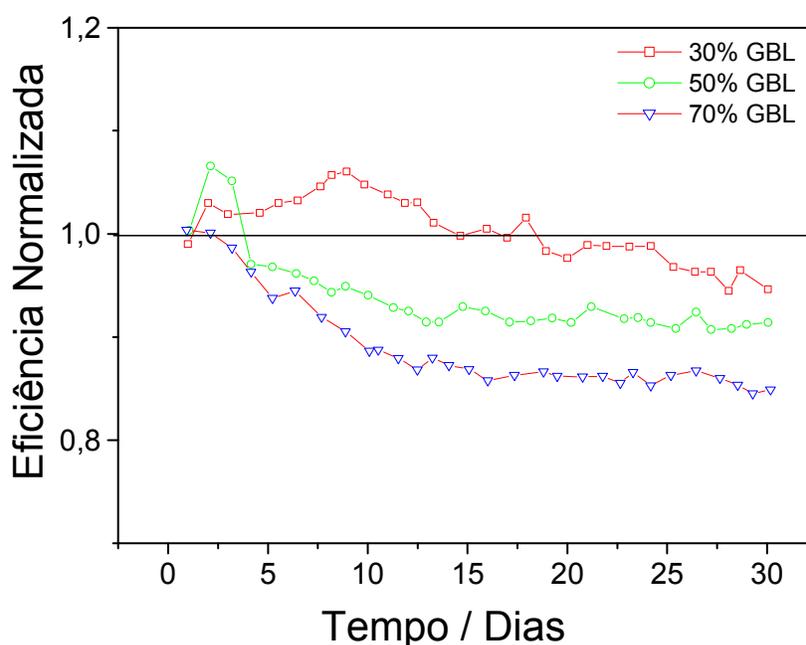


Figura VI.6 – Eficiências normalizadas para as células solares de TiO_2 /corante montadas com o eletrólito polimérico P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂ contendo diferentes quantidades de GBL. As células solares foram analisadas por meio de medidas das curvas I-V periodicamente durante o teste de estabilidade de 30 dias (área = $0,25\text{ cm}^2$, espessura do filme $\text{TiO}_2 = 8\text{ }\mu\text{m}$).

Conforme observado na Figura VI.6, a célula solar de TiO_2 /corante construída com o eletrólito contendo 30 % de GBL mostra um aumento da eficiência nos dez primeiros dias de experimento. Esse resultado é um indicativo do maior intumescimento do fotoeletrodo (TiO_2 /corante) pelo eletrólito polimérico. Esse efeito também foi descrito por Wu et al.¹² para dispositivos preparados com eletrólito polimérico. Após os dez primeiros dias a célula solar montada com esse eletrólito apresentou uma queda acentuada de eficiência. Essa queda na eficiência foi observada após o segundo dia para os dispositivos montados com o eletrólito polimérico composto por 50% e 70% de GBL.

Diferentes fatores podem resultar no decréscimo da eficiência das células solares montadas com eletrólito polimérico gel, comprometendo a sua estabilidade ao longo do tempo. Investigações sistemáticas sobre os processos que conduzem à degradação de cada um dos componentes do dispositivo devem ser conduzidos separadamente. Assim, nessa parte da discussão serão abordados alguns pontos baseados em observações feitas durante a realização de todo o trabalho, bem como resultados encontrados na literatura. Entretanto, cabe ressaltar que para um entendimento da estabilidade das células solares é necessário um estudo mais aprofundado utilizando diferentes técnicas de caracterização, por exemplo, espectroscopia de impedância eletroquímica, espectroscopia Raman, espectroscopia de raios-X, espectroscopia de absorção transiente e espectroscopia de infravermelho¹.

Efeito da migração do corante sensibilizador para o eletrólito polimérico gel.

Após 30 dias de medidas de estabilidade das células solares, notou-se que parte do corante (bis(isotiocianato)-2,2'-bipiridina-4,4'-ácido dicarboxílico, $\text{RuL}_2(\text{NCS})_2$)-rutênio(II) havia migrado para o eletrólito. Nogueira et al.³² mediram o espectro de absorção de um filme de TiO_2 /corante logo após a sensibilização e do mesmo filme após o término dos experimentos de caracterização e estabilidade para células solares montadas com eletrólito polimérico. Ocorreu uma diminuição de aproximadamente 50 % na intensidade da banda de maior absorção do corante ($\lambda = 530 \text{ nm}$). Os autores atribuíram esta migração à forte interação do tipo ácido-base de Lewis entre o polímero e o TiO_2 . Devido à forte afinidade química do polímero pelo óxido pode ocorrer a dessorção de parte do corante.

É importante considerar a existência de solvente e água residual no eletrólito gel. A Figura VI.7 apresenta as curvas termogravimétricas do P(EO/EM) e dos eletrólitos poliméricos (P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂) preparados com diferentes quantidades de GBL. Essas medidas foram feitas com os eletrólitos preparados de acordo com o método de deposição descrito na seção IV.2.5, as quais se mostram mais condizentes com as utilizadas nas células solares.

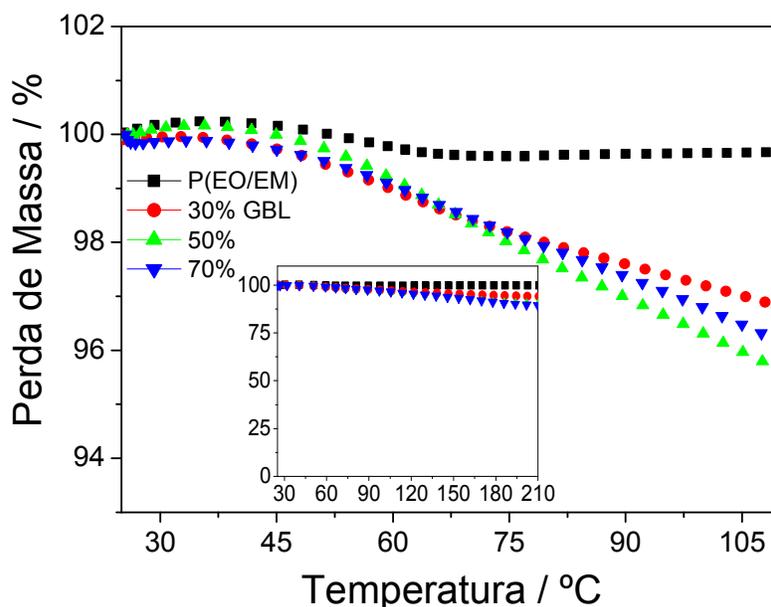


Figura VI.7 – Curvas termogravimétricas para o eletrólito polimérico P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂ preparado com diferentes quantidades de GBL. As concentrações de LiI e I₂ foram mantidas constantes em 20% e 2% (massa), respectivamente. O inserto nessa figura apresenta as curvas termogravimétricas para os eletrólitos até a temperatura de 210 °C.

Nas análises das curvas termogravimétricas apresentadas na Figura VI.7 pode-se observar uma perda de massa para os eletrólitos maior que 4% a 100 °C. Esse resultado indica que o (P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂) contém umidade e/ou solvente em sua composição.

De acordo com resultados publicados na literatura, o corante (N719) pode migrar para o eletrólito por causa da hidrólise da superfície do TiO₂ ou devido ao enfraquecimento da interação do corante com óxido nanocristalino por moléculas de água^{33,34}. Essa limitação motivou a comunidade científica a sintetizar novos corantes, que apresentem substituintes hidrofóbicos³⁵. Recentemente, Law et al.³⁶ prepararam eletrólito composto por iodeto de 1-propil-3-metilimidazólio, iodeto, tiocianato de guanidina e *terc*-butilpiridina, com diferentes concentrações de água. A célula solar montada

com o eletrólito contendo 20% de água (volume) e com um corante hidrofóbico apresentou estabilidade sem perdas significantes durante 750 horas de testes.

Evaporação de acetona residual utilizada na preparação do eletrólito polimérico gel

É importante ressaltar que o procedimento experimental utilizado para a montagem das células solares não é realizado sob condições especiais, ou seja, em ambiente com umidade relativa controlada. A aplicação de vácuo durante a deposição do eletrólito não garante a remoção completa do solvente utilizado para dissolver os componentes do eletrólito. Assim, após a selagem do dispositivo, o eletrólito polimérico gel não está totalmente livre da acetona utilizada em sua preparação. Com o decorrer dos testes de estabilidade, a acetona pode atacar o selante e evaporar. A presença da acetona no eletrólito contribui para aumentar a condutividade, e quando esse solvente evapora, a condutividade do eletrólito diminui juntamente com a fotocorrente da célula solar. A perda de solvente com o tempo foi relatada para o eletrólito polimérico preparado com a matriz de poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) P(EO/EPI), NaI e I₂³⁷.

Sublimação do iodo presente no eletrólito polimérico.

Um dos grandes problemas encontrados na presença do iodo no eletrólito está relacionado a sua sublimação em condições ambientes. Esse efeito pode ser reduzido utilizando um eletrólito polimérico, porém não suprimido³². Um aumento na temperatura da célula durante a irradiação causaria uma aceleração na saída deste composto se houver problemas com a selagem do dispositivo. A perda de iodo conduziria a uma desativação do par redox, com

consequências irreparáveis para o funcionamento da célula solar. Um problema adicional com o eletrólito contendo I_3^-/Γ^- , além de seu alto poder reativo com o selante (problema comum em células com junção líquida) é que esse par redox pode sofrer reações fotoquímicas, como por exemplo, produzir iodato³².

Degradação do contraeletrodo.

Após 30 dias de testes, as células solares foram desmontadas e foi observado que algumas partes do contraeletrodo de platina haviam sofrido algum tipo de degradação. Vários trabalhos têm relacionado esse problema à aderência do filme fino de platina ao FTO como uma possível causa da perda de estabilidade da célula, que depende muito do método como esse filme foi preparado³⁸⁻³⁹. Outra hipótese da degradação do contraeletrodo tem sido relacionada à reação química de corrosão pelo par redox presente no eletrólito ou a deposição de impurezas do eletrólito sobre a superfície do contraeletrodo^{40,41}. Essa degradação envolve basicamente a reação química entre a camada catalítica de platina e o iodeto do sistema, afetando o transporte de carga devido, à diminuição da concentração do I_3^- no meio¹.

Fotodegradação da GBL e do polímero.

Embora em todas as caracterizações das curvas de corrente-potencial tenhamos usado um filtro apropriado para absorver UV, as impurezas presentes no polímero podem agir como cromóforos absorvendo luz visível. Esses cromóforos podem iniciar a fotodegradação tanto da GBL quanto do polímero. A fotodegradação pode ocorrer por meio da cisão das cadeias poliméricas e das moléculas de GBL. Esse processo pode levar à separação de

fase entre GBL e polímero, contribuindo para diminuir a condutividade iônica do eletrólito.

VI.4. Conclusões

As células solares de TiO_2 /corante montadas com eletrólito polimérico gel apresentaram estabilidade adequada com o aumento da temperatura até $55\text{ }^\circ\text{C}$. Após essa temperatura foi observada a diminuição da eficiência para ambos os dispositivos montados com o eletrólito polimérico P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂ contendo 30% e 70% de GBL (massa). De fato, após $55\text{ }^\circ\text{C}$ foi observada uma diminuição da fotocorrente, que pode ter como causa principal a degradação do corante sensibilizador. O fator de preenchimento também diminuiu, provavelmente devido ao aumento da resistência em série do dispositivo. Houve um decréscimo do potencial de circuito aberto, que foi relacionado ao aumento nos processos de recombinação nas interfaces (recombinação: elétrons fotoinjectados no filme de TiO_2 com eletrólito e cátion do corante).

Nos testes de estabilidade com o tempo, foi observado uma perda de estabilidade após o quinto dia de medida. Apesar desses testes ainda consistirem em um estudo preliminar, pode-se destacar alguns possíveis fatores responsáveis pela diminuição de eficiência, tais como a migração do corante de rutênio para o eletrólito, evaporação da água e acetona residual utilizada na preparação da solução do eletrólito, sublimação do iodo presentes no eletrólito, instabilidade do contraeletrodo e fotodegradação do copolímero e da GBL.

VI.5. Referências

- ¹M. I. Asghar, K. Miettunen, J. Halme, P. Vahermaa, M. Toivola, K. Aitola, P. Lund, Review of stability for advanced dye solar cells *Energy Environmental Science* **3**, 418 (2010).
- ²C. R. Osterwald, T. J. McMahon, History of accelerated and qualification testing of terrestrial photovoltaic modules: a literature review *Progress in Photovoltaics: Research and Application* **17**, 11 (2009).
- ³M. Ikegami, J. Suzuki, K. Teshima, M. Kawaraya, T. Miyasaka, Improvement in durability of flexible plastic dye-sensitized solar cell modules *Solar Energy Materials Solar Cells* **93**, 836 (2009).
- ⁴P. M. Sommeling, M. Späth, H. J. P. Smit, N. J. Bakker, J. M. Kroon, Long-term stability testing of dye-sensitized solar cells *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **164**, 137 (2004).
- ⁵<http://www.iec.ch/>
- ⁶W. Kubo, S. Kambe, S. Nakade, T. Kitamura, K. Hanabusa, Y. Wada, S. Yanagida, Photocurrent-determining processes in quasi-solid-state dye-sensitized solar cells using ionic gel electrolytes *Journal of Physical Chemistry B* **107**, 4374 (2003).
- ⁷N. Ikeda, K. Teshima, T. Miyasaka, Conductive polymer-carbon-imidazolium composite: a simple means for constructing solid-state dye-sensitized solar cells, *Chemical Communications* 1733 (2006).
- ⁸P. Wang, S. M. Zakeeruddin, P. Comte, I. Exnar, Gelation of ionic liquid-based electrolytes with silica nanoparticles for quasi-solid-state dye-sensitized solar cells *Journal of the American Chemical Society* **125**, 1166 (2003).
- ⁹P. Wang, S. M. Zakeeruddin, I. Exnar, M. Grätzel, High efficiency dye-sensitized nanocrystalline solar cells based on ionic liquid polymer gel electrolyte *Chemical Communications* 2972 (2002).
- ¹⁰W. Kubo, T. Kitamura, K. Hanabusa, Y. Wada, S. Yanagida, Quasi-solid-state dye-sensitized solar cells using room temperature molten salts and a low molecular weight gelator *Chemical Communications* 374 (2002).
- ¹¹G. R. A. Kumara, A. Konno, K. Shiratsuchi, J. Tsukahara, K. Tennakone, Dye-sensitized solid-state photovoltaic cells: use of crystal growth inhibitors for deposition of the hole collector *Chemistry of Materials* **14**, 954 (2002).
- ¹²J. Wu, Z. Lan, J. Lin, M. Huang, S. Hao, T. Sato, S. Yin, A thermoplastic gel electrolyte for stable quasi-solid-state dye-sensitized solar cells *Advanced Materials* **19**, 4006 (2007)
- ¹³S. J. Lim, Y. S. Kang, D. W. Kim, Photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells assembled by in-situ chemical cross-linking *Electrochemistry Communications* **12**, 1037 (2010).
- ¹⁴F. S. Freitas, J. N. Freitas, B. I. Ito, M. A. De Paoli, A. F. Nogueira, Electrochemical and structural characterization of polymer gel electrolytes based on a PEO copolymer and an imidazolium-based ionic liquid for dye-sensitized solar cells *Applied Materials Interfaces* **1**, 2870 (2009).
- ¹⁵M. Grätzel, Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **164**, 3 (2004).

-
- ¹⁶M. Grätzel, Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells *Inorganic Chemistry* **44**, 6841 (2005).
- ¹⁷A. Usami, S. Seki, Y. Mita, H. Kobayashi, H. Miyashiro, N. Terada, Temperature dependence of open-circuit voltage in dye-sensitized solar cells *Solar Energy Materials Solar Cells* **93**, 840 (2009).
- ¹⁸P. Wang, S. M. Zakeeruddin, R. H. Baker, M. Grätzel, A binary ionic liquid electrolyte to achieve $\geq 7\%$ power conversion efficiencies in dye-sensitized solar cells *Chemistry of Materials* **16**, 2694 (2004).
- ¹⁹P. Wang, S. M. Zakeeruddin, R. H. Baker, J. E. Moser, M. Grätzel, Molecular-scale interface engineering of TiO₂ nanocrystals: improving the efficiency and stability of dye-sensitized solar cells *Advanced Materials* **15**, 2101 (2003).
- ²⁰H. Choi, C. Baik, S. O. Kang, J. Ko, M. S. Kang, Md. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, Highly efficient and thermally stable organic sensitizers for solvent-free dye-sensitized solar cells *Angewandte Chemie* **47**, 327 (2008).
- ²¹F. Gao, Y. Wang, J. Zhang, D. Shi, M. Wang, R. H. Baker, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, A new heteroleptic ruthenium sensitizer enhances the absorptivity of mesoporous titania film for a high efficiency dye-sensitized solar cells *Chemical Communications* 2635 (2008).
- ²²D. Kuang, C. Klein, Z. Zhang, S. Ito, J. Moser, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, Stable, high-efficiency ionic-liquid-based mesoscopic dye-sensitized solar cells *Small* **3**, 2094 (2007).
- ²³C. Longo, J. Freitas, M. A. De Paoli, Performance and stability of TiO₂/dye solar cells assembled with flexible electrodes and a polymer electrolyte *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **159**, 33 (2003).
- ²⁴G. Kron, U. Rau, J. H. Werner, Reply to comments on “electronic transport in dye-sensitized nanoporous TiO₂ solar cells-comparison of electrolyte and solid-state devices”. On the photovoltaic action in *pn*-junction and dye-sensitized solar cells *Journal of Physical Chemistry B* **107**, 13258 (2003).
- ²⁵S. Ruhle, D. Cahen, Electron tunneling at the TiO₂/substrate interface can determine dye-sensitized solar cell performance *Journal of Physical Chemistry B* **108**, 17946 (2004).
- ²⁶C. O. Avellaneda, A. D. Gonçalves, J. E. Benedetti, A. F. Nogueira, Preparation and characterization of core-shell electrodes for application in gel electrolyte-based dye-sensitized solar cells *Electrochimica Acta* **55**, 1468 (2010).
- ²⁷Z. Zhang, N. Evans, S. M. Zakeeruddin, R. H. Baker, M. Grätzel, Effects of ω -guanidinoalkyl acids as coadsorbents in dye-sensitized solar cells *Journal Physical Chemistry C* **111**, 398 (2007).
- ²⁸B. O'Regan, J. R. Durrant, Calculation of activation energies for transport and recombination in mesoporous TiO₂/dye/electrolyte films-taking into account surface charge shifts with temperature *Journal Physical Chemistry B* **110**, 8544 (2006).
- ²⁹L. G. J. Fokkink, A. Keizer, J. J. Lyklema, Temperature dependence of the electrical double layer on oxides. Rutile and hematite *Journal of Colloid and Interface Science* **127**, 116 (1989).

-
- ³⁰A. Zaban, M. Greenshtein, J. Bisquert, Determination of the electron lifetime in nanocrystalline dye solar cells by open-circuit voltage decay measurements *Chemical Physics and Physical Chemistry* **4**, 859 (2003).
- ³¹M. Quintana, T. Edvinsson, A. Hagfeldt, G. Boschloo, Comparison of dye-sensitized ZnO and TiO₂ solar cells: studies of charge transport and carrier lifetime *Journal Physical Chemistry B* **111**, 1035 (2007).
- ³²A. F. Nogueira, Células solares de “Grätzel” com eletrólito polimérico, Tese de Doutorado, Unicamp, Campinas (2001).
- ³³P. T. Nguyen, A. R. Andersen, E. M. Skou, T. Lund, Dye stability and performances of dye-sensitized solar cells with different nitrogen additives at elevated temperatures-Can sterically hindered pyridines prevent dye degradation *Solar Energy Materials Solar Cells* **94**, 1582 (2010).
- ³⁴Y. Liu, A. Hagfeldt, X. R. Xiao S. E. Lindquist, Investigation of influence of redox species on the interfacial energetics of a dye-sensitized nanoporous TiO₂ solar cell *Solar Energy Materials Solar Cells* **55**, 267 (1998).
- ³⁵D. Kuang, C. Klein, H. J. Snaith, J. E. Moser, R. H. Baker, P. Comte, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, Ion coordinating sensitizer for high efficiency mesoscopic dye-sensitized solar cells: influence of lithium ions on the photovoltaic performance of liquid and solid-state cells *Nano Letters* **6**, 769 (2006).
- ³⁶C. H. Law, S. C. Pathirana, X. Li, A. Y. Anderson, P. R. F. Barnes, A. Listorti, T. H. Ghaddar, B. C. O' Regan, Water-based electrolytes for dye-sensitized solar cells *Advanced Materials* **22**, 4505 (2010).
- ³⁷V. C. Nogueira, Otimização do eletrólito polimérico baseado no complexo poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) com NaI/I₂ para células solares de TiO₂/corante, Dissertação de Mestrado, IQ-Unicamp, Campinas (2005).
- ³⁸N. Papageorgiou, W. F. Maier, M. Grätzel, An iodine/triiodide reduction electrocatalyst for aqueous and organic media *Journal of the Electrochemical Society* **144**, 876 (1997).
- ³⁹K. Miettunen, M. Toivola, J. Halme, J. Armentia, P. Vahermaa, P. Lund, Optimization of dye-sensitized solar cells on stainless steel *Proceedings of the 22th European Photovoltaic Solar Energy Conference* 512 (2007).
- ⁴⁰E. Figgemeier, A. Hagfeldt, Are dye-sensitized nano-structured solar cells stable? An overview of device testing and component analyses *International Journal of Photoenergy* **6**, 127 (2004).
- ⁴¹E. Olsen, G. Hagen, S. E. Lindquist, Dissolution of platinum in methoxy propionitrile containing LiI/I₂ *Solar Energy Materials Solar Cells* **63**, 267 (2000).

CAPÍTULO VII – CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

*This is not the end. It is not even the
beginning of the end. But it is the end of
the beginning.*

Sir Winston Churchill

Esta Tese de Doutorado teve como objetivo principal o desenvolvimento de eletrólitos poliméricos gel para aplicação em células solares de TiO_2 /corante. Para a preparação do eletrólito foi utilizado o copolímero de poli(óxido de etileno) (P(EO/EM)) e a γ -butirolactona (GBL), que contém em suas estruturas átomos de oxigênio capazes de dissociar os sais de lítio. A presença da GBL e dos átomos de oxigênio em ambas as estruturas contribuiu para a obtenção de um eletrólito polimérico gel (P(EO/EM)/GBL/LiI/I₂) com elevada condutividade, da ordem de $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$, próxima a dos sais dissolvidos em solventes orgânicos. De fato, medidas de ressonância magnética nuclear de ^7Li indicaram que a mobilidade dos íons lítio é devido à contribuição das moléculas de γ -butirolactona e das cadeias poliméricas de P(EO/EM).

A variação da concentração de γ -butirolactona no eletrólito foi estudada e comprovou-se que o acréscimo de GBL no sistema proporcionou um aumento nos valores de condutividade em cerca de três ordens de magnitude. Esse resultado foi relacionado a dois efeitos principais:

- Aumento do coeficiente de difusão dos íons presentes no eletrólito, proporcionada por um meio menos viscoso.
- Aumento da formação dos poliiodetos (I_5^-) com o acréscimo de GBL e LiI/I₂ no eletrólito.

É importante ressaltar que a idéia de aumentar a condutividade do eletrólito polimérico foi atingida, visto que para eletrólitos poliméricos sólidos (P(EO/EM)/LiI/I₂) a condutividade obtida é da ordem de $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$. Além disso, obteve-se um eletrólito gel com estabilidade dimensional, o que é importante para diminuir os problemas de vazamento das células solares.

O efeito do aumento da condutividade do eletrólito no desempenho das células solares de TiO_2 /corante foi avaliado por meio das análises das curvas de corrente-potencial. O dispositivo montado com o eletrólito gel contendo a maior concentração de GBL e LiI/I_2 apresentou a maior fotocorrente, $14,5 \text{ mA cm}^{-2}$ a 100 mW cm^{-2} , que foi relacionada ao aumento da difusão dos íons e da condutividade do eletrólito. Por outro lado, o potencial de circuito aberto mostrou uma tendência oposta à observada para fotocorrente, uma queda significativa com a adição de GBL de 0,2 V, do sólido para o gel contendo 70% (massa) de GBL.

A diminuição dos valores de potencial de circuito aberto com o aumento da concentração de GBL no eletrólito foi relacionado a intensificação dos processos de recombinação nas interfaces TiO_2 /corante e TiO_2 /eletrólito. Esse efeito limita a eficiências das células solares, e não é tarefa simples o seu entendimento, pois envolve muitas variáveis, tais como: difusão das espécies redox no eletrólito, molhabilidade do filme TiO_2 /corante com o eletrólito, agregação e possíveis mudanças de morfologia do corante sensibilizador ancorado na superfície do TiO_2 com adição do eletrólito polimérico, são alguns dos muitos exemplos que comprometem estas interfaces.

É importante considerar que o eletrólito desenvolvido nesse trabalho contém uma grande quantidade de LiI . Assim, o efeito majoritário do aumento dos processos de recombinação nas interfaces TiO_2 /corante e TiO_2 /eletrólito foi relacionado à maior intercalação/adsorção de Li^+ na estrutura do TiO_2 e formação das espécies I_5^- no eletrólito, proporcionada por um sistema de menor viscosidade (70% GBL). De fato, cálculos teóricos foram feitos e confirmaram uma maior afinidade eletrônica da espécie I_5^- quando comparada aos íons I_3^- . A maior afinidade eletrônica dos poliiodetos e a

intercalação/adsorção de Li^+ na estrutura do TiO_2 explicam a redução do tempo de vida do elétron e a aceleração dos processos de recombinação, observadas nas medidas de espectroscopia de absorção transiente para a célula solar montada com o eletrólito contendo a maior quantidade de GBL.

A adição de TBP e de éteres coroa no eletrólito mostrou-se uma proposta promissora para aumentar o potencial de circuito aberto e a eficiência das células solares de TiO_2 /corante. Esse resultado é reflexo da minimização dos processos de recombinação nas interfaces devido, a passivação dos centros de recombinação do filme de TiO_2 pelas moléculas de TBP adsorvidas na superfície desse óxido e diminuição dos processos de intercalação e adsorção de íons lítio na estrutura do filme de TiO_2 proporcionada pela adição de éter coroa. Dispositivos com 4,1% de eficiência (100 mW cm^{-2}) foram obtidos com a adição de 6% de TBP no eletrólito. Neste contexto, outros aditivos poderiam também ser explorados visando o aumento de eficiência das células solares, tais como: uso de outras moléculas derivadas de piridina, ou até mesmo moléculas de DNA, que contém em sua estrutura grupos básicos possíveis de interagir com os sítios ácidos do TiO_2 .

A estabilidade das células solares de TiO_2 /corante preparadas com o eletrólito polimérico (P(EO/EM)/LiI/I₂) contendo 6% de TBP e diferentes concentrações de GBL foram testadas sob estresse térmico. As células solares apresentaram estabilidade adequada frente ao aumento da temperatura até 55 °C. Após essa temperatura foi observada uma diminuição da eficiência para ambos os dispositivos montados com o eletrólito que continha 30% e 70% de GBL (massa).

Para os testes realizados a temperatura constante de 25 °C, foi observada uma perda de eficiência após o 5 ° dia de medida, no qual foi relacionado a

vários fatores, dentre eles: migração do corante de rutênio para o eletrólito, evaporação da acetona residual utilizada na preparação da solução do eletrólito, sublimação de iodo presente no eletrólito, instabilidade do contraeletrodo e fotodegradação do copolímero e da GBL.

Do ponto de vista científico e da compreensão dos processos ocorrendo dentro do dispositivo durante os testes de estabilidade, caracterizações adicionais permitiriam esclarecer e entender melhor o papel de cada componente na diminuição da eficiência da célula solar com a temperatura e com a duração do teste. Poderiam ser usadas técnicas como: (1) espectroscopia de impedância eletroquímica, (2) espectroscopia Raman, (3) espectroscopia de raios-X, (4) espectroscopia de absorção transiente e (5) espectroscopia de infravermelho.

A otimização da estabilidade das células solares montadas com eletrólito polimérico gel depende de muitos fatores. No que diz respeito ao eletrólito, é provável que para obtenção de células solares estáveis sejam necessárias mudanças na sua composição, por exemplo, troca de solvente (acetona) e investigação de outros aditivos estáveis termicamente. A solução desse problema pode ser a chave para fabricação e comercialização de células solares de TiO_2 /corante utilizando eletrólito polimérico. Neste contexto, já foi depositado um novo pedido de depósito de patente no INPI.

Acredita-se que, de modo geral, essa Tese cumpriu os principais objetivos de forma satisfatória, tanto na preparação do eletrólito polimérico, como na aplicação desse eletrólito nas células solares de TiO_2 /corante. As idéias que surgiram durante o desenvolvimento desse trabalho são promissoras para possível continuação nessa linha de pesquisa, principalmente quanto à estabilidade do dispositivo.

APÊNDICE

A.1. Introdução

No apêndice são apresentados resultados referentes à análise e a aplicação em células solares dos eletrólitos poliméricos gel preparados com a matriz polimérica de poli(óxido de etileno-*co*-2-(2-metoxietoxi) etil glicidil éter – alil glicidil éter) (P(EO/EM/AGE)) contendo GBL, LiI, I₂ e diferentes quantidades de nanotubo de carbono de múltiplas camadas (MWCNT) funcionalizado.

Nanotubos de carbono

Em geral, os nanotubos de carbono podem ser classificados por dois tipos principais: de paredes múltiplas (MWCNT, *multi-wall carbon nanotubes*) e nanotubos de parede simples (SWCNT *single-wall carbon nanotubes*). Devido às suas propriedades eletrônicas e mecânicas, os nanotubos de carbono (MWCNT e SWCNT) têm sido amplamente utilizados na preparação de contraeletrodos para aplicação em células solares^{1,2}.

Devido ao forte caráter apolar dos nanotubos de carbono, átomos ou moléculas podem ser adsorvidos ou ligados quimicamente na sua estrutura, alterando as suas propriedades originais, este processo é conhecido no meio científico como funcionalização³. As funcionalizações dos nanotubos podem ocorrer por meio de interações covalentes ou não-covalentes em suas paredes ou pontas, constituindo em uma forma interessante de explorar o potencial de aplicação desse material em nanotecnologia.

A funcionalização tem sido utilizada para anexar na superfície do nanotubo grupos químicos por meio de ligações covalentes⁴. Entre os vários grupos usados para a funcionalização, destaca-se o grupo carboxílico, considerado grupo padrão para este tipo de proposta, conforme ilustrado na

Figura A.1. Isto ocorre porque o carbono do grupo COOH liga-se covalentemente aos carbonos do nanotubo, tornando fácil a remoção do grupo OH, o que permite anexar outros grupos ou moléculas⁵.

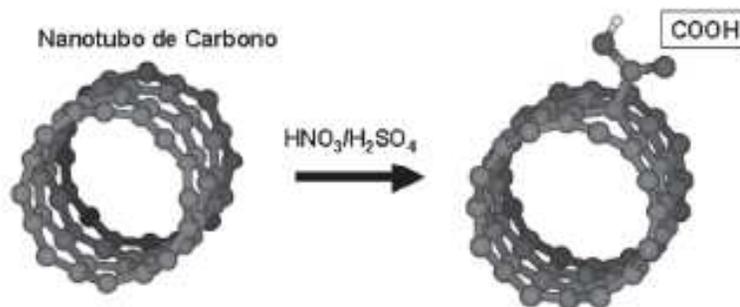


Figura A.1 – Rota química usada para anexar grupos COOH em nanotubos de carbono⁵.

Os nanotubos de carbono não são compatíveis com todos os solventes, devido à sua inércia química. Além disso, é difícil obter uma solução completamente homogênea de nanotubos. Devido principalmente à sua natureza apolar, os nanotubos de carbono não interagem muito bem com uma matriz polimérica polar, diminuindo significativamente a eficiência do processo de dispersão dos nanotubos no polímero, conforme relatado por Garea e cols.⁶. Assim, modificar e ativar os nanotubos de carbono é uma tarefa essencial para aumentar sua reatividade e expandir sua aplicação. A modificação química dos nanotubos não só aumenta seu poder de dispersão em solventes ou compósitos, mas também pode aumentar sua compatibilidade com a matriz polimérica polar. A partir da introdução de pequenas quantidades de nanotubos, as propriedades elétricas e mecânicas de um eletrólito podem melhorar significativamente⁷. O caráter transportador de buracos dos nanotubos de carbono oferece a oportunidade de aplicar esses materiais incorporados com o eletrólito. Este procedimento visa criar um

sistema único, capaz de melhorar as propriedades de transporte no eletrólito e contribuir para aumentar a eficiência das células.

A.2. Parte experimental

Todos os eletrólitos foram preparados inicialmente com 10% de polímero, 90% GBL, 20 % LiI e 2% de I₂ (massa). Para melhorar a estabilidade dimensional do eletrólito gel P(EO/EM/AGE)/GBL/LiI/I₂, realizou-se o processo formação de ligações cruzadas (do inglês, *cross-linking*), de acordo com o procedimento experimental descrito na literatura⁸. Esse processo foi feito por meio da adição de peróxido de benzoíla no eletrólito e exposição do sistema a uma temperatura de 60 °C durante 30 minutos.

Os MWCNT (Aldrich) foram funcionalizados de acordo com o seguinte procedimento experimental: os MWCNT com aproximadamente 90% de pureza e diâmetro variando entre 110 e 170 nm e comprimento entre 5 e 9 µm foram introduzidos em um recipiente de vidro contendo a proporção 3:1 de H₂SO₄ e HNO₃ (Aldrich). Os nanotubos de carbono permaneceram na solução ácida durante 18 horas sob agitação. Após este período foram introduzidos em um banho de ultrassom e na sequência os nanotubos foram filtrados e secos à vácuo até que a massa permanecer constante.

A seguir serão apresentados resultados de caracterização dos MWCNT, dos eletrólitos poliméricos gel contendo esses materiais e das células solares montadas com esses eletrólitos.

A.3. Resultados

A Figura A.2 apresenta os espectros Raman dos MWCNT, antes e após a funcionalização em solução ácida.

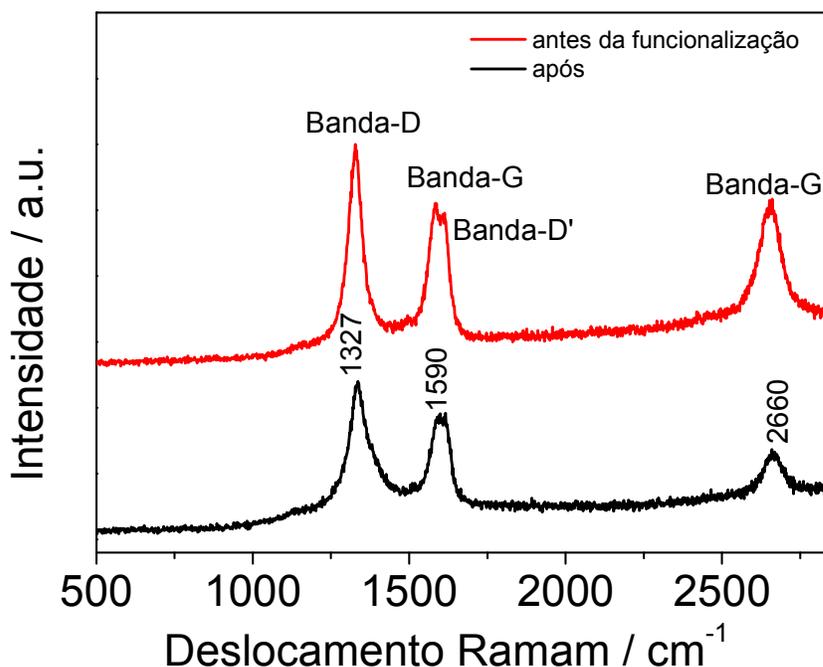


Figura A.2 – Espectros Raman dos MWCNT, antes e após a funcionalização em solução ácida, excitação do laser em 633 nm.

Conforme apresentado na Figura A.2, os nanotubos de carbono apresentam um espectro Raman, cuja banda G é típica de nanotubos semicondutores (simétrica e estreita). Após a funcionalização com grupos carboxílicos observamos um aumento da banda D e do seu segundo harmônico, banda D'. A razão da intensidade entre as bandas (D/D') aumenta com a funcionalização: antes da funcionalização esta razão é de 1,15, após a funcionalização de 1,25. Esse resultado sugere o aumento das concentrações de defeitos no material, provavelmente introdução dos grupos carboxílicos em sua estrutura. Nenhuma alteração no número de onda dos modos vibracionais foi constatada para o segundo harmônico da banda G'.

A Figura A.3 mostra a imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura dos MWCNT após o processo de funcionalização. Observa-se que após o procedimento de funcionalização os MWCNT apresentam uma morfologia tubular dispersos aleatoriamente sobre a forma de feixes, indicando que a funcionalização foi adequada e não destruiu os nanotubos.

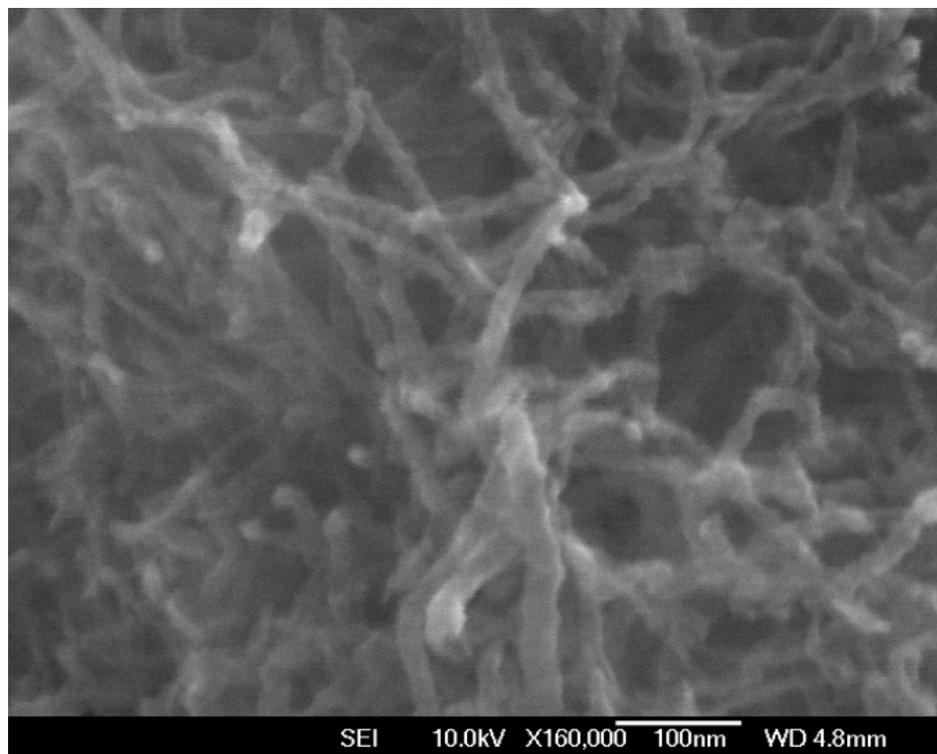


Figura A.3 – Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura para a amostra de MWCNT após o procedimento de funcionalização em solução ácida.

A Figura A.4 mostra a imagem do eletrólito polimérico em três estágios diferentes de preparação: (a) eletrólito polimérico à temperatura ambiente, (b) eletrólito polimérico após exposição à temperatura de 60°C e com adição de peróxido de benzoíla e (c) eletrólito polimérico contendo 3% em massa de MWCNT, após exposição à temperatura de 60°C com adição de peróxido de benzoíla. Todos os eletrólitos foram preparados inicialmente com 10% polímero, 90% GBL, 20 % LiI e 2% de I₂ (massa).

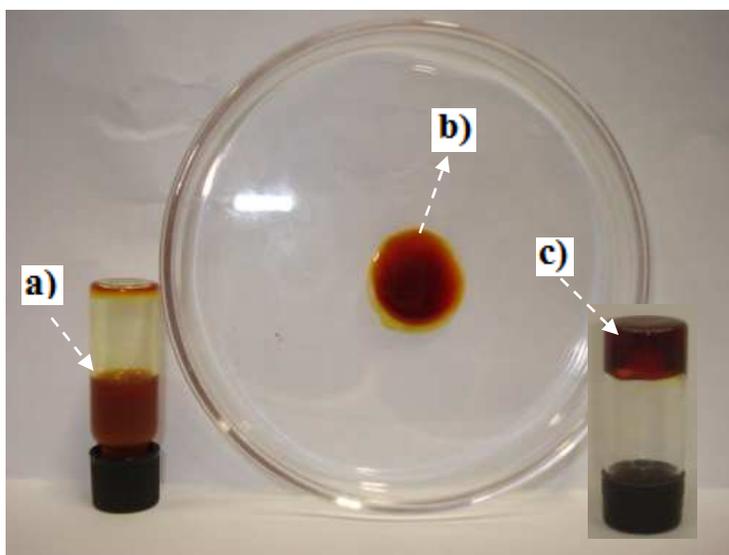


Figura A.4 – Fotografia do eletrólito polimérico: (a) eletrólito gel sem ligações cruzadas, (b) eletrólito polimérico com ligações cruzadas e (c) eletrólito polimérico com ligações cruzadas, contendo 3% massa de MWCNT.

A imagem mostrada na Figura A.4 foi registrada após 12 horas mantendo-se a placa e os recipientes de vidro na posição vertical. Durante esse tempo não foi observada fluidez do sistema para os eletrólitos preparados com o processo de ligações cruzadas, Figuras A.4 (b) e (c), constituindo uma importante característica para a construção de células solares.

Na Figura A.5 estão apresentadas as curvas de DSC do eletrólito polimérico gel P(EO/EM/AGE)/GBL/LiI/I₂, contendo diferentes quantidades de MWCNT: (a) antes do processo de ligações cruzadas e (b) após o processo de ligações cruzadas.

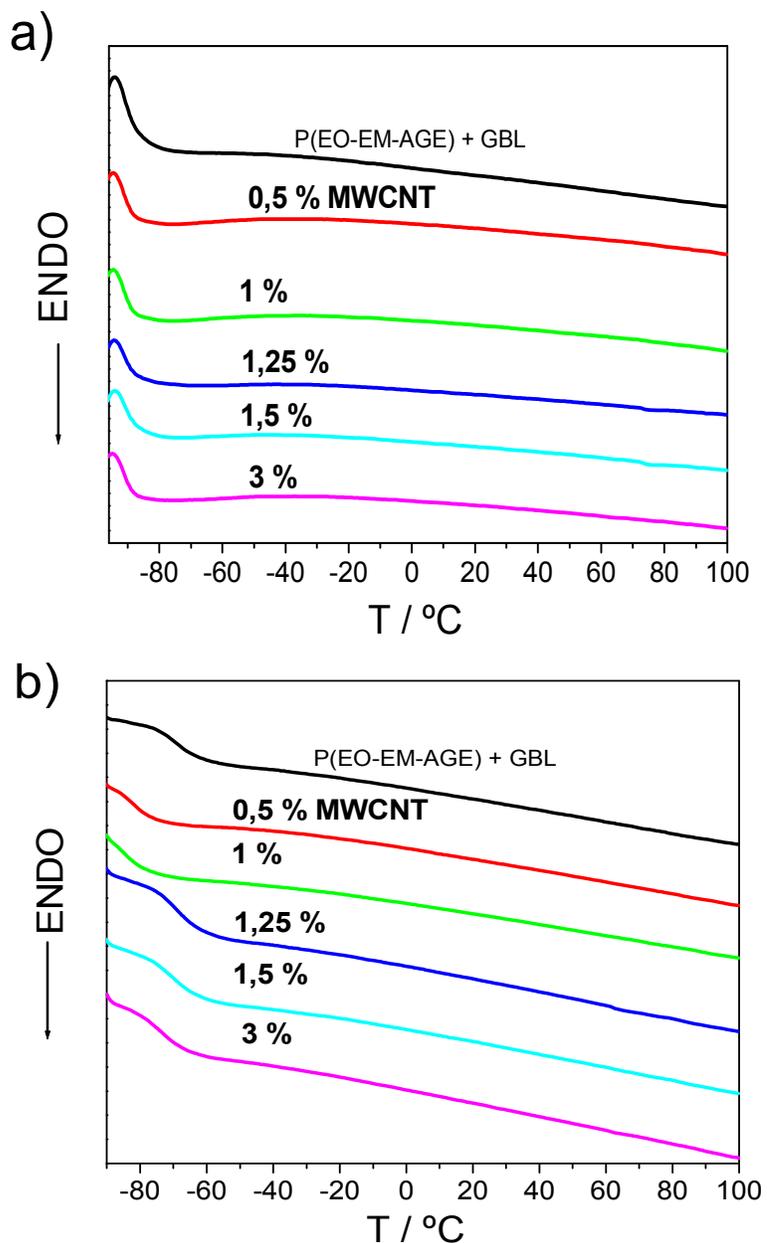


Figura A.5 – Curvas de DSC do eletrólito polimérico contendo diferentes concentrações de MWCNT: (a) antes do processo de ligações cruzadas e (b) após o processo de ligações cruzadas.

A Figura A.6 mostra o efeito do processo de ligações cruzadas na temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero.

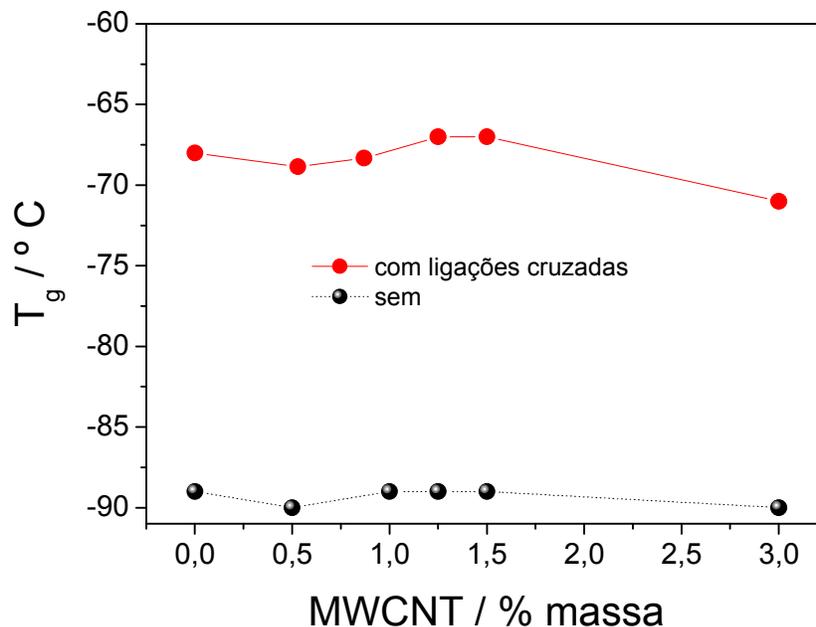


Figura A.6 – Evolução da T_g em relação à concentração de MWCNT para o eletrólito preparado com e sem ligações cruzadas. Esses dados foram obtidos das curvas de DSC apresentadas na Figura A.5.

Observa-se na Figura A.6 um aumento da T_g após o processo de ligações cruzadas. Esse efeito é um indicativo da redução na mobilidade das cadeias do P(EO/EM/AGE). É importante observar nessa figura que não houve uma mudança significativa da T_g do polímero com a adição de MWCNT no eletrólito.

A Figura A.7 apresenta o gráfico de condutividade para os eletrólitos poliméricos P(EO/EM/AGE)/GBL/LiI/I₂ preparados com diferentes concentrações de MWCNT à temperatura de 25 °C. Essas medidas foram realizadas para o eletrólito preparado com e sem ligações cruzadas.

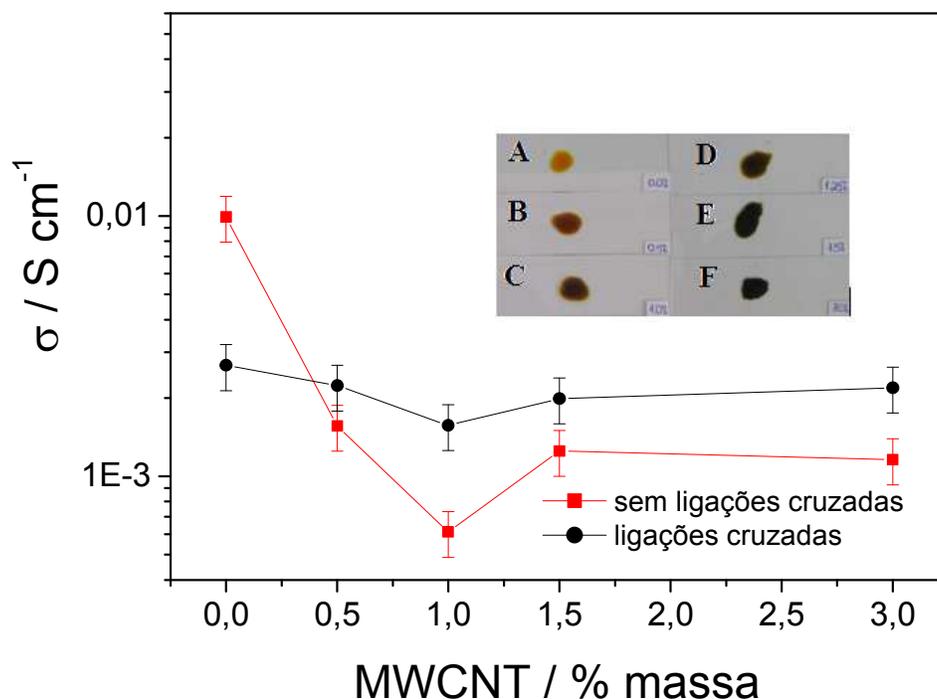


Figura A.7 – Condutividade dos eletrólitos poliméricos gel preparados com P(EO/EM/AGE) e diferentes quantidades de MWCNT. As medidas foram feitas para o eletrólito preparado com e sem ligações cruzadas. O inserto nesta figura apresenta a imagem do eletrólito polimérico gel depositado sobre uma placa de vidro: (A) sem adição de MWCNT, (B) 0,5 %, (C) 1 %, (D) 1,25%, (E) 1,5% e (F) 3% MWCNT (massa).

Pode-se observar na Figura A.7 um aumento da condutividade do eletrólito após o processo de ligações cruzadas e adição de MWCNT. Esse efeito é um indicativo do aumento da percolação dos nanotubos de carbono no sistema, que contribui para aumentar o transporte de buracos desses materiais.

A Figura A.8 (a) exibe os espectros Raman dos eletrólitos poliméricos gel em função da quantidade de MWCNT. Essas medidas foram feitas após o processo de ligações cruzadas no eletrólito.

A Figura A.8 (b) mostra a estimativa da razão da intensidade máxima dos picos Raman entre as espécies poliidetos (I_5^- , 142 cm^{-1}) e triiodetos (I_3^- , 110 cm^{-1}) em função da concentração de MWCNT no eletrólito. O aumento da concentração de MWCNT provocou uma diminuição da concentração de poliidetos no eletrólito, provavelmente devido ao aumento da viscosidade do eletrólito.

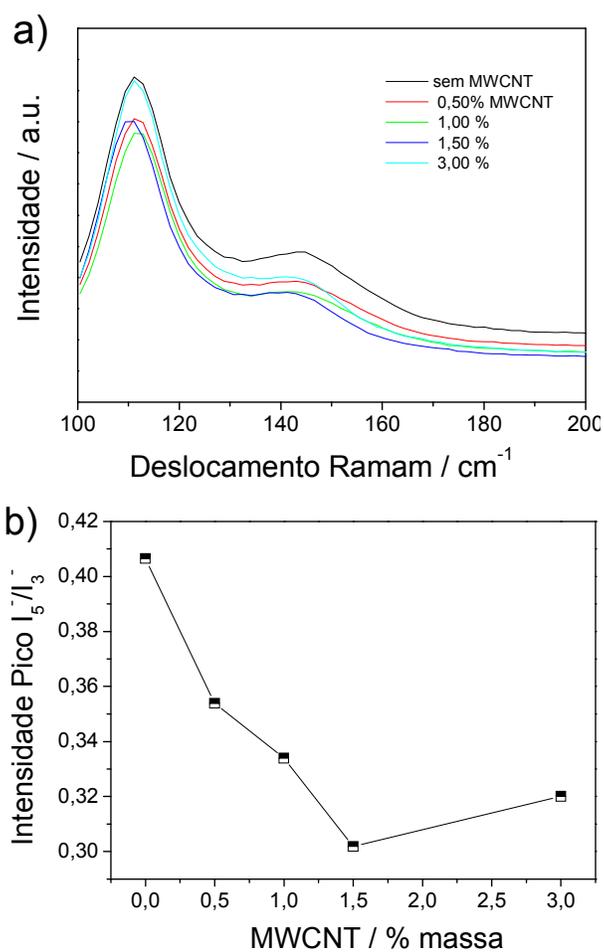


Figura A.8 – (a) espectros Raman dos eletrólitos poliméricos contendo diferentes concentrações de MWCNT, (b) razão da intensidade dos picos Raman entre as espécies poliideto (I_5^-) e triiodeto (I_3^-).

As curvas de corrente-potencial (I-V) das células solares de TiO₂/corante montadas com o eletrólito polimérico (P(EO/EM/AGE)/GBL/LiI/I₂) estão mostradas na Figura A.9, juntamente com os principais parâmetros elétricos. Essas medidas foram realizadas antes e após o processo ligações cruzadas no eletrólito polimérico. Nessa figura é observada uma pequena redução da fotocorrente após o processo de ligações cruzadas no eletrólito, o que provavelmente está relacionado com a diminuição da condutividade do eletrólito.

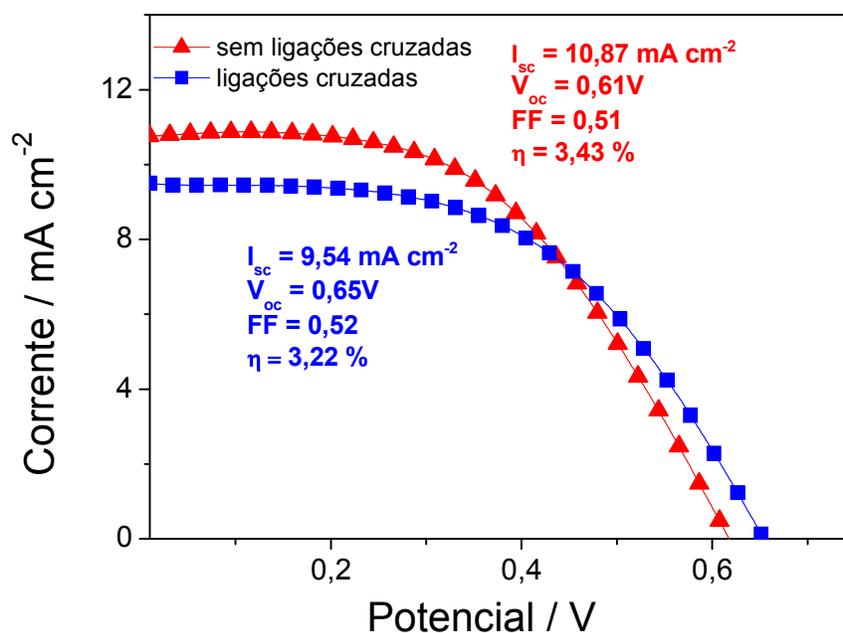


Figura A.9 – Curvas de corrente-potencial (I-V) das células solares de TiO₂/corante utilizando eletrólitos poliméricos (P(EO/EM/AGE)/GBL/LiI/I₂) preparados com e sem processo de ligações cruzadas. As medidas foram conduzidas com iluminação de 100 mW cm⁻². Foi utilizado filtro AM 1.5, área ativa de 0,25 cm², espessura do filme de TiO₂ de 8 μm e velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹.

As curvas de corrente-potencial (I-V) das células solares TiO₂/corante montadas com eletrólito polimérico P(EO/EM/AGE)/GBL/LiI/I₂ após o processo de ligações cruzadas e contendo diferentes quantidades de MWCNT estão mostradas na Figura A.10. Os principais parâmetros (corrente de curto circuito (I_{sc}), potencial de circuito aberto (V_{oc}), fator de preenchimento (FF) e eficiência (η) estão inseridos no gráfico.

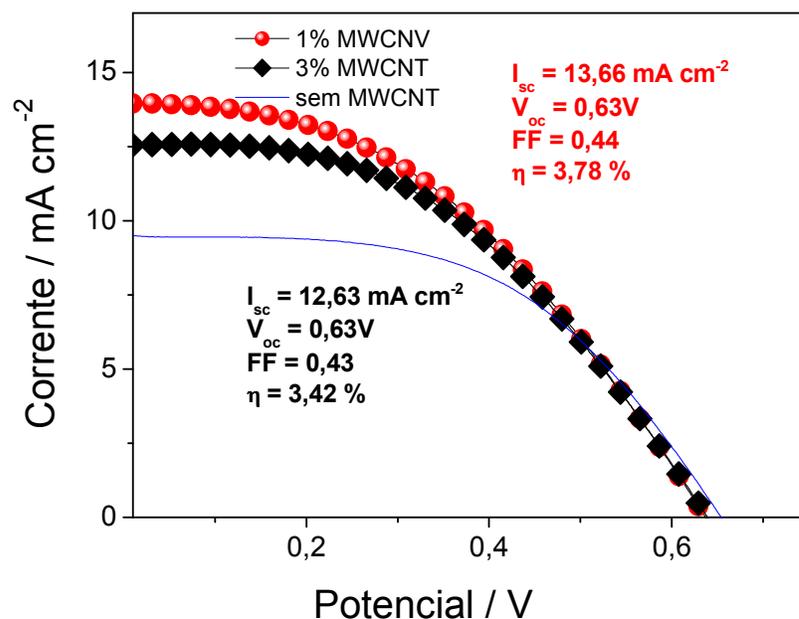


Figura A.10 – Curvas de corrente-potencial (I-V) características das células solares de TiO₂/corante utilizando eletrólitos poliméricos (P(EO/EM/AGE)/GBL/LiI/I₂) após o processo de ligações cruzadas e contendo diferentes quantidades MWCNT. As medidas foram conduzidas com iluminação 100 mW cm⁻², utilizado filtro AM 1.5, área ativa de 0,25 cm², espessura do filme de TiO₂ de 8 μm e velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹.

De acordo com a Figura A.10 a adição de nanotubos de carbono no eletrólito polimérico mostrou-se promissora, pois houve intensificação da fotocorrente e da eficiência da célula solar, apresentando valores superiores aos obtidos sem a adição de MWCNT. Esse efeito sugere que o MWCNT atua no transporte de buracos no eletrólito P(EO/EM/AGE)/GBL/LiI/I₂.

A.5. Conclusões

Foi possível realizar o processo de ligações cruzadas no eletrólito polimérico P(EO/EM/AGE/GBL/LiI/I₂) com exposição do sistema a temperatura de 60°C. Após este processo, o eletrólito apresentou excelente estabilidade dimensional, mesmo com a adição de 90% de GBL (massa). A incorporação de nanotubos de carbono de múltiplas camadas no eletrólito polimérico, proporcionou um aumento de eficiência da célula solar. Esses sistemas continuam sob investigação.

A.6. Referências

-
- ¹T. Umeyama, H. Imahori, Carbon nanotube-modified electrodes for solar energy conversion *Energy Environmental Science* **30**, 120 (2008).
 - ²H. Zhu, H. Zeng, V. Subramanian, C. Masarapu, K. H. Hung, B. Wei, Anthocyanin-sensitized solar cells using carbon nanotube films as counter electrodes *Nanotechnology* **19**, 465204 (2008).
 - ³M. V. Naseh, A. A. Khodadadi, Y. Mortazavi, O. A. Sahraei, F. Pourfayaz, S. M. Sedghi, Functionalization of carbon nanotubes using nitric acid oxidation and DBD plasma *World Academy of Science, Engineering and Technology* **49**, 177 (2009)
 - ⁴S. B. Fagan, R. Mota, A. J. R. Silva, A. Fazzio, Substitutional Si Doping in Deformed Carbon Nanotubes *Nano Letters* **4**, 975 (2004).
 - ⁵A. G. Souza Filho, S. B. Fagan, Funcionalização de nanotubos de carbono, *Quimica Nova* **30**, 1695 (2007).
 - ⁶G. Nechifor, S. I. Voicu, A. C. Nechifor, S. Garea, Nanostructured hybrid membrane polysulfone-carbon nanotubes for hemodialysis *Desalination* **241**, 342 (2009).
 - ⁷S. Suttiruengwong, W. Sricharussin, Composite polymer electrolyte for dye-sensitized solar cells: role of multi-walled carbon nanotubes *Advanced Materials Research* **93**, 31 (2010).
 - ⁸A. T. Cruz, G. G. Silva, P. P. Souza, T. Matencio, J. M. Pernaut, M. A. De Paoli, Cross-linking effect on thermal, conducting and electrochemical properties of an elastomeric polymer electrolyte *Solid State Ionics* **159**, 301 (2003).

