



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

BRUNO HONDA DE OLIVEIRA

**ELETRÓLITOS POLIMÉRICOS DE POLI(ÓXIDO DE ETILENO) E
POLIFLUORETOS PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES DE
TiO₂/CORANTE**

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

ORIENTADOR: PROF.^a. DR.^a. CLAUDIA LONGO

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA
POR BRUNO HONDA DE OLIVEIRA, E ORIENTADA PELA PROF.^a. DR.^a. CLAUDIA LONGO.**

Assinatura do Orientador

CAMPINAS, 2011

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR SIMONE LUCAS - CRB8/8144 -
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP**

OL4e Oliveira, Bruno Honda de (1985-).
Eletrólitos poliméricos de poli(óxido de etileno) e polifluoretos para aplicação em células solares de TiO₂/corante / Bruno Honda de Oliveira. – Campinas, SP: [s.n.], 2011.

Orientador: Claudia Longo.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Célula solar. 2. Eletrólito polimérico. 3. Polióxido etileno. 4. Polifluoretos. I. Longo, Claudia. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Polymer electrolytes of poly (ethylene oxide) and polyvinylidene for application in TiO₂/dye solar cells

Palavras-chave em inglês:

Solar cell
Polymer electrolyte
Poly (ethylene) oxide
Polyvinylidene

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Mestre em Química na área de Físico-Química

Banca examinadora:

Claudia Longo [Orientador]
Silmara das Neves
André Luiz Barboza Formiga

Data de defesa: 13/10/2011

Programa de pós-graduação: Química

"Na vida, há momentos que parecem que estamos dentro de um túnel. Porém, ao atravessá-lo podemos ver novamente uma maravilhosa paisagem. O que não podemos fazer é parar no meio."

(Daisaku Ikeda)

**“Não faz mal que seja pouco,
o que importa é que o avanço de hoje
seja maior que o de ontem.
Que nossos passos de amanhã
sejam mais largos que os de hoje.”**

(Daisaku Ikeda)

*Aos meus pais Sergio e Darlene,
A minha tia Regina e meu Vô Sadao
Aos meus irmãos Felipe e Guilherme*

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora Prof^ª. Dr^ª. Claudia Longo pela orientação, oportunidade, apoio, paciência e amizade.

Aos Prof. Dr. Marco Aurélio De Paoli e Prof^ª. Dr^ª. Ana Flavia Nogueira pelo acesso ao laboratório e alguns equipamentos utilizados neste trabalho.

Aos amigos de Laboratório, Haroldo, Thiago, Rúbia, Reginaldo, Marina e Henrique pela amizade ensinamentos.

Ao pessoal Projeto de Alfabetização da BSGI por todo apoio e amizade nestes anos.

Aos funcionários do IQ que contribuíram, direta ou indiretamente, na realização deste projeto.

A todos os professores, desde o Ensino Fundamental até a Pós-Graduação, que contribuíram nesta caminhada.

Aos meus pais, Sergio de Oliveira e Darlene T. Honda de Oliveira, e irmãos, Felipe e Guilherme, a minha tia Regina por todo carinho, incentivo e amor incondicional.

Ao apoio da Comandante de Mar-e-Guerra Ana Maria Vaz e do Comandante Mário Alves para a finalização desta dissertação.

Aos amigos, do CTMSP Renato, Lili, Fernanda, Rodney, Alessandra, Stephanie, Neto e Samuel pela convivência, amizade e apoio.

Ao apoio de minha avó Antonia (*in memorian*) que esteve presente em toda minha vida.

CURRICULUM

Formação Acadêmica

Bacharel em Química

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, 2005 – 2008.

Cursos

Curso “Aproveitando cores para ensinar e aprender Química” Ag/ 2005.

Curso “Tópicos de Química Medicinal” Out/2005. Carga horária de 12 horas.

Curso “Introdução da Cosmetologia” Out/ 2005 (12 horas)

Curso “História da Ciência e Formação de Professores” Jul/ 2006. (8 horas)

Curso “Linguagem de Sinais- histórico e noções básicas” 2006 Jul/2006. (8 horas).

Curso “Química Medicinal” Out/ 2006. (12 horas)

Curso “Radioproteção” Ag/2011 (40 horas)

Congressos

OLIVEIRA, B. H., LONGO, C. Eletrólitos poliméricos contendo NaI/I₂, poli (óxido de etileno) e polifluo-retos para aplicação em células solares de TiO₂/corante. In: 34^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011, Florianópolis. Livro resumos 34 RA-SBQ, 2011. , 2011.

GODOI, D. R. M., OLIVEIRA, B. H., PEREZ, J., VILLULLAS, H.M. Oxidação de etanol sobre catalisadores de Pt-Sn nanoparticulados preparados por microemulsão In: XVIII Congresso da Sociedade Ibero-Americana de Eletroquímica, 2008, Medellín.

OLIVEIRA, B. H., PEREZ, J., VILLULLAS, H.M. Preparação de nanoparticulas suportadas sobre carbono modificado com oxido de estanho.. Apresentação de Poster / Painel no(a) XX congresso de iniciação científica, 2008. (Congresso)

OLIVEIRA, B. H., PEREZ, J. VILLULLAS, H.M. Oxidação de Etanol sobre Catalisadores de Pt/C-SnO₂ preparados por Sol-Gel. Apresentação de Poster / Painel no(a) XIX CIC- Congresso de Iniciação Científica, 2007. (Congresso)

Informações Adicionais

Projeto Social - Participação do Grupo Alquimia do Instituto de Química- UNESP Araraquara Mar/ 2005 -Mar/ 2007.

Projeto Social – Integrante da banda musical Tayo Ongakutai de São Paulo desde 2005.

Projeto Social- Monitor do Projeto de Alfabetização da BSGI desde 2009.

RESUMO

As células fotoeletroquímica de TiO_2 /corante, que convertem energia solar em elétrica, são constituídas por fotoeletrodo de TiO_2 modificado com um corante, contra-eletródo de Pt e um eletrólito contendo o par redox I^-/I_3^- . Neste trabalho, investigaram-se eletrólitos constituídos por NaI/ I_2 dissolvido em uma matriz polimérica de poli(óxido de etileno), PEO, contendo 10% (em massa) dos polifluoretos polivinilideno (PVdF) e polivinilideno hexafluoro-propileno, PVdF-HFP. Inicialmente, averiguou-se que um eletrólito constituído por 14% de NaI (em relação à massa de PEO) em PEO/PVdF-HFP apresentou melhor desempenho em uma célula solar que um eletrólito similar em matriz PEO/PVdF. Determinou-se então, para eletrólitos de PEO/PVdF-HFP, a condutividade iônica em função da concentração de NaI para filmes depositados entre eletrodos bloqueantes de aço. O valor máximo de condutividade, $0,3 \text{ mScm}^{-1}$, foi obtido para o eletrólito contendo $m_{\text{NaI}}/m_{\text{PEO}} = 20\%$. Em uma célula simétrica, constituída por dois eletrodos de Pt, os voltamogramas cíclicos obtidos para este eletrólito apresentaram picos bem definidos, indicando a reversibilidade do par redox neste eletrólito. A adição de 10% (em massa) de PVdF-HFP proporciona característica amorfa à matriz polimérica, o que garante alta mobilidade iônica. As células solares preparadas com este eletrólito (área ativa de $0,5 \text{ cm}^2$) apresentaram, no 1º dia, valores médios de corrente de curto circuito de $3,9 \text{ mA cm}^{-2}$ e potencial de circuito aberto, V_{OC} , de $0,6\text{V}$ e eficiência de conversão $1,1\%$ sob irradiação de um simulador solar (120mWcm^{-2} , 27°C). Através de medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica sob irradiação (no V_{OC} , $\pm 10 \text{ mV}$), observou-se baixa resistência em série e estimou-se o coeficiente de difusão das espécies redox no sistema em $D = 3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. As curvas corrente-potencial foram determinadas durante 30 dias consecutivos; sendo observada estável depois de 15 dias e uma diminuição de 60% de sua eficiência inicial.

ABSTRACT

Dye-sensitized solar cell convert solar energy in electricity, are made up nanoporous TiO_2 electrode modified by a Ru-complex dye, Pt counter electrode and an electrolyte containing the redox couple I^-/I_3^- . This dissertation was to investigate electrolytes consisting of NaI/I_2 dissolved in a polymer matrix of poly (ethylene oxide), PEO, containing 10% (by weight) of polyvinylidene polyvinylidene (PVDF) and polyvinylidene Hexafluorosilicic propylene, PVdF-HFP. Initially, it was found that electrolyte content 14% of NaI ($m_{\text{NaI}}/m_{\text{PEO}}$) in PEO / PVdF-HFP performed better on a solar cell array in a similar electrolyte PEO / PVdF. It was determined then to electrolyte PEO / PVdF-HFP, the ionic conductivity as a function of NaI concentration for films deposited between steel blocking electrodes. The maximum conductivity, 0.3 mScm^{-1} , was obtained for the electrolyte containing $m_{\text{NaI}} / m_{\text{PEO}} = 20\%$. In a symmetric cell, consisting of two Pt electrodes, the cyclic voltammograms obtained for this electrolyte showed well defined peaks, indicating the reversibility of the redox couple in electrolyte. The addition of 10% (in mass) of PVdF-HFP provides the characteristic amorphous polymer matrix, which ensures high ion mobility. Solar cells prepared with this electrolyte (active area 0.5 cm^2) presented on first day, mean values of short circuit current of 3.9 mA cm^{-2} and open circuit potential, V_{OC} of 0.6 V and conversion efficiency of 1.1% under irradiation of a solar simulator (120mWcm^{-2} , 27° C). Through measures electrochemical impedance spectroscopy under irradiation (in V_{oc} , $\pm 10 \text{ mV}$), there was low resistance in series and estimated the diffusion coefficient of redox species in the system at $D = 3.10^{-4} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$. The current-potential curves were determined for 30 consecutive days, being observed stable after 15 days and a decrease of 60% of its initial efficiency.

Sumário

Lista de Figuras	ix
Lista de Tabelas	xi
Lista de Abreviaturas e Siglas	xiii
1 Introdução	1
1.1 Células Solares de TiO ₂ /Corante	2
1.2 Eletrólitos Para Células Solares de TiO ₂ /Corante	5
2 Objetivos	16
3 Avaliação do Desempenho de Eletrólitos PEO/PVdF e PEO/ PVdF -HFP em Células Solares de TiO₂/Corante	17
3.1 Introdução	17
3.2 Metodologia	17
3.2.1 Preparação do Contra-Eletrodo, vidro-FTO-Pt	17
3.2.2 Preparação e Caracterização das Propriedades Eletroquímicas dos Eletrólitos	17
3.2.3 Preparação dos Foeletrodos	19
3.2.4 Caracterização Morfológica dos Eletrodos	20
3.2.5 Avaliação da Quantidade de Corante Adsorvido no Foeletrodo	20
3.2.6 Montagem e Caracterização das Células Solares De TiO ₂ / Corante	21
3.3 Resultados e Discussão	23
3.3.1 Caracterização do Contra-Eletrodo (Pt) e Foto-Eletrodo(TiO ₂)	23
3.3.2 Caracterização do Eletrólito Polimérico	25
3.3.3 Caracterização das Células Solares com Eletrólito Polimérico	29

3.4	Conclusão	32
4	Investigação das Propriedades de Eletrólitos de PEO/ PVdF -HFP	35
4.1	Metodologia	35
4.1.1	Preparação dos Eletrólitos de PEO/ PVdF -HFP contendo diferentes concentrações de NaI/I ₂	35
4.1.2	Análise Térmica dos Eletrólitos	35
4.1.3	Determinação da Condutividade Iônica dos Eletrólitos	36
4.2	Resultados e Discussão	37
4.2.1	Propriedades Térmicas	37
4.2.2	Condutividade Iônica	41
4.2.3	Propriedades Eletroquímicas dos Eletrólitos	42
4.3	Conclusão	44
5	Estabilidade das Células Solares de TiO₂/Corante e do Eletrólito de PEO/ PVdF -HFP	48
5.1	Introdução	48
5.2	Metodologia	49
5.2.1	Preparação e Caracterização dos Eletrólitos e das Células Solares	49
5.2.2	Avaliação da Estabilidade dos Eletrólitos e das Células Solares	51
5.3	Resultados e Discussão	53
5.4	Conclusão	59
6	Principais Resultados e Conclusões	62

Lista de Figuras

Capítulo 1

- Figura 1.1.** Representação de uma célula solar de TiO_2 /corante e das reações envolvidas no processo de conversão de energia solar em energia elétrica. 3
- Figura 1.1.** Estrutura do polímero de polioxietileno. 7
- Figura 1.3.** Ilustração dos polifluoretos (a) Polivinilideno, (b) Polivinilideno de hexafluorpropileno. 8

Capítulo 3

- Figura 3.1.** Representação da célula eletroquímica utilizada para caracterização das propriedades eletroquímicas dos eletrólitos poliméricos. 17
- Figura 3.2.** Estrutura do surfactante Renex₃₀₀. 18
- Figura 3.3.** Ilustração do método de espalhamento da suspensão de TiO_2 sobre o eletrodo de vidro-FTO. 18
- Figura 3.4.** Variação da intensidade da absorção em 530 nm em função da concentração do corante (curva de calibração). 18
- Figura 3.5.** Esquema ilustrativo das etapas da montagem da célula solar de TiO_2 /corante. 20
- Figura 3.6.** Representação ilustrativa de uma curva de corrente- potencial I-V, e dos parâmetros que caracterizam uma célula solar (potencial de circuito aberto, corrente de curto-circuito e a potência máxima gerada pelo dispositivo). 21
- Figura 3.7.** Imagens obtidas por MEV da superfície de vidro-FTO (a) e (b), filmes de platina (c) e (d) e filme de TiO_2 (e) e (f). 22
- Figura 3.8.** Voltamogramas cíclicos obtidos a 10 mV s^{-1} para filmes dos eletrólitos poliméricos de PEO/PVdF e PEO/PVdF-HFP contendo 15 % de NaI e 1,5% de I_2 (em relação à massa de PEO) em células simétricas Pt || eletrólito || Pt. 24
- Figura 3.9.** Diagramas de Nyquist (a) e de Bode (b) dos espectros de impedância eletroquímica de filmes dos eletrólitos poliméricos mantidos entre dois eletrodos de Pt. Detalhe: circuito elétrico equivalente utilizado no ajuste dos dados experimentais. 25
- Figura 3.10.** Curvas corrente-potencial determinadas a 120 mW cm^{-2} para células solares de TiO_2 / corante de 1 cm^2 com eletrólitos poliméricos. 27

- Figura 3.11.** Diagramas de Nyquist (a) e de Bode de (b) dos espectros de impedância eletroquímica de células solares de TiO₂/ corante e eletrólitos poliméricos de NaI/I₂ em PEO/PVdF, PEO/PVdF-HFP, determinadas sob irradiação em potencial de circuito aberto. 29

Capítulo 4

- Figura 4.1.** Representação dos eletrodos e suporte utilizados para determinar a condutividade iônica dos eletrólitos. 34
- Figura 4.2** Curvas de TG(a) e DSC(b) para os polímeros de PEO, PVdF-HFP e PEO/PVdF-HFP. 36
- Figura 4.3.** Eletrólitos de PEO/PVdF-HFP com 14, 20 e 23 % NaI (mNaI/mPEO): curvas de DSC(a) e TG(b). 37
- Figura 4.4.** Filmes obtidos após a evaporação do solvente a partir de soluções em acetona contendo 20% de NaI (m/m) em matriz polimérica de (a) PEO e (b) PVdF-HFP. 37
- Figura 4.5.** Filmes obtidos após a evaporação do solvente a partir de soluções em acetona contendo PEO/PVdF-HFP com (a)9, (b)14, (c)20, (d)23 e (e)28 % NaI (mNaI/mPEO). 38
- Figura 4.6.** Eletrólitos poliméricos de PEO/PVdF-HFP com 9;14; 20, 23 e 28 % NaI (m_{NaI}/m_{PEO}). Diagramas de Nyquist (a) e variação da condutividade iônica em função da concentração relativa de NaI (b) . 39
- Figura 4.7** Voltamogramas cíclicos obtidos para filmes dos eletrólitos poliméricos em células simétricas Pt || eletrólito || Pt, sob 10 mV s⁻¹. 41
- Figura 4.8.** Diagramas de Nyquist (a) e de Bode (b) dos espectros de impedância eletroquímica de filmes dos eletrólitos poliméricos mantidos entre dois eletrodos de Pt. 41

Capítulo 5

- Figura 5.1.** Variação da corrente de curto-circuito em função do tempo sob irradiação (a 120 mW cm⁻²) para uma célula solar de TiO₂/ corante (0,5cm²) e eletrólito polimérico de PEO/PVdF-HFP com 20% de NaI (m_{NaI}/m_{PEO}). 49
- Figura 5.2.** Curvas corrente-potencial determinadas a 120 mW cm⁻² para células solares de TiO₂/ corante (área ativa de 0,5cm²) com eletrólitos poliméricos de PEO/PVdF-HFP contendo diferentes concentrações relativas de NaI/I₂. 50
- Figura 5.3.** Curva de IPCE para o para células solares de TiO₂/ corante de 0,5cm² com 20% de NaI (m_{NaI}/m_{PEO}). 51
- Figura 5.4.** Diagramas de Nyquist e (a) Diagramas de Bode (b) dos espectros de impedância eletroquímica das células solares de TiO₂/ corante e eletrólito polimérico de PEO/PVdF-HFP contendo diferentes 52

	concentrações relativas de NaI/I ₂ . Dados obtidos no 2 ^o dia após montagem dos dispositivo, no potencial de circuito aberto, a 120 mW cm ⁻² .	
Figura 5.5.	Avaliação da estabilidade das células solares de TiO ₂ /corante e eletrólito polimérico PEO/PVDF-HFP .Variação da (a) corrente de curto circuito e da (b) eficiência da conversão de energia sob irradiação em simulador solar (120 mW/cm ² , 27 °C).	54
Figura 5.6.	Curvas corrente-potencial determinadas a 120 mW cm ⁻² para células solares de TiO ₂ / corante de 0,5cm ² com 20% de NaI (m _{NaI} /m _{PEO}).	55
Figura 5.7.	(a) Voltamogramas cíclicos obtidos, (b) corrente de pico anódico, para o eletrólito polimérico PEO/PVDF-HFP com 20% de NaI (m _{NaI} /m _{PEO})em células simétricas Pt eletrólito Pt, sob 10 mV s ⁻¹ durante 30 dias.	56

Lista de tabelas

Capítulo 3

Tabela 3.1.	Valores dos picos anódicos e catódicos (a 10mV.s ⁻¹) para filmes de diferentes eletrólitos em células simétricas Pt eletrólito Pt, com 1 cm ²	25
Tabela 3.2.	Parâmetros obtidos utilizando o circuito equivalente R(C(RO)) no ajuste dos espectros de impedância dos eletrólitos de PEO/PVdF e PEO/PVdF-HFP.	26
Tabela 3.3.	Corrente de curto-circuito, potencial de circuito aberto e eficiência de conversão para células solares de TiO ₂ /corante preparadas com diferentes eletrólitos poliméricos.	28
Tabela3.4.	Parâmetros obtidos utilizando o circuito equivalente R(C(RO)) (RC) no ajuste dos espectros de impedância das células solares preparadas com PEO/PVdF e PEO/PVdF-HFP.	29

Capítulo 4

Tabela4.1.	Parâmetros para estimativa da condutividade iônica (σ) de eletrólitos de PEO/PVdF-HFP contendo diferentes valores de concentração relativa de NaI.	40
Tabela 4.2.	Eletrólitos poliméricos de PEO/PVdF-HFP contendo diferentes valores de concentração relativa de NaI: parâmetros obtidos através do ajuste dos espectros de impedância para células simétricas (0,5 cm ²)Pt eletrólito Pt.	42

Capítulo 5

Tabela 5.1.	Corrente de curto-circuito, potencial de circuito aberto e eficiência de conversão para células solares de TiO_2 /corante com eletrólito polimérico PEO/PVDF-HFP com 14, 20, 23% de NaI ($m_{\text{NaI}}/m_{\text{PEO}}$) ($m_{\text{NaI}}/m_{\text{PEO}}$)	51
Tabela5.2.	Parâmetros obtidos utilizando o circuito equivalente R(C(RO)) (RQ) no ajuste dos espectros de impedância das células solares de TiO_2 /corante e eletrólitos de PEO/PVdF-HFP contendo 14, 20 e 23 % de NaI (em relação à massa de PEO).	56

Lista de abreviaturas e Siglas

CE	Contra-Eletrodo
CPE	Elemento de fase constante (<i>Constant Phase Element</i>)
DSC	Calorimetria Diferencial Exploratória (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
DSSC	<i>Dye sensitized TiO₂ solar cell</i>
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
FTO	Óxido de estanho dopado com flúor (<i>Fluorine doped tin oxide</i>)
IPCE	Eficiência de conversão de fóton incidente em corrente (<i>Incident Photon to Current Efficiency</i>)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PAN	Poliacrilonitrila
P(EO)	Poli(óxido de etileno)
PMM	Polimetilmetacrilato
POP	Polioxidopropileno
PVC	Policloreto de vinila
PVdF	Fluoreto de Polivinilideno
PVdF-HFP	Polivinilideno Hexafluoropropileno
Ru535	bis-TBA complexo cis-bis(isotiocianato)-rutênio(II)-2,2-bipiridina-4,4-ácido dicarbo-xílico bis-tetrabutilamônio
TG	Termogravimetria
UV	Ultravioleta
A	Área do eletrodo (cm ²)
BC	Banda de Condução
C	Capacitância
D	Coeficiente de Difusão
ΔE_p	Variação do Potencial
e^-	Elétron
E_{pA}	Potencial de Pico Anódico
E_{pC}	Potencial de Pico Catódico
ff	<i>Fill-Factor</i>
I_{pa}	Corrente de Pico Anódica
I_{pc}	Corrente de Pico Catódica
I_{sc}	Corrente de Circuito Aberto (<i>Short Circuit Current</i>)

I-V	Curva Corrente-Potencial
L	Espessura do Filme
(m/m)	Porcentagem em massa
Mw	Massa Molar média em massa
η_{EO}	Razão molar entre os átomos de oxigênio das unidades de óxido de etileno e concentração de cátions do sal
η	Eficiência de conversão
O	Elemento de difusão de Warburg em comprimento finito
P_{max}	Potência Máxima
P_{teo}	Potência Teórica
Q	Símbolo para Elemento de Fase Constante
R_b	Resistência interna do eletrólito
R_{Dif}	Resistência de Difusão
R_1	Resistência à transferência de carga
R_s	Resistência em série
t	Tempo (s)
T_g	Transição vítrea
λ	Comprimento de onda
S	Sensibilizador
S^*	Corante sensibilizador no estado excitado
V_{OC}	Potencial de Circuito Aberto
Z'	Impedância Real
Z''	Impedância Imaginária

1. Introdução

A busca por fontes de energia alternativas tem sido uma preocupação constante, devido ao aumento do consumo e da dependência mundial das fontes de energia “não-renováveis”. Alguns estudos indicam que, em 2050, será necessário dispor de cerca de 30 Twatts de energia por ano.¹⁻²

O modelo atual, fortemente dependente de combustíveis fósseis, provoca diversos danos ao meio ambiente, incluindo a elevada emissão de gases para a atmosfera, que tem como consequência o aquecimento global. Além disso, existem fatores estratégicos e econômicos que devem ser considerados, já que as reservas destes combustíveis estão concentradas em poucas regiões do mundo e seus preços estão sujeitos a instabilidades. Portanto, quando se almeja a substituição dos combustíveis fósseis, deve-se ter a preocupação em desenvolver tecnologias para geração de energia que façam uso mais eficiente dos recursos naturais e sejam menos agressivas ao meio ambiente, considerando a sustentabilidade do processo de maneira integral.³

A energia solar, além de ser responsável pela manutenção da vida na Terra, constitui-se numa fonte de energia inesgotável, com enorme potencial de utilização por meio de sistemas de captação e conversão em outras formas de energia (térmica, elétrica, entre outros). O aproveitamento da energia solar tem sido intensamente investigado nas últimas décadas por ser considerada uma energia limpa (pois não gera qualquer resíduo), renovável (sua fonte de matéria prima é a luz solar), segura (pois não lida com processos que agridem ou colocam a vida em perigo) e independente (permite a utilização tanto individual como coletiva).⁴ Embora o uso da energia solar para o aquecimento direto esteja se tornando cada dia mais difundido, sua conversão em energia

elétrica utilizando painéis solares ainda é bastante restrita, pois é necessário um alto investimento inicial.^{4,5}

De um modo geral, as células para conversão de energia solar em eletricidade podem ser feitas a partir de diferentes materiais semicondutores, orgânicos ou inorgânicos;⁶⁻⁷ de acordo com os materiais utilizados, podem ser classificadas em quatro categorias:

- Células solares de silício cristalino (*Crystalline silicon cells*)
- Células solares de filmes finos (*Thin film solar cells*)
- Células solares orgânicas (*Organic solar cells*)
- Células solares de TiO₂ nanocristalino sensibilizado por corante (*Dye sensitized TiO₂ solar cell, DSSC*).

As DSSCs têm atraído enorme atenção de pesquisadores, sendo consideradas uma alternativa promissora para gerar energia já que o custo para sua produção corresponde a ca. 20% do valor necessário para produzir células solares de silício.⁸⁻¹⁰

1.1 Células solares de TiO₂/corante

Historicamente, o início dos estudos com corantes sensibilizadores remonta ao século XIX; o estudo da sensibilização de haletos de prata com corantes para produzir o preto e o branco dos filmes fotográficos, desenvolvido por Vogel (Berlim, 1873), pode ser considerado o primeiro trabalho significativo nesta área. No entanto, apenas em 1970 investigou-se a fotocorrente gerada por óxidos semicondutores modificados com corantes foto-sensibilizadores de uso fotográfico. Por duas décadas, os estudos de células solares de semicondutores sensibilizados por corante relatavam baixos

valores de fotocorrente, com eficiência de conversão de energia solar em eletricidade inferior a 1 %.⁸⁻¹²

Em 1990, o grupo de M. Grätzel (*Laboratory of Photonics and Interfaces*, Suíça) desenvolveu uma célula solar com um eletrodo nano-estruturado de TiO₂ sensibilizado por um corante de rutênio que apresentava fotocorrente superior a 15 mA/cm² e eficiência de conversão de energia de ca. 10%. Desde então, diversos grupos se dedicam a investigar células do tipo DSSC, também chamada “célula de Grätzel”.¹³⁻¹⁵

As DSSCs são células foto-eletoquímicas tipo sanduíche constituídas, em geral, de um fotoeletrodo, um eletrólito e um contra-eletrodo conforme ilustrado na Figura 1.1.¹⁷. O fotoeletrodo consiste de um semicondutor (em geral TiO₂), depositado como filme com 2 a 10 μm de espessura sobre eletrodos transparentes, vidro revestido com filme condutor de SnO₂ dopado com flúor (vidro-FTO). Para aumentar o aproveitamento da radiação visível, o TiO₂ é modificado com um corante sensibilizador (o corante mais empregado é o composto de coordenação *cis*-[(dcbH₂)₂Ru(SCN)₂] onde dcbH₂ = 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina). O contra-eletrodo mais utilizado consiste de um filme de Pt depositado em vidro-FTO, e o eletrólito consiste de um par redox, p.ex. I⁻/I₃⁻, em acetonitrila ou outro solvente orgânico.

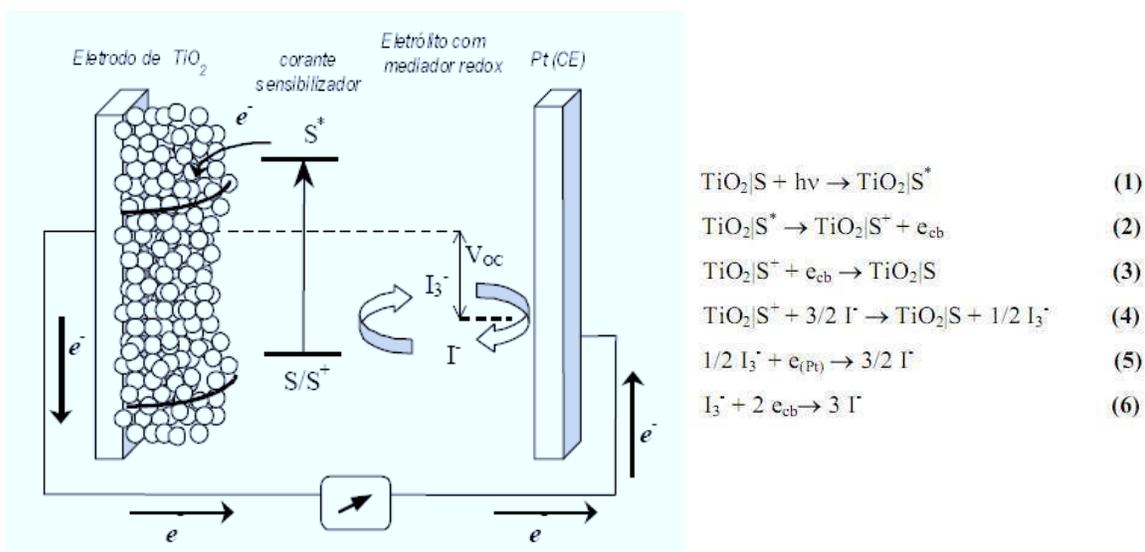


Figura 1.1. Representação de uma célula solar de TiO_2 /corante e das reações envolvidas no processo de conversão de energia solar em energia elétrica.¹⁷

O funcionamento destas células constitui um verdadeiro sistema químico integrado.^{18,19} A luz solar é absorvida pelo corante (Eq.1), que, do seu estado excitado, é capaz de transferir elétrons para a banda de condução (BC) do TiO_2 (Eq.2), para que os elétrons sejam então coletados para o circuito externo; esse processo deve ser muito eficiente e rápido, para que não haja a reação de recombinação (Eq. 3). A regeneração do corante ocorre através de uma reação de óxido-redução entre o corante oxidado e íons iodeto presentes no eletrólito, que resultam na formação de tri-iodeto (Eq.4). Os íons tri-iodeto difundem através do eletrólito e são reduzidos no contra-eletrodo de Pt (Eq. 5). As possíveis reações que afetam a eficiência da célula solar incluem a recombinação dos elétrons injetados na BC do TiO_2 com o corante oxidado (Eq. 3) ou com os íons I_3^- presentes no eletrólito que permeiam o filme nano-estruturado (Eq. 6). Portanto, a eficiência das DSSCs depende da cinética das diversas reações envolvidas no processo de conversão da energia solar em eletricidade.¹⁷

Para avaliar a eficiência global de conversão de luz em eletricidade (η), considera-se a intensidade da luz policromática incidente sobre a célula solar e

a potência máxima gerada pelo dispositivo (produto entre corrente e potencial). Como os corantes sensibilizadores absorvem apenas em uma faixa estreita do espectro solar, a eficiência de conversão de energia também pode ser avaliada considerando a corrente em função da intensidade da radiação incidente, em curvas de IPCE (*“Incident Photon to Current Conversion Efficiency”*).

Em geral, as células de Grätzel apresentam potencial de circuito aberto (*“open circuit potential”*, V_{OC}) entre 0,6 e 0,8 V; o valor está relacionado à diferença entre o nível de Fermi do semicondutor irradiado e do potencial do par redox presente no eletrólito.²⁰⁻²¹ A corrente gerada depende de diversos fatores que incluem, entre outros, a eficiência das reações que ocorrem em ambos os eletrodos e propriedades do eletrólito (condutividade iônica, concentração do par redox, etc). Considerando os relatos disponíveis na literatura, as células mais eficientes apresentam curvas de IPCE com eficiência de até 90 % na região de máxima absorção do corante ($\lambda \sim 540$ nm); sob irradiação AM1.5* (radiação policromática de cerca de 100 mW cm^{-2}), a corrente de curto circuito (*“short-circuit current”*, I_{SC}) pode ser da ordem de 20 mA/cm^2 e η de 11 %.

As principais vantagens apresentadas pelas células solares de Grätzel incluem o custo e a eficiência integrada no decorrer do tempo. O valor para sua produção é razoável, quando comparado aos custos de outros dispositivos de mesma finalidade. A eficiência também é interessante, considerando que as DSSC também funcionam sob baixa intensidade de luz (luz difusa) e apresentam, portanto, alta eficiência de conversão integrada no decorrer do dia

* Radiação que atinge a superfície da Terra num ângulo de 45° em relação ao horizonte, com intensidade de aproximadamente 850 W m^{-2} .

ou de todo o ano. Entre os fatores limitantes para sua inserção no mercado, os mais importantes são os inconvenientes associados ao uso do eletrólito líquido em sua composição, já que a evaporação ou vazamento do solvente comprometeriam a eficiência e durabilidade da célula solar e do dispositivo eletrônico que estiver utilizando-a como fonte auxiliar de energia.

As células fotoeletroquímicas de TiO_2 /corante têm despertado grande interesse, com vários estudos dedicados a investigar novos materiais para otimizar as propriedades do fotoeletrodo,²²⁻²⁵ do contra-eletrodo,²⁶⁻²⁹ do eletrólito³⁰⁻³⁴ e do corante,³⁵⁻³⁸ da conexão das células em módulos solares³⁹⁻⁴¹ ou visando obter maior entendimento das etapas envolvidas no processo de conversão de energia.⁴²⁻⁴⁵

1.2 Eletrólitos para células solares de TiO_2 /corante

As propriedades do eletrólito utilizado exercem grande influência no desempenho das *DSSC's*. A escolha do par redox deve levar em conta seu potencial de óxido- redução, compatível para oxidar o corante; as espécies redox devem ser reversíveis e não podem exibir absorção no comprimento de onda da luz visível. Em geral, utiliza-se I_3^-/I^- , que satisfaz a todas estas exigências. Além disso, o solvente utilizado deve permitir a rápida difusão dos carregadores de carga para que o processo de conversão de energia ocorra com velocidade apreciável.¹⁷

A viscosidade do eletrólito também é um parâmetro muito importante. Um eletrólito pouco viscoso pode ocasionar perdas por vazamento, que comprometem a eficiência e a durabilidade da célula. Em outro extremo, um eletrólito com alta viscosidade pode apresentar baixa permeação nos poros das partículas do fotoeletrodo de TiO_2 .^{3,7}

As células solares com eletrólito líquido apresentam eficiência elevada, porém, é necessário vedar perfeitamente o dispositivo a fim de se evitar a evaporação ou vazamento do solvente. Visando resolver tais problemas, diversos pesquisadores têm investigado eletrólitos poliméricos para aplicação em DSSC.⁴⁶⁻⁴⁸

Os eletrólitos poliméricos são constituídos por sais dissolvidos em um polímero, nos quais a matriz polimérica deve funcionar como um solvente. A solubilização do sal acontece devido à capacidade de átomos com pares de elétrons livres (hetero-átomos) coordenarem-se com os cátions, formando interações do tipo ácido base de Lewis. O mecanismo de mobilidade iônica resulta de solvatações e dessolvatações ao longo da cadeia polimérica, onde as cadeias apresentam um movimento segmental, possibilitando a difusão dos cátions através do meio. Estes materiais têm sido investigados desde a década de 70, devido ao interesse de utilizá-los em baterias recarregáveis de lítio.⁴⁹

As características necessárias à matriz polimérica incluem baixas barreiras de rotação das ligações no segmento da cadeia polimérica e uma distância adequada entre os centros de coordenação, promovendo múltiplas ligações intrapolímero; de modo geral, os poliéteres que contém o encadeamento -C-C-O-, desde que apresentem uma estrutura predominantemente amorfa, preenchem perfeitamente estes pré-requisitos. O polímero mais utilizado nos eletrólitos é o polioxietileno (PEO). O PEO possui cadeias que são capazes de realizar movimentos helicoidais favorecendo a interação e a mobilidade dos cátions.⁵¹

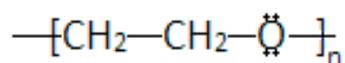


Figura 1.1. Estrutura do polímero de polioxietileno.

De modo geral, os sais preferencialmente utilizados são os sais de lítio ou sódio, que apresentam maior solubilidade e condutividade iônica. A condutividade iônica (σ) de um eletrólito polimérico é um parâmetro muito importante; especificamente para DSSC, o eletrólito deve apresentar o par redox I_3^-/I^- em concentração apreciável e σ superior a $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$.⁵⁰

Como σ varia com a concentração de sal, é comum expressá-la em função do parâmetro η_{EO} , onde $[O]_{EO}$ representa a concentração de átomos de oxigênio nas unidades de óxido de etileno e $[cátion]$ representa a concentração de cátions dissolvidos na matriz polimérica:

$$\eta_{EO} = \frac{[O]_{EO}}{[cátion]} \quad (7)$$

Para eletrólitos de copolímeros de PEO e NaI, as curvas de variação de σ em função da concentração de NaI apresentam máximo para $\eta_{EO} = 24$, situação na qual a quantidade de NaI corresponde a ca. 10 % (em massa).⁵²

Como o PEO puro apresenta elevado grau de cristalinidade e a condutividade iônica depende da fase amorfa, é necessário utilizar copolímeros de PEO ou formar misturas através da adição de outros polímeros como polioxidopropileno (POP), poliácridonitrila (PAN), polimetilmetacrilato (PMM), policloreto de vinila (PVC), fluoreto de polivinilideno (PVdF), entre outros.⁵⁵⁻⁵⁷ Relata-se, p.ex., que a introdução de 10 % de PVdF (em massa) em um eletrólito de $LiClO_4$ dissolvido em matriz polimérica de PEO aumentou a condutividade iônica por duas ordens de magnitude; este resultado foi atribuído à presença dos átomos de flúor no polímero, que, devido ao raio iônico pequeno e alta eletronegatividade, promoveu uma melhora no transporte iônico através da matriz polimérica.⁵⁸

De modo geral, os polifluoretos têm sido utilizados em processos industriais devido à excelente estabilidade química, plasticidade e propriedades mecânicas adequadas, além de serem fotoquimicamente estáveis. Dentre os polifluoretos, o fluoreto de polivinilideno hexafluoropropileno (PVdF-HFP) está sendo intensamente investigado devido à sua elevada constante dielétrica e baixa cristalinidade.⁵⁹⁻⁶⁵

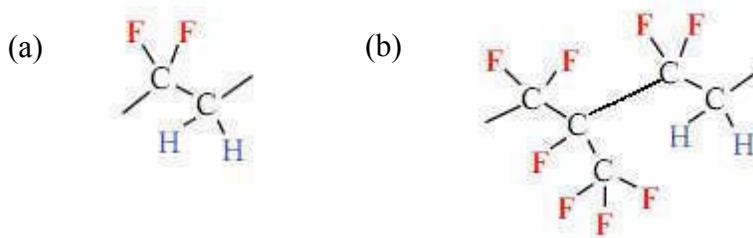


Figura 1.3. Ilustração dos polifluoretos (a) Polivinilideno, PVdF, (b) Polivinilideno de hexafluoropropileno, PVDF-HFP.

Com a motivação de desenvolver células solares de TiO_2 /corante eficientes e estáveis, a proposta deste trabalho consiste em investigar as propriedades eletroquímicas de eletrólitos constituídos por misturas de PEO com os polifluoretos PVDF ou PVdF-HFP e avaliar sua aplicação nas células solares.

Para desenvolver este trabalho, decidiu-se inicialmente avaliar o desempenho de células solares preparadas com eletrólitos contendo o par redox NaI/I_2 dissolvido em uma matriz polimérica de PEO/PVdF e PEO/PVdF-HFP contendo 90 % de PEO (em massa) e concentração de NaI equivalente a 14 % em relação à massa de PEO (portanto, $\eta_{\text{EO}} = 24$). Os resultados obtidos neste estudo preliminar foram discutidos no Capítulo 3.

Em prosseguimento, o Capítulo 4 apresenta a caracterização do eletrólito de PEO/PVdF-HFP, considerando que a célula solar preparada com

este eletrólito apresentou maior eficiência que a célula preparada com o eletrólito de PEO/PVdF. Investigaram-se também as propriedades térmicas dos eletrólitos, a variação da condutividade iônica em função da concentração relativa de NaI e suas propriedades eletroquímicas.

Os estudos obtidos na avaliação do desempenho e estabilidade das células solares foram apresentados no Capítulo 5 e, para finalizar este trabalho, o Capítulo 6 apresenta um resumo dos principais resultados obtidos e as conclusões.

Referências Bibliográficas

- ¹ Cook, T. R.; Dogutan, D. K.; Reece, S. Y.; Surendranath, Y.; Teets, T. S.; Nocera, D. G. "Solar Energy Supply and Storage for the Legacy and Nonlegacy Worlds" *Chem. Rev.*, 110, 647–650, 2, 2010.
- ² Habas, S.E.; Platt, H.A.; Van Hest, M.F.; Ginley, D.S.; "Low-Cost Inorganic Solar Cells: From Ink To Printed Device" *Chem. Rev.*, 110, 6571–6594, 11, 2010.
- ³ AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. Atlas de energia elétrica do Brasil. Rio de Janeiro: ANEEL, 2008.
- ⁴ Nozik, A.J.; Miller, J.; "Introduction to Solar Photon Conversion" *Chemical Reviews*, 110, 6443-6445, 11, 2010.
- ⁵ Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.C.; Kloo, L.; Pettersson, H.; "Dye-Sensitized Solar Cells" *Chemical Reviews*, 110, 6595-6663, 11, 2010.
- ⁶ Nogueira, A. F.; "Células solares de "Grätzel com eletrólito polimérico." Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Tese (Doutorado em Química), 2001.
- ⁷ Nogueira, A. F.; "Conversão de Energia luminosa em Eletricidade Utilizando TiO₂ / corante / Eletrólito Sólido Polimérico." Universidade Estadual de Campinas Dissertação (Mestrado em Química), 1998.
- ⁸ Kawakita, J.; "Trends of research and development of dye sensitized solar cells." *SciTechnol Trends*, 35, 70-82, 2010.
- ⁹ Lee, W.J.; Ramasamy, E.; Lee, D.Y.; Song, J.S.; "Grid type dye-sensitized solar cell module with carbon counter electrode." *J Photochem Photobio A-Chem*, 194, 27-30, 1, 2008.
- ¹⁰ Yoon, S.; Tak, S.; Kim, J.; Jun, Y.; Kang, K.; Park, J.; "Application of transparent dye-sensitized solar cells to building Integrated photo Voltaic systems" *Building and Environment*, 46, 1899-1904, 11, 2011.
- ¹¹ McEvoy, A. J., Grätzel, M., "Sensitization in photochemistry and photovoltaics, Solar Energy" *Materials & Solar Cells*, 32, 221-227, 3, 1994.
- ¹² Ting, C.C.; Chao, W.S.; "Measuring temperature dependence of photoelectric conversion efficiency with dye-sensitized solar cells" *Measurement*, 43, 1623-1627, 10, 2010.
- ¹³ O'Regan, B.; Grätzel, M.; "A low cost high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films", *Nature*, 353, 737-740, 1991.

-
- ¹⁴ Bach, U.; Lupo, D.; Comte, P.; Moser, J.E.; Weissortel, F.; Salbeck, J.; Spreitzer, H.; Grätzel, M. "Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO₂ solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies" *Nature*, 395, 583-585, 1998.
- ¹⁵ Grätzel, M.; "Dye-sensitized solar cells" *Nature*, 414, 145-153, 2001.
- ¹⁶ Wang, P.; Zakeeruddin, S.M.; Moser, J.E.; Nazeeruddin, M.K.; Sekiguchi, T.; Grätzel, M.A.; "Stable quasi-solid-state dye-sensitized solar cell with an amphiphilic Ruthenium sensitizer and polymer gel electrolyte." *Nat Mater*, 2, 402-407, 2003.
- ¹⁷ Longo, C., A. De Paoli, M., "Dye-Sensitized Solar Cells: A Successful Combination of Materials" *J. Braz. Chem. Soc.*, 14, 898-901, 6, 2003.
- ¹⁸ Agnaldo, J. S.; Bastos, J.B.V.; Cressoni, J.C.; Viswanathan, G. M.; "Células Solares de TiO₂ Sensibilizado por corante." *Rev. Brasileira de Ensino de Física*, 28, 77-84, 1, 2006.
- ¹⁹ Iha, N.Y.M.; Nakano, A. K.; Garcia, C. G. "Fotoquímica inorgânica na conversão de energia solar." *Anais Assoc. Bras. Quim.*, 47, 46-56, 1998.
- ²⁰ Nazeeruddin, M. Kay, K, A., Rodicio, I., Humphry-Baker, R., Müller, E., Liska, P., Vlachopoulos, N., Grätzel, M., "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" *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 6382–6390, 14, 1993.
- ²¹ Desilvestro, J.; Grätzel, M.; L Kavan; Moser, J.; Augustynski, J.; "Highly Efficient Sensitization of Titanium Dioxide" *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 2988–2990, 10, 1985.
- ²² Flores, I. C.; Freitas, J. N.; Longo, C.; De Paoli, M.A.; Winnischofer, H.; Nogueira, A. F.; "Dye-sensitized solar cells based on TiO₂ nanotubes and a solid-state electrolyte". *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 189, 153-160, 2007.
- ²³ Fujihara, K.; Kumar, A.; Jose, R.; Ramakrishna, S.; Uchida, S.; "Spray deposition of electrospun TiO₂ nanorods for dye-sensitized solar cell". *Nanotechnol.*, 18, 365709, 36, 2007.
- ²⁴ Wang, W.; Lin, H.; Li, J.; Wang, N.; "Formation of titania nanoarrays by hydrothermal reaction and their application in photovoltaic cells". *J. Am. Ceram. Soc.*, 91, 628-631, 2, 2008.

- ²⁵ Souza Gonçalves, A.; Davolos, M.R.; Masaki, N.; Yanagida, S.; Morandeira, A.; Durrant, J.R.; Freitas, J.N.; Nogueira, A.F.; "Synthesis and characterization of ZnO and ZnO:Ga films and their application in dye sensitized solar cells". Dalton Trans., 2008, 1487-1491, 11, 2008.
- ²⁶ Papageorgiou, N.; "Counter-electrode function in nanocrystalline photoelectrochemical cell configurations". Coord. Chem. Rev., 248 1421-1446, 13-14, 2004.
- ²⁷ Li, K.X.; Yu, Z.X.; Luo, Y.H.; Li, D.; Meng, Q.; "Recent progress of counter electrodes in nanocrystalline dye-sensitized solar cells". J. Mater. Sci. Technol., 23, 577-582, 2007.
- ²⁸ Lee, W.J.; Ramasamy, E.; Lee, D.Y.; Song, J.S.; "Performance variation of carbon counter electrode based dye-sensitized solar cell". Solar En. Mater. Solar Cells, 92, 814-818, 7, 2008.
- ²⁹ Li, P.; Wu, J.; Lin, J.; Huang, M.; Lan, Z.; Li, Q.; "Improvement of performance of dye-sensitized solar cells based on electrodeposited-platinum counter electrode". Electrochim. Acta, 53, 4161-4166, 12, 2008.
- ³⁰ Nogueira, V.C.; Longo, C.; Nogueira, A.F.; Oviedo, M.S.; De Paoli, M.A.; "Solid-state dye-sensitized solar cell: improved performance and stability using a plasticized polymer electrolyte". J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 181, 226-232, 2-3, 2006.
- ³¹ Cameron, P.J.; Peter, L.M.; Nazeeruddin, S.M.; Grätzel, M.; "Electrochemical studies of the Co(III)/Co(II)(dbbip)₂ redox couple as a mediator for dye-sensitized nanocrystalline solar cells". Coordin. Chem. Rev., 248, 1447-1453, 13-14, 2004.
- ³² Shi, C.; Ge, Q.; Han, S.; Cai, M.; Dai, S.; Fang, X.; Pan, X.; "An improved preparation of 1-methyl-3-propylimidazolium iodide and its application in dye-sensitized solar cells" Solar Energy, 82, 385-388, 5, 2008.
- ³³ Park, J. H.; Choi, K. J.; Kim, J.; Kang, Y. S.; Lee, S. S.; "Effect of molecular weight of oligomer on ionic diffusion in oligomer electrolytes and its implication for dye-sensitized solar cells". J. Power Sources, 173 1029-1033, 2, 2007.
- ³⁴ Nogueira, A. F.; Benedetti, J. E.; de Paoli, M A.; "Enhancement of photocurrent generation and open circuit voltage in dye-sensitized solar cells using Li⁺ trapping species in the gel electrolyte". Chem. Comm., 2008, 1121-1123, 9, 2008.

- ³⁵ Polo, A. S.; Itokazu, M. K.; N. Iha; Y. M.; “Metal complex sensitizers in dye-sensitized solar cells”. *Coordin. Chem. Rev.*, 248 1343-1361, 13-14, 2004.
- ³⁶ Ma, X.; Hua, J.; Wu, W.; Jin, Y.; Meng, F.; Zhan, W.H.; “A high-efficiency cyanine dye for dye-sensitized solar cells”. *Tetrahedron*, 64 345-350, 2, 2008.
- ³⁷ Hagberg, D. P.; Yum, J. H.; Lee, H. J.; De Angelis, F.; Marinado, T.; Karlsson, K. M.; Baker, R. H.; Sun, L.; Hagfeldt, A.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K.; “Molecular engineering of organic sensitizers for dye-sensitized solar cell applications”. *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 6259-6266, 19, 2008.
- ³⁸ De Angelis, F.; Fantacci, S.; Selloni, A.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M.; “Time-Dependent Density Functional Theory Investigations on the Excited States of Ru(II)-Dye-Sensitized TiO₂”. *J. Am. Chem. Soc.*, 129 14156-14157, 46, 2007.
- ³⁹ Sastrawan, R.; Renz, J.; Prahl, C.; Beier, J.; Hinsch, A.; Kern, R.; “Interconnecting dye solar cells in modules *I-V* characteristics under reverse bias”. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 178, 33-40, 1, 2006.
- ⁴⁰ Freitas, J. N.; Nogueira, V. C.; Ito, B. I.; Oviedo, M. S.; Longo, C.; De Paoli, M.A.; Nogueira, A.F.; “Dye-sensitized solar cells and solar module using polymer electrolytes: stability and performance investigations”. *International Journal of Photoenergy*, 2006, 1-6, 1, 2006.
- ⁴¹ Lee, W. J.; Ramasamy, E.; Lee, D.Y.; Song, J.S.; “Grid type dye-sensitized solar cell module with carbon counter electrode”. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 194, 27-30, 1, 2008.
- ⁴² Koops, S. E.; Durrant, J. R.; “Transient emission studies of electron injection in dye sensitised solar cells”. *Inorg. Chim. Acta*, 361, 663-670, 3, 2008.
- ⁴³ Peter, L.M.; “Transport, trapping and interfacial transfer of electrons in dye-sensitized nanocrystalline solar cells”. *J. Electroanal. Chem.*, 599, 233-240, 2, 2007.
- ⁴⁴ Guo, J. C.; She, C. X.; Lian, T. Q.; “Effect of insulating oxide overlayers on electron injection dynamics in dye-sensitized nanocrystalline thin films”. *J. Phys. Chem. C*, 111, 8979-8987, 25, 2007.

-
- ⁴⁵ Wang, Q.; Zhang, Z.; Zakeeruddin, S.M.; Grätzel, M.; “Enhancement of the performance of dye-sensitized solar cell by formation of shallow transport levels under visible light illumination”. *J. Phys. Chem. C*, 112 7084, 17, 2008.
- ⁴⁶ Nogueira, A.F.; Longo, C.; De Paoli, M.A.; “Polymers in Dye Sensitized Solar Cells: Overview and Perspectives” *Coord. Chem. Rev.*, 248, 1455-1468, 13-14, 2004.
- ⁴⁷ Freitas, J. N.; Longo, C.; Nogueira, A.F.; De Paoli, M.A.; “Solar module using dye-sensitized solar cells with a polymer electrolyte” *Solar Energy Materials And Solar Cells*, 92, 1110-1114, 9, 2008.
- ⁴⁸ Suzuki, K., Yamaguchi, M., Hotta, S., Tanabe, N., Yanagida, S., “A New Alkyl-Imidazole Polymer Prepared As An Ionic Polymer Electrolyte By In Situ Polymerization Of Dye Sensitized Solar Cells” *J. Photochem. Photobiol. A*, 164, 81-85, 1-3, 2004.
- ⁴⁹ Armand, M.; MacCallum, J.R.; Vincent, C.A.; “Polymer Electrolyte Reviews-1”, Elsevier, 1987.
- ⁵⁰ Silva, V. P. R; Caliman, V.; Silva, G. G.; “Polímeros com condutividade iônica: desafios fundamentais e potencial tecnológico” *Polímeros - Ciência e Tecnologia*; 15, 249-255, 4, 2005.
- ⁵¹ Nogueira, A. F.; Spinacé, M.A.S.; Gazotti, W.A.; Giroto, E.M.; De Paoli, M. A.; “Poly(ethyleneoxide-co-epychlorohydrin)/NaI: a promising polymeric electrolyte for photoelectrochemical cells” *Sol. Stat. Ion.*, 140, 327-335, 3-4, 2001.
- ⁵² Gazotti, W.A.; Spinacé, M.A.S.; Giroto, E.M.; De Paoli, M. A.; “Polymer electrolytes based on ethylene oxide-epychlorohydrin copolymers” *Sol. Stat. Ion.*, 130, 281-291, 2000.
- ⁵³ Nagaoka, K.; Naruse, H.; Shinohara, I.; Watanabe, M.; “High Ionic-Conductivity in Poly(Dimethyl Siloxane-Co-Ethylene Oxide) Dissolving Lithium Perchlorate” *J. Polym. Sci. Polym. Lett.*, 22, 659-663, 1984.
- ⁵⁴ Zoppi, R.A.; Polo Fonseca, C.; De Paoli, M.-A.; Nunes, S.P.; “Solid Electrolytes Based on Poly(amide 6-b-ethylene oxide)” *Sol. Stat. Ion.*, 91, 123-130, 1-2, 1996.
- ⁵⁵ Bakker, A.; Lindgren, J.; Hermansson, K.; “Polymer electrolytes based on triblock-copoly(oxyethylene/oxypropylene/oxyethylene) systems” *Polymer*, 37, 1871-1878, 1996.

-
- ⁵⁶ Fonseca, C.N.P.; Cezare, T.T.; Neves, S.; “P(DMS-co-EO)/P(EPI-co-EO) blend as a polymeric electrolyte” *J. Power Sources*, 112, 395-400, 2002.
- ⁵⁷ Song, JY; Wang, YY; Wan, CC; “Review Of Gel-Type Polymer Electrolytes For Lithium-Ion Batteries” *J Power Sources*, 77, 183–197, 1999
- ⁵⁸ Jacob, M. M. E.; Prabakaran, S. R. S.; Radhakrishna, S.; “Effect of PEO addition on the electrolytic and thermal properties of PVDF-LiClO polymer electrolytes” *Solid State Ionics*, 104, 267-276, 1997.
- ⁵⁹ Seiler, D.A.; In: Scheirs J, editor. “Modern fluoropolymers” 2nd ed. Chichester, UK: Wiley, 25, 487–505, 1998.
- ⁶⁰ Fan, F.R.F.; Liu, H.Y.; Bard, A.J. “Integrated Chemical-Systems - Photocatalysis at TiO₂ Incorporated Into Nafion and Clay” *J. Phys. Chem.* 89, 4418-4420, 1985.
- ⁶¹ Dabestani, R.; Wang, X.L.; Bard, A.J.; Campion, A.; Fox, M.A.; Webber, S.E.; White, J.M.; “Photoinduced Oxidation Of Bromide To Bromine On Irradiated Platinized TiO₂ Powders And Platinized TiO₂ Particles Supported In Nafion Films” *J. Phys. Chem*, 90, 2729-2732, 1986.
- ⁶² Kavan, L.; Grätzel, M.; “Nafion Modified TiO₂ Electrodes Photoresponse and Sensitization by Ru(II)-Bipyridyl Complexes” *Electrochim. Acta* ,34, 1327-1334, 1989.
- ⁶³ Han, H.W.; Liu, W.; Zhang, J.; Zhao, X.Z.; “A Hybrid Poly(Ethylene Oxide)/Poly(Vinylidene Fluoride)/ TiO₂ Nanoparticle Solid-State Redox Electrolyte for Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells” *Adv. Funct. Mater.*, 15, 1940-1944, 2005.
- ⁶⁴ Zhang, J.; Han, H.W.; Wu, S.J.; Xu, S.; Zhou, C.H.; Yang, Y.; Zhao, X.Z.; “Ultrasonic Irradiation To Modify The PEO/P(VdF-HFP)/ TiO₂ Nanoparticle Composite Polymer Electrolyte For Dye Sensitized Solar Cells” *Nanotechnology*, 18, 295606, 2007.
- ⁶⁵ Wang, P.; Zakeeruddin, S.M.; Exnar, I.; Grätzel, M.; “High Efficiency Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells Based On Ionic Liquid Polymer Gel Electrolyte” *Chem. Commun.*, 24, 2972-2973, 2002

2 Objetivos

O objetivo principal deste trabalho consiste em desenvolver eletrólitos alternativos de poli(óxido de etileno) e polifluoretos para montagem de células solares de TiO_2 /corante que sejam eficientes e duráveis. Com esta motivação, os objetivos específicos desta proposta incluem:

- A preparação de eletrólitos contendo o par redox NaI/I_2 dissolvido em uma matriz polimérica de poli(óxido de etileno) com polivinilideno ou polivinilideno de hexafluorpropileno (PEO/PVdF e PEO/PVdF-HFP) contendo 90 % de PEO (em massa) e concentração de NaI equivalente a 14 % em relação à massa de PEO;
- A montagem e caracterização de células solares de TiO_2 /corante com os eletrólitos de PEO/PVdF e PEO/PVdF-HFP contendo 14% de NaI, visando identificar qual eletrólito apresenta o melhor desempenho nas células solares;
- Determinação das curvas de condutividade iônica em função da concentração relativa de NaI e estudo das propriedades térmicas e eletroquímicas para o eletrólito que apresentasse o melhor desempenho nas células solares, visando otimizar sua composição;
- Avaliação das propriedades eletroquímicas do eletrólito polimérico de composição otimizada no decorrer do tempo;
- Avaliação do desempenho e da estabilidade de células solares de TiO_2 /corante preparadas com o eletrólito polimérico de composição otimizada.

3 Avaliação do desempenho de eletrólitos PEO/PVdF e PEO/PVdF-HFP em células solares de TiO₂/corante

3.1 Introdução

A proposta geral deste trabalho consiste em investigar eletrólitos constituídos por misturas de PEO com os polifluoretos PVDF ou PVdF-HFP para aplicação em células solares. Este capítulo apresenta os estudos realizados inicialmente, com a finalidade de identificar qual dos polifluoretos seria mais adequado para a montagem das células solares. Considerando relatos da Literatura,^{1,2} decidiu-se preparar eletrólitos de PEO/PVdF e PEO/PVdF-HFP contendo 90 % de PEO (em massa) e concentração de NaI equivalente a 14 % em relação à massa de PEO (portanto, $\eta_{EO} = 24$). Após avaliar as propriedades eletroquímicas dos eletrólitos, prepararam-se e caracterizaram-se as células solares de TiO₂/corante.

3.2 Metodologia

3.2.1 Preparação do contra-eletródo, vidro-FTO/Pt

Os contra-eletródos (CE) foram preparados através da deposição de um filme fino de platina sobre um eletródo transparente de vidro-FTO, (TCO22-15, 15 Ω /sq Solaronix S.A, Switzerland). Uma pequena alíquota de uma solução 0,05 mol L⁻¹ de H₂PtCl₆ em isopropanol foi espalhada sobre a face condutora do vidro-FTO, seguido por tratamento térmico em mufla a 380 °C, por 10 minutos. Este procedimento resulta na formação de um filme de partículas de Pt sobre a superfície do vidro-FTO.

3.2.2 Preparação e caracterização das propriedades eletroquímicas dos eletrólitos

Os eletrólitos foram preparados a partir de matrizes poliméricas constituídas por 90 % (em massa) de PEO ($M_w = 2 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$) e 10 % de PVdF ($M_w = 1 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$) ou PVDF-HFP ($M_w = 4 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$), Aldrich, dissolvidos em solvente apropriado (dimetilacetamida para o eletrólito de PEO/PVdF e acetona para o PEO/PVdF-HFP). Adicionaram-se então quantidades adequadas de NaI, (14±1) % m/m em relação ao PEO, e I₂, (10±1) % m/m em relação ao NaI, de tal forma que $\eta_{EO} = 24$ para ambos os eletrólitos. As misturas foram mantidas em frascos fechados sob agitação magnética até completa dissolução dos componentes.

A caracterização eletroquímica foi realizada para filmes dos eletrólitos mantidos entre dois eletrodos de vidro-FTO revestido com Pt (o CE utilizado na montagem das células solares) utilizando um procedimento empregado em estudos anteriores,³ baseado nos estudos de sais fundidos de I₃⁻/I⁻ de N.Papageorgiou e cols.⁴⁻⁵

Inicialmente, delimitou-se a área ativa de um eletrodo de vidro-FTO|Pt em 1 cm², utilizando uma fita adesiva (40-42 μm de espessura). A seguir, adicionou-se uma alíquota de 0,08 mL da solução do eletrólito e, após a evaporação do solvente, novas alíquotas foram adicionadas (deposição por evaporação ou “casting”). Para garantir a formação de um filme uniforme, o eletrodo de vidro-FTO|Pt foi mantido sobre uma placa aquecedora a ca. 50 °C e parcialmente coberto com um vidro relógio para manter a atmosfera saturada no solvente da solução do eletrólito. A seguir, utilizou-se um outro eletrodo de vidro-FTO|Pt para fechar o sistema, resultando em uma célula eletroquímica de configuração “vidro-FTO | Pt || eletrólito || Pt | FTO-vidro”.

A fita adesiva colocada entre os eletrodos atua como espaçador que controla a espessura do filme do eletrólito e evita um curto-circuito entre os eletrodos.



Figura 3.1. Representação da célula eletroquímica utilizada para caracterização das propriedades eletroquímicas dos eletrólitos poliméricos.

As propriedades eletroquímicas dos eletrólitos foram então investigadas por Voltametria Cíclica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) utilizando o potenciostato/galvanostato Ecochemie Autolab PGSTAT-128N. Utilizou-se uma configuração de dois eletrodos; um dos eletrodos de vidro-FTO|Pt foi conectado como “eletrodo de trabalho” e o outro foi conectado ao “eletrodo de referência” em curto-circuito ao “CE”.

3.2.3 Preparação dos fotoeletrodos

Os fotoeletrodos foram preparados através da deposição de um filme de TiO₂ em vidro-FTO. Utilizou-se uma suspensão de TiO₂ preparada anteriormente no grupo, obtida através da concentração em roto-evaporador de uma suspensão aquosa comercial, HPW 25-R (Catalist & Chemicals Ind. Co. Ltd, Kitakyushu-shi, Japão), seguida pela adição do tensoativo Renex₃₀₀ (Figura 3.4). A suspensão aquosa resultante apresenta 40 % (m/m) de TiO₂ e 30 % de Renex₃₀₀ em relação ao TiO₂.

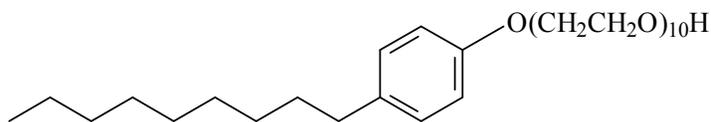


Figura 3.2. Estrutura do surfactante Renex₃₀₀.

Uma alíquota da suspensão foi depositada sobre a face condutora do vidro-FTO, com auxílio de um bastão de vidro, conforme ilustrado na Figura 3.3. Para

delimitar a área ativa dos eletrodos (0,5 cm²) utilizou-se uma fita adesiva (espessura de 40 µm), que foi retirada após evaporação do solvente.



Figura 3.3 Ilustração do método de espalhamento da suspensão de TiO₂ sobre o eletrodo de vidro-FTO.⁶

Em seguida, o eletrodo foi aquecido em uma mufla (10°C/min) e mantido a 350°C (30 min) e a 450°C (30 min). Este tratamento térmico possibilita eliminar gradualmente os resíduos de surfactante presente na suspensão de TiO₂, resultando em um filme poroso de partículas interconectadas entre si e com o substrato, o que garante o contato elétrico.⁷ Prepararam-se eletrodos com uma e com duas camadas de TiO₂; os eletrodos com duas camadas de TiO₂ foram obtidos pela deposição de uma segunda camada de suspensão seguida por tratamento térmico.

O eletrodo foi mantido no forno para resfriamento gradual e, ao atingir 100°C, foi imediatamente imerso em uma solução 0,01 mol L⁻¹ do corante em etanol, onde permaneceu por ca. 10 a 12 horas; a seguir, foi retirado da solução e enxaguado com etanol. Como corante sensibilizador utilizou-se o complexo cis-bis(isotiocianato)-rutênio(II)-2,2-bipiridina-4,4-ácido dicarbo-xílico bis-tetrabutylamônio, (Ru535 bis-TBA, *Solaronix*).

3.2.4 Caracterização morfológica dos eletrodos

As superfícies do substrato, vidro-FTO, e dos filmes de platina e de TiO₂ foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Cada amostra foi fixada com uma fita adesiva de carbono e cola de prata sobre um porta-

amostra, metalizada e examinada com o auxílio do microscópio *Jeol JSM- T300 Scanning Microscope*.

3.2.5 Avaliação da quantidade de corante adsorvido no fotoeletrodo

A quantidade de corante adsorvida pelos eletrodos de TiO₂, para filmes de uma ou duas camadas de óxido, foi avaliada após a dessorção em solução alcalina NaOH 1,0 mol L⁻¹ (1:1 água/ etanol). A solução resultante foi diluída adequadamente e analisada por UV-vis. A concentração do corante foi determinada considerando uma “curva de calibração” (Figura 3.4) obtida para soluções com diferentes concentrações do corante em solução alcalina (1:1 água/etanol), através de medidas de absorbância.

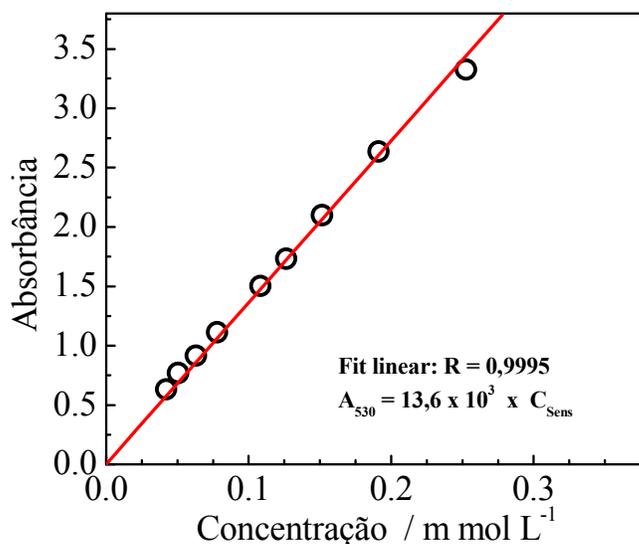


Figura 3.4 Variação da intensidade da absorção em 530 nm em função da concentração do corante (curva de calibração).

Como previsto pela Lei de Beer-Lambert, as medidas revelaram que a intensidade de absorção em 530 nm (A_{530}) variou linearmente com a concentração do corante (C_{Sens}), com coeficiente de correlação $R = 0,9995$:

$$A_{530} = 13,6 \times 10^3 \times C_{Sens} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

Para remover o corante adsorvido no eletrodo, preparou-se uma solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹ (1:1 água / etanol) e gotejou-se em cima do filme sensibilizado. A solução resultante foi diluída (volume final de 5 mL) e analisada por UV- vis. A concentração obtida foi calculada em mol L⁻¹ considerando a curva de calibração previamente determinada.

3.2.6 Montagem e caracterização das células solares de TiO₂ / corante

Imediatamente após o enxágue do fotoeletrodo sensibilizado, colocou-se uma fita adesiva nas bordas do filme de TiO₂ (para atuar como espaçador) e depositou-se um filme do eletrólito polimérico por evaporação (considerando os mesmos cuidados já descritos). A seguir, a montagem da célula foi finalizada com o contra-eletrodo de Pt, como representado na Figura 3.5.



Figura 3.5. Esquema ilustrativo das etapas da montagem da célula solar de TiO₂/corante.

As células solares foram caracterizadas sob irradiação proveniente de um simulador solar “*homemade*”, preparado em nosso laboratório com uma lâmpada de vapor metálico Metalarc Sylvania HSI-YHX 400 W. A caracterização do simulador solar realizada recentemente estimou a intensidade de irradiação policromática em 120 mW/cm²; a temperatura foi mantida em (27 ± 1)°C com o auxílio de um ventilador.⁸ Sob irradiação proveniente deste simulador solar, determinaram-se espectros de EIE e as curvas de corrente em função do potencial (I-V) com auxílio do potenciostato, sob velocidade de varredura de 2 mV/s. Utilizou-se uma configuração de dois eletrodos, considerando o

fotoeletródo como “eletrodo de trabalho” e o CE conectado ao “eletrodo de referência” em curto-circuito ao “contra-eletródo”.

A partir das curvas I-V, conforme ilustrado Figura 3.6, obtiveram-se os parâmetros que caracterizam uma célula solar, i.e., a corrente de curto-circuito (I_{SC}), o potencial de circuito aberto (V_{OC}) e a potência máxima (P_{max}), que corresponde ao valor máximo do produto entre corrente e potencial.⁹⁻¹¹

A eficiência na conversão de energia solar em eletricidade (η) é definida como a razão entre a máxima potência gerada (P_{max}) e a intensidade da radiação incidente:

$$\eta = P_{max} / (\text{irradiância incidente}) \quad (\text{Eq. 3.2})$$

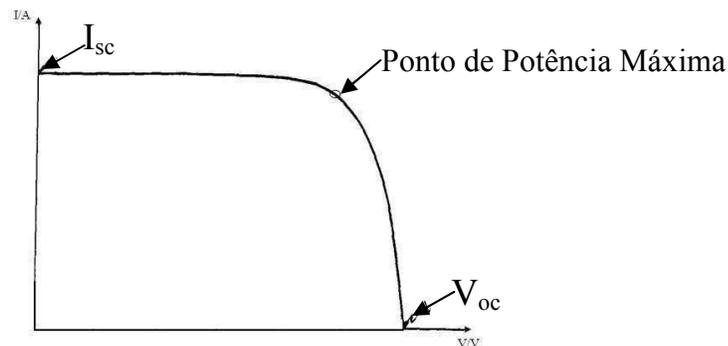


Figura 3.6. Representação ilustrativa de uma curva de corrente-potencial I-V, e dos parâmetros que caracterizam uma célula solar (potencial de circuito aberto, corrente de curto-circuito e a potência máxima gerada pelo dispositivo).

Se o produto do V_{OC} e da I_{SC} for considerado como a “potência teórica” (P_{teo}) que o dispositivo poderia apresentar, o desempenho da célula solar também pode ser discutido em termos do “fator de preenchimento” (*fill-factor*, ff), parâmetro que corresponde à razão entre P_{max} e P_{teo} :

$$ff = P_{max} / P_{teo} \quad (\text{Eq. 3.3})$$

3.3 Resultados e Discussão

3.3.1 Caracterização do contra-eletrodo (Pt) e foto-eletrodo(TiO₂)

Imagens representativas obtidas por MEV, para a superfície do substrato, (vidro-FTO) e dos filmes de TiO₂ e platina estão representadas na Fig. 3.7. De modo geral, os eletrodos de vidro-FTO são transparentes e apresentam coloração levemente amarelada. Nas imagens obtidas por MEV (Figs. 3.7a, 3.7b), observa-se que a superfície do FTO apresenta morfologia uniforme, constituída por aglomerados de partículas de formatos e tamanhos variados (com diâmetro médio de aproximadamente 70 nm).

A deposição de um filme da solução de H₂PtCl₆ em isopropanol sobre o vidro-FTO seguido por tratamento térmico altera significativamente a aparência do substrato; a superfície adquire cor cinza e aparência metalizada. Nas imagens obtidas por MEV (Figs. 3.7c, 3.7d), as características da superfície do contra-eletrodo não diferem muito daquelas observadas para o substrato; identifica-se um filme difuso sobre as partículas do FTO e a presença de alguns grãos com diâmetro de 100 a 200 µm.

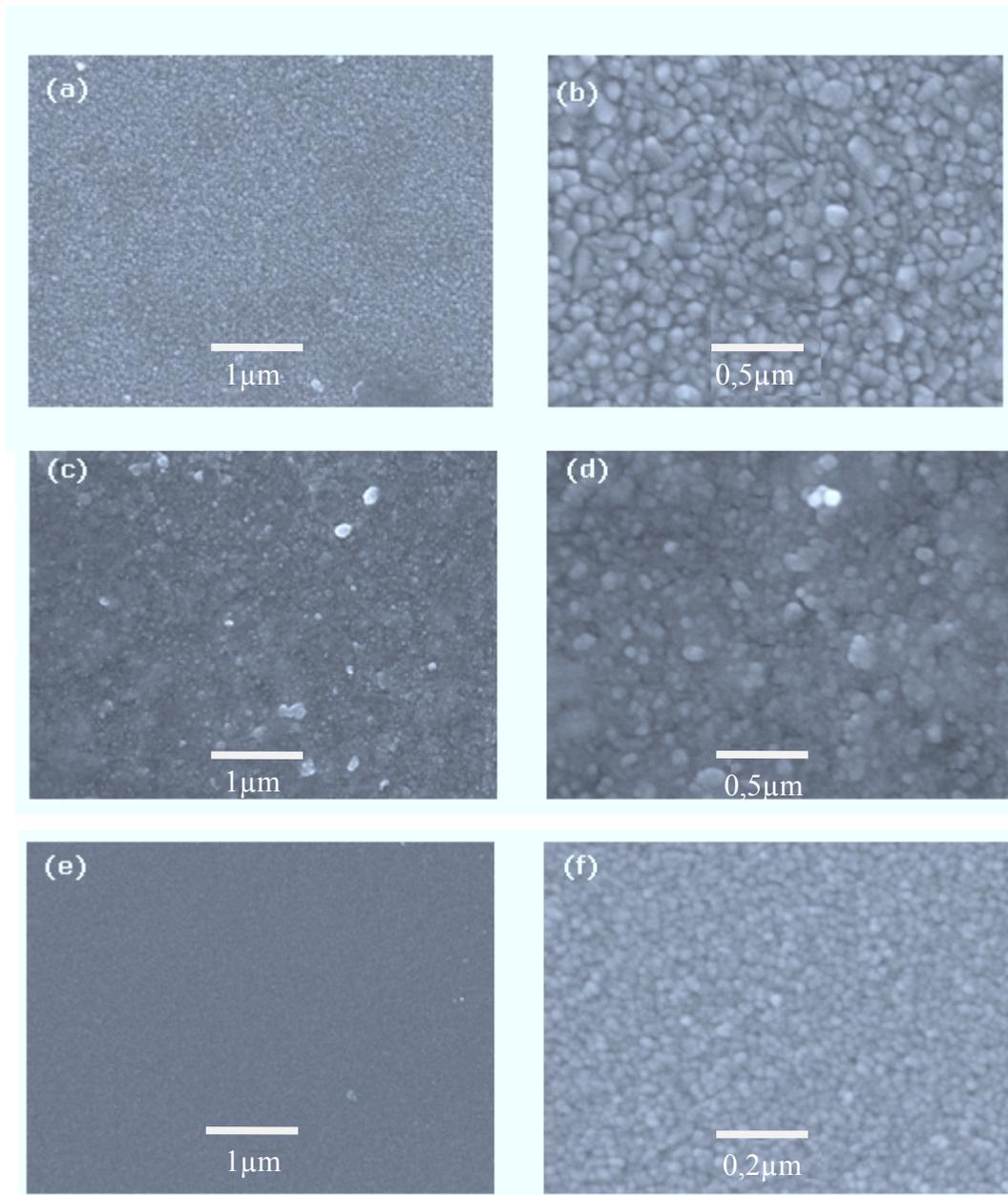


Figura 3.7. Imagens obtidas por MEV da superfície de vidro-FTO (a) e (b), filmes de platina (c) e (d) e filme de TiO_2 (e) e (f).

A deposição de um filme da suspensão de TiO_2 sobre o vidro-FTO resulta em uma amostra branca e opaca; a deposição da segunda camada torna os filmes mais espessos e opacos. As Figs. 3.7e, 3.7f apresentam imagens obtidas por MEV para um filme de duas camadas; observa-se morfologia menos rugosa que a do substrato e conclui-se que a superfície foi completamente revestida por um

filme poroso de aglomerados de partículas de formato esférico, com diâmetro médio de 30 nm. Tais características são adequadas para proporcionar a penetração do eletrólito no filme de TiO₂, permitindo que o processo de regeneração do corante pelas espécies eletroativas do eletrólito seja efetivo.¹²

A quantidade de corante adsorvida pelos filmes de TiO₂ preparados com uma e com duas camadas do óxido foi estimada através da equação 3.1 sendo encontrada respectivamente em 0,011 e 0,036 $\mu\text{mol cm}^{-2}$ (considerando a área geométrica). Na literatura, relata-se a absorção de 0,04 $\mu\text{mol cm}^{-2}$ do corante N3 em filmes de TiO₂ com espessura de 10 μm .¹³ Considerando que os eletrodos de duas camadas apresentaram maior adsorção de corante e resultaram em células solares com desempenho melhor, decidiu-se utilizar apenas os eletrodos com duas camadas de TiO₂ na montagem das células solares.

3.3.2 . Caracterização do eletrólito polimérico

Os processos eletroquímicos de filmes dos eletrólitos poliméricos mantidos entre dois eletrodos de Pt foram investigados por voltametria cíclica e EIE. A Fig. 3.8 apresenta os voltamogramas obtidos em 10 mV s^{-1} para eletrólitos de PEO/PVdF e PEO/PVdF-HFP contendo 15 % de NaI e 1,5% de I₂ (em relação à massa de PEO).

De modo geral, os eletrólitos apresentaram picos bem definidos para o par redox; para ambos, a diferença entre os picos dos potenciais anódico (E_{pA}) e catódico (E_{pC}), equivale a $\Delta E_p = 0.2\text{V}$ (Tabela 3.1). Os valores observados são semelhantes aos relatados para o par redox I^-/I_3^- em sais fundidos, onde $E_{pA} = 0,1\text{ V}$ e $E_{pC} = -0,08\text{ V}$, indicando a reversibilidade do par redox no sistema.³⁻⁵

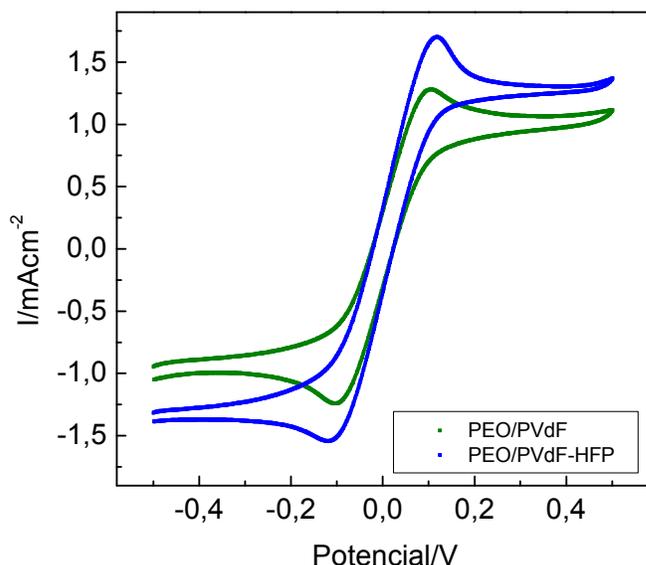


Figura 3.8 Voltamogramas cíclicos obtidos a 10 mV s^{-1} para filmes dos eletrólitos poliméricos de PEO/PVdF e PEO/PVdF-HFP contendo 15 % de NaI e 1,5% de I₂ (em relação à massa de PEO) em células simétricas Pt || eletrólito || Pt.

A comparação dos voltamogramas revela que o eletrólito de PEO/PVdF-HFP apresentou correntes de pico anódica e catódica mais intensas que o eletrólito de PEO/PVdF. Provavelmente, a presença do HFP diminui a viscosidade da matriz polimérica e promove um aumento da mobilidade das espécies redox no eletrólito.¹⁴⁻¹⁶

Tabela 3.1. Valores das correntes de pico anódico e catódico (a 10 mV s^{-1}) para eletrólitos poliméricos de NaI/I₂ em células simétricas Pt || eletrólito || Pt (1 cm^2).

Eletrólito	E_{pA} / V	E_{pC} / V	$\Delta E_p / \text{V}$	I_{pa}	I_{pc}
PEO/PVdF	0.10	-0.10	0.20	1.2	1.2
PEO/PVdF-HFP	0.11	-0.11	0.22	1.6	1.7

As propriedades destes eletrólitos também foram investigadas por EIE, uma técnica que pode informar sobre as constantes de tempo dos diferentes processos que ocorrem na célula eletroquímica.¹⁷⁻¹⁸ A Figura 3.9 apresenta os diagramas de Nyquist e os gráficos de Bode obtidos nas medidas de EIE,

resultantes da aplicação de uma perturbação de ± 10 mV sobre o potencial de 0 V para filmes dos eletrólitos mantidos entre dois eletrodos de Pt. Como detalhe na Figura 3.9b foi inserido o circuito equivalente utilizado para representar este sistema.

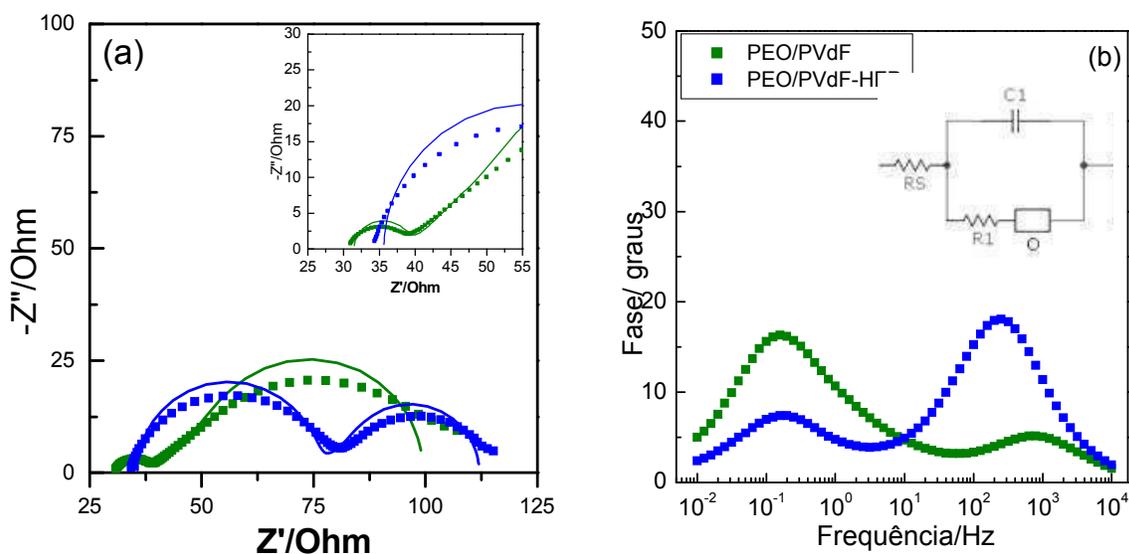


Figura 3.9 Diagramas de Nyquist (a) e de Bode (b) dos espectros de impedância eletroquímica de filmes dos eletrólitos poliméricos mantidos entre dois eletrodos de Pt. Detalhe: circuito elétrico equivalente utilizado no ajuste dos dados experimentais.

No gráfico de Nyquist observam-se dois semicírculos, que podem ser associados a duas constantes de tempo relacionadas a um processo de transferência de carga na interface e a um processo de difusão em camada de espessura finita (que ocorrem em aproximadamente 0,5 kHz e 0,2 Hz, conforme pode ser observado na Fig. 3.9b).³ Os espectros foram ajustados pelo mesmo circuito elétrico equivalente utilizado para descrever eletrólitos poliméricos constituídos pelo par redox I⁻/I₃⁻ dissolvido em um copolímero de PEO e epiclоридrina, R_S(C₁(R₁O)).³ Neste circuito, o elemento R_S corresponde à resistência geral do sistema, que inclui a resistência dos eletrodos, eletrólito e contatos elétricos; R₁ e C₁ descrevem a resistência à transferência de carga e a

capacitância da dupla camada elétrica na interface Pt|eletrólito, e O representa o elemento de difusão em camada de espessura finita de Warburg. O elemento O, descrito pelos parâmetros B e Y₀, pode ser associado à resistência e ao coeficiente de difusão das espécies redox através do meio (R_{Dif} e D), em função do comprimento de difusão (l_e) por

$$R_{Dif} = B / Y_0 \quad (\text{Eq.3.5})$$

$$D = l_e^2 / B^2 \quad (\text{Eq.3.6})$$

A Tabela 3.2 apresenta os parâmetros obtidos pelo ajuste dos espectros com este circuito equivalente, incluindo também os valores de χ^2 , que expressam a diferença entre o ajuste e os dados experimentais. Embora o ajuste não represente muito bem os dados obtidos em baixa frequência, estimaram-se os valores de resistência e difusão das espécies redox no eletrólito, considerando “l” como a distância entre os eletrodos, 40 μm (espessura da fita adesiva utilizada como espaçador entre os eletrodos).

Tabela 3.2. Parâmetros obtidos utilizando o circuito equivalente R(C(RO)) no ajuste dos espectros de impedância dos eletrólitos de PEO/PVdF e PEO/PVdF-HFP.

Eletrólito	$\chi^2 /$	R _S / Ω	C ₁ / μF	R ₁ / Ω	O		R _{Dif} / Ω	D/10 ⁻⁶ cm ⁻² s ⁻¹
	10 ⁻³				Y ₀ / S	B / s ^{1/2}		
PEO/PVdF	1,30	32	0,36	7,4	0,03	2,0	61	4,0
PEO/PVdF- HFP	1,5	36	0,03	40,0	0,04	1,6	36	6,3

De modo geral, o eletrólito de PEO/PVdF-HFP apresenta um valor menor para a resistência à difusão que o eletrólito de PEO/PVdF. Esta propriedade pode

ser atribuída à presença do hexafluor-propileno (HFP), que deve contribuir para a mobilidade das cadeias e das espécies eletroativas.¹⁰⁻¹⁹ O valor estimado para o coeficiente de difusão é similar ao obtido por Y.L.Lee para um eletrólito de PVdF-HFP, $6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.³⁹

3.3.3 Caracterização das células solares com eletrólito polimérico

As curvas corrente-potencial para as células solares de TiO₂ / corante preparadas com os eletrólitos de PEO/PVdF e PEO/PVdF-HFP sob irradiação no simulador solar (120 mW cm^{-2}) estão representadas na Figura 3.10.

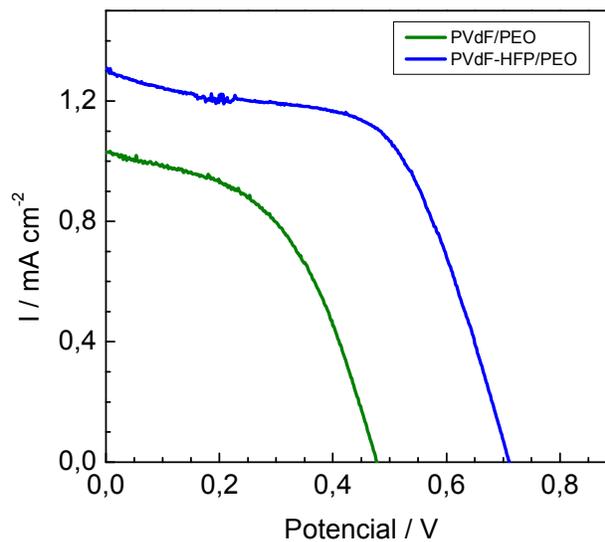


Figura 3.10. Curvas corrente-potencial determinadas a 120 mW cm^{-2} para células solares de TiO₂/ corante de 1 cm^2 com eletrólitos poliméricos.

Os parâmetros que caracterizam as células solares, i.e., I_{SC} , V_{OC} , e η estão representados na Tabela 3.3. Sob irradiação, o dispositivo preparado com o eletrólito PEO/PVdF-HFP apresenta maior fotocorrente e fotopotencial que o dispositivo montado com o eletrólito de PEO/PVdF. Provavelmente, o melhor desempenho da célula solar decorre da menor resistência à difusão apresentada pelo eletrólito PEO/PVdF-HFP.²⁰⁻²³

Tabela 3.3 Corrente de curto-circuito, potencial de circuito aberto e eficiência de conversão para células solares de TiO₂/corante preparadas com diferentes eletrólitos poliméricos contendo NaI/I₂.

Eletrólito	I _{SC} /mA cm ⁻²	V _{OC} /V	f.f.	% η
PEO/PVdF	1.02	0.51	0.40	0.26
PEO/PVdF-HFP	1.32	0.72	0.53	0.56

Comparado ao eletrólito de PEO/PVdF, o eletrólito de PEO/PVdF-HFP deve proporcionar maior mobilidade às espécies iônicas, garantindo melhores propriedades de transporte do par redox I⁻/I₃⁻ entre o fotoeletrodo e o CE, o que resulta em maior densidade de corrente.²¹⁻²³

Na literatura, Saikia e Lee investigaram células solares preparadas com eletrólitos de matriz polimérica de PEO contendo 10% de PVdF-HFP e nanopartículas de TiO₂ e relataram ter obtido células que apresentaram correntes em torno de 6 a 10 mA cm⁻². Os autores alegaram que a adição das nanopartículas de TiO₂ aumentou a condutividade do eletrólito.^{1,20}

Na Figura 3.11, estão representados os diagramas de Nyquist e de Bode dos espectros de EIE determinados para as células solares de TiO₂/corante e eletrólito polimérico sob irradiação no simulador solar (a 120 mW cm⁻²), no potencial de circuito aberto aplicando uma perturbação de ± 10 mV. Os dados experimentais estão representados por símbolos e as curvas representam o ajuste realizado com o circuito equivalente inserido na Figura 3.11a.

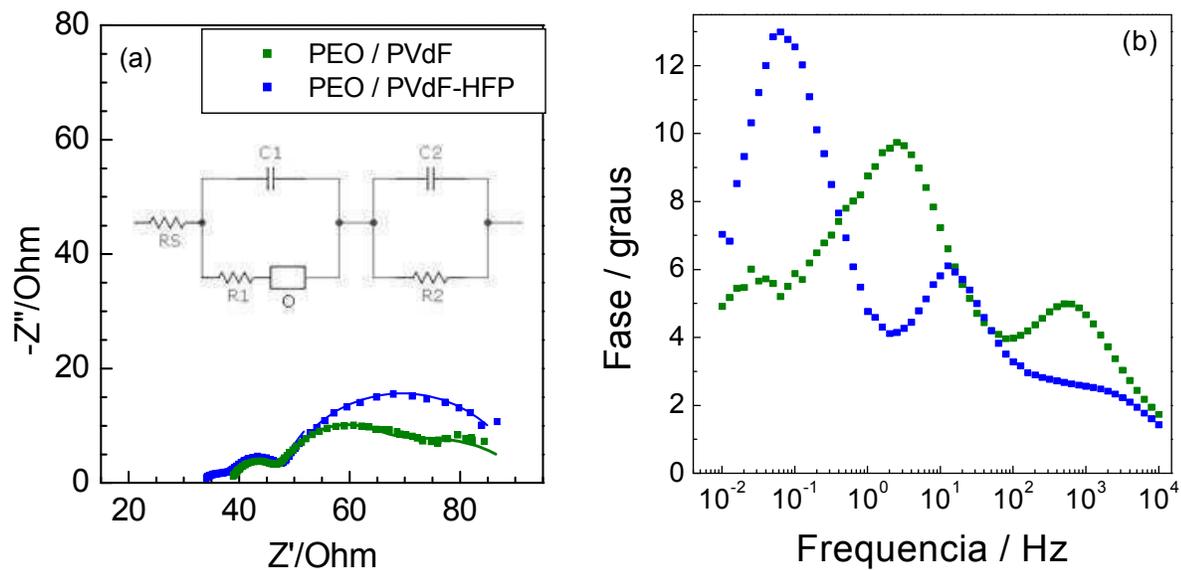


Figura 3.11. Diagramas de Nyquist (a) e de Bode de (b) dos espectros de impedância eletroquímica de células solares de TiO₂/ corante e eletrólitos poliméricos de NaI/I₂ em PEO/PVdF, PEO/PVdF-HFP, determinadas sob irradiação em potencial de circuito aberto.

De modo geral observam-se três semicírculos, como usualmente observado para células solares de TiO₂/corante e eletrólito polimérico.³ O circuito equivalente utilizado para ajustar os dados experimentais inclui, além dos elementos $R_S(C_1(R_1O))$ utilizados para representar a interface Pt|eletrólito (discutido na Figura 3.9), a conexão em série com (R_2Q_2) um resistor e um “elemento de fase constante, Q” em paralelo para representar a transferência de carga na interface TiO₂|eletrólito. O elemento Q, descrito pelos parâmetros Y_0 e n , descreve um capacitor não ideal cuja resposta depende da frequência, comportamento associado à distribuição não-uniforme da corrente devido a heterogeneidades na superfície.³ O ajuste obtido com este circuito foi representado pelas linhas contínuas nas Figuras 3.11a; observa-se excelente concordância com os dados experimentais (símbolos), resultando em um baixo valor para χ^2 (Tabela 4).

Para ambas as células solares, o coeficiente de difusão para as espécies iônicas, estimado a partir do parâmetro B, corresponde a $1,8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Este valor é inferior ao estimado para célula Pt||eletrólito||Pt devido à menor mobilidade das espécies através do filme poroso de TiO₂ na célula solar.

Tabela 3.4. Parâmetros obtidos utilizando o circuito equivalente R(C(RO)) (RQ) no ajuste dos espectros de impedância eletroquímica das células solares preparadas com PEO/PVdF e PEO/PVdF-HFP.

Eletrólito	$\chi^2/10^{-4}$	Rs/ Ω	C ₁ / mF	R ₁ / Ω	O		R ₂ / Ω	Y ₀ / mF	n
					Y ₀ /S	B/s ^{1/2}			
PEO/PVdF	2,7	26	13,5	3,8	0,2	2,98	28	0,67	0,83
PEO/PVdF-HFP	2,0	34	34	31	0,07	2,96	8	2,2	0,86

Na literatura, Y.L. Lee investigou eletrólitos de PVdF-HFP com nanopartículas de TiO₂ e grafite observou espectros de EIE similares, porém, com menor impedância, o que foi atribuído à presença de aditivos.¹

3.4 Conclusão

Os experimentos realizados tinham como finalidade identificar qual dos polifluoretos seria mais adequado para a montagem das células solares. Na caracterização eletroquímica do eletrólito, realizada para uma célula com configuração Pt||eletrólito||Pt, verificou-se que o eletrólito de matriz polimérica PEO/PVdF-HFP apresentou valores maiores de corrente e de coeficiente de difusão que o eletrólito PEO/PVdF. A célula solar, de configuração TiO₂-S||eletrólito|| Pt, preparada com o eletrólito contendo HFP também apresentou melhor desempenho, com maior fotocorrente e eficiência de conversão de energia que o dispositivo preparado com o eletrólito de PEO/PVdF. Portanto,

para dar continuidade ao trabalho decidiu se investigar a condutividade iônica e outras propriedades do eletrólito de PEO/PVdF-HFP.

Referências Bibliográficas

- ¹ Lee, Y.-L.; Shen, Y.-J.; Yang, Y.-M.; “A hybrid PVDF-HFP/nanoparticle gel electrolyte for dye-sensitized solar cell applications” *Nanotechnology*, 19, 455201, 2008.
- ² Zhang, J.; Han, H.W.; Wu, S.J.; Xu, S.; Zhou, C.H.; Yang, Y.; Zhao, X.Z.; “Ultrasonic Irradiation To Modify The PEO/P(VdF-HFP)/ TiO₂ Nanoparticle Composite Polymer Electrolyte For Dye Sensitized Solar Cells” *Nanotechnology*, 18, 295606, 2007.
- ³ Longo, C.; Nogueira, A. F.; De Paoli, M. A.; Cachet, H.; “Solid-State and Flexible Dye-Sensitized TiO₂ Solar Cells: A Study by Electrochemical Impedance Spectroscopy” *J. Phys. Chem. B*, 106, 5925-5930, 2002.
- ⁴ Papageorgiou, N., Athanassov, Y., Armand, M., Bonhôte, P., Petterson, H., Azam, A., Grätzel, M., “The Performance And Stability Of Ambient Temperature Molten Salts For Solar Cell Applications” *J. Electrochem. Soc.*, 143, 3099-3108, 1996
- ⁵ Papageorgiou, N.; Barbé, C.; Grätzel, M.; “Morphology And Adsorbate Dependence Of Ionic Transport In Dye Sensitized Mesoporous TiO₂ Films” *J. Phys. Chem. B*, 102, 4156–4164, 1998.
- ⁶ Benedetti, J.E. “Preparação, Caracterização e Aplicação de Eletrólitos Poliméricos Gel em Células Solares TiO₂/corante” Tese de doutorado Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2010.
- ⁷ Barbe, C.J.; Arendse, F.; Comte, P.; Jirousek, M.; Lenzenmann, F.; Shklover, V.; Gratzel, M.; “Nanocrystalline titanium oxide electrodes for photovoltaic applications” *J. Am. Cer. Soc.* 80, 3157-3171, 1997.
- ⁸ Santos, R.S. “TiO₂ e TiO₂ dopado com ferro: Efeitos da inserção do dopante e da segregação de hematita nas propriedades e na atividade fotocatalítica para conversão de energia solar” Tese de doutorado Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2011.
- ⁹ Gratzel, M. “Recent advances in sensitized mesoscopic solar cells” *Accounts of Chemical Research* 42, 1788-1798, 2009
- ¹⁰ Gratzel, M.; “Perspective for dye-sensitized nanocrystalline solar cells” *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 8, 171-185, 2000.
- ¹¹ Gratzel, M.; “Photoelectrochemical cells” *Nature* 414, 338-344, 2001.

- ¹² de Freitas, J.N.; Nogueira, V.C.; Ito, B.I.; Soto-Oviedo, M.A.; Longo, C. ; De Paoli, M.A.; Nogueira, A.F.; “Dye-sensitized solar cells and solar module using polymer electrolytes: Stability and performance investigations” *International Journal Of Photoenergy*, 2006, 1-6, 2006
- ¹³ Suzuki, K., Yamaguchi, M., Hotta, S., Tanabe, N., Yanagida, S., “A New Alkyl-Imidazole Polymer Prepared As An Ionic Polymer Electrolyte By In Situ Polymerization Of Dye Sensitized Solar Cells” *J. Photochem. Photobiol. A* 164, 81-85, 2004.
- ¹⁴ Abbrent, S.; Plestil, J.; Hlavata, D.; Lindgren, J.; Tegenfeldt, J.; Wendsjo, A.; “Crystallinity and morphology of PVdF–HFP-based gel electrolytes” *POLYMER*, 42, 1407-1416, 2001.
- ¹⁵ Sanchez, J. Y.; Alloin, F.; Saunier, J.; Nakajima, T.; Groult, H.; “PVDF based polymers for lithium batteries. In *Fluorinated Materials for Energy ConVersion*” Eds.; Elsevier, Amsterdam, 14, 305-333, 2005.
- ¹⁶ Shi, L. ; Wang, R. ; Cao, Y.M. ; Feng, C.S. ; Liang, D.T. ; Tay, J.H.; “Fabrication of poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVdF-HFP) asymmetric microporous hollow fiber membranes” *J. MEMBRANE SCIENCE*, 305, 215-225, 2007.
- ¹⁷ Macdonald, J. R.; “Impedance Spectroscopy” *Annals of Biomedical Engineering*, 20, 289-305, 1992.
- ¹⁸ Wang, Q.; Moser, J.; Gratzel, M.; “Electrochemical impedance spectroscopic analysis of dye-sensitized solar cells” *J. Phys. Chem. B* 109, 14945–1495, 2005.
- ¹⁹ Osaka, T.; Kitahara, M. ; Uchida, Y. , Momma, T. ; Nishimura, K.; “Improved morphology of plated lithium in poly vinylidene fluoride based electrolyte” *J. Power Sources*, 81–82, 734–738, 1999.
- ²⁰ Saikia, D.; Han, C.C.; Chen-Yang, Y.W.; “Influence of polymer concentration and dyes on photovoltaic performance of dye-sensitized solar cell with P(VdF-HFP)-based gel polymer electrolyte” *Journal of Power Sources*, 85, 570–576, 2008.
- ²¹ Liu, Y.; Hagfeldt, A.; Xiao X.- R.; Lindquist, S.E.; “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, 267-281, 1998.
- ²² Asano, T.; Kubo, T.; Nishikitani, Y.; “Electrochemical properties of dye-sensitized solar cells fabricated with PVDF-type polymeric solid electrolytes” *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 164, 111-115, 2004.

²³ Huang, S.Y.; Schlichthörl, G.; Nozik, A.J.; Grätzel, M.; Frank, A.J.; “Charge Recombination in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells” J. Phys. Chem. B, 101, 2576-2582, 1997.

4 Investigação das propriedades de eletrólitos de PEO/PVdF-HFP

A comparação do desempenho de células solares preparadas com eletrólitos de PEO/PVdF e PEO/PVdF-HFP contendo 90 % de PEO e 14 % de NaI (em relação à massa de PEO) revelou melhor desempenho para o eletrólito de PEO/ PVDF-HFP.

Este capítulo apresenta os estudos realizados para otimizar a composição deste eletrólito, que incluem a determinação das curvas de condutividade iônica em função da concentração relativa de NaI e o estudo das propriedades térmicas e eletroquímicas do eletrólito.

4.1 Metodologia

4.1.1 Preparação dos eletrólitos de PEO/PVdF-HFP contendo diferentes concentrações de NaI/I₂

Os eletrólitos foram preparados utilizando a metodologia descrita no item 3.2.2, a partir de uma matriz polimérica constituída por 90 % (em massa) de PEO e 10 % de PVDF-HFP dissolvida em acetona. Adicionaram-se então quantidades adequadas de NaI e I₂ para que a concentração de sal, em relação à massa de PEO, correspondesse a 9, 14, 20, 23 e 28 % (m/m) e a de I₂ correspondesse a 14 % em relação ao NaI (m/m).

4.1.2 Análise Térmica dos eletrólitos

Os filmes de eletrólito polimérico foram caracterizados por medidas de perda de massa em função da temperatura (TG) e calorimetria diferencial exploratória (DSC), sob fluxo constante de argônio (100 mL min⁻¹), utilizando os equipamentos *Termogravimetric Analyser TGA 2950, TA Instruments* e *T.A. Instruments Thermal Analyser* modelo 2100 acoplado a um *T.A. 2110 Data*

Analysis System. Para as medidas de TG, as amostras foram aquecidas a partir da temperatura ambiente até 500 °C (10°C min⁻¹). Nas medidas de DSC, as variações de temperatura também foram realizadas com taxa de 10°C min⁻¹, e consistiram em:

- i)- Aquecimento da temperatura ambiente até 100°C, seguido por isoterma a 100°C por 5 min;
- ii)- Resfriamento desde 100°C até -100°C, seguido por isoterma a -100°C por 5 min;
- iii)- Aquecimento até 100°C

4.1.3 Determinação da condutividade iônica dos eletrólitos

A condutividade iônica dos eletrólitos foi determinada por medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) realizadas para filmes do eletrólito depositados em eletrodos bloqueantes de aço inox.¹ Inicialmente, os eletrodos foram polidos em politriz até que a superfície ficasse uniforme “como espelho”, através de fricção com tecido embebido em suspensão de alumina com partículas com diâmetro médio de 1,0 µm, 0,5 µm e 0,06 µm. Após enxágue e secagem, delimitou-se em ca. 25 mm² a área ativa de um dos eletrodos com fita adesiva (com espessura de 300 µm). Depositaram-se então os filmes dos eletrólitos, utilizando alíquotas das soluções em acetona, que foram depositadas diretamente na superfície dos eletrodos. Após a evaporação do solvente, um segundo eletrodo de aço inox foi colocado sobre o filme do eletrólito (Fig.4.1) e o sistema foi mantido sob vácuo por 4 horas para eliminar o solvente remanescente nos filmes.¹

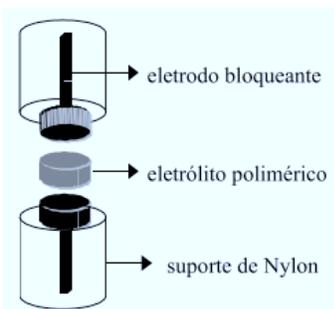


Figura 4.1. Representação dos eletrodos e suporte utilizados para determinar a condutividade iônica dos eletrólitos.¹

As medidas foram realizadas com o potenciostato Eco-Chimie Autolab PGSTAT 128N com módulo analisador de frequência FRA conectado a um microcomputador. Um dos eletrodos foi conectado como “eletrodo de trabalho” e o outro foi conectado como CE (em curto-circuito com o referência). As medidas foram efetuadas no intervalo de frequência de 10^4 a 10^{-1} Hz, com uma perturbação de ± 10 mV sobre o potencial $E = 0$ V.

Em princípio, para eletrólitos dispostos entre eletrodos bloqueantes, os diagramas de Nyquist isto é, nas curvas de impedância imaginária (Z'') em função da real (Z'), devem apresentar um semicírculo na região de alta frequência e uma linha reta (com ângulo de 90°) para frequências baixas, comportamento típico de um resistor em paralelo a um capacitor.¹ Portanto, a intersecção com o eixo das abscissas pode ser associada à resistência no interior do eletrólito (R_b , de “bulk”) e, sendo conhecidos a área ativa A (ca. $0,25 \text{ cm}^2$) e a espessura do filme de eletrólito l ($0,03 \text{ cm}$), sua condutividade iônica (σ) pode ser estimada através da expressão

$$\sigma = \frac{l}{R_b \times A} \quad (4.1)$$

4.2 *Resultados e Discussão*

4.2.1 *Propriedades térmicas*

Na Figura 4.2 estão apresentadas as curvas de DSC e de TG para os polímeros PEO e PVdF-HFP puros e para misturas contendo ou não NaI/I₂ (20 % de NaI em relação à massa de PEO). Nas curvas de TG, Figura 4.2a, as amostras do PEO e PVdF-HFP apresentam um único processo de degradação. Para o PEO, a degradação se inicia em 215°C e o polímero é totalmente degradado após 450 °C (praticamente não há resíduos). Para o polímero PVdF-HFP observa-se uma perda de massa entre 25° a 150°C, o que é um indicativo da presença de água na amostra. O processo de degradação se inicia a 450°C, não tendo sido finalizado nas condições do experimento (observa-se que a 500 °C ainda havia cerca de 20 % da massa inicial). Para a matriz polimérica PEO/PVdF-HFP, a adição de 10 % de PVdF-HFP (em massa) resulta no aumento da estabilidade térmica; o processo de degradação se inicia apenas a 315°C e a amostra é totalmente degradada em 480 °C. Por fim, a incorporação de sal na mistura PEO/PVdF-HFP faz com que o processo de degradação inicie em uma temperatura mais elevada (330°); observa-se então uma perda de massa acentuada até 390 °C e o produto remanescente (que apresenta 20 % da massa inicial) é lentamente degradado resultando em um resíduo que corresponde a 10 % da amostra inicial.²⁻⁴

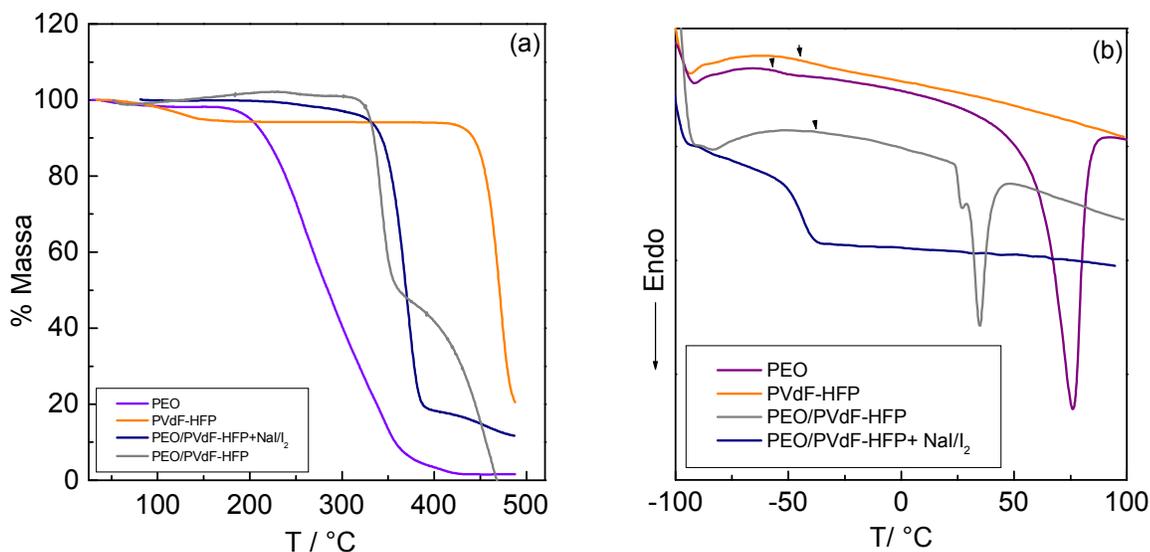


Figura 4.2 Curvas de TG (a) e DSC (b) para amostras de PEO e PVdF-HFP, para mistura PEO/PVdF-HFP (com 10 % de PVdF-HFP) e eletrólito polimérico de PEO/PVdF-HFP contendo 20% de NaI ($m_{\text{NaI}}/m_{\text{PEO}}$).

O gráfico de DSC, apresentado na Figura 4.2b corresponde ao processo de segundo aquecimento das amostras. O gráfico indica que o PEO apresenta temperatura de fusão em torno de 75°C e, para o PVdF-HFP, não se observa o pico da fusão; na literatura, relata-se que sua fusão ocorre em torno de 150°C.⁵⁻⁶ A literatura indica que o PVdF-HFP apresenta a transição vítrea (T_g) em torno de -98,3°C.⁷ Para a matriz polimérica, observa-se uma única T_g em -40,3 C; a adição de PVdF-HFP também reduz o pico de fusão, indicando que estes polímeros são miscíveis e a mistura apresenta baixa cristalinidade.⁸ No eletrólito polimérico, a adição de sal na mistura PEO/PVdF-HFP diminui o pico de fusão e aumenta a T_g da matriz polimérica. De acordo com D.Saikia, a adição do PVdF-HFP aumenta a T_g devido à reorganização das cadeias poliméricas, o que afeta o processo de ligações cruzadas (“cross linking”) devido à interação entre os íons do sal com os grupos polares do polímero.¹¹

Cabe mencionar que não é possível preparar um eletrólito polimérico contendo NaI em PEO ou em PVdF-HFP. As misturas são solúveis em acetona,

no entanto, após a evaporação do solvente, ocorre uma separação de fases, como pode ser observado nas imagens apresentadas na Figura 4.3.



Figura 4.3. Filmes obtidos após a evaporação do solvente a partir de soluções em acetona contendo 20% de NaI ($m_{\text{NaI}}/m_{\text{polimero}}$) em matriz polimérica de (a) PEO e (b) PVdF-HFP.

Porém, para a matriz polimérica PEO/PVdF-HFP (90 % de PEO, m/m), é possível dissolver até 28 % de NaI (m/m em relação ao PEO) e obter filmes de uma única fase e transparentes, como pode ser observado na Figura 4.4.

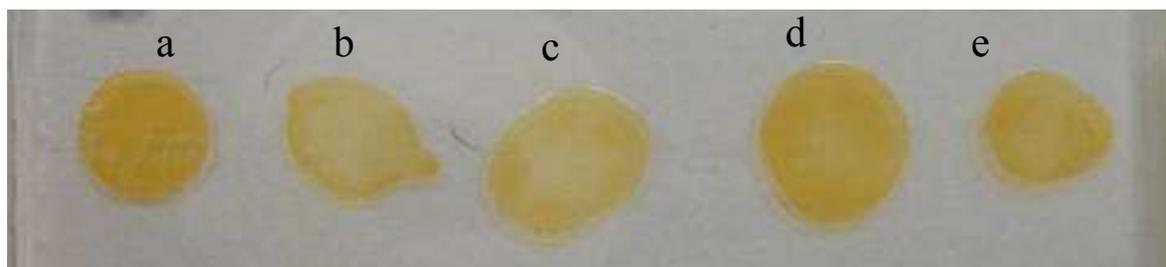


Figura 4.4. Filmes obtidos após a evaporação do solvente a partir de soluções em acetona contendo PEO/PVdF-HFP com (a) 9, (b) 14, (c) 20, (d) 23 e (e) 28 % NaI ($m_{\text{NaI}}/m_{\text{PEO}}$).

Esta matriz polimérica, de característica amorfa, possibilita a dissolução do sal resultando em uma solução sólida até o limite de 28% de NaI (m/m). Para quantidades superiores de NaI, também se observa a separação de fases.

Na Figura 4.5 estão apresentados as curvas de DSC e de TG para os eletrólitos de PEO/PVdF-HFP contendo 14, 20 e 23 % de NaI ($m_{\text{NaI}}/m_{\text{PEO}}$). As curvas de DSC (Fig.4.6a) indicam que as amostras apresentam baixo grau de cristalinidade e que os valores da Tg do polímero aumentam com a concentração

de NaI. Resultados similares foram observados em outros eletrólitos poliméricos de copolímeros de PEO com NaI. Devido à forte interação entre os átomos de oxigênio presentes na estrutura do polímero e os cátions Na^+ , o acréscimo de sal no eletrólito induz a formação de pontos de reticulação, diminuindo a mobilidade das cadeias poliméricas e, conseqüente, aumentando a T_g do polímero.⁹⁻¹¹

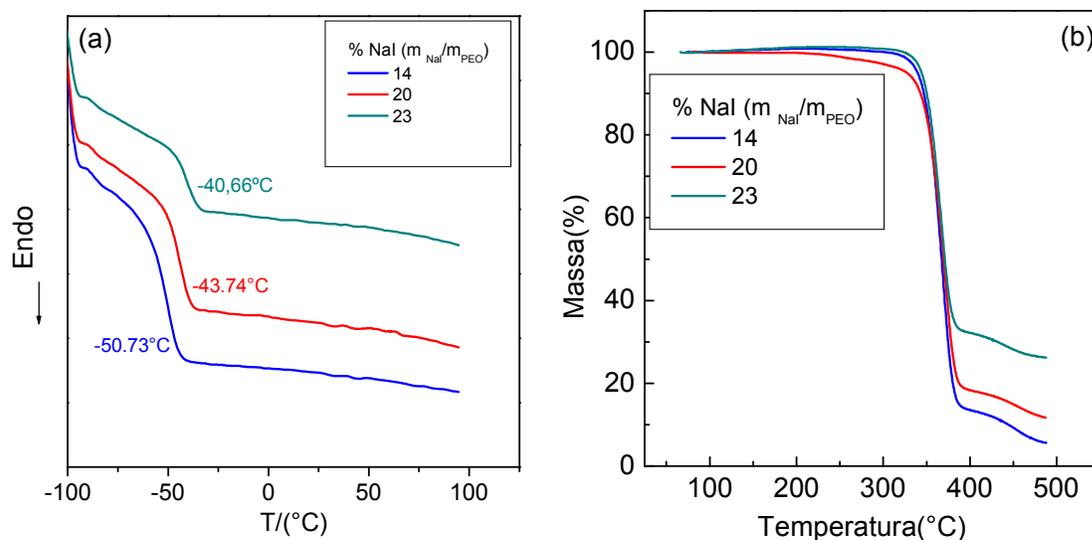


Figura 4.5. Eletrólitos de PEO/PVdF-HFP com 14, 20 e 23 % NaI ($m_{\text{NaI}}/m_{\text{PEO}}$): curvas de DSC(a) e TG(b).

Nas curvas de TG (Fig.4.5b), observa-se que apenas a partir de 330 $^{\circ}\text{C}$ ocorre uma perda de massa significativa e em uma única etapa, indicando que estes eletrólitos poliméricos são termicamente estáveis para aplicações em células solares.¹²⁻¹³

4.2.2 Condutividade iônica

A condutividade iônica (σ) dos eletrólitos foi estimada a partir de medidas da resistividade (R_b) de filmes dos eletrólitos com área e espessura definidas. A Figura 4.6a apresenta os diagramas de Nyquist dos espectros de EIE para eletrólitos com diferentes concentrações de NaI/ I_2 . Como estes diagramas não apresentam o semicírculo típico da região capacitiva, o valor de R_b foi

determinado através de ajuste utilizando o programa *Boukamp* (incluído no software do FRA do potenciostato). A Tabela 4.1 apresenta os valores de R_b e os respectivos valores de σ para cada eletrólito; a curva da variação de σ em função da concentração relativa de NaI (em 25°C) pode ser avaliada na Fig.4.6b.

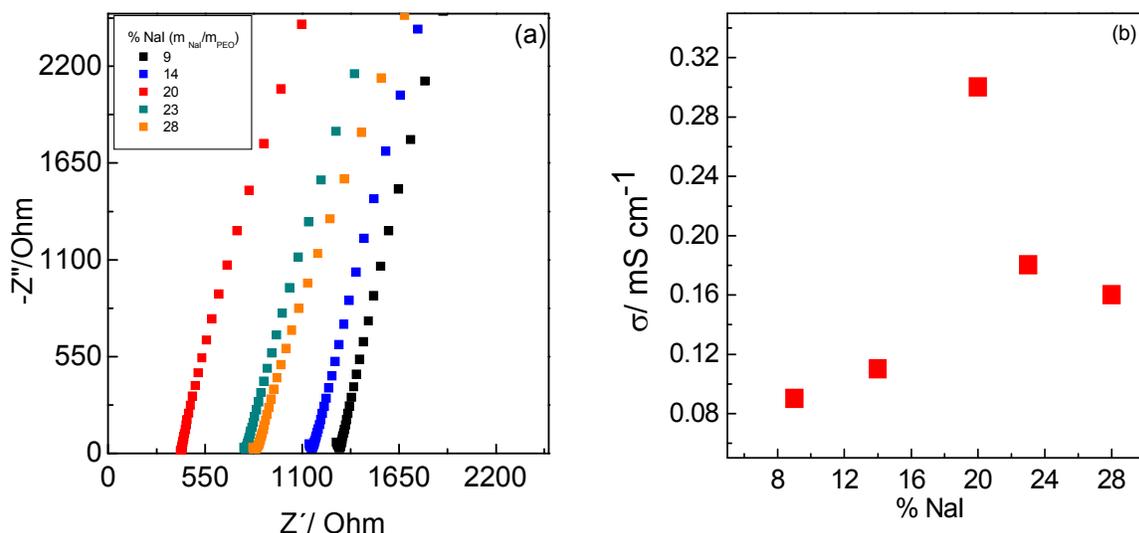


Figura 4.6. Eletrólitos poliméricos de PEO/PVdF-HFP com 9;14; 20, 23 e 28 % NaI ($m_{\text{NaI}}/m_{\text{PEO}}$). Diagramas de Nyquist (a) e variação da condutividade iônica em função da concentração relativa de NaI (b).

A Fig. 4.6b revela que, para eletrólitos contendo entre 9 e 20 % de NaI, observa-se um aumento de σ com a concentração relativa de NaI; este resultado está associado ao aumento do número de íons no meio. Porém, após atingir o valor máximo de 0,3 mS/cm, a condutividade iônica passa a diminuir com o aumento da concentração relativa de NaI. Este resultado decorre do aumento das interações polímero-sal, o que diminui a flexibilidade das cadeias poliméricas e a condutividade dos íons no meio. Resultados semelhantes têm sido observados para outros eletrólitos baseados em NaI e PEO¹⁴⁻¹⁶; para eletrólitos de matriz polimérica PEO/PVdF, sugere-se que o sal também interage com as cadeias de PVdF.¹⁷⁻¹⁸

Tabela 4.1. Parâmetros para estimativa da condutividade iônica (σ) de eletrólitos de PEO/PVdF-HFP contendo diferentes valores de concentração relativa de NaI.

Concentração relativa de NaI, considerando $m_{\text{NaI}}/m_{\text{PEO}}$	Rb / $k\Omega$	$\sigma / 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$
9 %	1,3	0,091
14 %	1,2	0,11
20 %	0,41	0,30
23 %	0,78	0,18
28 %	0,83	0,17

Na literatura, a condutividade máxima de eletrólitos poliméricos de PEO-PVDF é de cerca de $0,65 \text{ mS cm}^{-1}$ (a $30 \text{ }^\circ\text{C}$); o maior valor pode ser atribuído à maior temperatura, fator que aumenta a mobilidade das cadeias poliméricas e a condutividade iônica do eletrólito.¹⁹⁻²⁰

4.2.3 Propriedades eletroquímicas dos eletrólitos

A Figura 4.7 apresenta os voltamogramas cíclicos determinados em velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} para filmes dos eletrólitos contendo 14, 20 e 23% de NaI ($m_{\text{NaI}}/m_{\text{PEO}}$), mantidos entre dois eletrodos de Pt. Observa-se comportamento similar ao verificado anteriormente (item 3.3.2); a comparação dos voltamogramas indica que o eletrólito contendo 20 % de NaI apresentou correntes de pico anódico e catódico mais intensas que os outros eletrólitos. Portanto, embora o eletrólito contendo 23 % de NaI apresente maior concentração do par redox, sua menor condutividade iônica deve afetar os processos redox na superfície do eletrodo.

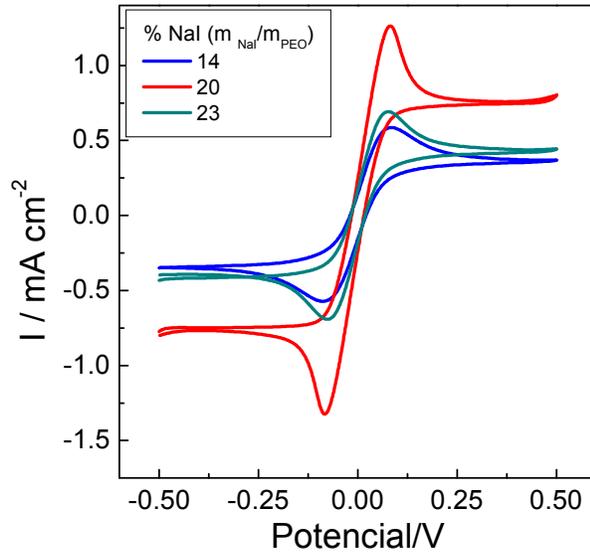


Figura 4.7 Voltamogramas cíclicos obtidos para filmes dos eletrólitos poliméricos em células simétricas Pt || eletrólito || Pt, sob 10 mV s^{-1} .

A Figura 4.8 apresenta os diagramas de Nyquist e os gráficos de Bode obtidos nas medidas de EIE, resultantes da aplicação de uma perturbação de $\pm 10 \text{ mV}$ sobre o potencial de 0 V para filmes dos eletrólitos contendo 14, 20 e 23 % de NaI ($m_{\text{NaI}}/m_{\text{PEO}}$) mantidos entre dois eletrodos de Pt.

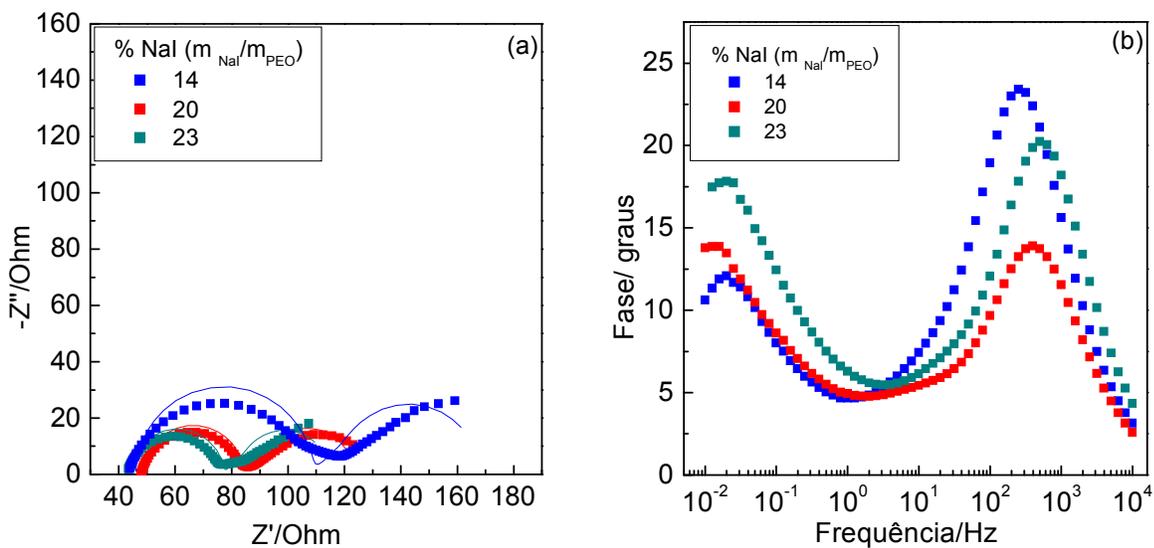


Figura 4.8. Diagramas de Nyquist (a) e de Bode (b) dos espectros de impedância eletroquímica de filmes dos eletrólitos poliméricos mantidos entre dois eletrodos de Pt.

Os espectros foram ajustados utilizando o mesmo circuito elétrico equivalente utilizado anteriormente para descrever o sistema Pt||eletrólito||Pt (item 3.3.2). A Tabela 4.2 apresenta os parâmetros obtidos pelo ajuste dos espectros com este circuito equivalente, incluindo ainda os valores de resistência e difusão das espécies redox no eletrólito.

Tabela 4.2. Eletrólitos poliméricos de PEO/PVdF-HFP contendo diferentes valores de concentração relativa de NaI: parâmetros obtidos através do ajuste dos espectros de impedância para células simétricas (0,5 cm²) Pt || eletrólito || Pt.

Concentração relativa de NaI (m _{NaI} /m _{PEO})	$\chi^2/$ 10 ⁻³	R _S /Ω	C ₁ / mF	R ₁ /Ω	O		R _{Dif} /Ω	D/10 ⁻⁶ cm ² s ⁻¹
					Y ₀ / S	B / s ^{1/2}		
14 %	3,2	46	0,01	62	0,06	3,9	65	1,1
20 %	0,6	49	0,01	34	0,09	3,5	38	1,3
23 %	1.5	44	0,01	32	0,09	4,0	44	1,0

De modo geral, observa-se que o eletrólito com 20% de NaI apresentou menor resistência de difusão e, conseqüentemente, maior coeficiente de difusão. Esses valores estão próximos aos valores para eletrólitos poliméricos de PVdF-HFP encontrados por A.M.Stephan, que estimou em 1,94 x 10⁻⁶cm² s⁻¹. No entanto o valor encontrado é inferior ao encontrado no item 3.3.2 (Tabela 3.2), provavelmente devido à diferença de área ativa dos eletrodos e temperatura.²¹

4.3 Conclusão

O estudo das propriedades térmicas dos polímeros revelou que a adição de 10 % (m/m) de PVdF-HFP ao PEO resulta em uma matriz polimérica miscível, com caráter predominantemente amorfo em temperatura ambiente e com maior estabilidade térmica que o PEO puro. Esta matriz polimérica de PEO/PVdF-HFP

permite dissolver até 28 % de NaI e 4 % de I₂ (em relação à massa de PEO), resultando em eletrólitos poliméricos transparentes.

O estudo da condutividade iônica dos eletrólitos foi realizado por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para filmes dos eletrólitos mantidos entre eletrodos bloqueantes de aço inox. O valor máximo de condutividade iônica, 0,3 mS/cm, foi obtido para um eletrólito contendo 20 % de NaI e 3 % de I₂ (em relação à massa PEO). A caracterização das propriedades eletroquímicas dos eletrólitos, realizada para uma célula com configuração Pt||eletrólito||Pt, revelou que este eletrólito apresenta os maiores valores de corrente de pico anódico e catódico. Para dar continuidade ao estudo, decidiu-se investigar a eficiência e a estabilidade de células solares de TiO₂/corante preparadas com estes eletrólitos.

Referências Bibliográficas

- ¹ Nogueira, A. F.; “Células solares de ‘Grätzel’ utilizando eletrólito polimérico”, Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2001.
- ² Missan, H. P.S.; Chu, P. P.; Sekhon, S. S. “Ion conduction mechanism in non-aqueous polymer electrolytes based on oxalic acid: Effect of plasticizer and polymer” J. Of Power Sources, 158, 1472-1479, 2006.
- ³ Abbrent, S.; Plestil, J.; Hlavata, D.; Lindgren, J.; Tegenfeldt, J.; Wendsjo, A.; “Crystallinity and morphology of PVdF–HFP-based gel electrolytes” Polymer, 42, 1407-1416, 2001.
- ⁴ Malik P.; Castro M.; Carrot, C. ; “Thermal degradation during melt processing of poly(ethylene oxide), poly(vinylidene fluoride-co- hexafluoropropylene) and their blends in the presence of additives, for conducting applications” Polymer Degradation And Stability, 91, 634-640, 2005.
- ⁵ Du Pasquier, A.; Warren, P.C.; Culver, D.; Gozdz, A.S.; Amatucci, G.G.; Tarascon, J.M.; “Plastic PVDF-HFP electrolyte laminates prepared by a phase-inversion process” Solid State Ionics, 135, 249-257, 2000.
- ⁶ Kumar, D.; Hashmi, S.A.; “Ionic liquid based sodium ion conducting gel polymer electrolytes” Solid State Ionics, 181, 416-423, 2010.
- ⁷ Saikia, D.; Han C. C.; Chen-Yang Y. W.; “Influence of polymer concentration and dyes on photovoltaic performance of dye-sensitized solar cell with P(VdF-HFP)-based gel polymer electrolyte” J. of Power Sources, 185, 570-576, 2008.
- ⁸ Han, H.□W.; Liu, W.; Zhang, J.; Zhao, X.-Z.; “A hybrid poly(ethylene oxide)/poly(vinylidene fluoride)/TiO₂ nanoparticle solid-state redox electrolyte for dye-sensitized nanocrystalline solar cells” Advanced Functional Materials, 15, 1940–1944, 2005.
- ⁹ Anantha, P.S.; Hariharan, K.; “Physical and ionic transport studies on poly(ethylene oxide)-NaNO₃ polymer electrolyte system”, Solid State Ionics, 176, 155- 162, 2005.
- ¹⁰ De Freitas, J.N.; Nogueira, V.C.; Ito, B.I.; Soto-Oviedo, M.A.; Longo, C. ; De Paoli, M.A.; Nogueira, A.F.; “Dye-sensitized solar cells and solar module using polymer electrolytes: Stability and performance investigations” International Journal Of Photoenergy, 2006, 1-6, 2006.

- ¹¹ Benedetti, J.E. “Preparação, Caracterização e Aplicação de Eletrólitos Poliméricos Gel em Células Solares TiO₂/corante” Tese de doutorado Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2010.
- ¹² Costa, L; Gad, A.M.; Camino, G.; Cameron, G.G.; Qureshi, M.Y.; “Thermal and Thermooxidative Degradation of Poly(Ethylene Oxide)-Metal Salt Complexes” *Macromolecules*, 25, 5512-5518, 1992.
- ¹³ Wu, F.;; Feng, T.; Wu, C.; Bai, Y.; Ye, L.; Chen, J.Z.; “Thermally stable hyperbranched polyether-based polymer electrolyte for lithium-ion batteries” *Journal of Physics D-Applied Physics*, 43, 35501-35506, 2010.
- ¹⁴ Silva, G.G.; Lemes, N.H.T.; Polo da Fonseca, C.N.; De Paoli, M.-A.; “Solid state polymeric electrolytes based on poly(epichlorohydrin)” *Solid State Ionics*, 93, 105–116, 1997.
- ¹⁵ Berthier, C.; Gore&I, W.; Minier, M.; Armand, M.; Chabagno, J.M.; Rigaud, P.; “Microscopic Investigation Of Ionic-Conductivity In Alkali-Metal Salts Poly(Ethylene Oxide) Adducts” *Solid State Ionics*, 11, 91-95, 1983.
- ¹⁶ De Freitas, J. N.; Nogueira, A.F.; De Paoli, M.A.; “New insights into dye-sensitized solar cells with polymer electrolytes” *J. of Materials Chemistry*, 30, 5279-5294, 2009.
- ¹⁷ Yang, Y.; Zhang, J.; Zhou, C.; Wu, S.; Xu, S.; Liu, W.; Han, H.; Chen, B.; Zhao, X.Z.; “Effect of Lithium Iodide Addition on Poly(ethylene oxide) Poly(vinylidene fluoride) Polymer-Blend Electrolyte for Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cell” *J Phys Chem B.*, 29, 6594-602, 2008.
- ¹⁸ Vijayakumar, G.; Lee, M.J.; Song, M.; Jin, S.H.; Lee, J.W.; Lee, C.W.; Gal, Y.S.; Shim, H.J.; Kang, Y.; Lee, G.W.; Kim, K.; Park, N.G.; Kim, S.; “New Liquid Crystal-Embedded PVdF-co-HFP-Based Polymer Electrolytes for Dye-Sensitized Solar Cell Applications” *Macromolecular research*, 17, 963 - 968, 2009.
- ¹⁹ Yang Y.; Zhou, C.; Xu, S.; Hu, H., Chen, B.; Zhang, J.; Wu, S.; Liu, W.; Zhao, X. “Improved stability of quasi-solid-state dye-sensitized solar cell based on poly (ethylene oxide)–poly (vinylidene fluoride) polymer-blend electrolytes” *J. Power Sources*, 185, 1492-1498, 2008.
- ²⁰ Saikia, D.; Chenyang, Y.; Chen, Y.; Li, Y.; Lin, S.; “Investigation of ionic conductivity of composite gel polymer electrolyte membranes based on P(VDF-HFP), LiClO₄ and silica aerogel for lithium ion battery” *Desalination*, 234, 24-32, 2008.

²¹ Stephan, A. M.; Saito, Y. “Ionic conductivity and diffusion coefficient studies of PVdF–HFP polymer electrolytes prepared using phase inversion technique” *Solid State Ionics*, 148, 475– 481, 2002.

5 Estabilidade das células solares de TiO₂/corante e do eletrólito de PEO/PVdF-HFP

5.1 Introdução

As células solares de TiO₂/corante têm sido intensamente investigadas desde que os estudos de Grätzel foram publicados em 1991;¹ embora muitos pesquisadores defendam que estas células sejam mais convenientes para aplicação em dispositivos que necessitam de menor potência (“indoor application”), outros acreditam que as DSSCs podem competir com as células solares de silício.^{2,3} No trabalho de Toyota e col.,² p.ex., módulos montados com células de TiO₂/corante foram comparados com módulos de células de silício comercializados pela Siemens. Durante 6 meses de exposição ao ar livre, observou-se que o módulo com célula de TiO₂/corante gerou de 10 a 20% mais energia do que o módulo de silício comercial. Porém, é necessário um maior desenvolvimento dessas células para cumprir as exigências do mercado, e o principal fator diz respeito à estabilidade.³

A estabilidade das células solares de TiO₂/corante é um dos fatores mais importantes para a sua comercialização. De modo geral, a vida útil destes dispositivos está relacionada a mecanismos de degradação específicos, que dependem dos componentes utilizados em sua montagem.⁴⁻⁵ De modo geral, os testes usualmente empregados para avaliar a estabilidade de uma DSSC incluem expor o dispositivo durante 1000 horas a temperaturas que variam entre -40°C e 85°C, umidade relativa de até 85 % ou expor a célula solar à radiação luminosa contínua de 100mW cm⁻² durante 42 dias. Em muitos casos, a estabilidade de uma DSSC é influenciada por vazamento ou evaporação do eletrólito, que ocorre devido à vedação inadequada do dispositivo. Esses problemas podem ser

diminuídos através da substituição de eletrólitos líquidos por eletrólitos poliméricos, sólidos ou gel.⁶⁻⁹

Os eletrólitos poliméricos apresentam elevada temperatura de ebulição e tem mostrado resultados promissores em testes de estabilidade. Y. Yang et al. preparou uma célula solar com eletrólito polimérico composto por PEO/PVdF/Li/I₂/TiO₂ (com área ativa de 0,25 cm²). Os testes foram realizados sob irradiação contínua de 93,2 mW/cm²; os estudos revelaram que, no primeiro dia, a célula apresentava fotocorrente de 8,92 mA/cm² e a eficiência de conversão de 2,5%. Após 300 horas sob irradiação observaram queda da eficiência em mais de 70% do valor inicial, porém, desde então até o final dos experimentos (522 horas), a eficiência da célula permaneceu inalterada.¹⁰

Considerando, portanto, a importância de avaliar a estabilidade de uma célula solar, os estudos relatados neste capítulo incluem a avaliação do desempenho e da estabilidade de células solares de TiO₂/corante preparadas com o eletrólito polimérico de PEO/PVdF-HFP e das propriedades eletroquímicas deste eletrólito polimérico no decorrer do tempo.

5.2 Metodologia

5.2.1 Preparação e caracterização dos eletrólitos e das células solares

Prepararam-se soluções em acetona de eletrólitos poliméricos de PEO/PVdF-HFP contendo 14, 20 e 23 % de NaI (em relação à massa de PEO) e quantidades adequadas de I₂ de tal maneira que a relação em massa de I₂/NaI correspondesse a (11 ± 2) %. P.ex., para o eletrólito com 14 % de NaI utilizou-se 30 mL de acetona para dissolver, sob agitação magnética, 525,5 mg de PEO; 53,4 mg de PVdF-HFP; 74,2 mg de NaI e 7,8 mg de I₂.

As propriedades eletroquímicas de filmes dos eletrólitos foram avaliadas através de medidas de voltametria cíclica e EIE em células de configuração Pt||eletrólito||Pt, preparadas de acordo com o procedimento descrito no item 3.2.2; para vedar e garantir a integridade física da célula no decorrer do tempo utilizou-se cola epóxi (Araldite).

Estes eletrólitos foram utilizados para preparar as células solares (metodologia descrita no item 3.2.6), que também foram vedadas com Araldite. A caracterização das células solares incluiu as medidas de curvas I-V e EIS sob irradiação proveniente do simulador solar, sob temperatura de $(27 \pm 1) ^\circ\text{C}$ (controlada com o auxílio de um ventilador).

As curvas de IPCE, que apresentam a eficiência de conversão de energia em função do comprimento de onda da radiação incidente, foram determinadas a $25 ^\circ\text{C}$, sob irradiação proveniente do equipamento “Quantum Efficiency (QE)” Newport, constituído por fonte de luz e monocromador (ca. 10 mWcm^{-2} para irradiação policromática). As medidas de QE foram feitas com a célula solar conectada ao equipamento e sob irradiação intermitente a 30 Hz controlada por um “chopper”; o equipamento dispõe de um detector da intensidade de luz intermitente e estima diretamente a eficiência quântica. Para comparação, realizaram-se também medidas da fotocorrente apresentada pela célula solar sob irradiação contínua (medida com um multímetro), determinando-se a intensidade da radiação emitida em diferentes valores de comprimento de onda com um detector Newport. A partir dos valores de I_{SC} obtidos em função do comprimento de onda da radiação incidente, estimaram-se os valores de IPCE através da relação:

$$IPCE = \frac{1240 \times I_{foto}}{\lambda \times J_{luz}} \quad (\text{Eq. 5.1})$$

onde I_{foto} corresponde à densidade de corrente (em mA cm⁻²) apresentada em determinado comprimento de onda λ (em nm) com intensidade de radiação J_{luz} (em mW cm⁻²).

5.2.2 Avaliação da estabilidade dos eletrólitos e das células solares

O desempenho das células solares TiO₂/corante foi avaliado no decorrer de 30 dias consecutivos através da determinação de curvas I-V (10 mV s⁻¹) sob irradiação policromática proveniente do simulador solar, a (27±1)°C. Antes de determinar a curva I-V, cada dispositivo foi irradiado durante 1 hora. Após as medidas, as células foram mantidas em um armário, em condições de temperatura e pressão ambientes. As propriedades do eletrólito polimérico também foram avaliadas no decorrer do tempo, através de medidas de voltametria cíclica.

5.3 Resultados e discussão

A Figura 5.1 apresenta uma curva da variação da corrente de curto circuito no decorrer de uma hora sob irradiação (cronoamperometria) para a célula solar recém-preparada com o eletrólito contendo 20% de NaI (m_{NaI}/m_{PEO}). Observa-se que a I_{SC} aumenta nos primeiros 15 minutos sob irradiação, depois decai e apresenta um valor aproximadamente estável a partir de 40 minutos sob irradiação.

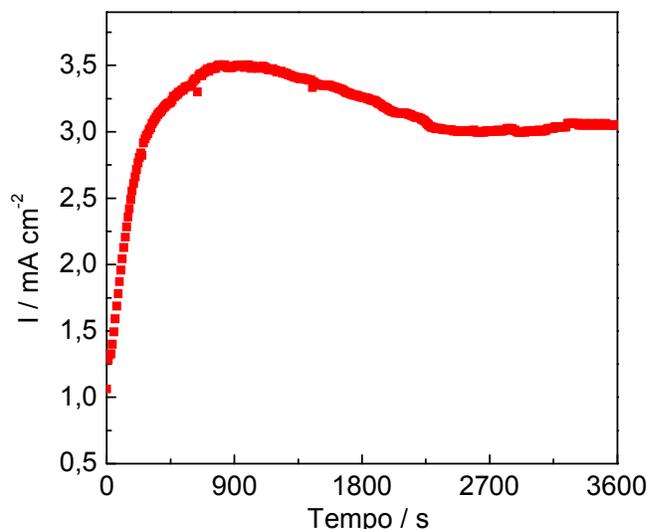


Figura 5.1 Variação da corrente de curto-circuito em função do tempo sob irradiação (a 120 mW cm^{-2}) para uma célula solar de TiO₂/ corante ($0,5 \text{ cm}^2$) e eletrólito polimérico de PEO/PVdF-HFP com 20% de NaI ($m_{\text{NaI}}/m_{\text{PEO}}$).

O aumento inicial pode estar relacionado ao aumento de temperatura que se observa sob o simulador solar, considerando que a mobilidade das cadeias do polímero e a condutividade iônica aumentam em temperaturas mais altas.¹¹ A temperatura sob o simulador solar torna-se constante após cerca de 30 minutos, intervalo que coincide com a estabilização da fotocorrente apresentada pela célula solar.

As curvas I-V representadas na Fig.5.2 foram determinadas no primeiro dia após a montagem de células solares preparadas com os eletrólitos poliméricos de PEO/PVDF-HFP com 14, 20 e 23% de NaI ($m_{\text{NaI}}/m_{\text{PEO}}$) sob irradiação proveniente do simulador solar (120 mW cm^{-2}). A Tabela 5.1 apresenta os parâmetros que caracterizam o desempenho das células.

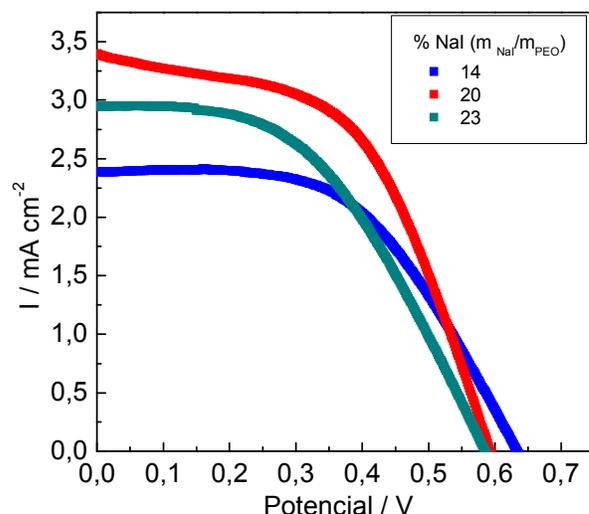


Figura 5.2. Curvas corrente-potencial determinadas a 120 mW cm^{-2} para células solares de TiO₂/ corante (área ativa de $0,5 \text{ cm}^2$) com eletrólitos poliméricos de PEO/PVdF-HFP contendo diferentes concentrações relativas de NaI/I₂.

A comparação das curvas I-V revela que o dispositivo com eletrólito polimérico de PEO/PVDF-HFP com 20% de NaI ($m_{\text{NaI}}/m_{\text{PEO}}$) apresentou o melhor desempenho, com $I_{\text{sc}} = 3,4 \text{ mA cm}^{-2}$. Esse valor é semelhante ao relatado por J-U.Kim¹² para uma célula de TiO₂/corante com eletrólito polimérico de PVdF-HFP, que corresponde a $3,87 \text{ mA cm}^{-2}$.

Tabela 5.1. Corrente de curto-circuito, potencial de circuito aberto e eficiência de conversão para células solares de TiO₂/corante com eletrólito polimérico PEO/PVDF-HFP com 14, 20, 23% de NaI ($m_{\text{NaI}}/m_{\text{PEO}}$)

Concentração relativa de NaI ($m_{\text{NaI}}/m_{\text{PEO}}$)	$I_{\text{sc}}/$ mA cm^{-2}	$V_{\text{oc}}/$ V	f.f.	$\eta/$ %
14%	2,4	0,63	0,44	0,8
20%	3,4	0,59	0,51	1,1
23%	2,9	0,58	0,25	0,82

Para a célula solar preparada com o eletrólito contendo 20 % de NaI investigou-se também a eficiência de conversão de fótons em corrente utilizando o equipamento “QE-Newport”, que apresenta radiação de ca. 10 mW cm⁻² para luz policromática. A Figura 5.3 apresenta a curva de IPCE estimada considerando os valores da fotocorrente gerada sob radiação contínua e a curva de “eficiência quântica”, QE, determinada diretamente pelo equipamento sob irradiação intermitente a 30 Hz.

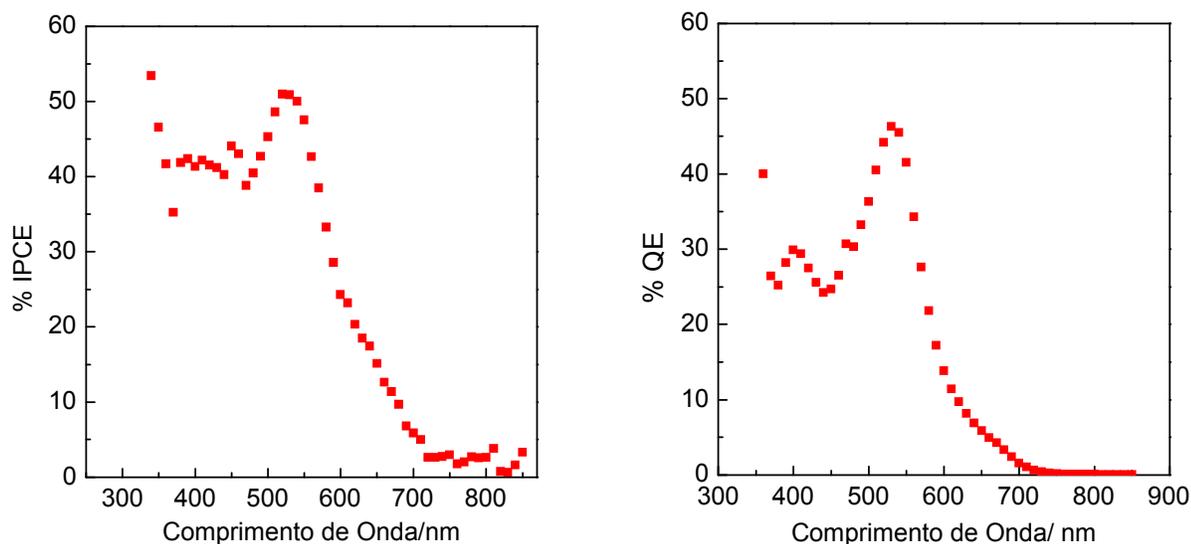


Figura 5.3. Curvas de (a) eficiência quântica e (b) eficiência de conversão dos fótons medidos em corante para o para células solares de TiO₂/ corante de 0,5cm² com 20% de NaI (m_{NaI}/m_{PdO}).

Em ambas as curvas, observam-se dois pontos máximos para a eficiência de conversão de fótons em corrente, em 380 e 540 nm; estes comprimentos de onda correspondem respectivamente à energia de gap do TiO₂ e à absorção máxima do corante fotosensibilizador.¹³⁻¹⁴

As células solares também foram investigadas por impedância eletroquímica. Na Figura 5.4, estão representados os diagramas de Nyquist obtidos através das medidas de EIE para as células solares, no segundo dia após sua preparação (e após uma hora sob irradiação), aplicando uma perturbação de

± 10 mV sobre o potencial de circuito aberto, sob irradiação. A Figura 5.4b apresenta a variação do ângulo de fase (eixo da esquerda) e do módulo da impedância, $|Z|$ (eixo da direita) em função da frequência. De modo geral, observa-se que o eletrólito contendo 20% de NaI apresenta os menores valores de $|Z|$. Na Figura 5.4a, no gráfico de Nyquist, os dados experimentais estão representados por símbolos e as linhas cheias correspondem aos ajustes obtidos pelo circuito elétrico equivalente utilizado para representar o sistema.

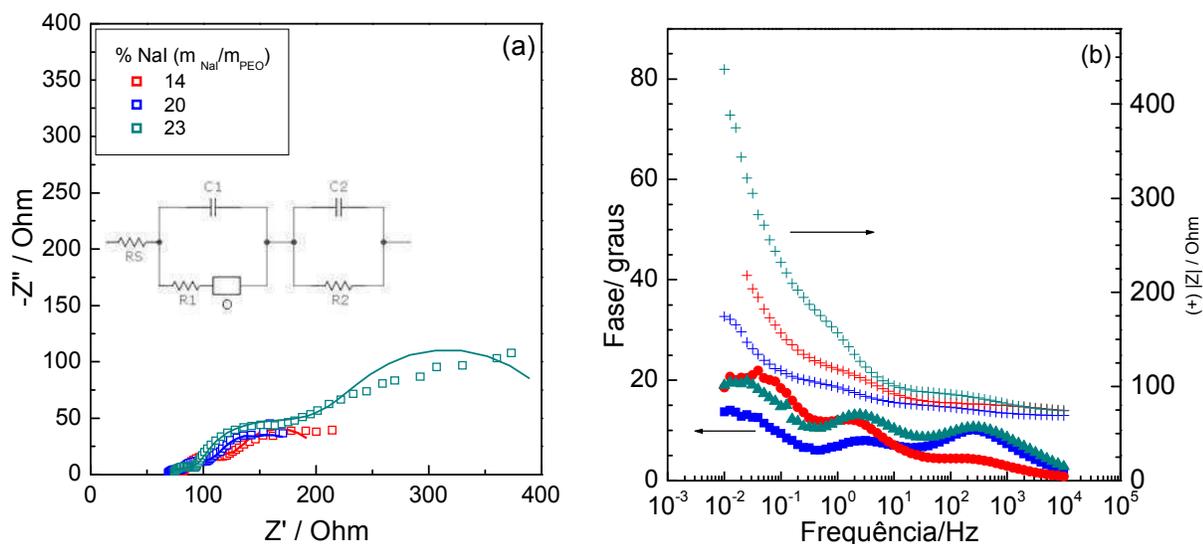


Figura 5.4 Diagramas de Nyquist e (a) Diagramas de Bode (b) dos espectros de impedância eletroquímica das células solares de TiO₂/ corante e eletrólito polimérico de PEO/PVdF-HFP contendo diferentes concentrações relativas de NaI/I₂. Dados obtidos no 2º dia após montagem dos dispositivo, no potencial de circuito aberto, a 120 mW cm⁻².

Os parâmetros obtidos no ajuste com o circuito elétrico equivalente estão representados na Tabela 5.2. De modo geral, observa-se que a célula preparada com o eletrólito contendo 20 % de NaI apresenta o menor valor de B; para esta célula, o coeficiente de difusão médio das espécies iônicas entre fotoeletrodo e contra-eletoodo corresponde a $2,5 \times 10^{-6}$ cm²/s. Este valor apresenta a mesma ordem de grandeza dos estimados para células similares preparadas com outros eletrólitos poliméricos, p.ex., $5,0 \times 10^{-6}$ cm²/s para eletrólito do copolímero PEO com epícloridrina (PEO-EPI).¹⁵ A comparação dos valores determinados para os

elementos do circuito elétrico equivalente a partir de medidas realizadas no segundo dia após a montagem das células solares (Tabela 5.2) com aqueles determinados para células recém-preparadas (Tabela 3.4, Capítulo 3), revela diferenças, principalmente nos valores dos resistores. Provavelmente, com o decorrer do tempo, ocorra um aumento nos valores das resistências relacionadas aos processos de transferência de carga do dispositivo. A Literatura apresenta um relato de medidas de EIS para células solares preparadas com eletrólitos de matriz polimérica PVdF-HFP/TBAI/I₂; no entanto, o ajuste dos espectros foi muito pouco discutido.¹⁶

Tabela 5.2. Parâmetros obtidos utilizando o circuito equivalente R(C(RO)) (RQ) no ajuste dos espectros de impedância das células solares de TiO₂/corante e eletrólitos de PEO/PVdF-HFP contendo 14, 20 e 23 % de NaI (em relação à massa de PEO).

Concentração relativa de NaI, para m _{NaI} /m _{PEO}	$\chi^2/$ 10 ⁻⁴	R _s / Ω	C ₁ / μF	R ₁ / Ω	O		R ₂ / Ω	Q ₁ / mF	n
					Y ₀ /S	B/s ^{1/2}			
14%	2	70	43,0	7,0	0,050	4,2	22	6,2	0,71
20%	3	73	5,5	6,9	0,027	2,6	34	2,2	0,79
23%	10	70	12,0	39,0	0,014	5,3	301	3,4	0,69

Após investigar as propriedades fotoeletroquímicas das células solares, avaliou-se seu desempenho durante 30 dias consecutivos; neste período, as células foram mantidas em um armário e, imediatamente antes da determinação das curvas I-V, irradiadas pelo simulador solar por uma hora (120mW cm⁻², a 27°C). A Figura 5.5 apresenta a variação da corrente de curto-circuito e da eficiência de conversão de energia no decorrer do tempo.

De modo geral, observa-se que ocorre um decaimento pronunciado nos valores de I_{sc} e η nos primeiros 15 dias após a montagem dos dispositivos. A célula solar preparada com o eletrólito polimérico de PEO/PVDF-HFP contendo 20 % de NaI, que apresentou no primeiro dia $I_{sc} = 3,4 \text{ mA cm}^{-2}$ e $\eta = 1,1 \%$, apresentou fotocorrente de $1,25 \text{ mA cm}^{-2}$ e $\eta = 0,45\%$ no 12º dia, o que corresponde a uma diminuição de 60% na eficiência de conversão de energia. O desempenho deste dispositivo permaneceu então praticamente estável até o 30º dia, quando apresentou $I_{sc} = 1,15 \text{ mA cm}^{-2}$ e $\eta = 0,5 \%$.

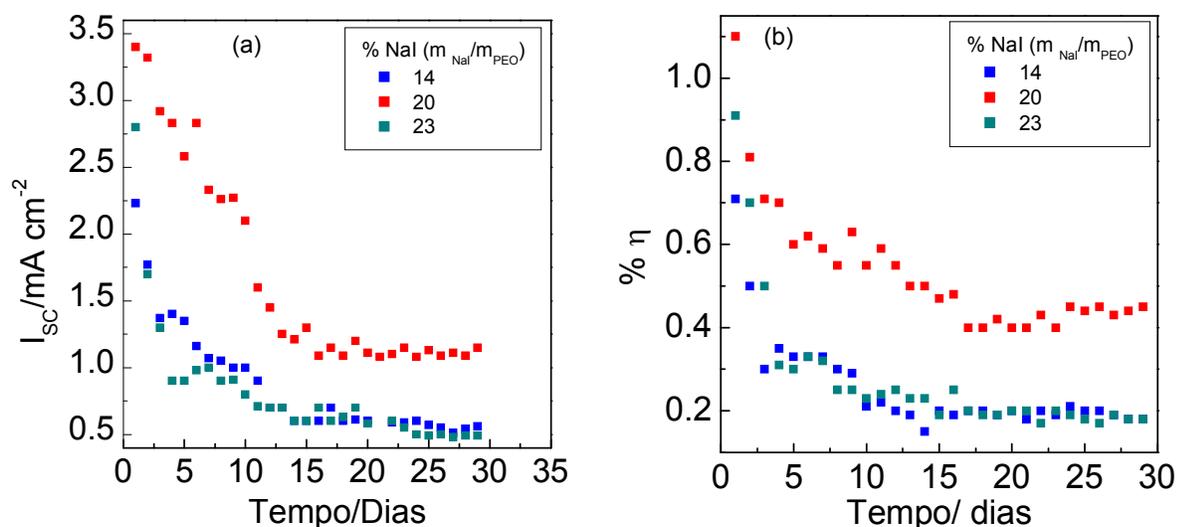


Figura 5.5. Avaliação da estabilidade das células solares de TiO₂ /corante e eletrólito polimérico PEO/PVDF-HFP. Variação da (a) corrente de curto circuito e da (b) eficiência da conversão de energia sob irradiação em simulador solar (120 mW/cm^2 , 27°C)

Para a células solares com eletrólitos poliméricos de PEO/PVDF com 14% e 23% de NaI ($m_{\text{NaI}}/m_{\text{PEO}}$) observa-se a mesma tendência, porém, o decaimento foi mais pronunciado (80% do valor inicial).

A diminuição dos valores de I_{sc} e η em DSSC com eletrólito polimérico poderia ocorrer devido à irradiação ou devido ao tempo decorrido após sua montagem. Para avaliar esta questão, preparou-se uma célula solar com o eletrólito contendo 20 % de NaI e investigou-se seu desempenho apenas no

primeiro e 15º dia após sua montagem, mantendo a célula guardada em um armário fechado durante todo este período. As curvas I-V determinadas no 1º e 15º dia, apresentadas na Figura 5.6, revelam que a célula apresentou respectivamente I_{SC} de 2,95 e 1,61 mA cm⁻²; como, no período, este dispositivo foi irradiado por apenas 2 horas (1 hora antes de cada curva I-V), conclui-se que o desempenho de uma DSSC com eletrólito polimérico depende principalmente do tempo decorrido após a sua montagem, como já havia sido observado em estudos anteriores (mas investigado por outra metodologia).¹⁷⁻¹⁸

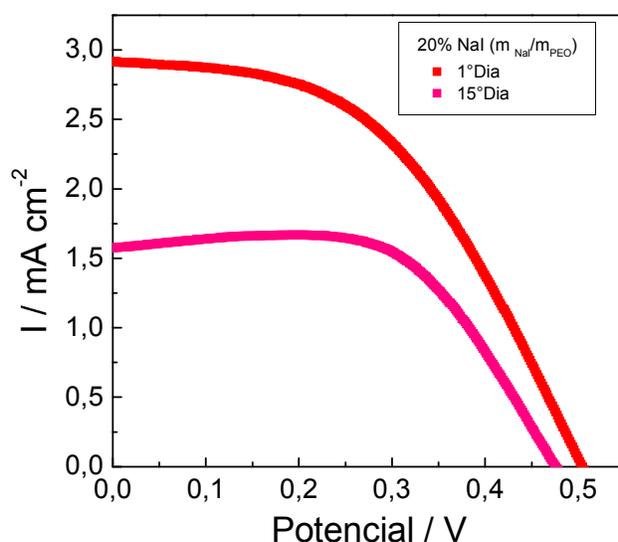


Figura 5.6. Curvas corrente-potencial determinadas a 120 mW cm⁻² para células solares de TiO₂/ corante de 0,5cm² com 20% de NaI (m_{NaI}/m_{PEO}).

Simultaneamente, investigou-se também o desempenho do eletrólito polimérico PEO/PVDF-HFP com 20% de NaI (m_{NaI}/m_{PEO}) em uma célula simétrica Pt || eletrólito || Pt; esta célula também foi mantida em um armário fechado e, diariamente, realizaram-se medidas de voltametria cíclica (10 mV s⁻¹) durante 30 dias consecutivos. A Figura 5.7 apresenta os voltamogramas cíclicos determinados no 1º, 15º e 30º dia.

No 1º dia, os picos anódico e catódico são observados em $E_{pa} = 0,08V$ e $E_{pc} = -0,08V$ (vs. Pt), com correntes $I_{pa} = 1,48$ mA cm⁻² e $I_{pc} = -1,45$ mA cm⁻²,

respectivamente. No decorrer da primeira quinzena, observa-se progressivamente um aumento na separação dos potenciais e a diminuição dos valores das correntes de pico (dados não mostrados). Do 15° ao 30° dia após a montagem da célula, os voltamogramas permanecem aproximadamente constantes, apresentando os picos em $E_{pa} = 0,11V$ e $E_{pc} = -0,13V$ (vs Pt), com correntes de $I_{pa} = 0,71 \text{ mA cm}^{-2}$ e $I_{pc} = -0,73 \text{ mA cm}^{-2}$. Portanto, as correntes diminuem para ca. 57 % dos valores iniciais.

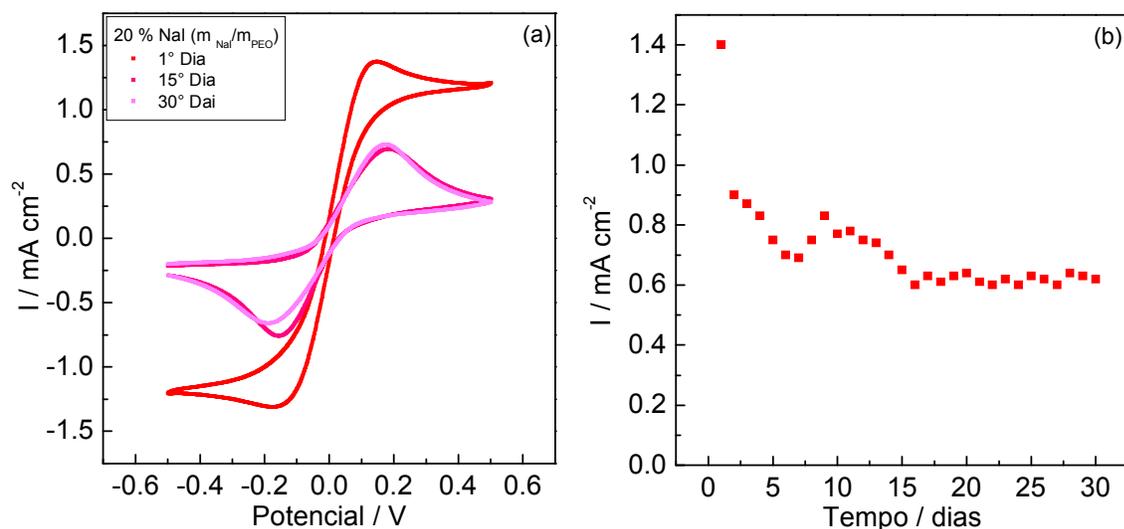


Figura 5.7. (a) Voltamogramas cíclicos obtidos, (b) corrente de pico anódico, para o eletrólito polimérico PEO/PVdF-HFP com 20% de NaI (m_{NaI}/m_{PEO}) em células simétricas Pt || eletrólito || Pt, sob 10 mV s^{-1} durante 30 dias.

A comparação dos resultados obtidos para o desempenho das células solares e do eletrólito no decorrer do tempo revela a mesma tendência para ambos, indicando que a estabilidade do eletrólito polimérico deve influenciar na estabilidade das células solares.

5.4 Conclusão

A análise do desempenho de células solares de TiO₂/corante e eletrólito polimérico de PEO/PVdF-HFP com 14, 20, 23% de NaI (m_{NaI}/m_{PEO}) no decorrer do tempo revelou maior eficiência para o dispositivo preparado com o eletrólito

contendo 20% de NaI, justamente a composição que apresentou maior condutividade iônica. Os estudos para avaliar a estabilidade das células indicaram que a corrente de curto-circuito e a eficiência de conversão diminuíram em 60 % do valor inicial na primeira quinzena após a montagem do dispositivo, e permaneceram constantes do 15º ao 30º dia. Como o desempenho do eletrólito polimérico, avaliado por medidas de voltametria cíclica em uma célula Pt||eletrólito||Pt, apresentou a mesma tendência, conclui-se que a estabilidade do eletrólito polimérico deve influenciar na estabilidade das células solares.

Referências Bibliográficas

- ¹ Regan, B. O.; Gratzel, M.; “A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye sensitized colloidal TiO₂ films”, *Nature*, 353, 737-740, 1991.
- ² Toyoda, T.; Sano, T.; Nakajima, J.; Doi, S.; Fukumoto, S.; Ito, A.; Tohyama, T.; Yoshida, M.; Kanagawa, T.; Motohiro, T.; Shiga, T.; Higuchi, K.; Tanaka, H.; Takeda, Y.; Fukano, T.; Katoh, N.; Takeichi, A.; Takechi, K.; Shiozawa, M.; “Outdoor performance of large-scale DSC modules” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 164, 203-207, 2004.
- ³ Freitas, J.; Longo, C.; Nogueira, A.F.; De Paoli, M.A.; “Solar module using dye-sensitized solar cells with a polymer electrolyte” *Solar Energy Materials & Solar Cells* 92, 1110– 1114, 2008.
- ⁴ Asghar, M.I. ; Miettunen, K.; Halme, J. ; Vahermaa, P.; Toivola, M.; Aitola, K.; Lund, P.; “Review of stability for advanced dye solar cells” *Energy & Environmental Science*, 3, 418-426, 2010.
- ⁵ Krebs, F. C.; Spanggaard, H. “Significant Improvement of Polymer Solar Cell Stability” *Chem. Mater.* 17, 5235- 5237, 2005.
- ⁶ Nogueira, A.F.; Longo, C.; De Paoli, M.A.; “Polymers in Dye Sensitized Solar Cells: Overview and Perspectives” *Coord. Chem. Rev.*, 248, 1455-1468, 2004.
- ⁷ W. 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”, *J. Phys. Chem. B*, 107, 4374–4381, 2003.
- ⁸ Ikegami, M.; Suzuki, J.; Teshima, K.; Kawaraya, M.; Miyasaka, T.; “Improvement in durability of flexible plastic dye-sensitized solar cell modules” *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 93, 836–839, 2009.
- ⁹ Sommeling, P.M.; Späth, M.; Smit, H.J.P.; Bakker, N.J.; Kroon, J.M.; “Long-term stability testing of dye-sensitized solar cells” *J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 164, 137–144, 2004.
- ¹⁰ Yang Y.; Zhou, C.; Xu, S.; Hu, H., Chen, B.; Zhang, J.; Wu, S.; Liu, W.; Zhao, X. “Improved stability of quasi-solid-state dye-sensitized solar cell based on poly (ethylene oxide)–poly (vinylidene fluoride) polymer-blend electrolytes” *J. Power Sources*, 185, 1492-1498, 2008.
- ¹¹ Saikia, D.; Chenyang, Y.; Chen, Y.; Li, Y.; Lin, S.; “Investigation of ionic conductivity of composite gel polymer electrolyte membranes based on P(VDF-

HFP), LiClO₄ and silica aerogel for lithium ion battery” *Desalination*, 234, 24-32, 2008.

¹² Kim, J.U. ; Park, S.H. ; Choi, H.J. ; Lee, W.K. ; Lee, J.K. ; Kim, M.R. “Effect of electrolyte in electrospun poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) nanofibers on dye-sensitized solar cells” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93, 803-807, 2009.

¹³ Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Exnar, I.; Grätzel, M. “High efficiency dye-sensitized nanocrystalline solar cells based on ionic liquid polymer gel electrolyte” *Chem. Commun.*, 2002, 2972–2973, 2002.

¹⁴ Vijayakumar, G.; Lee, M.J.; Song, M.; Jin, S.H.; Lee, J.W.; Lee, C.W.; Gal, Y.S.; Shim, H.J.; Kang, Y.; Lee, G.W.; Kim, K.; Park, N.G.; Kim, S.; “New Liquid Crystal-Embedded PVdF-co-HFP-Based Polymer Electrolytes for Dye-Sensitized Solar Cell Applications” *Macromolecular research*, 17, 963 - 968, 2009.

¹⁵ Longo, C.; Nogueira, A. F.; De Paoli, M. A.; Cachet, H.; “Solid-State and Flexible Dye-Sensitized TiO₂ Solar Cells: A Study by Electrochemical Impedance Spectroscopy” *J. Phys. Chem. B*, 106, 5925-5930, 2002.

¹⁶ Lee, K.-M.; Suryanarayanan, V.; Ho, K.-C.; “A photo-physical and electrochemical impedance spectroscopy study on the quasi-solid state dye-sensitized solar cells based on poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)” *J. of Power Sources* 185, 1605-1612, 2008.

¹⁷ Nogueira, V.C.; Longo, C. ; Nogueira, A.F. ; Soto-Oviedo, M.A.; De Paoli, M.A.; “ Solid-state dye-sensitized solar cell: Improved performance and stability using a plasticized polymer electrolyte” *J. of photochemistry and photobiology a-chemistry*, 181, 226-232, 2006.

¹⁸ Longo, C.; Freitas, J.; De Paoli, M.A. “Performance and stability of TiO₂/dye solar cells assembled with flexible electrodes and a polymer electrolyte” *J. Of photochemistry and photobiology a-chemistry*, 159, 33-39, 2003.

6 Principais Resultados e Conclusões

O objetivo principal deste trabalho consistia em desenvolver eletrólitos poliméricos de poli(óxido de etileno) com polivinilideno ou polivinilideno de hexafluorpropileno (PEO/PVdF e PEO/PVdF-HFP) para montagem de células solares de TiO_2 /corante que fossem eficientes e duráveis.

Nos estudos iniciais, a comparação de eletrólitos constituídos por 90 % de PEO (em massa) e concentração de NaI equivalente a 9 % em relação à massa de PEO revelou melhor desempenho para o eletrólito de matriz PEO/PVdF-HFP. Em um sistema de configuração Pt||eletrólito||Pt, este eletrólito apresentou valores maiores de corrente e de coeficiente de difusão que o eletrólito de PEO/PVdF; a células solar de configuração TiO_2 /corante||eletrólito||Pt preparada com o eletrólito contendo HFP também apresentou maior fotocorrente e eficiência de conversão de energia que o dispositivo preparado com o outro eletrólito.

O estudo das propriedades térmicas dos polímeros revelou que a adição de 10 % (m/m) de PVdF-HFP ao PEO resulta em uma matriz polimérica miscível, com caráter predominantemente amorfo em temperatura ambiente e com maior estabilidade térmica que o PEO puro. Esta matriz polimérica de PEO/PVdF-HFP permite dissolver até 28 % de NaI e 4 % de I_2 (em relação à massa de PEO), resultando em eletrólitos poliméricos transparentes.

O estudo da condutividade iônica dos eletrólitos foi realizado por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para filmes dos eletrólitos mantidos entre eletrodos bloqueantes de aço inox. O valor máximo de condutividade iônica, 0,3 mS/cm, foi obtido para um eletrólito contendo 20 % de NaI e 3 % de I_2 (em relação à massa PEO). A caracterização das propriedades eletroquímicas dos eletrólitos, realizada para uma célula com

configuração Pt||eletrólito||Pt, revelou que este eletrólito apresenta os maiores valores de corrente de pico anódico e catódico.

A análise do desempenho de células solares de TiO_2 /corante e eletrólito polimérico de PEO/PVdF-HFP contendo 14, 20, 23% de NaI ($m_{\text{NaI}}/m_{\text{PEO}}$) no decorrer do tempo também revelou maior eficiência para o dispositivo preparado com o eletrólito contendo 20% de NaI. Os estudos para avaliar a estabilidade das células indicaram que a corrente de curto-circuito e a eficiência de conversão diminuíram em 60 % do valor inicial na primeira quinzena após a montagem do dispositivo, e permaneceram constantes do 15º ao 30º dia. Como o desempenho do eletrólito polimérico, avaliado por medidas de voltametria cíclica em uma célula Pt||eletrólito||Pt, apresentou a mesma tendência, conclui-se que a estabilidade do eletrólito polimérico deve influenciar na estabilidade das células solares