

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA

**“Otimização do eletrólito polimérico baseado no
complexo poli(epicloridrina-co-óxido de etileno)
com NaI/I₂ para células solares de TiO₂/corante”**

Dissertação de Mestrado

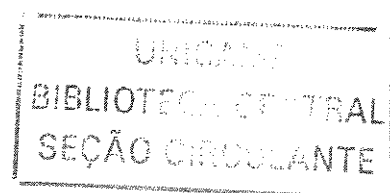
Viviane Carvalho Nogueira

Orientador: Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli

Co-orientador: Profa. Dra. Cláudia Longo

Campinas

2005



UNIDADE 3C
 Nº CHAMADA 7/UNICAMP
N 6890
 V EX
 TOMBO BC/ 65241
 PROC. 16-P-00086-05
 C ☐ D ☒
 PREÇO 11,00
 DATA 11/08/05
 Nº CPD

BIBID- 360453

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

N689o

Nogueira, Viviane Carvalho.

Otimização do eletrólito polimérico baseado no complexo poli (epicloridrina-co-óxido de etileno) com NaI/I₂ para células solares de TiO₂ / corante. / Viviane Carvalho Nogueira. – Campinas, SP: [s.n], 2005.

Orientador: Marco Aurelio de Paoli.

Dissertação – Universidade Estadual de Campinas,
 Instituto de Química.

1. Célula solar de TiO₂/corante. 2. Eletrólito polimérico. 3. Condutividade iônica. 4. Plastificante. I. Paoli, Marco Aurelio de. II. Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: Optimization of the polymer electrolyte based on the complex poly (epichlorohydrin-co-ethylene oxide) with NaI/I₂ for application in dye sensitized solar cells.

Palavras-chaves em inglês: Dye sensitized TiO₂ solar cell, Polymer electrolyte, Ionic conductivity, Plasticizer.

Área de concentração: Química Inorgânica.

Titulação: Mestre em Química Inorgânica.

Banca examinadora: Rodnei Bertazzoli e Yoshitaka Gushikem.

Data de defesa: 23/05/2005.

“A ciência humana de maneira nenhuma nega a existência de Deus. Quando considero quantas e quão maravilhosas coisas o homem compreende, pesquisa e consegue realizar, então reconheço claramente que o espírito humano é obra de Deus, e a mais notável”.

Galileu Galilei

“À Deus toda a Honra, Glória e Louvor”

*Aos meus pais
José Luiz e Alayde,
Aos meus irmãos
Alexandre e Fernando.*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli, pela orientação desde a iniciação científica.

À Profa. Dra. Cláudia Longo pela co-orientação e amizade.

Ao meu amigo Dr. Mauro Alfredo Soto-Oviedo por toda a ajuda durante o desenvolvimento deste trabalho, por me ensinar muitas coisas e por sua paciência.

À Profa. Dra. Ana Flávia Nogueira por me “socorrer” na hora em que eu mais precisei e por sempre me motivar.

À Dra. Adriana Santos Ribeiro por me ensinar a dar os primeiros passos durante a iniciação científica e por sua amizade.

À Profa. Dra. Maria Inês de Freitas Petrucci Santos Rosa, minha professora do colegial, e responsável por eu gostar de química.

Ao meu amigo Rogério S. Nonô, por cortar todos os meus substratos de vidro e pelas risadas.

Aos meus colegas do Laboratório de Polímeros Condutores e Reciclagem, Augusto, Bárbara, Bruno, Ismael, Jilian, Joyce, Júlia, Karen, Márcia, Márcio, Olacir, Rogério e Tiago, pela amizade e colaboração.

Aos técnicos do laboratório Liliane, Rodrigo, Sarah e Simone pela ajuda e convivência durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos amigos da graduação (turma 99), em especial à Ana Paula e a Raquel, pelo apoio, conselhos, conversas, risadas...

Aos amigos não-químicos, pelas horas de descontração.

Ao Dr. Airton Golçalves, pela preparação dos contra-eletrodos de Pt.

À Daiso Co., por fornecer o copolímero.

À todos os funcionários do Instituto de Química da Unicamp.

À Fapesp e a Capes pelo financiamento deste projeto (Fapesp processo nº 03/05204-1).

Aos meus pais, aos meus irmãos e a toda a minha família, por todo o apoio, amor e paciência.

CURRICULUM

FORMAÇÃO ACADÊMICA

Bacharel em Química

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas (1999-2002)

PUBLICAÇÕES

A. S. Ribeiro, W. A. Gazotti, V. C. Nogueira, D. A. Machado, P. F. Dos Santos Filho, M. -A. De Paoli, "Poly[3-(alkyl)thiophene] derivatives as promising materials for assembling an electrochromic device", *J. Chil. Chem. Soc.* **49** N3 (2004) 197.

A. S. Ribeiro, V. C. Nogueira, P. F. Dos Santos Filho, M. -A. De Paoli, "Electrochromic properties of poly{3-[12-(*p*-methoxyphenoxy)dodecyl] thiophene}", *Electrochim. Acta* **49** (2004) 2237.

PARTICIPAÇÃO EM REUNIÕES CIENTÍFICAS

V. C. Nogueira, C. Longo, A. F. Nogueira, M. A. Soto-Oviedo, M. -A. De Paoli, "Efeito da adição de plastificante em eletrólitos poliméricos baseados em poli(epicloridrina-*co*-óxido de etileno)", 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas-MG (30 de maio à 2 de junho de 2005).

D. Manzan, V. C. Nogueira, M-A. De Paoli; C. A. Reis Filho, "Filme de poli(óxido de etileno-*co*-epicloridrina aplicado ao sensoriamento de umidade relativa", 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas-MG (30 de maio à 2 de junho de 2005).

- D. Manzan, V. C. Nogueira, M-A. De Paoli; C. A. Reis Filho, "Hybrid Relative Humidity Sensor Based on Polymer Electrolyte Films", International Technical Symposium on Packaging, Assembling and Testing (IMAPS), Campinas-SP (outubro/2004).
- J. N. Freitas, V. C. Nogueira, C. Longo, M. -A. De Paoli, "Caracterização eletroquímica de eletrólitos poliméricos para aplicação em células solares de TiO_2 /corante", XIV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (SIBEE), Teresópolis-RJ (agosto/2004).
- C. Longo, J. N. Freitas, R. S. Nonô, V. C. Nogueira, M. -A. De Paoli, "Módulo de 16 células solares de TiO_2 /corante e eletrólito", XXVI Congresso Latinoamericano de Química e 27ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Salvador-BA (junho/2004).
- C. Longo, V. C. Nogueira, T. C. F. Gomes, M. -A. De Paoli, "Investigation of a new polymer electrolyte for TiO_2 /dye solar cells", II Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, Rio de Janeiro- RJ (outubro/2003).
- C. Longo, R. S. Nonô, V. C. Nogueira, J. N. Freitas, M. -A. De Paoli, "Solid state dye sensitized solar cells: recent results", II Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, Rio de Janeiro- RJ (outubro/2003).
- M. A. Soto-Oviedo, V. C. Nogueira, C. Longo, O. A. Araújo, M. -A. De Paoli, "Conductive blend based on Epichlomer-C rubber and Polyanyline: an electrode for capacitors", II Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, Rio de Janeiro- RJ (outubro/2003).
- V. C. Nogueira, C. Longo, M. -A. De Paoli, "Cyclic voltammetry investigation of stability of a polymer electrolyte used in TiO_2 /dye solar cells", 54th International Society of Electrochemistry Meeting, São Pedro—SP (setembro/2003).

- C. Longo, R. S. Nonô, V. C. Nogueira, J. N. Freitas, M. -A. De Paoli, "Solid state regenerative dye sensitized solar cells: state of the art", 54th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE), São Pedro-SP (setembro/2003).
- A. S. Ribeiro, V. C. Nogueira, P. F. Dos Santos Filho, M.-A. De Paoli, "Eletrocromismo de filmes de poli[3-(10-bromodecil)tiofeno]", XIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (SIBEE), Araraquara-SP (dezembro/2002).
- V. C. Nogueira, A. S. Ribeiro, M.-A. De Paoli, "Eletrocromismo de filmes de poli{3-[ω -(*p*-metoxifenoxi)alquil]tiofenos}", X Congresso Interno de Iniciação Científica da UNICAMP, Campinas-SP (setembro/2002).
- V. C. Nogueira, A. S. Ribeiro, M.-A. De Paoli, "Eletrocromismo de filmes de poli{3-[ω -(*p*-metoxifenoxi)alquil]tiofenos}", 25^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas-MG (maio/2002).
- V. C. Nogueira, A. S. Ribeiro, M.-A. De Paoli, "Eletrocromismo de filmes de poli{3-[10-(ω -metoxifenoxi)alquil]tiofeno}", IX Congresso Interno de Iniciação Científica da UNICAMP, Campinas-SP (setembro/2001).
- V. C. Nogueira, A. F. Nogueira, J. N. Freitas, C. Longo, M. -A. De Paoli, "Célula solar de TiO₂ nanocristalino: influência da composição do eletrólito sólido polimérico", 24^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas-MG, (maio/2001).
- J. N. Freitas, C. Longo, V. C. Nogueira, A. F. Nogueira, M. -A. De Paoli, "Influência das propriedades do filme nanocristalino de TiO₂ no desempenho de células solares regenerativas sólidas", 24^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas-MG, (maio/2001).

RESUMO

Título: “Otimização do eletrólito polimérico baseado no complexo poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) com NaI/I₂ para células solares de TiO₂/corante”

Autora: Viviane Carvalho Nogueira

Orientador: Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli

Co-Orientador: Profa. Dra. Cláudia Longo

Palavras-chave: Célula solar de TiO₂/corante, eletrólito polimérico, condutividade iônica, plastificante.

As células solares de TiO₂ sensibilizadas por corante, DSSC, são constituídas por um filme nanoporoso de TiO₂ modificado por um corante fotosensibilizador, um eletrólito no qual está presente o par redox I⁻/I₃⁻, e um contra-eletrodo de platina. Desde 1996 o Laboratório de Polímeros Condutores e Reciclagem (LPCR) do Instituto de Química da Unicamp vem se dedicando ao desenvolvimento de células solares de TiO₂/corante de estado sólido, através do emprego de eletrólitos poliméricos. A substituição do eletrólito líquido por um eletrólito polimérico visa minimizar os problemas decorrentes de vazamento ou evaporação do solvente, além de facilitar a montagem dos dispositivos.

Estudos anteriores mostraram que as DSSC com eletrólito polimérico apresentam uma baixa estabilidade. Como a durabilidade de um dispositivo é um fator fundamental visando sua produção e uso em larga escala, o objetivo desta dissertação foi investigar as possíveis causas da baixa estabilidade das DSSC e otimizar a composição do eletrólito polimérico baseado em poli(epicloridrina-co-óxido de etileno), P(EO-EPI)_{84:16}, NaI e I₂, visando obter células solares com maior eficiência e estabilidade.

Os resultados obtidos mostraram que a baixa estabilidade destas células está relacionada com a elevada quantidade de solvente residual presente no dispositivo após o término de sua montagem. A primeira parte do trabalho consistiu em eliminar esta interferência. O eletrólito polimérico foi otimizado através da adição do plastificante poli(etileno glicol) metil éter, P(EGME), que levou a uma redução significativa da temperatura de transição vítrea (T_g) do material polimérico, aumentando a flexibilidade das cadeias poliméricas e também participando na coordenação dos cátions Na^+ , levando ao aumento da condutividade do eletrólito polimérico ($\sigma = 1,7 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$, para 13 % m/m NaI). O coeficiente de difusão estimado para os íons no eletrólito polimérico com plastificante foi de $2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, aproximadamente 5 vezes maior do que para o eletrólito sem plastificante. A adição do plastificante não comprometeu as estabilidades térmicas, eletroquímicas e dimensionais dos filmes de eletrólito polimérico.

A DSSC preparada com o eletrólito de P(EO-EPI) : P(EGME) (1:1) e 13 % (m/m) de NaI/I₂ apresentou uma corrente de curto-circuito (I_{sc}) de $1,88 \text{ mA cm}^{-2}$ e eficiência de conversão de energia (η) de 0,52 % (100 mW cm^{-2}). Sob 10 mW cm^{-2} , $I_{sc} = 0,60 \text{ mA cm}^{-2}$ e $\eta = 1,75 \%$. Estes resultados mostram que a adição do plastificante contribuiu para melhorar o desempenho da célula solar e o estudo de estabilidade desta DSSC mostrou uma redução de menos de 15 % na eficiência de conversão de energia após 30 dias de irradiação.

ABSTRACT

Title: "Optimization of the polymer electrolyte based on the complex poly(epichlorohydrin-*co*-ethylene oxide) with NaI/I₂ for application in dye sensitized solar cells"

Author: Viviane Carvalho Nogueira

Advisor: Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli

Co-Advisor: Prof. Dra. Claudia Longo

Key Words: Dye sensitized TiO₂ solar cell, polymer electrolyte, ionic conductivity, plasticizer.

Dye sensitized solar cells, DSSC, consist of a nanoporous TiO₂ electrode modified by a Ru-complex dye, an electrolyte containing the redox couple I⁻/I₃⁻ and a Pt counter electrode. Since 1996 the Conductive Polymers and Recycling Laboratory (LPCR) of the Chemistry Institute at Unicamp is developing solid state dye sensitized solar cells through the use of polymer electrolytes. The substitution of the liquid electrolyte by a polymeric one, eliminates the need of perfect sealing and avoids many problems caused by leakage or evaporation of the solvent, besides making the assembly of the cells much easier.

Previous works showed that the DSSC assembled with polymer electrolytes present a poor stability. The durability of a device is a very important parameter when considering practical interests for application of DSSC, so the aim of this dissertation was to investigate the major causes of the poor stability of the DSSC and to optimize the composition of the polymer electrolyte based on poly(epichlorohydrin-*co*-ethylene oxide), P(EO-EPI)_{84:16}, NaI and I₂, in order to obtain solar cells with improved efficiency and stability.

The results showed that the poor stability of the solar cells could be assigned to the presence of a large amounts of residual solvent in the assembled devices. The first step of the work consisted in eliminating this interference. The polymer electrolyte was optimized through the addition of the plasticizer, poly(ethylene glycol methyl ether), P(EGME), leading to a significant reduction of the copolymer glass transition temperature (T_g), increasing the chains flexibility, and also coordinating the Na^+ cations, enhancing the ionic conductivity of the polymer electrolyte ($\sigma = 1.7 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$, with 13 wt. % NaI). The diffusion coefficient estimated for the polymer electrolyte with the plasticizer was $2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, about 5 times larger than for the electrolyte without plasticizer. The plasticizer did not affect the thermal, electrochemical and dimensional stabilities of the polymer electrolyte films.

The DSSC assembled with the polymer electrolyte based on P(EO-EPI) : P(EGME) (1:1) and 13 wt. % of NaI/I₂ showed short circuit current (I_{SC}) of 1.88 mA cm^{-2} and overall conversion efficiency (η) of 0.52 % (100 mW cm^{-2}). At 10 mW cm^{-2} , $I_{\text{SC}} = 0.60 \text{ mA cm}^{-2}$ and $\eta = 1.75 \%$. These results show that the plasticizer enhanced the performance of the solar cell. The stability test showed a reduction of less than 15 % in the efficiency of energy conversion after irradiating the DSSC for 30 days.

ÍNDICE

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO GERAL	1
I.1 - Aspectos gerais	3
I.2 - Células Fotoeletroquímicas de TiO_2 nanocristalino sensibilizado por corante ou “células solares de Grätzel”	5
I.2.1 - O filme poroso de TiO_2	8
I.2.2 - O corante sensibilizador	9
I.2.3 - O par redox	12
I.2.4- O contra-eletrodo	14
I.3 - Células solares de TiO_2 /corante sólidas	15
I.3.1 - Células solares de TiO_2 /corante com eletrólito polimérico	15
I.3.2 - Outros tipos de células solares de TiO_2 /corante sólidas	21
I.4 - Retrospectiva dos estudos com células solares de TiO_2 /corante e eletrólito polimérico realizados no Laboratório de Polímeros Condutores e Reciclagem, LPCR.	23
 CAPÍTULO II - OBJETIVOS	 27
 CAPÍTULO III - ELETRÓLITO POLIMÉRICO	 31
III.1- Introdução	33
III.2 - Parte Experimental	36
III.2.1 - Caracterização do eletrólito polimérico	36
III.2.1.1 - Condutividade iônica em função da concentração de NaI	37
III.2.1.2 - Análise Térmica: Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	38
III.2.1.3 - Análise Térmica: Termogravimetria (TGA)	39

III.2.1.4 - Caracterização eletroquímica do eletrólito polimérico e seus componentes	39
III.2.2 - Avaliação da estabilidade do eletrólito polimérico	41
III.2.3 - Influência do solvente residual na condutividade iônica	42
III.3 - Resultados e Discussão	43
III.3.1 - Caracterização do eletrólito polimérico	43
III.3.1.1 - Condutividade iônica em função da concentração de NaI	43
III.3.1.2 - Análise Térmica: Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	46
III.3.1.3 - Análise Térmica: Termogravimetria (TGA)	48
III.3.1.4 - Caracterização eletroquímica do eletrólito polimérico e seus componentes	50
III.3.1.4.1 - Voltametria cíclica	50
III.3.1.4.2 - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	52
III.3.2 - Avaliação da estabilidade do eletrólito polimérico	55
III.3.3 - Influência do solvente residual na condutividade iônica	59
III.4 - Conclusões	60
 CAPÍTULO IV - EFEITO DO PLASTIFICANTE NO ELETRÓLITO POLIMÉRICO	 61
IV.1 - Introdução	63
IV.2 - Parte Experimental	67
IV.2.1 - Caracterização do eletrólito polimérico com plastificante	67
IV.2.1.1 - Condutividade iônica em função da concentração de NaI	68
IV.2.1.2 - Análise Térmica: Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	68
IV.2.1.3 - Análise Térmica: Termogravimetria (TGA)	69

IV.2.1.4 - Caracterização eletroquímica do eletrólito polimérico com plastificante	69
IV.3 - Resultados e Discussão	70
IV.3.1 - Caracterização do eletrólito polimérico com plastificante	70
IV.3.1.1 - Condutividade iônica em função da concentração de NaI	70
IV.3.1.2 - Análise Térmica: Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	73
IV.3.1.3 - Análise Térmica: Termogravimetria (TGA)	74
IV.3.1.4 - Caracterização eletroquímica do eletrólito polimérico com plastificante	75
IV.4 - Conclusões	78
 CAPÍTULO V - CÉLULAS SOLARES COM ELETRÓLITO POLIMÉRICO	 79
V.1 - Introdução	81
V.2 - Parte Experimental	83
V.2.1 - Montagem e caracterização das células solares de TiO ₂ /corante	83
V.3 - Resultados e Discussão	86
V.3.1 - Montagem e caracterização das células solares de TiO ₂ /corante	86
IV.4 - Conclusões	93
 CAPÍTULO VI - CONCLUSÕES GERAIS	 95
 CAPÍTULO VII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	 99

ABREVIATURAS

BC	banda de condução
BV	banda de valência
γ -BL	γ -butirolactona
CPE	elemento de fase constante
D	coeficiente de difusão
DEC	dietil carbonato
DMA	dimetil acetamida
DMF	dimetil formamida
DSC	calorimetria exploratória diferencial
DSSC	célula solar de TiO ₂ nanocristalino com corante sensibilizador
EC	carbonato de etileno
EP	eletrólito polimérico
EIE	espectroscopia de impedância eletroquímica
FTIR	espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
HOMO	orbital molecular ocupado de mais alta energia
ITO-PET	poli(tereftalato de etileno) recoberto com uma fina camada de óxido de índio dopado com estanho
Curva I-V	curva de corrente-potencial
LPCR	Laboratório de Polímeros Condutores e Reciclagem
N3	corante <i>cis</i> -RuL ₂ (NCS) ₂ , onde L = 2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilato
MLCT	transferência de carga metal-ligante

(m/m)	porcentagem em massa
PAN	poli(acrilonitrila)
PBA	poli(<i>n</i> -butil acrilato)
PC	carbonato de propileno
PEG	poli(etileno glicol)
P(EGME)	poli(etileno glicol) metil éter
PEO	poli(óxido de etileno)
P(EO-EPI)	poli(epicloridrina- <i>co</i> -óxido de etileno)
PPO	poli(óxido de propileno)
PVdF	poli(fluoreto de vinilideno)
RMN	ressonância magnética nuclear
TGA	termogravimetria
THF	tetrahidrofurano
vidro-FTO	vidro recoberto com uma fina camada de óxido de estanho dopado com flúor
vidro-ITO	vidro recoberto com uma fina camada de óxido de índio dopado com estanho

SÍMBOLOS

A	área do eletrodo de aço inoxidável
ΔH	entalpia
ΔH_f	entalpia de fusão
ΔH_f°	entalpia de fusão para o PEO 100% cristalino
σ	condutividade iônica
D	coeficiente de difusão
E_{bg}	energia do <i>bandgap</i>
E_{pc}	potencial de pico catódico
E_{pa}	potencial de pico anódico
E	potencial
ε	constante dielétrica
η	eficiência de conversão de energia solar em energia elétrica
η_{EO}	razão molar entre os átomos de oxigênio das unidades óxido de etileno e o cátion metálico
I_m	corrente máxima
I_{pa}	corrente de pico anódico
I_{pc}	corrente de pico catódico
I_{SC}	corrente de curto-circuito
l	espessura do filme de eletrólito polimérico
l_e	comprimento de difusão (distância entre os eletrodos)
M_w	massa molar média em massa
v	velocidade de varredura

O	elemento de difusão de Warburg em comprimento finito
$P_{\max}$	potência máxima
P_{teo}	potência teórica
Q	elemento de fase constante
R	resistência
R_b	resistência interna do eletrólito
R_{Dif}	resistência de difusão
R_s	resistência em série
S	corante sensibilizador no estado fundamental
S^+	corante sensibilizador no estado fundamental oxidado
S^*	corante sensibilizador no estado excitado
T	elementos de difusão
T_c	temperatura de cristalização
T_f	temperatura de fusão
T_g	temperatura de transição vítrea
V_m	potencial máximo
V_{oc}	potencial de circuito aberto
X_c	grau de cristalinidade

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO III

- Tabela III.1 - Dados obtidos a partir das curvas de DSC para o copolímero e para os filmes de eletrólito polimérico com diferentes concentrações de NaI/I₂. 43
- Tabela III.2 - Parâmetros obtidos através do “ajuste” do espectros de impedância para a célula Pt|eletrólito polimérico|Pt, utilizando o circuito equivalente da figura III.11 e programa de *Boukamp*. 50
- Tabela III.3 - Dados obtidos a partir das curvas de DSC para o copolímero puro e o eletrólito polimérico (EP) no 1º e no 5º dia. 55

CAPÍTULO IV

- Tabela IV.1 - Dados obtidos a partir das curvas de DSC para os filmes de P(EO-EPI) : P(EGME) (1:1) com diferentes concentrações de NaI/I₂. 68
- Tabela IV.2 - Parâmetros obtidos através do “ajuste” do espectro de impedância para a célula com eletrólito polimérico com plastificante, utilizando o circuito equivalente da figura III.11 e o programa de *Boukamp*. 71
- Tabela IV.3 - Resistências de difusão (R_{Dif}) e coeficientes de difusão (D) estimados para os eletrólitos poliméricos. 72

CAPÍTULO V

- Tabela V.1 - Parâmetros obtidos a partir das curvas I-V para a célula solar com eletrólito polimérico contendo 11% NaI/I₂ depositado sobre o foto-eletródo em atmosfera saturada de acetona sob diferentes intensidades de luz. 79

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO I

Figura I.1 - Representação esquemática e reações envolvidas no processo de conversão de energia de uma célula fotoeletroquímica de TiO_2 sensibilizado por corante, célula solar de “Grätzel”. (S = corante sensibilizador, BC = banda de condução e BV = banda de valência). 5

Figura I.2 - Estrutura química do corante *cis*- $\text{RuL}_2(\text{NCS})_2$, onde L = 2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilato (corante N3). 10

Figura I.3 - Esquema do mecanismo de transporte iônico em um eletrólito polimérico baseado no poli(óxido de etileno), PEO, com sal de sódio. 18

CAPÍTULO III

Figura III.1 - Fórmulas estruturais da poli(epicloridrina) (a), do copolímero poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) (b), do copolímero poli(epicloridrina-co-alil glicidil éter) (c) e do terpolímero poli(epicloridrina-co-óxido de etileno-co-alil glicidil éter) (d). 30

Figura III.2 - Foto ilustrativa mostrando as etapas envolvidas na preparação dos eletrodos para a determinação da condutividade iônica. A) parte inferior do eletrodo bloqueante de aço inox, B) filme do eletrólito polimérico colocado sobre o eletrodo, C) parte superior do eletrodo colocado sobre o filme do eletrólito polimérico e D) sistema fechado e pronto para a realização das medidas. 34

Figura III.3 - Ilustração da célula utilizada nos experimentos de caracterização eletroquímica do eletrólito polimérico. 37

Figura III.4 - Diagramas de Nyquist para eletrólitos poliméricos de P(EO-EPI) + NaI/I₂ com diferentes concentrações de NaI/I₂. 7 % (■), 9 % (■), 11 % (■), 13 % (■), 15 % (≡) e 17 % (■) de NaI/I₂. 39

Figura III.5 - Variação da condutividade iônica em função da concentração de sal (a) e em função da concentração do sal expressa em termos de η_{EO} (b) ($29 \pm 0,5$ °C, $[H_2O] < 0,0001$ %). 41

Figura III.6 - Variação da condutividade iônica com o tempo para o filme de eletrólito polimérico contendo 11% de NaI ($29 \pm 0,5$ °C, $[H_2O] < 0,0001$ %). 42

Figura III.7 - Curvas de DSC para o copolímero P(EO-EPI) e para os eletrólitos poliméricos com diferentes concentrações de NaI/I₂. 43

Figura III.8 - Curvas termogravimétricas para o copolímero P(EO-EPI) (—) e o eletrólito polimérico com P(EO-EPI) + 11% NaI/I₂ (—). As temperaturas em destaque correspondem à maior perda de massa. 45

Figura III.9 - Voltamogramas cíclicos do P(EO-EPI) (—), P(EO-EPI) + NaI (—) e P(EO-EPI) + NaI/I₂ (—), $v = 10$ mV s⁻¹. 47

Figura III.10 - (a) Diagramas de Nyquist e (b) gráficos de Bode obtidos a partir dos dados de espectroscopia de impedância eletroquímica para o P(EO-EPI) (□), P(EO-EPI) + 11% NaI (Δ) e P(EO-EPI) + 11% NaI/I₂ (O). Os símbolos representam os dados experimentais e as linhas os ajustes realizados utilizando o circuito equivalente proposto. 49

Figura III.11 - Circuito equivalente proposto para representar as células Pt | eletrólito polimérico | Pt. 50

Figura III.12 - Voltamogramas cíclicos e diagramas de Nyquist para o eletrólito polimérico entre eletrodos de Pt submetido a consecutivos ciclos redox na ausência de irradiação de luz. 1º dia (—, ■),

2º dia (—, ■), 3º dia (—, ■), 4º dia (—, ■) e 5º dia (—, ■).
P(EO-EPI) (—).

52

Figura III.13 - Voltamogramas cíclicos e diagramas de Nyquist para o eletrólito polimérico entre eletrodos de Pt, submetido à irradiação de luz (100 mW cm^{-2}) e ciclos redox. 1º dia (—, ■), 2º dia (—, ■), 3º dia (—, ■), 4º dia (—, ■) e 5º dia (—, ■). P(EO-EPI) (—).

53

Figura III.14 - Curvas termogravimétricas para o copolímero P(EO-EPI) (—), o eletrólito polimérico (1º dia) (—) e o eletrólito polimérico após ser submetido à irradiação e ciclos redox (5º dia) (—). As temperaturas em destaque correspondem a maior perda de massa.

54

CAPÍTULO IV

Figura IV.1 - Variação da condutividade iônica em função da concentração de plastificante P(EGME), para eletrólitos poliméricos contendo 11 % (●), 15 % (▲) e 20 % (■) de NaI ($26 \pm 0,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $[\text{H}_2\text{O}] < 0,0001 \text{ } \%$).

65

Figura IV.2 - Diagramas de Nyquist para eletrólitos poliméricos com P(EO-EPI) : P(EGME) (1:1) com diferentes concentrações de NaI/I₂: 9 % (■), 11 % (■), 13 % (■), 15 % (■), 17 % (■) e 20 % (■).

66

Figura IV.3 - Variação da condutividade iônica em função da concentração de sal ($29 \pm 0,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $[\text{H}_2\text{O}] < 0,0001 \text{ } \%$).

67

Figura IV.4 - Curvas termogravimétricas para o copolímero P(EO-EPI) (—) e o eletrólito polimérico com plastificante P(EGME) e 13 % NaI/I₂ (—). As temperaturas em destaque correspondem à maior perda de massa.

69

Figura IV.5 - Voltamogramas cíclicos para o P(EO-EPI) (—), P(EO-EPI) + 11% NaI/I₂ (—) e P(EO-EPI) : P(EGME) (1:1) + 13% NaI/I₂ (—), com $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. 70

Figura IV.6 - (a) Diagramas de Nyquist e (b) gráficos de Bode obtidos a partir dos dados de espectroscopia de impedância eletroquímica para (○) P(EO-EPI) + 11% NaI/I₂ e (□) P(EO-EPI) : P(EGME) (1:1) + 13% NaI/I₂. Os símbolos representam os dados experimentais e as linhas os ajustes realizados utilizando o circuito equivalente proposto. 71

CAPÍTULO V

Figura V.1 - Representação ilustrativa de uma curva I-V típica e dos parâmetros que podem ser obtidos a partir desta. 76

Figura V.2 - Ilustração dos componentes da célula solar de TiO₂/corante com eletrólito polimérico (a) e fotos do dispositivo preparado (b) e colocado em um suporte de acrílico para ser irradiado (c). Área ativa do dispositivo = 1 cm². 78

Figura V.3 - Curvas I-V obtidas para a célula solar de TiO₂/corante e eletrólito polimérico contendo 11% NaI/I₂ depositado sobre o foto-eletrodo em atmosfera saturada de acetona sob diferentes intensidades de luz. 80

Figura V.4 - Avaliação da estabilidade da célula solar de TiO₂/corante e eletrólito polimérico preparada com P(EO-EPI) contendo 11% NaI/I₂. Variação da (a) corrente de curto-circuito e da (b) eficiência de conversão de energia, sob 10 (▲) e 100 mW cm⁻² (■). 81

Figura V.5 - Curvas I-V obtidas para a célula solar de TiO₂/corante e eletrólito polimérico contendo 11% NaI/I₂ depositado utilizando a

metodologia para remoção do solvente residual, sob diferentes intensidades de luz.

84

Figura V.6 - Estabilidade da célula solar de TiO_2 /corante e eletrólito polimérico contendo 11% NaI/I_2 depositado utilizando a metodologia para remoção do solvente residual. Variação da (a) corrente de curto-circuito e da (b) eficiência de conversão de energia, sob 10 ($\blacktriangle$) e 100 mW cm^{-2} ($\blacksquare$).

84

Figura V.7 - Curvas I-V obtidas para a célula solar de TiO_2 /corante e eletrólito polimérico contendo $\text{P(EO-EPI)} : \text{P(EGME)}$ (1:1) + 13% NaI/I_2 depositado utilizando a metodologia para remoção do solvente residual, sob diferentes intensidades de luz.

85

Figura V.8 - Avaliação da estabilidade da célula solar de TiO_2 /corante e eletrólito polimérico contendo $\text{P(EO-EPI)} : \text{P(EGME)}$ (1:1) + 13% NaI/I_2 depositado utilizando a metodologia para remoção do solvente residual. Variação da (a) corrente de curto-circuito e da (b) eficiência de conversão de energia, sob 10 ($\blacktriangle$) e 100 mW cm^{-2} ($\blacksquare$).

86

Capítulo I

Introdução Geral

I. INTRODUÇÃO GERAL

I.1 - Aspectos Gerais

O desenvolvimento de fontes alternativas de energia tem sido motivado por diferentes interesses, incluindo tanto questões políticas e econômicas, como também preocupações com o meio ambiente. A energia solar pode ser considerada uma das alternativas energéticas mais promissoras por ser abundante, renovável, limpa e segura. Além disso, a energia solar é a solução ideal para áreas afastadas e ainda não eletrificadas, especialmente num país como o Brasil onde se encontram bons índices de insolação em qualquer parte do território.

O interesse na energia solar como fonte de energia alternativa cresceu principalmente após a crise do petróleo de 1973, quando o alto preço do barril de petróleo tornou a energia solar economicamente competitiva. Desde então, os estudos na área de fontes de energia alternativas têm recebido grande atenção principalmente nos Estados Unidos, Europa e Japão. Atualmente, esse interesse está adquirindo uma dimensão ainda maior, proveniente da atual crise energética que muitos países estão enfrentando. Segundo indústrias químicas e petroquímicas, o futuro já está traçado a algum tempo. Nele, uma crescente demanda do petróleo se contrapõe a estoques e reservas mundiais cada vez mais reduzidos. E por isso, a cada dia que passa se torna mais importante o desenvolvimento e a aplicação de novas fontes alternativas para geração de energia, o investimento em reciclagem e na redução substancial de desperdícios. [1, 2]

O Sol irradia anualmente a superfície da Terra com o equivalente a 10.000 vezes a energia consumida pela população mundial neste mesmo período. Embora venha crescendo, o aproveitamento desse enorme potencial ainda é ínfimo. Até o momento as pesquisas e aplicações de células solares

têm sido dominadas pelos dispositivos de junção sólida que exploram o efeito fotovoltaico, como as células de silício cristalino. Atualmente a potência gerada a partir dos painéis fotovoltaicos produzidos no mundo chega a 750 MW por ano, sendo que somente a potência gerada pela usina hidrelétrica de Itaipu é quase 15 vezes maior. [3, 4]

O projeto Swera (avaliação dos recursos de energia solar e eólica), do Programa das Nações Unidas para o Meio-Ambiente (Pnuma), está mapeando o potencial solar e eólico do território brasileiro e de outros 15 países. Previsto para ser concluído ainda neste ano, o estudo já identificou grandes jazidas solares em todo o país. Com os resultados obtidos até o momento é possível fazer a seguinte comparação: se toda a área alagada da Usina de Itaipu (170 km^2) fosse coberta com coletores solares, isso seria suficiente para produzir cerca de 125 mil GWh por ano ou metade do consumo total de energia do país. A região nordeste é a mais promissora, com uma incidência superior a 6 kWh/m^2 por dia. Mesmo nos dias mais nublados do Ceará, a incidência de radiação solar é de $4,5 \text{ kWh/m}^2$ por dia, enquanto na Alemanha, onde essa energia é mais usada, a incidência é de $0,8 \text{ kWh/m}^2$ por dia. [5]

A tecnologia fotovoltaica está se tornando cada vez mais competitiva, tanto porque seus custos estão decrescendo, quanto porque a avaliação dos custos das outras formas de geração está se tornando mais real, levando em conta fatores que eram anteriormente ignorados, como a questão do impacto ambiental. O atendimento de comunidades isoladas tem impulsionado a busca e o desenvolvimento de fontes renováveis de energia. No Brasil, por exemplo, 15% da população ainda não possui acesso à energia elétrica. Coincidentemente, esta parcela da população vive em regiões onde o atendimento por meio da expansão do sistema elétrico convencional é economicamente inviável. Trata-se de núcleos populacionais esparsos e pouco densos, típicos das regiões Centro-Oeste, Nordeste e Norte. No Brasil a

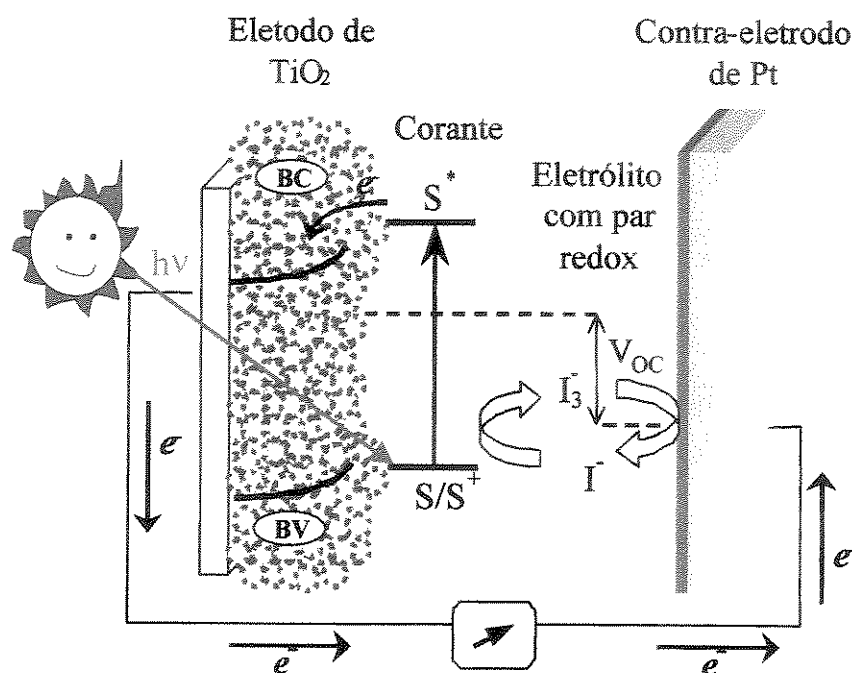
geração de energia elétrica por conversão fotovoltaica teve um impulso notável, através de projetos privados e governamentais, atraindo interesse de fabricantes pelo mercado brasileiro. [3]

A conversão de energia solar diretamente em eletricidade utilizando as propriedades fotovoltaicas de materiais adequados é, sem dúvida, um dos processos de conversão de energia mais limpo e elegante já estabelecidos. Além disso, o processo de conversão de energia através da exploração do efeito fotovoltaico é certamente muito menos complicado que os processos que ocorrem em reatores nucleares, usinas hidrelétricas ou termoeletricas. Entre os dispositivos que utilizam o efeito fotovoltaico para a conversão de energia solar em eletricidade estão as células fotoeletroquímicas, que são sistemas heterogêneos que utilizam o efeito fotovoltaico que ocorre na interface semicondutor-eletrólito. [6, 7]

I.2 - Células Fotoeletroquímicas de TiO_2 nanocristalino sensibilizado por corante ou “células solares de Grätzel”

Em 1991, o laboratório de Michael Grätzel, na Universidade de Lausanne, Suíça, apresentou uma célula solar de TiO_2 sensibilizado por corante na qual o eletrodo semicondutor planar, até então usualmente empregado neste tipo de dispositivo, foi substituído por um filme poroso de partículas nanocristalinas de TiO_2 depositado sobre eletrodos de vidro condutor. A enorme área superficial do TiO_2 nanocristalino permitiu uma alta eficiência na coleta de luz realizada por uma monocamada de corante, e a eficiência total de conversão de energia solar aumentou uma ordem de grandeza ($\sim 10\%$). [8-11] Estas células são constituídas por um foto-eletrodo de TiO_2 depositado sobre a superfície de um substrato condutor e modificado por um corante fotosensibilizador. O óxido poroso é preenchido por um eletrólito, no qual está presente o par redox I^-/I_3^- , e o dispositivo é fechado

com um contra-eletródo de platina. Uma representação esquemática de uma célula solar de TiO_2 nanocristalino com corante sensibilizador, DSSC, e os processos que ocorrem durante a operação da célula são mostrados na figura I.1 e equações I.1-6. [8-12]



excitação do corante: $\text{TiO}_2 | \text{S} + h\nu \rightarrow \text{TiO}_2 | \text{S}^*$ (eq. I.1)

injeção de e^- : $\text{TiO}_2 | \text{S}^* \rightarrow \text{TiO}_2 | \text{S}^+ + e^- (\text{TiO}_2)_{\text{BC}}$ (eq. I.2)

regeneração do corante: $\text{TiO}_2 | \text{S}^+ + \frac{3}{2} \text{I}^- \rightarrow \text{TiO}_2 | \text{S} + \frac{1}{2} \text{I}_3^-$ (eq. I.3)

regeneração do par redox: $\frac{1}{2} \text{I}_3^- + e^- (\text{Pt}) \rightarrow \frac{3}{2} \text{I}^-$ (eq. I.4)

reações de recombinação: $e^- (\text{TiO}_2)_{\text{BC}} + \text{TiO}_2 | \text{S}^+ \rightarrow \text{TiO}_2 | \text{S}$ (eq. I.5)

$e^- (\text{TiO}_2)_{\text{BC}} + \frac{1}{2} \text{I}_3^- \rightarrow \frac{3}{2} \text{I}^-$ (eq. I.6)

Figura I.1 - Representação esquemática e reações envolvidas no processo de conversão de energia de uma célula fotoeletroquímica de TiO_2 sensibilizado por corante, célula solar de “Grätzel”. (S = corante sensibilizador, BC = banda de condução e BV = banda de valência).

O funcionamento das células de Grätzel é simples: a radiação solar é absorvida pelo corante que é excitado e injeta elétrons na banda de condução do óxido semiconductor. Este processo é muito eficiente (rendimento de $\sim 100\%$) e muito mais rápido do que o decaimento do estado excitado do corante para o estado fundamental. Estes elétrons são transportados até o substrato condutor e posteriormente são coletados pelo circuito elétrico gerando eletricidade. O corante é reduzido pelos íons I^- , que juntamente com I_3^- formam o par redox presente no eletrólito. Os íons I_3^- são reduzidos no contra-eletródo de Pt pelos elétrons que circularam pelo circuito externo. O sistema opera então como uma célula fotoeletroquímica regenerativa que converte luz em eletricidade. [8-12]

A eficiência deste tipo de célula solar no processo de conversão de energia depende dos níveis de energia relativa e da cinética dos processos de transferência de elétrons. Para a operação eficiente da célula, a velocidade da injeção de elétrons no semiconductor deve ser mais rápida do que o decaimento do corante no estado excitado. Além disso, a redução do corante oxidado pelos íons I^- (figura I.1, eq. I.3) deve ser mais rápida que a reação de recombinação dos elétrons injetados na banda de condução do semiconductor com o corante oxidado (figura I.1, eq. I.5), e que a reação dos elétrons injetados na banda de condução do semiconductor com os íons I_3^- presentes no eletrólito (figura I.1, eq. I.6). Finalmente, a cinética da reação no contra-eletródo deve também garantir a rápida regeneração do par redox (figura I.1, eq. I.4) ou esta reação poderá tornar-se a etapa determinante no desempenho total da célula. A reação dos elétrons injetados com os íons I_3^- também é conhecida como “corrente de escuro”, pois gera uma corrente em direção oposta à fotocorrente. [12, 13]

As propriedades dos materiais que compõem as DSSC podem influenciar a cinética das reações indicadas acima e, conseqüentemente, o desempenho da célula. Assim, o desempenho das DSSC depende da estrutura,

morfologia e propriedades óticas e elétricas do filme poroso semicondutor; a química, eletroquímica, fotofísica e propriedades fotoquímicas do corante; e as propriedades eletroquímicas do contra-eletrodo. Nas seções seguintes serão discutidas algumas características de cada um dos compostos inorgânicos que constituem as DSSC e como eles podem influenciar o processo de conversão de energia.

I.2.1 - O filme poroso de TiO_2

Em geral, o filme poroso semicondutor consiste de nanopartículas de um óxido metálico interconectadas por mesoporos, depositadas sobre a superfície condutora de um eletrodo transparente de vidro. Este filme de óxido metálico poroso atua como semicondutor, como um suporte de alta área superficial para o corante sensibilizador, um caminho para a corrente elétrica e uma membrana porosa para difusão do par redox. [14-16]

O primeiro requisito para a aplicação de um óxido semicondutor nas DSSC é a diferença relativa dos níveis de energia relativa na interface semicondutor | corante. A posição relativa da borda da banda de condução (BC) do semicondutor deve permitir a injeção de cargas a partir do corante no estado excitado. Se esta primeira condição é satisfeita, características morfológicas e estruturais do filme semicondutor também terão papel importante nos processos de operação da célula solar. [14-16]

O óxido semicondutor mais utilizado nas DSSC é o TiO_2 , um material barato e não tóxico sendo ampla e comercialmente utilizado como abrasivo em creme dental, componente básico de filtros solares, pigmento branco em plásticos, papel e tintas. Para a aplicação em processos de conversão de luz em eletricidade utiliza-se o TiO_2 na forma alotrópica anatase. Tanto a forma rutilo como anatase absorvem radiação na região do ultravioleta próximo, entretanto, a energia do *bandgap* (E_{bg}) é mais favorável para filmes constituídos de

anatase ($E_{bg} = 3,2$ eV). A banda de condução do TiO_2 permanece um pouco abaixo do nível de energia excitado dos corantes mais estudados, permitindo um eficiente processo de injeção de elétrons. O alto índice de refração do TiO_2 (2,5 para anatase) resulta em um eficiente espalhamento da luz que incide nos poros do fotoanodo, resultando numa maior absorção desta. [7, 17]

Muitos pesquisadores têm se dedicado à síntese de nanopartículas com maior organização estrutural para aplicação em dispositivos fotovoltaicos. A morfologia ideal para os filmes de TiO_2 deveria possuir canais mesoporosos ou *nanorods* alinhados paralelamente entre si e verticalmente em relação ao substrato condutor. Esta morfologia facilitaria a difusão de cargas nos poros do semicondutor, daria acesso mais fácil à superfície do filme e permitiria um melhor controle na formação da junção. [10, 11] Uma das propostas para a preparação deste tipo de estruturas é baseada na síntese de nanotubos orientados de TiO_2 assistida por *templates* de surfactantes. [18, 19] Em um trabalho recente sobre células solares híbridas de blendas de nanopartículas de CdSe com politiofeno, Alivisatos e cols. mostraram que os filmes de *nanorods* apresentam uma performance fotovoltaica superior em relação aos filmes formados por partículas esféricas de óxidos arranjadas aleatoriamente. [20]

Outros óxidos semicondutores, como ZnO e Nb_2O_5 , também têm sido utilizados nas DSSC, porém estas células exibiram um desempenho inferior em relação as células preparadas com TiO_2 . [21, 22]

I.2.2 - O corante sensibilizador

O papel do corante nas DSSC consiste em absorver a radiação solar na região do visível de forma eficiente, injetar elétrons no semicondutor e aceitar elétrons do par redox presente no eletrólito, repetindo este ciclo sucessivamente. Segundo Grätzel, o corante ideal para a aplicação nas DSSC deve absorver toda a luz em comprimentos de onda abaixo de 920 nm, deve

apresentar grupos ancoradores, como carboxilatos e fosfonatos, para permitir uma boa adsorção na superfície do óxido semiconductor. [10, 11] Ao ser excitado, o corante deve injetar elétrons no semiconductor com um alto rendimento quântico. Além disto, o corante deve apresentar um potencial redox adequado em relação ao nível de Fermi do semiconductor e em relação ao mediador de cargas redox presente no eletrólito, para garantir a eficiência dos processos de injeção de cargas e de regeneração. Finalmente, o corante deve apresentar uma excelente estabilidade de modo a permitir a realização de aproximadamente 10^8 ciclos de oxidação-redução, o que corresponde a um tempo de vida útil de aproximadamente 20 anos. [10, 11]

Os corantes mais eficientes utilizados nas DSSC são baseados em complexos de Rutênio e Ósmio com ligantes derivados do 2,2'- dipiridilo. De acordo com Grätzel e cols. o corante de rutênio *cis*-RuL₂(NCS)₂, onde L = 2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilato, também conhecido como corante N3 (figura I.2), apresenta estabilidade, sustentando mais de 10^8 ciclos de oxidação-redução sem apresentar perda significativa de seu desempenho. [10, 11, 23] Há controvérsias quanto a esta estabilidade devido à temperatura na qual foi realizado o teste de estabilidade (~50 °C). Esta temperatura não corresponde à temperatura máxima que uma DSSC pode atingir sob o sol e estudos mais recentes têm mostrado que temperaturas mais elevadas podem levar à degradação do corante pela perda dos grupos NCS. [24, 25]

No corante N3, os substituintes carboxilato nos anéis dipiridilo conferem uma excelente adsorção na superfície do TiO₂, enquanto que os grupos NCS melhoram sua absorção na região do visível. Seu espectro é caracterizado por uma forte banda de absorção com um máximo em ~ 540 nm, com coeficiente de extinção de $1,42 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, e uma absorbância decrescente até 750 nm. A transição eletrônica no visível é atribuída a uma transferência de carga metal-ligante (MLCT). A excitação do corante envolve a transferência

de um elétron do metal para o orbital π^* do ligante ancorado na superfície do óxido. Este elétron é injetado na banda de condução do óxido semiconductor em uma escala de tempo de femtosegundos. [23, 26]

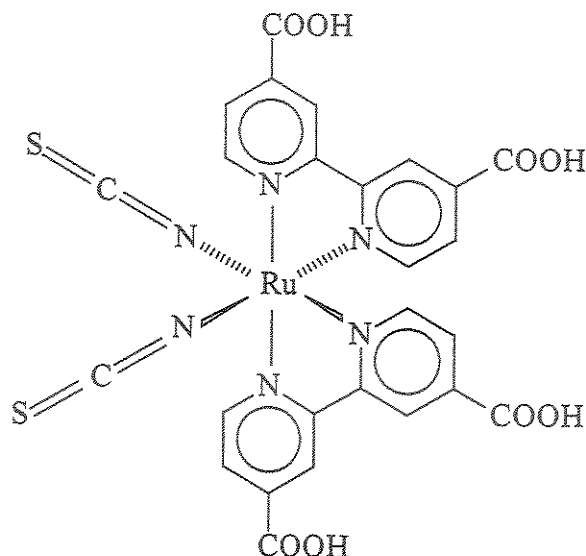


Figura I.2 - Estrutura química do corante *cis*-RuL₂(NCS)₂, onde L = 2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilato (corante N3).

Corantes orgânicos também têm sido utilizados como fotosensibilizadores nas DSSC. As porfirinas têm atraído bastante atenção por causa da analogia com o processo de fotossíntese e as ftalocianinas por causa de suas aplicações fotoquímicas e fototerapêuticas. [13, 27] Com o objetivo de estender o espectro de absorção para a região do visível e infravermelho próximo, Fang e cols. utilizaram a combinação de dois corantes complementares baseados em porfirinas e ftalocianinas. Os resultados obtidos mostraram um efeito aditivo na utilização dos dois corantes e perspectivas para o desenvolvimento de novas combinações de corantes. [28]

Os *quantum dots* são outra alternativa que tem atraído bastante interesse na área de corantes sensibilizadores para as DSSC. O espectro de absorção dos

quantum dots pode ser ajustado através de mudanças no tamanho das partículas (efeito de confinamento quântico). [10, 11]

Até o momento, o corante que apresentou o melhor desempenho para aplicação nas DSSC foi o corante N3 em combinação com tiocianato de guanidina. A adição deste sal no eletrólito líquido permitiu a adsorção dos cátions guanidina juntamente com o corante N3 na superfície do TiO_2 , reduzindo a repulsão Coulombica dos grupos laterais do corante e facilitando a formação de uma monocamada compacta de corante. Esta nova abordagem permitiu a obtenção de um novo recorde de eficiência de conversão de energia ($\eta = 11\%$) e um aumento no potencial gerado pela DSSC devido à diminuição da corrente de escuro. [11]

I.2.3 - O par redox

O par redox presente no eletrólito é de importância crucial para o funcionamento das DSSC, porque este deve transportar carga entre o foto-eletrodo e o contra-eletrodo durante o processo de regeneração do corante. Depois da injeção de elétrons, o corante oxidado deve ser reduzido pelo par redox presente no eletrólito o mais rápido possível, portanto, a escolha do par redox deve levar em consideração o potencial redox do corante para permitir sua regeneração de maneira eficiente. O par redox também deve ser totalmente reversível e não deve apresentar absorção significativa de luz na mesma região espectral do corante. Um outro requisito importante está relacionado ao solvente do eletrólito, que deve permitir uma rápida difusão das espécies sem que haja dessorção do corante da superfície do óxido e deve ser quimicamente inerte na faixa de potenciais em que a célula opera. [12, 13]

O par redox mais utilizado nas DSSC consiste no par iodeto-triiodeto (I^-/I_3^-). Este par redox apresenta um potencial redox adequado para a redução de vários corantes. Entretanto, como as soluções de triiodeto são coloridas e

apresentam absorção na região do visível, altas concentrações podem mascarar a absorção de luz pelo corante. Além disso, como os íons I_3^- podem reagir com os elétrons foto-injetados (figura I.1, eq. I.6), altas concentrações destes íons podem favorecer a reação de recombinação e diminuir a eficiência das DSSC, portanto a concentração do par redox (I^-/I_3^-) deve ser otimizada. [12, 13] Ainda assim, este par redox continua apresentando o melhor desempenho para a aplicação nas DSSC, uma vez que apresenta uma rápida cinética de regeneração no contra-eletrodo minimizando a perda de voltagem. Também apresenta uma cinética lenta para o processo de transferência de elétrons do TiO_2 para os íons I_3^- evitando a perda de elétrons foto-injetados pela reação de recombinação com os íons I_3^- .

Outros pares redox têm sido investigados para a aplicação nas DSSC. Oskam e cols. investigaram os pares redox $(SeCN)_2/SeCN^-$ e $(SCN)_2/SCN^-$ em acetonitrila. Estes pares redox apresentaram potenciais de equilíbrio mais positivos do que o par redox I^-/I_3^- , entretanto o foto-potencial das DSSC preparadas com estes pares redox não aumentou e a eficiência de conversão de energia das DSSC diminuiu. A partir de dados de espectroscopia de absorção transiente foi observado que a cinética de regeneração do corante pelos íons SCN^- ou $SeCN^-$ é muito mais lenta do que a cinética com o íon I^- . [29]

Mais recentemente, Grätzel e cols. apresentaram um estudo detalhado sobre as cinéticas de transferência de elétrons para o par redox baseado em complexos octaédricos de $Co(III)/Co(II)(dbbip)_2$, onde $dbbip = 2,6$ -bis(1'-butilbenzimidazol-2'-il)piridina). Os resultados mostraram que a cinética de transferência de elétrons no contra-eletrodo é muito lenta, levando a uma perda significativa da voltagem gerada pela DSSC. A densidade de corrente de troca para o processo de transferência de elétrons do substrato condutor para o $Co(III)$ foi 2 vezes maior do que a observada para o íon I_3^- , sendo necessário colocar uma camada de TiO_2 mais compacta e bloqueante para evitar este

processo. Observaram-se também baixos valores do coeficiente de difusão das espécies Co(II) e Co(III) em acetonitrila/carbonato de etileno. [30]

I.2.4 - O contra-eletródo

Um outro material essencial para o funcionamento das DSSC é o contra-eletródo, onde acontece a regeneração do par redox. O primeiro requisito para um material ser utilizado como contra-eletródo em uma DSSC é que este possua uma baixa resistência a transferência de carga e altas correntes de troca para a redução da forma oxidada do par redox. Estes materiais também devem apresentar estabilidade química e eletroquímica no meio do eletrólito utilizado na DSSC. [31, 32]

Como já foi discutido, o melhor mediador de cargas para a maioria das DSSC é o par redox I^-/I_3^- . Infelizmente, a reação de redução dos íons I_3^- não é reversível em vários materiais e sua cinética depende do solvente. Por exemplo, na superfície de substratos condutores de vidro-FTO (vidro recoberto com uma fina camada de óxido de estanho dopado com flúor) e vidro-ITO (vidro recoberto com uma fina camada de óxido de índio dopado com estanho), a cinética de transferência de elétrons para a redução dos íons I_3^- é muito lenta. A platina é um material que atua como catalisador e promove uma alta corrente de troca para esta reação, particularmente na forma de filmes finos depositados por decomposição térmica de H_2PtCl_6 ou por *sputtering*. [31, 32]

Novos materiais têm sido empregados como contra-eletródo nas DSSC. Yanagida e cols. estudaram o desempenho do poli(3,4-etilenodioxítiofeno) polimerizado quimicamente sobre a superfície de um substrato de vidro condutor como contra-eletródo para DSSC, e observaram que as DSSC apresentaram eficiência de conversão de energia similar às preparadas com contra-eletródo de Pt. [33] Eletrodos de carbono e

de nanotubos de carbono também têm sido investigados como contra-eletrodos para as DSSC. [34, 35]

I.3 - Células solares de TiO_2 /corante sólidas

Os trabalhos relatados na literatura mostram que até o momento as DSSC que apresentam maior eficiência de conversão de energia empregam o eletrólito líquido. As DSSC com eletrólito líquido apresentam cerca de 10 % de eficiência de conversão de energia, porém a estabilidade destes dispositivos ainda é uma questão que tem retardado a comercialização deste tipo de célula solar. A estabilidade de cada um dos componentes das DSSC tem sido investigada, sendo que o eletrólito líquido é o único componente das DSSC que ainda não apresenta estabilidade a longo prazo. [10, 11]

O emprego do eletrólito líquido gera a necessidade de uma perfeita vedação do dispositivo para prevenir a perda do eletrólito por vazamento e/ou evaporação do solvente. A temperatura de uma célula solar pode chegar a 90 °C em um dia ensolarado em um país tropical. Como os problemas relacionados ao eletrólito líquido são as maiores causas que impedem a aplicação comercial das DSSC, várias tentativas têm sido realizadas com intuito de se encontrar um substituto adequado para este eletrólito. Muitos pesquisadores vêm se dedicando à investigação de eletrólitos poliméricos, eletrólitos de sais fundidos (ou líquidos iônicos) e materiais orgânicos e inorgânicos condutores de buracos para a obtenção de células solares sólidas. As seções seguintes irão tratar a respeito de alguns destes materiais.

I.3.1 - Células solares de TiO_2 /corante com eletrólito polimérico

Antes de apresentar os resultados obtidos com células solares de TiO_2 /corante sólidas utilizando eletrólito polimérico, é necessário introduzir algumas considerações sobre este tipo de eletrólito.

A partir de 1970 uma grande atenção foi devotada ao estudo de eletrólitos poliméricos, preparados pela dissolução de sais inorgânicos em uma matriz polimérica. Este interesse aconteceu principalmente devido às medidas de condutividade iônica realizadas por Wright e cols. para filmes de poli(óxido de etileno), (PEO), com sais de potássio e sódio. Os autores observaram valores de condutividade iônica da ordem de 10^{-8} a 10^{-9} S cm⁻¹ à temperatura ambiente e 10^{-4} S cm⁻¹ a 100 °C, para os filmes de polímero-sal. [36, 37] A proposta da utilização destes materiais como eletrólitos poliméricos para aplicações em baterias secundárias ocorreu no final da década de 70 com o trabalho de Armand e cols. [37, 38]

O contínuo e crescente interesse nestes materiais é devido principalmente à possibilidade de montagem de diferentes dispositivos eletroquímicos de estado sólido. Além de melhorar a estabilidade da interface ativa, permitindo uma maior durabilidade do dispositivo, o seu uso evita que seja necessária uma vedação perfeita do dispositivo e elimina os problemas relacionados com a evaporação e vazamento do solvente, além de facilitar a montagem dos dispositivos. [39-43]

Os eletrólitos poliméricos são constituídos de um polímero com propriedades de coordenação, ou seja, que apresenta cadeias poliméricas contendo heteroátomos. Sais adequados são dissolvidos nesta matriz através da coordenação do cátion com o heteroátomo. [44] Um grande número de fatores determina a formação de uma solução sólida de um sal em um polímero:

- A concentração de grupos polares com poder de solvatação sequencialmente arranjados na cadeia polimérica, como por exemplo (-O-, -S-, -NH-, -CN-);
- A donicidade e polarizabilidade dos grupos solvatantes;
- A energia de retículo do sal;

- A energia de retículo da fase cristalina do polímero.

A solvatação dos cátions ocorre através de interações destes com os pares de elétrons não compartilhados dos heteroátomos presentes na cadeia polimérica, estas interações são do tipo ácido-base de Lewis. O cátion atua como um ácido (receptor de elétrons), e o heteroátomo como uma base de Lewis com baixa polaridade (doador de elétrons). A ordem de estabilidade para a coordenação de um cátion metálico em diferentes heteroátomos depende dos valores relativos da carga negativa no heteroátomo: $-O- > -NH- \gg -S-$. [44]

A mobilidade dos cátions na matriz polimérica depende da força de interação destes com o heteroátomo da cadeia polimérica. Desta forma, a interação do cátion com o heteroátomo deve ser suficientemente forte para permitir a separação do ânion, promovendo a coordenação e, ao mesmo tempo, esta interação deve permitir que ocorra o transporte iônico por toda a matriz polimérica. [44]

A energia de retículo do sal apresenta uma influência muito forte no grau de dissociação iônica em uma matriz polimérica. Portanto, a formação de uma solução sólida de um sal em um polímero requer sais que apresentem uma baixa energia de retículo. A constante dielétrica dos polímeros também é um fator determinante na dissociação do sal. Polímeros com alta constante dielétrica são mais efetivos na dissociação do par iônico, reduzindo as interações íon-íon. Essas interações contribuem para diminuir a condutividade iônica do eletrólito, uma vez que estes pares iônicos apresentam menor mobilidade. [45]

A maioria dos trabalhos realizados com eletrólitos poliméricos tem sido baseada nos poliéteres, como por exemplo o poli(óxido de etileno) (PEO) e o poli(óxido de propileno) (PPO). Poliéteres têm fortes grupos de coordenação

ao longo da cadeia e podem dissolver uma variedade de sais. O PEO é o polímero mais estudado e também o polímero com maior poder de solvatação. [46] Armand sugeriu que o excelente poder de solvatação do PEO é devido ao espaçamento adequado entre os heteroátomos na cadeia polimérica ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$), sendo o comprimento da ligação C-O de 0,143 nm. Quando esta geometria é modificada, os polímeros se tornam piores agentes de solvatação a cátions metálicos por causa do espaçamento incorreto entre os átomos de oxigênio. O simples aumento da polaridade é insuficiente para melhorar as características de complexação. Além disso, as cadeias de PEO são capazes de adquirir uma conformação helicoidal com uma cavidade linear de oxigênios que apresentam distâncias ideais para as interações entre os oxigênios e os cátions. [38] O PPO origina complexos com menores valores de condutividade iônica em relação ao PEO, devido à presença dos grupos metílicos que dificultam as interações entre os heteroátomos e os cátions. [44]

A princípio se acreditava que o transporte iônico ocorria na fase cristalina da matriz polimérica, em analogia aos cristais inorgânicos como Li_3N e AgI ($\sigma \sim 200 \text{ S cm}^{-1}$) e a β -alumina ($\sigma \sim 10^{-3}$ a 1 S cm^{-1}), onde a condutividade iônica se origina da presença de defeitos na rede cristalina. Acreditava-se que o transporte iônico era devido ao mecanismo de *hopping* (“saltos”) dentro das hélices da cadeia do PEO. Em 1983, Berthier e cols. utilizaram a técnica de ressonância magnética nuclear para sólidos (RMN), para demonstrar que o transporte iônico nos eletrólitos poliméricos ocorre na fase amorfa da matriz polimérica. Este trabalho explicava o aumento na condutividade iônica de 10^{-9} - $10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ a 25°C para até $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ a 100°C , correspondendo à fusão da fase cristalina do PEO que ocorre em uma temperatura de $\sim 65\text{-}70^\circ\text{C}$. [47]

O mecanismo de transporte iônico em um eletrólito polimérico difere do mecanismo sugerido para eletrólitos líquidos ou polímeros de baixa massa

molar. O processo de transporte iônico para poliéteres, pode ser visto como um mecanismo *roll-on*, em que um cátion é inicialmente coordenado a vários átomos de oxigênio, essas ligações se quebram e novas são formadas na direção do movimento do cátion (figura I.3). Deste modo, para que os íons sejam transportados, as cadeias poliméricas também devem se mover com a finalidade de criar novos sítios de coordenação para onde os cátions possam migrar. Portanto, a mobilidade e a condutividade dependem da probabilidade de se criar sítios adequados adjacentes aos sítios previamente ocupados. A necessidade das cadeias poliméricas apresentarem flexibilidade e uma reestruturação à curta distância explica porque o transporte iônico neste tipo de sistema está confinado aos sistemas amorfos polímero-sal à temperatura acima da temperatura de transição vítrea (T_g). Além disso, para a obtenção de um eletrólito polimérico com condutividade iônica apreciável, a matriz polimérica deve apresentar um baixo grau de cristalinidade e cadeias poliméricas com alta flexibilidade para permitir a reorganização do polímero e a solvatação do cátion. [7, 39, 44, 48]

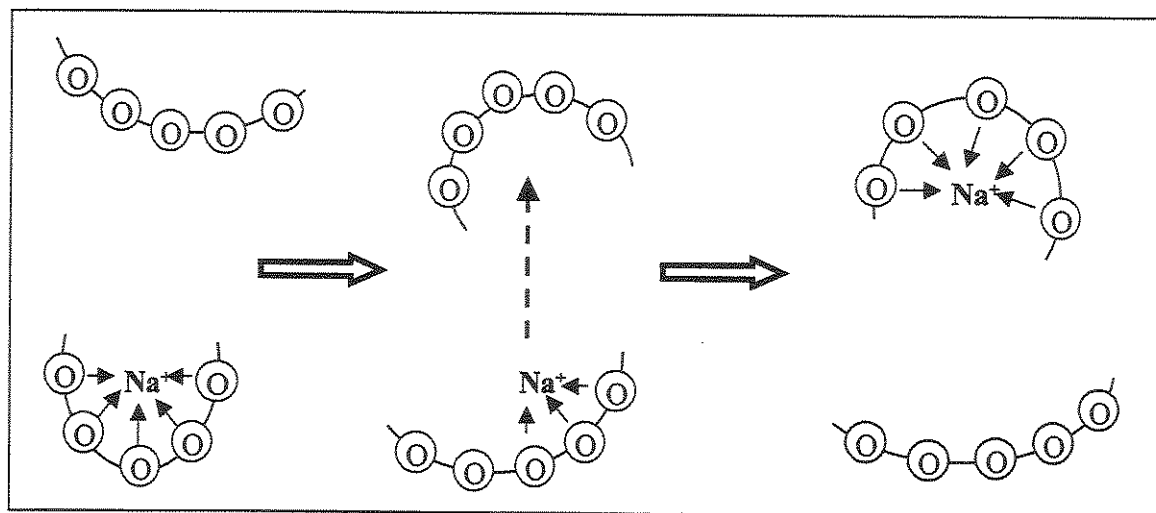


Figura I.3 - Esquema do mecanismo de transporte iônico em um eletrólito polimérico baseado no poli(óxido de etileno), PEO, com sal de sódio.

O PEO é caracterizado por uma baixa temperatura de transição vítrea ($T_g = -50\text{ }^{\circ}\text{C}$), mas sua estrutura regular favorece um alto grau de cristalinidade ($\sim 80\%$), com uma temperatura de fusão $T_f = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para obter materiais amorfos com condutividade iônica apreciável à temperatura ambiente, é necessário introduzir alguma desordem na estrutura. Isto pode ser obtido através da formação de copolímeros, adição de plastificantes e também através da incorporação de sílica ou de outros óxidos na matriz polimérica de PEO. [49]

Alguns grupos de pesquisa têm se dedicado ao estudo das DSSC utilizando eletrólitos poliméricos. O Laboratório de Polímeros Condutores e Reciclagem (LPCR) foi um dos pioneiros na utilização de eletrólitos poliméricos nas DSSC. [50, 51] Os melhores resultados foram obtidos para células preparadas com o eletrólito polimérico baseado no elastômero poli(epicloridrina-co-óxido de etileno), $\text{P(EO-EPI)}_{84:16}$, complexado com 9 % de NaI e 0,9 % de I_2 (m/m). A DSSC preparada com foto-eletrodo de TiO_2 sensibilizado com corante N3, o eletrólito polimérico descrito acima e contra-eletrodo de Pt, apresentou $\eta = 2,6\%$ sob 10 mW cm^{-2} e 1,6 % sob 100 mW cm^{-2} (área ativa da DSSC = 1 cm^2). [52]

Falaras e cols. adicionaram nanopartículas de TiO_2 na matriz polimérica de PEO, obtendo um eletrólito polimérico compósito de PEO/TiO_2 e I^-/I_3^- . Os autores observaram que as nanopartículas de TiO_2 promovem uma diminuição do grau de cristalinidade e um aumento da mobilidade das espécies redox I^-/I_3^- , devido a mudanças morfológicas na estrutura da matriz polimérica. A DSSC preparada com este eletrólito apresentou $\eta = 4,2\%$ sob 65 mW cm^{-2} (área ativa da DSSC = $0,25\text{ cm}^2$). [53, 54]

Recentemente, Kang e cols. apresentaram um eletrólito polimérico para DSSC baseado em poli(*n*-butil acrilato), PBA, com NaI/I_2 . A condutividade iônica reportada para este eletrólito polimérico foi de $\sim 10^{-7}$ a 10^{-6} S cm^{-1} .

A DSSC com área ativa de $0,125 \text{ cm}^2$ apresentou foto-corrente (I_{sc}) = $0,65 \text{ mA cm}^{-2}$ e $\eta = 1,66 \%$ (10 mW cm^{-2}). [55] A comparação dos resultados obtidos para as DSSC com diferentes eletrólitos poliméricos é complicada uma vez que a área ativa dos dispositivos é bastante diferente e muitas vezes esta informação não é relatada nas publicações.

De uma maneira geral, as DSSC preparadas com eletrólitos poliméricos apresentam uma eficiência de conversão de energia menor do que as células preparadas com eletrólitos líquidos. Isto se deve à baixa mobilidade iônica das espécies redox no meio polimérico, afetando a cinética de todos os processos envolvidos no funcionamento das DSSC. Apesar disso, os benefícios obtidos pela substituição do eletrólito líquido podem resolver o problema de estabilidade das DSSC.

I.3.2 - Outros tipos de células solares de TiO_2 /corante sólidas

Além da utilização de eletrólitos poliméricos para a obtenção de DSSC sólidas, outros materiais têm surgido visando substituir o eletrólito líquido.

Uma abordagem promissora consiste na utilização de semicondutores do tipo-p, também conhecidos como materiais condutores de buracos. Estes materiais podem ser sais inorgânicos, sólidos moleculares orgânicos ou polímeros como CuI , CuSCN , NiO , poli(3-octiltiofeno) e 2,2',7,7'-tetraquis (N,N-di-p-metóxi-fenilamina)-9,9'-espirobifluoreno (Spiro-MeOTAD). [10-13, 56-59] O mecanismo de funcionamento das DSSC utilizando materiais condutores de buraco é semelhante ao das células com eletrólito líquido ou polimérico. Depois da excitação do corante e transferência de elétrons para a banda de condução do TiO_2 , o estado fundamental do corante é regenerado pelo material condutor de buracos da seguinte maneira: elétrons do orbital molecular ocupado de mais alta energia (HOMO) do material condutor de buracos regeneram o estado fundamental das moléculas de corante.

O condutor de buracos oxidado é então reduzido no contra-eletrodo (filme fino de ouro). A maior diferença está no tipo de transporte realizado entre os eletrodos. Na célula com material condutor de buracos o transporte é tipicamente eletrônico em comparação ao transporte iônico que ocorre nas DSSC com eletrólito líquido e polimérico. [60]

O melhor desempenho para uma célula solar com material condutor de buracos foi reportado por Fujishima e cols. utilizando CuI como condutor de buracos. A DSSC com área ativa de 1 cm^2 apresentou $\eta = 3,8 \%$ (61 mW cm^{-2}) e a foto-corrente gerada por esta DSSC apresentou uma diminuição de apenas 15 % após 2 semanas de irradiação do dispositivo. Apesar da baixa eficiência de conversão de energia deste tipo de dispositivo se comparado com as DSSC com eletrólito líquido, a possibilidade de melhorar a estabilidade das DSSC mostra perspectivas promissoras para o desenvolvimento deste tipo de célula solar. [61]

Resultados promissores também tem sido obtidos com eletrólitos de sais fundidos (ou líquidos iônicos) baseados em sais de imidazolio e piridina. Estes eletrólitos não-voláteis são caracterizados por um baixo ponto de fusão, alta estabilidade química e alta condutividade iônica à temperatura ambiente. [12] As DSSC preparadas com iodeto de metil-hexil-imidazolio apresentaram I_{SC} variando de 1 a 6 mA cm^{-2} , com η variando de 0,4 a 2 %, dependendo da viscosidade do meio. Segundo os autores, a baixa difusão das espécies redox nos líquidos iônicos é reflexo da alta viscosidade destes eletrólitos. Com a diminuição da viscosidade do meio há uma melhora no desempenho das DSSC. [62]

Estudos recentes mostraram um aumento bastante significativo na eficiência de conversão de energia obtida para DSSC preparadas com eletrólitos de sais fundidos. Grätzel e cols. reportaram eficiências maiores que 7 % para DSSC preparadas com eletrólitos de sais fundidos baseados em sais

de imidazolio. Estes resultados indicam perspectivas promissoras para a aplicação deste tipo de eletrólito em substituição ao eletrólito líquido. [63, 64]

I.4 - Retrospectiva dos estudos com células solares de TiO_2 /corante e eletrólito polimérico realizados no Laboratório de Polímeros Condutores e Reciclagem, LPCR.

No contexto histórico do LPCR do Instituto de Química da Unicamp, os estudos das células solares de TiO_2 /corante com eletrólito polimérico iniciaram em 1996, com uma dissertação de Mestrado que procurou unir os estudos já bem estabelecidos na área de polímeros condutores e eletrólito polimérico. Neste trabalho foram introduzidas a sensibilização de filmes do óxido nanocristalino com o polímero condutor poli(*o*-metóxi-anilina) e a aplicação de um eletrólito polimérico baseado no elastômero comercial Hydrin-C[®] complexado com NaI/I_2 . [65] Com base nos resultados promissores obtidos neste primeiro trabalho e devido ao grande potencial a ser explorado, foi realizada uma tese de Doutorado cujo objetivo foi preparar e caracterizar uma célula fotoeletroquímica de TiO_2 sensibilizada por corante, com um eletrólito polimérico baseado no elastômero poli(epicloridrina-co-óxido de etileno), $\text{P(EO-EPI)}_{84:16}$, produzido pela Daiso Co. Ltd., Osaka, Japão, complexado com NaI e LiI e I_2 . As primeiras células solares preparadas com o eletrólito polimérico apresentaram uma eficiência de conversão de energia menor do que as células com eletrólito líquido, devido à baixa mobilidade das espécies redox neste eletrólito, e apresentaram uma baixa estabilidade. [7]

Outros estudos envolvendo as células solares de TiO_2 /corante com eletrólito polimérico consistiram na preparação das suspensões de TiO_2 e dos foto-eletrodos através de diferentes metodologias, variações na composição do eletrólito polimérico e também a avaliação de diferentes métodos de preparação dos contra-eletrodos. Também foram construídas células solares

plásticas utilizando eletrodos flexíveis de ITO-PET tanto para o foto-eletrodo como para o contra-eletrodo, e o desempenho e a estabilidade destas células foram investigados. [13, 66]

A cinética dos processos de recombinação e regeneração na interface semicondutor-corante|eletrólito para as células solares de TiO_2 /corante com eletrólito polimérico foi avaliada através da técnica de espectroscopia de absorção transiente na escala de micro (μs) a milisegundos (ms). Este estudo mostrou que o processo de regeneração é muito lento se comparado ao dispositivo com eletrólito líquido devido à baixa condutividade iônica do eletrólito polimérico, podendo haver uma competição entre os processos de recombinação dos elétrons foto-gerados e o corante oxidado e o processo de regeneração do corante. [67]

As células solares de TiO_2 /corante com eletrólito polimérico também foram investigadas através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica. Os resultados obtidos neste trabalho foram ajustados de acordo com um circuito equivalente proposto, levando-se em consideração todas as interfaces existentes e os processos envolvidos no sistema investigado. Os diagramas de Nyquist obtidos a partir dos espectros de impedância eletroquímica para as células sob irradiação apresentaram três semi-círculos que foram associados a interface Pt|eletrólito (regiões de alta frequência), interface TiO_2 |eletrólito (regiões de média frequência), e ao processo de difusão das espécies eletroativas no eletrólito polimérico (regiões de baixa frequência). [68]

As pesquisas com eletrólitos poliméricos baseados no copolímero de óxido de etileno e epícloridrina iniciaram no LPCR em 1993, com a preparação de um dispositivo electrocrômico com polianilina e azul da prússia depositados eletroquimicamente sobre a superfície condutora de substratos de

vidro-ITO utilizando como eletrólito polimérico o complexo do copolímero P(EO-EPI) com LiClO_4 . [69]

Desde então o LPCR vem desenvolvendo eletrólitos poliméricos para aplicação em dispositivos fotoeletroquímicos e eletrocromicos, capacitores e músculos artificiais que utilizam como materiais ativos polímeros condutores. [40-43] Os copolímeros de óxido de etileno e epicloridrina com diferentes razões entre os co-monômeros e o terpolímero de alil-glicidil-eter, óxido de etileno e epicloridrina complexados com diferentes sais foram preparados e caracterizados (propriedades térmicas e elétricas) em função da temperatura, umidade relativa e concentração de sal. [70-72]

Um outro trabalho realizado no LPCR consistiu na investigação do mecanismo de degradação foto-oxidativa e térmica do elastômero poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) $\text{P(EO-EPI)}_{50:50}$. Este estudo mostrou que a degradação do $\text{P(EO-EPI)}_{50:50}$ é caracterizada por produtos de degradação que apresentam grupos carbonílicos, hidroxílicos e ésteres e se deve, principalmente, à geração de radicais livres causada tanto pela cisão das ligações C-O na cadeia de ambos co-monômeros, como pela cisão da ligação C-Cl da unidade clorometilênica do co-monômero de epicloridrina. Ainda foi observada a formação de hidroperóxidos na etapa inicial do processo degradativo, os quais são responsáveis pela formação de diferentes produtos que contêm grupos carbonílicos. [73, 74]

Em concordância com o exposto anteriormente, o grupo do LPCR apresenta uma base sólida para o desenvolvimento de projetos nas áreas de eletrólitos poliméricos e células solares de TiO_2 /corante, sendo necessário investigar a causa da baixa estabilidade deste tipo de célula solar.

Durante o período de realização desta dissertação outras duas dissertações também foram realizadas envolvendo as células solares de TiO_2 /corante com eletrólito polimérico. Uma dessas dissertações consistiu na

preparação de suspensões de TiO_2 por diferentes métodos visando obter filmes mais porosos que proporcionem uma melhor penetração do eletrólito polimérico, melhorando a eficiência de conversão de energia das células solares. O outro trabalho consistiu na construção de um módulo solar com 16 células solares de TiO_2 /corante e eletrólito polimérico (área ativa de cada célula = 12 cm^2). [75, 76]

Deve-se ressaltar que os trabalhos com os diversos copolímeros de óxido de etileno e epícloridrina foram fruto de uma colaboração entre o LPCR e a empresa Daiso Co., Ltd. de Osaka. Os copolímeros foram preparados no Centro de Pesquisas desta empresa no Japão e enviados para Campinas para serem usados em nosso laboratório. Durante o período desta colaboração a Daiso lançou no mercado um eletrólito polimérico para baterias recarregáveis.

Capítulo II

Objetivos

II. OBJETIVOS

O Laboratório de Polímeros Condutores e Reciclagem do Instituto de Química da Unicamp tem se dedicado ao desenvolvimento de células de TiO_2 /corante com eletrólito polimérico, com o objetivo de resolver os problemas decorrentes de vazamento ou evaporação do solvente, que comprometem o funcionamento e a durabilidade dos dispositivos. Os estudos iniciaram em 1996 e desde então as células têm sido preparadas com diferentes eletrólitos poliméricos baseados em copolímeros de óxido de etileno e epícloridrina. Os resultados obtidos até o momento são promissores, porém é necessário investigar a causa da baixa estabilidade deste tipo de célula solar.

Estudos anteriores mostraram que a baixa estabilidade das células solares preparadas com eletrólito polimérico poderia estar associada à degradação do copolímero, à concentração insuficiente de íons iodeto no eletrólito polimérico (que pode retardar o processo de regeneração do corante), à concentração inadequada de iodo (que pode favorecer a reação de “corrente de escuro” ou a desativação do par redox) ou à presença de solvente residual nos dispositivos. [7]

A durabilidade de um dispositivo é um fator fundamental visando sua aplicação e uso em larga escala. Desta forma, foram definidos os seguintes objetivos para este trabalho:

- Preparação e caracterização de eletrólitos poliméricos baseados no copolímero poli(epícloridrina-co-óxido de etileno), $\text{P(EO-EPI)}_{84:16}$, com NaI/I_2 ;
- Investigação da estabilidade do eletrólito polimérico reproduzindo as condições nas quais este é submetido nas células solares;

- Otimização da composição do eletrólito polimérico através da adição de um plastificante;
- Montagem, caracterização e avaliação da estabilidade das células solares preparadas com eletrólito polimérico.

Além da Introdução geral e dos Objetivos, este trabalho contém mais 5 capítulos:

- Capítulo III: Eletrólito Polimérico.
- Capítulo IV: Efeito do plastificante no eletrólito polimérico.
- Capítulo V: Células solares com eletrólito polimérico.
- Capítulo VI: Conclusões Gerais
- Capítulo VII: Referências Bibliográficas.

Capítulo III

Eletrólito Polimérico

III - ELETRÓLITO POLIMÉRICO

III.1 - Introdução

Os elastômeros baseados em poliéteres foram descobertos em 1957 como resultado de uma investigação sobre a utilização de catalisadores organometálicos. A poli(epicloridrina) é um importante elastômero industrial que, de acordo com o método de obtenção, apresenta frações cristalinas e amorfas com diferentes taticidades. Este polímero foi introduzido no mercado em 1965 com o nome comercial de Hydrin-H e mais tarde de Herclor e Epichlomer-H. Este material polimérico é produzido pela Osaka Soda Co. Ltd., Hercules Inc. e BFGoodrich Co. [77, 78]

A partir do monômero de epicloridrina diferentes elastômeros podem ser obtidos, tais como a poli(epicloridrina), o copolímero poli(epicloridrina-co-óxido de etileno), o copolímero poli(epicloridrina-co-alil glicidil éter) e o terpolímero poli(epicloridrina-co-óxido de etileno-co-alil glicidil éter), figura III.1. A epicloridrina se auto-polimeriza e copolimeriza com óxido de etileno, através do mecanismo de coordenação, em sistemas que utilizam alquil alumínio na presença de água ou acetil acetona e solventes como benzeno, tolueno ou cloreto de metileno. Na co-polimerização da epicloridrina com o óxido de etileno, deve-se considerar a reatividade relativa dos monômeros. Isso devido ao fato de que o óxido de etileno é aproximadamente 7 vezes mais reativo que a epicloridrina. [77, 79-82]

Os elastômeros baseados na poli(epicloridrina) são produtos comerciais importantes pois apresentam inúmeras propriedades vantajosas como resistência ao calor, a óleos, a combustíveis e ao ozônio. Além disso, estes elastômeros apresentam excelente resistência à permeação de vapor e flexibilidade a baixas temperaturas. A combinação destas propriedades tem levado à utilização destes elastômeros em aplicações na indústria

automobilística, como vedantes, diafragmas, componentes de válvulas e bombas. [77, 83]

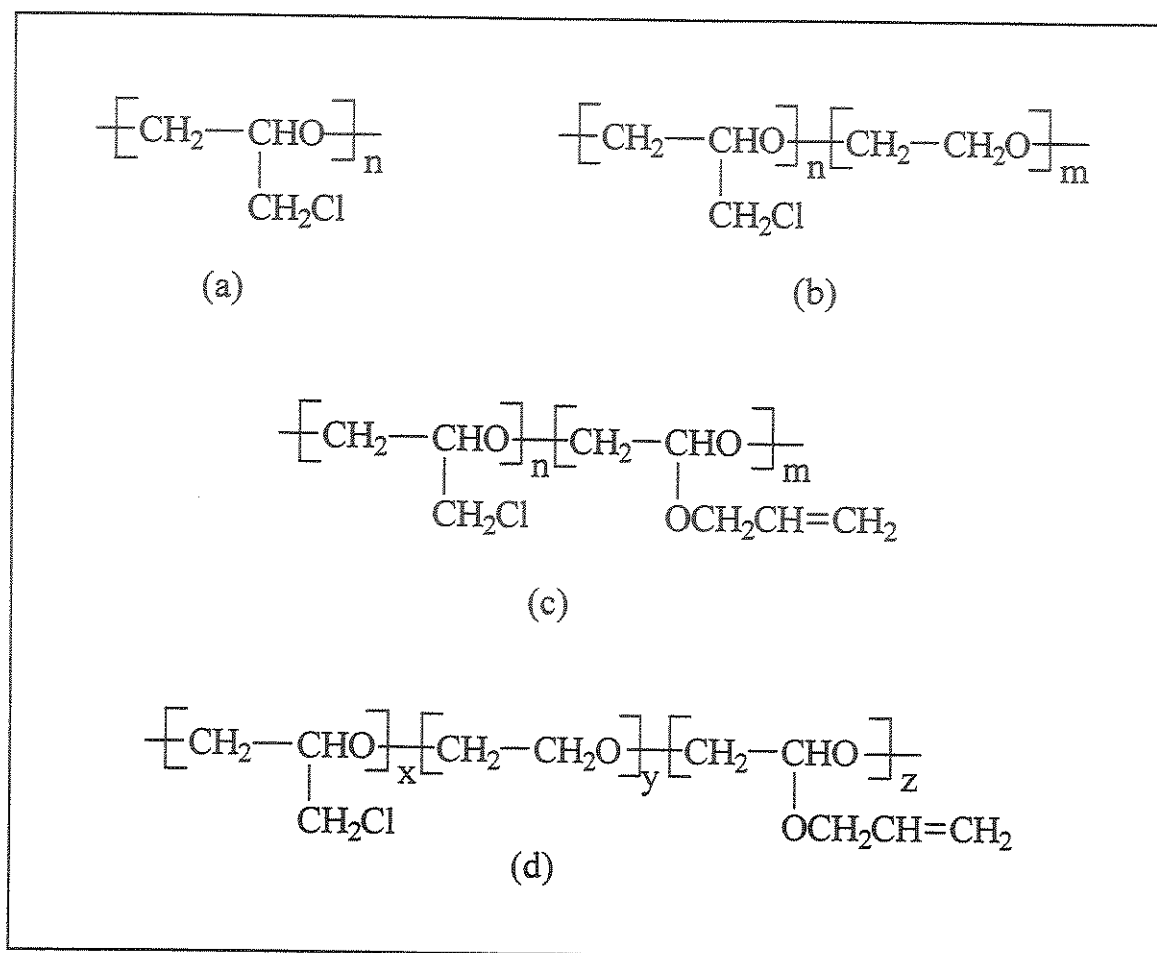


Figura III.1 - Fórmulas estruturais da poli(epicloridrina) (a), do copolímero poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) (b), do copolímero poli(epicloridrina-co-alil glicidil éter) (c) e do terpolímero poli(epicloridrina-co-óxido de etileno-co-alil glicidil éter) (d). [77]

Entre os copolímeros utilizados em eletrólitos poliméricos, os copolímeros elastoméricos de epicloridrina e óxido de etileno, P(EO-EPI), (figura III.1b) destacam-se devido a sua capacidade de solvatar cátions metálicos originando soluções homogêneas com sais inorgânicos que apresentam boa condutividade iônica à temperatura ambiente. A presença do substituinte halogenado na unidade epicloridrina favorece a redução significativa do grau de cristalinidade deste copolímero em relação ao PEO.

Este copolímero também é caracterizado por apresentar uma baixa temperatura de transição vítrea, entre -40 e -50 °C, estabilidade térmica em uma ampla faixa de temperatura (-40 a 280 °C), boa resistência a solventes e elevada elasticidade à temperatura ambiente. Todas estas características favorecem a sua utilização como eletrólito sólido polimérico à temperatura ambiente. [77, 83]

Em 1992, Kohjiva e cols. publicaram um trabalho no qual foi investigado o copolímero de epicloridrina e óxido de etileno com LiClO_4 , sendo observada uma condutividade iônica da ordem $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ a 30 °C para este eletrólito polimérico. [84]

Desde 1993 o LPCR vem utilizando eletrólitos poliméricos baseados em óxido de etileno e epicloridrina com diferentes sais para a aplicação em dispositivos de estado sólido. As propriedades térmicas e elétricas destes eletrólitos têm sido intensamente investigadas. Em 1996, Wolfenson e cols. estudaram o copolímero de P(EO-EPI) (1:1) com LiClO_4 em uma variedade de solventes através de medidas de condutividade iônica e RMN de ^{13}C , ^7Li e ^1H , e mostraram que este copolímero complexado com o sal é um bom condutor iônico à temperatura ambiente, porém quando moléculas de solvente são retidas no interior da matriz polimérica há um aumento da condutividade iônica do eletrólito polimérico associado ao efeito plastificante das moléculas de solvente. [85, 86] Goulart Silva e cols. realizaram um estudo sistemático das propriedades térmicas e eletroquímicas de eletrólitos de poli(epicloridrina), do copolímero poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) e do terpolímero poli(epicloridrina-co-óxido de etileno-co-alil glicidil éter) com o sal de LiClO_4 . Os resultados indicaram que a presença das unidades repetitivas óxido de etileno nas cadeias do copolímero e do terpolímero promovem um aumento de duas ordens de grandeza na condutividade iônica. [70] De Paoli e cols. estudaram eletrólitos formados entre o terpolímero descrito acima e uma

série de sais de sódio, sendo que os sistemas envolvendo NaI e $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ originaram soluções homogêneas e amorfas até concentrações de 40 % (m/m) de sal, com condutividade iônica da ordem de $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$. [87]

Gazotti e cols. estudaram o copolímero P(EO-EPI) com diferentes razões entre os co-monômeros (50:50, 60:40 e 84:16) complexados com LiClO_4 . O copolímero com 84 % de unidades óxido de etileno e 16 % de unidades epicloridrina apresentou o maior valor de condutividade iônica quando complexado com 5,5 % (m/m) de LiClO_4 ($4,1 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ em $[\text{H}_2\text{O}] < 1 \text{ ppm}$ e 30°C). [71] Mais recentemente, Nogueira e cols. investigaram as propriedades térmicas e a condutividade iônica em função da temperatura, umidade relativa e concentração de sal, para o copolímero P(EO-EPI) (84:16) com NaI/I₂. O maior valor de condutividade iônica foi observado para o eletrólito polimérico com 9 % (m/m) de NaI ($1,5 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ em $[\text{H}_2\text{O}] < 1 \text{ ppm}$ e 30°C). [72] A dependência da condutividade iônica destes eletrólitos com a umidade levou à construção de um sensor de umidade. [88] Este poderá vir a ser um sensor de excelente relação custo/desempenho.

III.2 - Parte Experimental

III.2.1 - Caracterização do eletrólito polimérico

O eletrólito polimérico utilizado neste trabalho consistiu no copolímero poli(epicloridrina-co-óxido de etileno), $\text{P(EO-EPI)}_{84:16}$, contendo 84 % de unidades óxido de etileno e 16 % de unidades epicloridrina, complexado com o sal de NaI e I₂. O copolímero foi fornecido pela Daiso Co. Ltd. (Osaka – Japão). De acordo com os dados fornecidos pelo fabricante, o $\text{P(EO-EPI)}_{84:16}$ é um copolímero em bloco aleatório ($M_w = 1,35 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$). [83]

III.2.1.1 - Condutividade iônica em função da concentração de NaI

Os valores de concentração de NaI estudados foram: 7, 9, 11, 13, 15, 17 e 20 % (m/m) em relação a massa de copolímero. A concentração de iodo foi sempre ajustada levando-se em consideração a proporção molar de 10:1 de NaI em relação a I_2 . A preparação das soluções para a obtenção dos filmes utilizados nas medidas de condutividade iônica consistiu nas seguintes etapas: dissolução do copolímero P(EO-EPI) em 5 mL de acetona P.A. (~ 24 h) (Nuclear), adição de NaI (Synth) e I_2 (Vetec), em quantidades correspondentes a cada uma das concentrações, e agitação por 2 h. Posteriormente, depositou-se uma alíquota de aproximadamente 3,2 mL de cada solução sobre discos de Teflon de 4,0 cm de diâmetro. Estes discos de Teflon foram mantidos em dessecador fechado sob atmosfera de acetona por 24 h. Após este período, a acetona foi removida do dessecador e este foi mantido semi-aberto por mais 48 h. Os filmes foram destacados dos discos de Teflon depois de mergulhados em nitrogênio líquido e foram colocados imediatamente entre papéis siliconados e secos em vácuo dinâmico. Este procedimento permitiu a formação de filmes com aproximadamente 100 μm de espessura. Após esta etapa, foram determinadas as espessuras dos filmes com um micrômetro (Mitutoyo – precisão de 0,001 mm) e estes foram colocados sobre eletrodos bloqueantes de aço inoxidável (eletrodos que não sofrem processos redox) previamente polidos ao espelho (figura III.2A). Os eletrodos foram colocados em um dessecador com P_2O_5 durante 4 dias para eliminação de umidade residual (figura III.2B). Após esta etapa, os outros eletrodos foram colocados sobre os filmes e estes foram deixados sob vácuo com P_2O_5 por mais 2 dias (figura III.2C).

Finalmente, o sistema foi fechado (figura III.2D) e colocado na câmara seca (MBraun com $[H_2O] < 0,0001$ % sob atmosfera de argônio) e após 3 h realizaram-se as medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica

(EIE) utilizando um potenciostato Autolab PGSTAT 12 com módulo FRA (analisador de frequência) interfaceado a computador. Utilizou-se uma configuração de 2 eletrodos: eletrodo de trabalho e contra-eletródo em curto-circuito com o eletrodo de referência. A perturbação aplicada foi de ± 10 mV, sobre o potencial $E = 0$ V no intervalo de frequência de 10^0 a 10^6 Hz. Para avaliar a estabilidade, as medidas de EIE foram realizadas diariamente por um período de 15 dias. As medidas foram feitas em câmara seca para se ter condições controladas de umidade e temperatura.

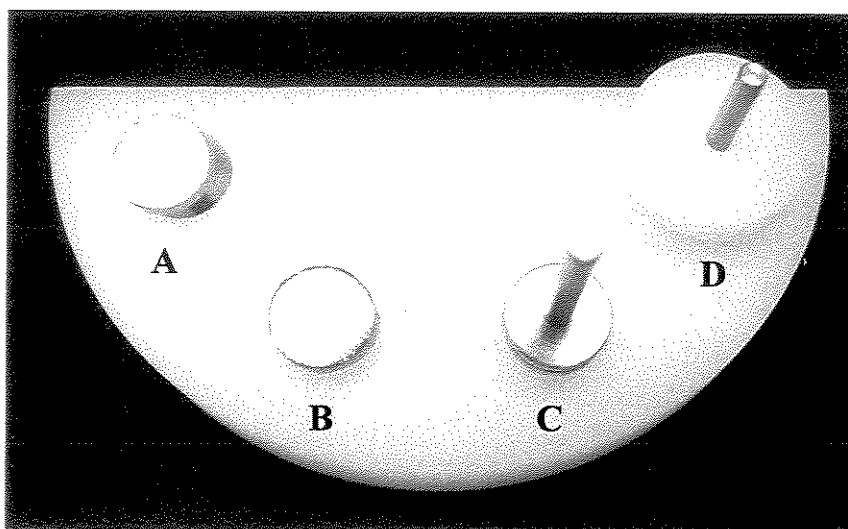


Figura III.2 - Foto ilustrativa mostrando as etapas envolvidas na preparação dos eletrodos para a determinação da condutividade iônica. A) parte inferior do eletrodo bloqueante de aço inox, B) filme do eletrólito polimérico colocado sobre o eletrodo, C) parte superior do eletrodo colocado sobre o filme do eletrólito polimérico e D) sistema fechado e pronto para a realização das medidas.

III.2.1.2- Análise Térmica: Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Os filmes de eletrólito polimérico com diferentes concentrações de NaI/I₂ preparados na etapa anterior também foram caracterizados através de DSC. As curvas foram obtidas em um aparelho T.A. Instruments Thermal Analyser modelo 2100 acoplado a um T.A. 2100 Data Analysis System. Todas

as medidas foram realizadas sob fluxo de argônio de 100 mL min^{-1} , de acordo com o seguinte procedimento:

- 1- Rápido aquecimento a partir da temperatura ambiente até $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ com velocidade de aquecimento de $20 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.
- 2- Isoterma de 5 min a $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$.
- 3- Resfriamento desde $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ até $-100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ com velocidade de $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.
- 4- Isoterma de 5 min a $-100 \text{ }^{\circ}\text{C}$.
- 5- Aquecimento até $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ com velocidade de $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

O ΔH de fusão e de cristalização, assim como as temperaturas de fusão (T_f) e de transição vítrea (T_g) do material polimérico foram obtidos a partir da curva do 2º aquecimento.

III.2.1.3 - Análise Térmica: Termogravimetria (TGA)

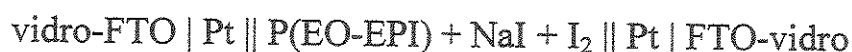
Preparou-se uma solução de eletrólito polimérico contendo P(EO-EPI) + 11 % (m/m) de NaI/I₂ em acetona. Foram depositadas 10 alíquotas de $120 \text{ }\mu\text{L}$ desta solução sobre a superfície de um substrato de vidro obtendo-se um filme que foi analisado por TGA. Realizou-se também a análise do copolímero puro. As curvas de perda de massa em função da temperatura foram obtidas em um aparelho de Thermogravimetric Analyzer TGA 2950 da TA Instruments. A análise foi realizada sob fluxo de argônio de 100 mL min^{-1} . As amostras foram aquecidas a partir da temperatura ambiente até $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ com taxa de aquecimento igual a $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

III.2.1.4 - Caracterização eletroquímica do eletrólito polimérico e seus componentes

A caracterização eletroquímica de cada um dos componentes do eletrólito polimérico; copolímero P(EO-EPI), P(EO-EPI) + 11% NaI e P(EO-EPI) + 11% NaI/I₂, foi realizada utilizando um procedimento adaptado

do trabalho de Papargeourgiou e cols. [89] O sistema utilizado consistiu de uma célula tipo sanduíche constituída simplesmente por um filme do eletrólito polimérico ($\sim 40 \mu\text{m}$ de espessura) entre dois eletrodos planares de vidro-FTO revestidos com um filme de Pt, que apresenta 60% de transmitância (figura III.3). Assim, os potenciais foram expressos em relação ao sistema Pt/I_3^- , I^- , que é equivalente ao cátodo de uma célula solar de $\text{TiO}_2/\text{corante}$.

Os eletrodos de Pt foram preparados por decomposição térmica a partir de uma solução $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2PtCl_6 em isopropanol. Após depositar a solução sobre um substrato de vidro-FTO, os eletrodos foram aquecidos a 390°C por 10 min, o que resultou na formação do filme de Pt. A configuração final da célula utilizada foi:



A caracterização eletroquímica foi realizada utilizando as técnicas de voltametria cíclica e EIE. A voltametria cíclica foi realizada utilizando uma configuração de 2 eletrodos, através de varreduras de potencial iniciando em $-0,4$ a $+0,4 \text{ V}$ até $-1,4$ a $+1,4 \text{ V}$ (vs. Pt) com $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, com um potenciostato Autolab PGSTAT 10 interfaceado a um computador. As medidas de EIE foram realizadas em um potenciostato Autolab PGSTAT 12 com módulo FRA (analisador de frequência) interfaceado a computador. Utilizou-se uma configuração de 2 eletrodos: eletrodo de trabalho e contra-eleto-rodo em curto-circuito com o eletrodo de referência. A perturbação aplicada foi de $\pm 10 \text{ mV}$, sobre o potencial $E = 0 \text{ V}$ no intervalo de frequência de 10^{-2} a 10^6 Hz .

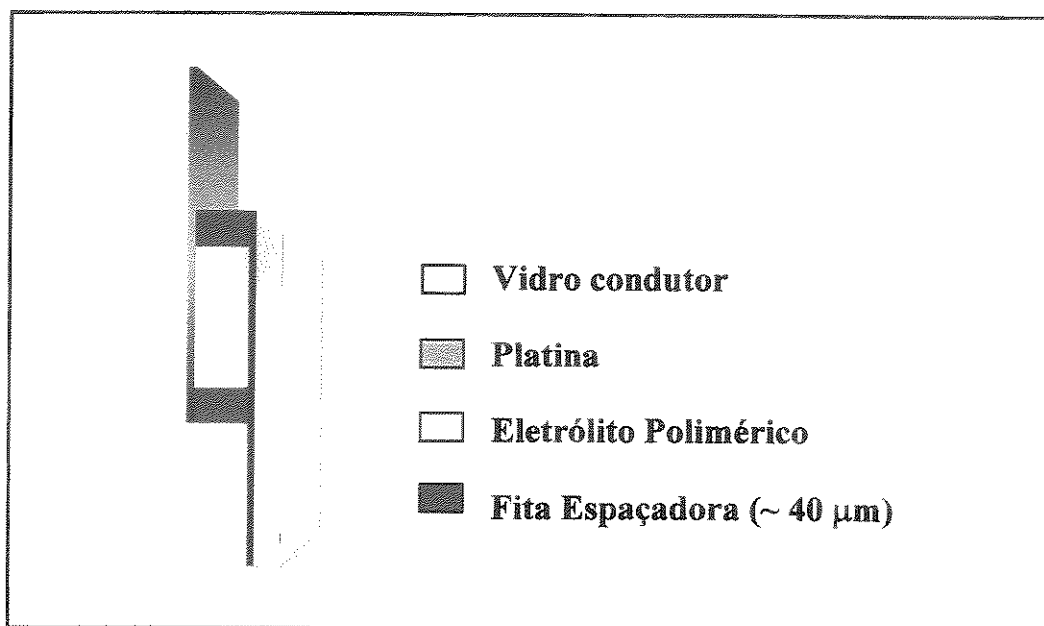


Figura III.3 - Ilustração da célula utilizada nos experimentos de caracterização eletroquímica do eletrólito polimérico

III.2.2 - Avaliação da estabilidade do eletrólito polimérico

A estabilidade do eletrólito polimérico de P(EO-EPI) contendo 11 % (m/m) de NaI/I₂ foi avaliada utilizando uma célula descrita no item anterior. Com este sistema foram realizados dois experimentos visando simular as condições nas quais o eletrólito polimérico é submetido nas células solares:

- 1- O sistema foi submetido a 8 h diárias de contínuos ciclos redox (-0,4 a + 0,4 V vs. Pt com $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$) e ao final deste período realizou-se uma medida de EIE;
- 2- O sistema foi diariamente irradiado (100 mW cm^{-2}) simultaneamente à realização de contínuos ciclos redox (-0,4 a + 0,4 V vs. Pt com $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$) por um período de 8 h e posteriormente realizou-se uma medida de EIE.

A irradiação dos sistemas foi realizada em um banco óptico constituído por uma fonte de luz (lâmpada de Xe), um monocromador, lentes para colimar o feixe de luz, e um radiômetro (Newport Optical Power Meter 1830-C) para estimar a intensidade da luz que atinge a célula. Ambos os experimentos foram realizados durante 5 dias.

Com o intuito de avaliar a possível foto-degradação do copolímero P(EO-EPI), foram realizadas análises de termogravimetria (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) para uma amostra do copolímero puro, para o eletrólito polimérico [P(EO-EPI) + NaI/I₂] recém preparado e para o eletrólito polimérico submetido ao experimento 2.

Os procedimentos para a obtenção das curvas de DSC e das curvas de perda de massa em função da temperatura foram descritos nos itens III.2.1.2 e III.2.1.3, respectivamente.

III.2.3 - Influência do solvente residual na condutividade iônica

O solvente e a umidade residual podem produzir um aumento da condutividade iônica do eletrólito polimérico. [85, 86] Para verificar o efeito do solvente residual presente na célula solar após o término de sua montagem, determinou-se a condutividade iônica do eletrólito polimérico nas condições em que este é utilizado nas células solares, ou seja, sem remover o solvente e a umidade residual. O procedimento descrito no item III.2.1.1 foi adaptado, sendo depositadas aproximadamente 15 alíquotas de 120 µL da solução de eletrólito polimérico, [P(EO-EPI) + 11 % NaI/I₂], diretamente sobre a superfície do eletrodo bloqueante de aço inox, com área e espessura delimitada com uma fita espaçadora de ~240 µm de espessura. Após a deposição do eletrólito polimérico, a parte superior do eletrodo foi colocada, o sistema foi fechado e as medidas de EIE foram realizadas de acordo com o procedimento descrito no item III.2.1.1.

III.3 - Resultados e Discussão

III.3.1 - Caracterização do eletrólito polimérico

III.3.1.1 - Condutividade iônica em função da concentração de NaI

A figura III.4 apresenta os diagramas de Nyquist obtidos para cada uma das amostras de eletrólito polimérico com diferentes concentrações de NaI/I₂. Os diagramas de Nyquist para estas amostras apresentam um semicírculo na região de altas frequências, que está relacionado com a capacitância do eletrólito sendo que a interseção deste com o eixo real (eixo x) fornece a resistência interna do eletrólito (R_b), seguido por uma reta na região de frequências mais baixas, que fornece informações sobre reações eletroquímicas que ocorrem na interface eletrodo/eletrólito. [7]

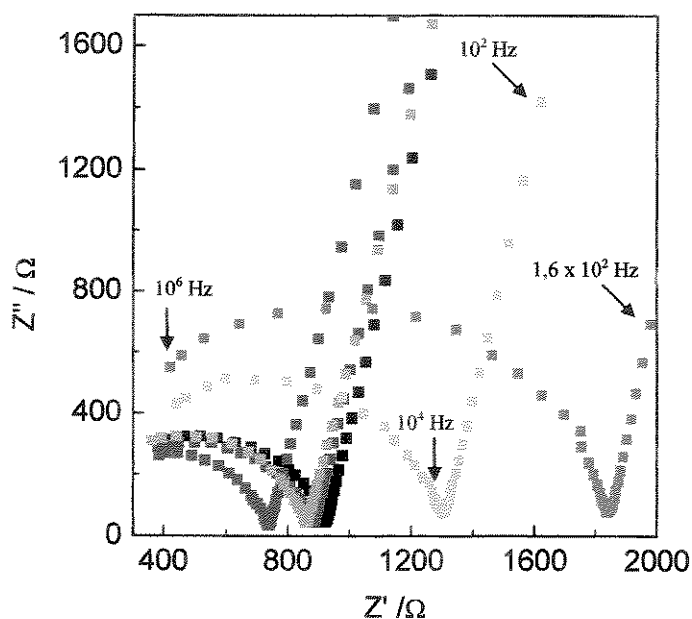


Figura III.4 - Diagramas de Nyquist para eletrólitos poliméricos de P(EO-EPI) + NaI/I₂ com diferentes concentrações de NaI/I₂. 7 % (■), 9 % (▣), 11 % (▤), 13 % (▥), 15 % (▦) e 17 % (▧) de NaI/I₂.

A condutividade iônica do eletrólito polimérico (σ), foi calculada através da equação III.1, onde l (cm), A (cm²) e R_b (Ω), são a espessura do

filme de eletrólito polimérico, a área do eletrodo de aço inoxidável e a resistência interna do eletrólito, respectivamente.

$$\sigma = \frac{1}{R_b \times A} \quad (\text{eq. III.1})$$

Como já foi dito anteriormente, a condutividade iônica se dá através das interações do tipo ácido-base de Lewis entre os cátions metálicos e os átomos de oxigênio provenientes das ligações éteres da matriz polimérica. A concentração de sal no eletrólito polimérico pode ser calculada como função de η_{EO} , ou seja, a razão entre o número de moles de oxigênio das unidades óxido de etileno do copolímero e o número de moles de Na^+ proveniente do sal, de acordo com a equação III.2.

A contribuição dos átomos de oxigênio das unidades monoméricas epiclorigrina pode ser desconsiderada nos cálculos de η_{EO} , pois no estudo realizado por Gazotti e cols. foi observado que, para o eletrólito de P(EO-EPI)/LiClO_4 , os átomos de oxigênio das unidades epiclorigrina exibem uma fraca interação com os cátions Li^+ se comparada com a interação dos oxigênios das unidades óxido de etileno, devido à presença dos átomos de cloro nas unidades epiclorigrina, que contribuem para diminuir a densidade eletrônica do átomo de oxigênio presente nesta unidade, enfraquecendo sua coordenação com o cátion metálico. [71]

$$\eta_{EO} = \frac{[\text{O}]_{EO}}{[\text{Na}^+]} \quad (\text{eq. III.2})$$

As figuras III.5 (a) e (b) mostram a variação da condutividade iônica (σ) em função da concentração de NaI e em função da concentração do sal expressa em termos de η_{EO} , respectivamente. Observa-se que a adição de

pequenas concentrações de sal promove um aumento da condutividade iônica até atingir o valor máximo em 11% de NaI ($\eta_{EO} \sim 20$) ($\sigma = 1,9 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$), devido ao aumento do número de transportadores de carga. Porém, após atingir o máximo, a condutividade iônica diminui. Isto pode ser atribuído à redução da mobilidade das cadeias e ao aumento da viscosidade do meio, devido à formação de sítios de reticulação produzidos pelo excesso de Na^+ [70, 71]. A condutividade iônica do copolímero sem a adição de sal foi de $2,5 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$.

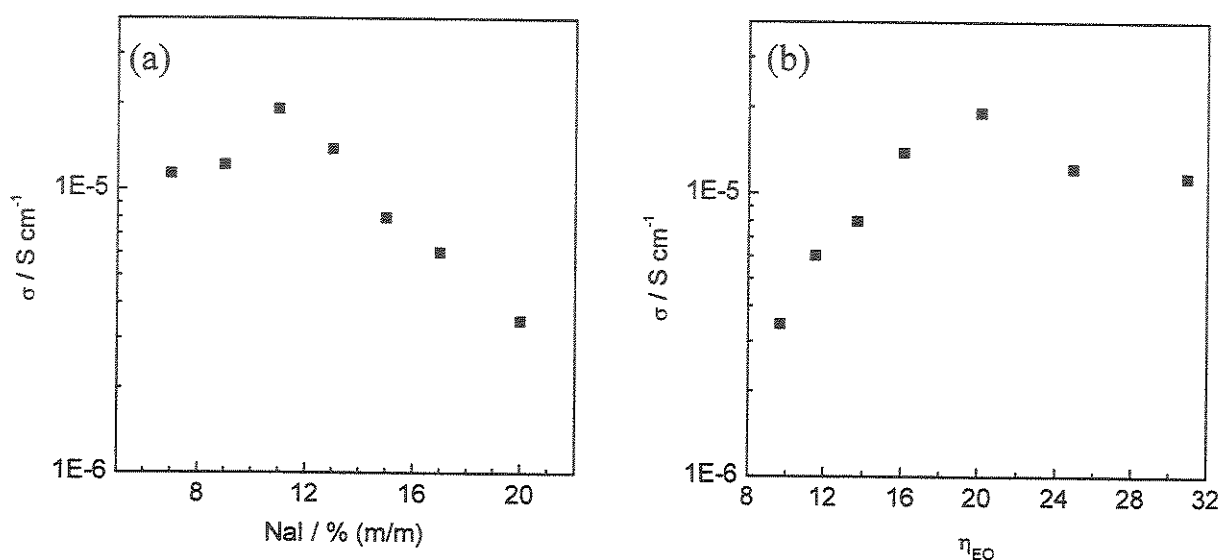


Figura III.5 - Variação da condutividade iônica em função da concentração de sal (a) e em função da concentração do sal expressa em termos de η_{EO} (b) ($29 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{H}_2\text{O}] < 0,0001 \text{ \%}$).

É importante destacar que todas as medidas foram realizadas sob rigoroso controle de temperatura e umidade ($29 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{H}_2\text{O}] < 0,0001 \text{ \%}$) com amostras secas com P_2O_5 e sob vácuo dinâmico durante aproximadamente 144 horas, para garantir a completa evaporação da mistura de solvente e água, uma vez que o solvente residual pode agir como plastificante. [85, 86].

A condutividade iônica foi avaliada durante 15 dias para cada concentração de NaI. Na figura III.6 são apresentados os resultados obtidos para o filme de eletrólito polimérico contendo 11 % (m/m) de NaI/I₂. Como pode ser observado, durante os 15 dias em que as medidas foram realizadas em temperatura e umidade constantes, não houve variação significativa da condutividade iônica. Para o 1º dia $\sigma = 1,9 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ e no 15º dia $\sigma = 1,7 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$, sendo que no 2º dia observou-se o valor máximo de $\sigma = 2,6 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$.

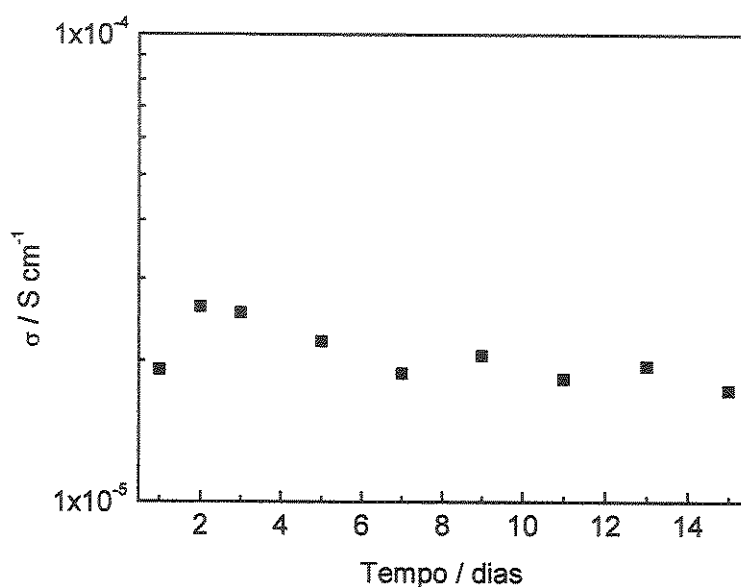


Figura III.6 - Variação da condutividade iônica com o tempo para o filme de eletrólito polimérico contendo 11% (m/m) de NaI ($29 \pm 0,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $[\text{H}_2\text{O}] < 0,0001 \text{ \%}$).

III.3.1.2 - Análise Térmica: Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Na figura III.7 estão apresentadas as curvas de DSC para o copolímero puro e para cada uma das amostras de eletrólito polimérico com diferentes concentrações de NaI/I₂. O comportamento térmico das amostras é caracterizado por um processo de cristalização com um pico exotérmico seguido de um processo endotérmico relacionado à fusão da porção cristalina

do copolímero. Com a adição de sal, observa-se a redução acentuada da área dos picos de cristalização e de fusão.

A partir dos dados de ΔH de fusão do material polimérico foi possível determinar o grau de cristalinidade (X_c , %) utilizando-se a equação III.3 e o ΔH de fusão do poli(óxido de etileno) 100 % cristalino. Os dados apresentados na tabela III.1 mostram que, apesar da alta concentração de unidades óxido de etileno no copolímero, todas as amostras apresentaram um baixo grau de cristalinidade.

$$X_c = \left(\frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^\circ} \right) \times 100\% \quad (\text{eq. III.3})$$

Sendo: ΔH_f = entalpia de fusão da amostra

ΔH_f° = entalpia de fusão do PEO 100% cristalino ($220,81 \text{ J g}^{-1}$) [90]

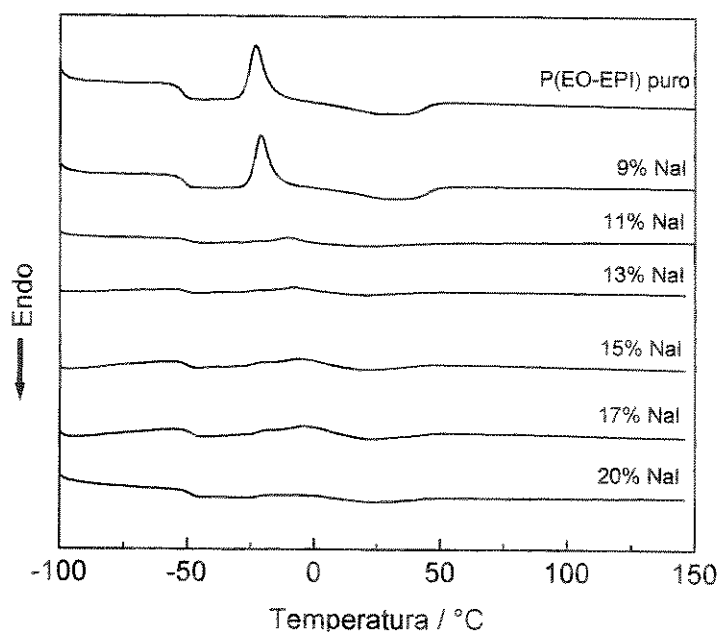


Figura III.7 - Curvas de DSC para o copolímero P(EO-EPI) e para os eletrólitos poliméricos com diferentes concentrações de NaI/I₂

Tabela III.1 - Dados obtidos a partir das curvas de DSC para o copolímero e para os filmes de eletrólito polimérico com diferentes concentrações de NaI/I₂

Amostra	T _f / (± 2 °C)	T _c / (± 2 °C)	T _g / (± 2 °C)	ΔH _f / Jg ⁻¹	X _c / %
P(EO-EPI)	28	-23	-53	26,9	12
9 % NaI/I ₂	36	-21	-51	19,4	8,8
11 % NaI/I ₂	22	-10	-50	13,2	6,0
13 % NaI/I ₂	21	-8	-51	9,2	4,2
15 % NaI/I ₂	21	-7	-50	8,2	3,7
17 % NaI/I ₂	23	-4	-49	7,1	3,2
20 % NaI/I ₂	24	-4	-49	6,4	2,9

Os dados relacionados na tabela III.1 mostram que as temperaturas de transição vítrea (T_g) para todas as amostras estão próximas de -50 °C, que corresponde a T_g do PEO puro. [91] Observa-se também que a adição de sal contribui para a diminuir o grau de cristalinidade do material (X_c) e aumentar a temperatura de cristalização (T_c). Este efeito é altamente positivo, pois a condutividade iônica aumenta com a diminuição do grau de cristalinidade. [72]

III.3.1.3 - Análise Térmica: Termogravimetria (TGA)

A figura III.8 apresenta as curvas de perda de massa em função da temperatura para o copolímero puro e para o eletrólito polimérico com 11 % de NaI/I₂. A amostra do copolímero puro apresenta somente um processo de degradação, no qual a maior velocidade de perda de massa ocorre a 336 °C. Este processo corresponde à degradação térmica do material polimérico associado à perda de radicais cloro e à produção de HCl, de acordo com um mecanismo similar ao da degradação térmica do poli(cloreto de vinila). [70] Para a amostra do eletrólito polimérico são observados dois processos de

perda de massa, o primeiro atribuído à perda de solvente residual e umidade e o segundo referente ao processo de degradação térmica do material polimérico. É importante destacar a presença de uma grande quantidade de solvente residual (cerca de 50 %) no eletrólito polimérico.

Comparando-se as temperaturas nas quais ocorre o processo de degradação térmica do material polimérico para as duas amostras, observa-se uma diminuição de quase 30 °C para o ponto de inflexão da curva da amostra de eletrólito polimérico em relação à do copolímero puro. Esta diferença na estabilidade térmica do material polimérico está relacionada ao sal (NaI), que catalisa os processos de degradação, pois pode haver uma associação dos cátions Na^+ em excesso com os átomos de cloro das unidades epicloridrina, o que contribui para enfraquecer a ligação C-Cl, diminuindo a temperatura de degradação do material polimérico. [70, 92] Mesmo assim, o sistema apresenta excelente estabilidade térmica na faixa de temperatura requerida para a aplicação em células solares (até 100°C).

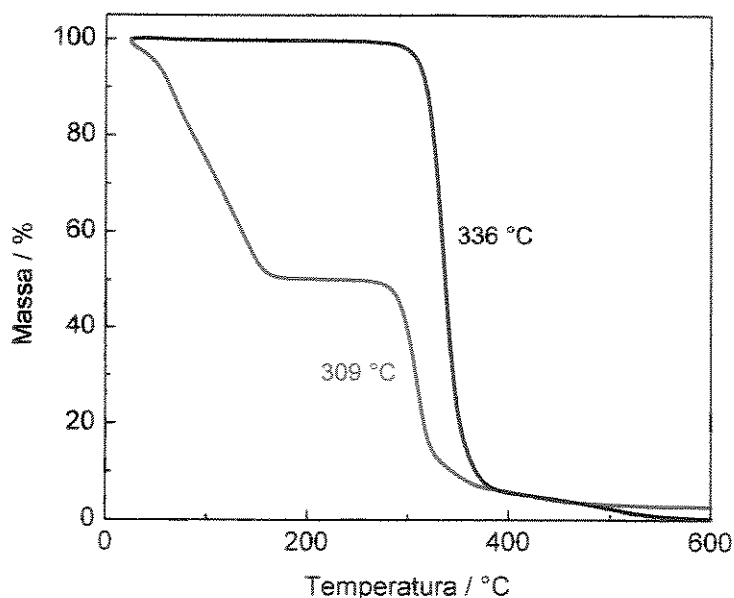


Figura III.8 - Curvas termogravimétricas para o copolímero P(EO-EPI) (—) e o eletrólito polimérico com P(EO-EPI) + 11% NaI/I₂ (—). As temperaturas em destaque correspondem à maior perda de massa.

III.3.1.4 - Caracterização eletroquímica do eletrólito polimérico e seus componentes

III.3.1.4.1 - Voltametria cíclica

Na figura III.9 apresentam-se os voltamogramas cíclicos para cada um dos componentes do eletrólito polimérico. Para o sistema contendo o P(EO-EPI) e o par redox I^-/I_3^- , observa-se um pico de oxidação e um pico de redução em +0,24 e -0,25 V (vs. Pt), respectivamente. Estes picos podem ser atribuídos à resposta eletroquímica do par redox I^-/I_3^- . Além disso, é possível verificar que o eletrólito polimérico apresenta uma janela eletroquímica de potencial de $\sim 2,4$ V (vs. Pt), ou seja, nesta faixa de potencial não há degradação do material.

No estudo realizado por Papageorgiou e cols. através da análise por voltametria cíclica para sais fundidos de I_3^-/I^- , observaram-se potenciais de pico catódico (E_{pc}) e anódico (E_{pa}) em cerca de -0,1 V e 0,08 V (vs. Pt), respectivamente. [31, 89] Hauch e col. estudaram a eficiência de filmes de Pt obtidos por diferentes metodologias, onde o potencial foi normalizado em relação ao potencial de redução do par I_3^-/I^- . Neste estudo, o voltamograma cíclico obtido para o par redox apresentou $E_{pc} = 0$ V e $E_{pa} = 0,12$ V (vs. Pt). [32] Tais estudos não discutem maiores detalhes a respeito das reações de óxido redução nestes eletrólitos. Portanto, em uma análise qualitativa, o formato geral do voltamograma obtido para o eletrólito de P(EO-EPI) com NaI/I₂ não foi muito distinto dos resultados relatados na literatura.

De acordo com Svensson e col. [93], a mistura de iodeto e iodo leva à formação de íons triiodeto ou poli-iodetos, de acordo com a reação (eq. III.4):



Macagno e col. investigaram a cinética das reações eletroquímicas de soluções de iodo e iodeto em acetonitrila, utilizando eletrodo de disco

rotatório de Pt. De acordo com este estudo, em condições nas quais há excesso de iodeto, os voltamogramas apresentam duas ondas anódicas e apenas uma catódica, que foram atribuídas às reações (eq. III.5-7). [94]

Anódicas:



Catódica:



Portanto, no eletrólito polimérico, ocorrem as seguintes espécies: I^- , I_2 e I_3^- . Aplicando-se um potencial positivo, observa-se um pico anódico em aproximadamente +0,24 V (vs. Pt) referente à oxidação dos íons I^- a I_3^- (eq. III.5). O pico catódico observado em aproximadamente -0,25 V (vs. Pt) pode ser atribuído à reação de redução dos íons I_3^- (eq. III.7).

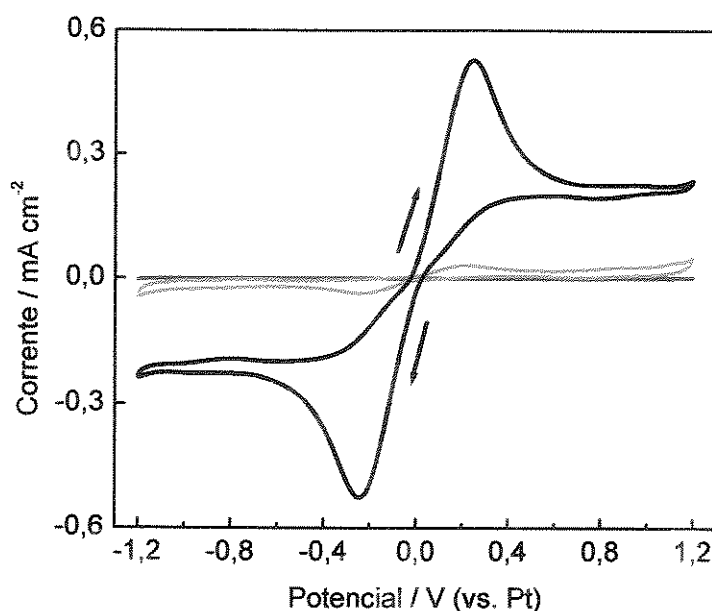


Figura III.9 - Voltamogramas cíclicos do P(EO-EPI) (—), P(EO-EPI) + NaI (---) e P(EO-EPI) + NaI/I₂ (-.-), $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

III.3.1.4.2 - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Uma alternativa para se estudar os processos eletroquímicos de polímeros condutores e eletrólitos poliméricos é a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica. Ao contrário da voltametria cíclica, esta técnica fornece informações sobre as constantes de tempo dos diferentes processos ocorridos no eletrodo de trabalho, permitindo a separação das componentes faradaicas e capacitivas. A técnica de EIE consiste na aplicação de uma tensão senoidal de pequena amplitude (de tensão ou corrente) a um sistema de modo a se estudar a reação do sistema no estado estacionário. [95-97]

Uma das formas de representar graficamente os resultados experimentais de EIE é através do diagrama de Nyquist, no qual a impedância é separada em parte real (Z) e imaginária (Z'), que representam as componentes resistivas e capacitivas do sistema, respectivamente. [95-97] Outra maneira é através do gráfico de Bode que fornece informações sobre as constantes de tempo dos diferentes processos ocorridos no eletrodo de trabalho. Circuitos equivalentes são freqüentemente usados para interpretar os resultados das medidas de EIE. Estes circuitos podem ser constituídos por resistências e capacitores que simulam o comportamento resistivo e capacitivo dos componentes do sistema, linhas de transmissão que simulam a impedância de difusão (“impedância de Warburg”), elementos de fase constante (CPE) e elementos de difusão (T). [95-97]

Na figura III.10 estão representados os diagramas de Nyquist (a) e os gráficos de Bode (b) para cada um dos componentes do eletrólito polimérico. Os dados experimentais estão representados pelos símbolos e as linhas correspondem ao ajuste obtido com o programa computacional de *Boukamp* utilizando um circuito equivalente (figura III.11), para faixa de freqüência de 5×10^{-3} a 10^5 Hz. [98]

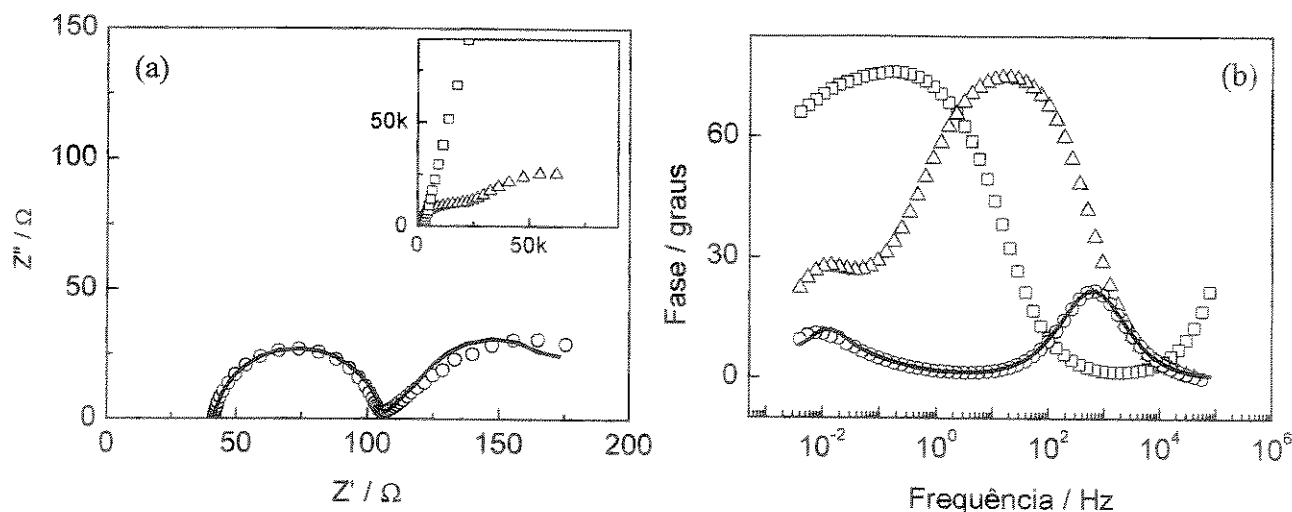


Figura III.10 - (a) Diagramas de Nyquist e (b) gráficos de Bode obtidos a partir dos dados de espectroscopia de impedância eletroquímica para o P(EO-EPI) ($\square$), P(EO-EPI) + 11% NaI (Δ) e P(EO-EPI) + 11% NaI/I₂ (O). Os símbolos representam os dados experimentais e as linhas os ajustes realizados utilizando o programa e circuito equivalente proposto.

O diagrama de Nyquist para o P(EO-EPI) + 11% NaI/I₂ apresenta 2 semi-círculos. Comparando os gráficos de Bode com os obtidos para células solares com eletrólitos poliméricos sob irradiação, verifica-se uma considerável correspondência nas respostas obtidas nas regiões de alta e baixa frequência. [68]

De acordo com o estudo realizado por Longo e cols. a resposta na região de alta frequência pode estar associada à interface contra-eletrólito|eletrólito e a resposta na região de baixa frequência pode ser associada com o processo de difusão das espécies eletroativas no eletrólito polimérico. [68]

Os diagramas de Nyquist determinados para sistemas que apresentam processo de difusão, em geral apresentam uma reta com ângulo de 45° em relação ao eixo real na região de baixa frequência. Este comportamento é representado pelo elemento de Warburg, W, e se refere ao processo de difusão em “comprimento infinito”. No entanto, em função da separação dos eletrodos

e da cinética dos processos envolvidos no sistema, a difusão também pode ocorrer em “comprimento finito”. Neste caso, os diagramas de Nyquist podem apresentar um semicírculo em regiões de baixa frequência, como foi observado nos experimentos realizados. A difusão em comprimento finito é representada pelo elemento de Warburg, O. Considerando esta hipótese, sugeriu-se que as células utilizadas nos experimentos poderiam ser representadas pelo circuito equivalente representado na figura III.11, $R_s[Q_1 (R_1 O)]$. O símbolo R_s descreve uma resistência e Q é o elemento de fase constante (depende dos parâmetros Y_{O2} e n) e o elemento O , que depende dos parâmetros Y_{O1} e B , refere-se ao elemento de difusão de Warburg em comprimento finito (Z_D). [96, 68] O ajuste dos espectros de impedância para a célula $Pt | \text{eletrólito polimérico} | Pt$, utilizando o circuito equivalente da figura III.11 e o programa de *Boukamp*, permitiu a obtenção dos parâmetros relacionados na tabela III.2.

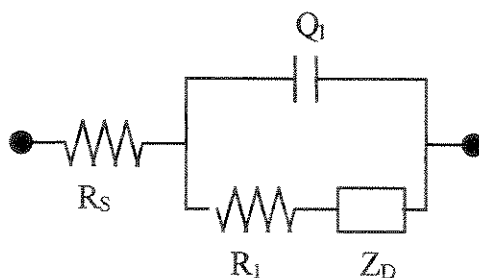


Figura III.11 - Circuito equivalente proposto para representar as células $Pt | \text{eletrólito polimérico} | Pt$

Tabela III.2 - Parâmetros obtidos através do “ajuste” do espectros de impedância para a célula $Pt | \text{eletrólito polimérico} | Pt$, utilizando o circuito equivalente da figura III.11 e o programa de *Boukamp*

χ^2 (10^{-4})	R_s (Ω)	Q_1 (μF)	R_1 (Ω)	O	
				Y_{O1} (S)	B ($s^{1/2}$)
1,8	42	15	64	0,085	6,4

Os parâmetros Y_{O1} e B estão relacionados com a resistência de difusão (R_{Dif}) e com o coeficiente de difusão (D) através das equações III.8 e III.9. Na equação III.9, l_e corresponde ao comprimento de difusão, podendo ser associado à distância entre os eletrodos (espessura da fita adesiva utilizada como espaçador = 40 μm). A partir dos dados da tabela III.2 foi possível estimar para o eletrólito polimérico, $R_{Dif} = 41 \Omega$ e $D = 4 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Este valor é uma ordem de grandeza menor do que o D estimado para as espécies I_3^- em solvente altamente viscoso N-metil oxazolidinona, $D = 2,8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ e em acetonitrila $D = 3,4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. [96, 99, 100]

$$R_{Dif} = \frac{B}{Y_{O1}} \quad (\text{eq. III.8})$$

$$D = \frac{l_e^2}{B^2} \quad (\text{eq. III.9})$$

III.3.2 - Avaliação da estabilidade do eletrólito polimérico

A estabilidade do eletrólito polimérico foi estudada de modo a reproduzir as condições de uso das células solares. No primeiro experimento, o eletrólito polimérico foi submetido a sucessivos ciclos redox na ausência de luz, em um intervalo de potenciais de -0,4 a +0,4 V (vs. Pt) no qual é possível observar o comportamento redox do eletrólito polimérico.

Os voltamogramas cíclicos registrados em cada dia ao final das 8 h de sucessivos ciclos redox estão apresentados na figura III.12. No 1º dia, observa-se $E_{pa} = 0,14 \text{ V}$ e $E_{pc} = -0,12 \text{ V}$ (vs. Pt). Os valores das correntes de pico anódico (I_{pa}) e catódico (I_{pc}) são respectivamente: 1,48 mA cm^{-2} e 1,52 mA cm^{-2} . No 2º dia há uma queda brusca das correntes de pico e um

aumento da separação dos potenciais de pico; estes valores permanecem praticamente inalterados até o 5º dia, quando $I_{pa} = 0,51 \text{ mA cm}^{-2}$, $I_{pc} = 0,54 \text{ mA cm}^{-2}$, $E_{pa} = 0,16 \text{ V}$ e $E_{pc} = -0,14 \text{ V}$ (vs. Pt). Os diagramas de Nyquist obtidos a partir dos espectros de impedância eletroquímica mostram um aumento crescente da resistência interna do eletrólito polimérico ao longo dos dias.

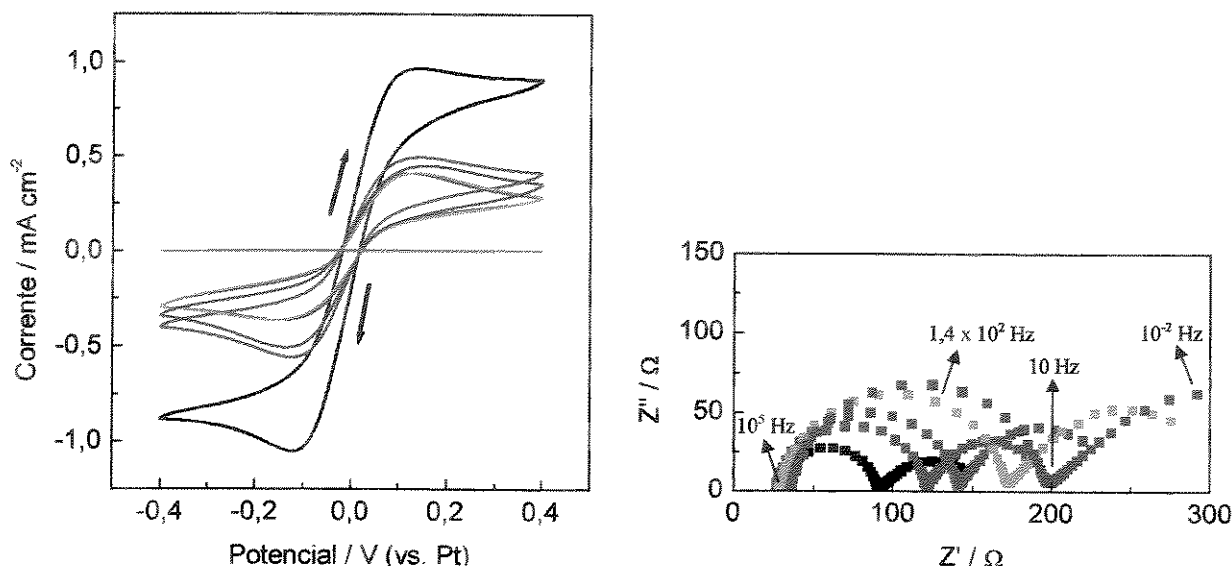


Figura III.12 - Voltamogramas cíclicos e diagramas de Nyquist para o eletrólito polimérico entre eletrodos de Pt submetido a consecutivos ciclos redox na ausência de irradiação de luz. 1º dia (—, ■), 2º dia (—, ■), 3º dia (—, ■), 4º dia (—, ■) e 5º dia (—, ■). P(EO-EPI) (—).

Um outro experimento foi realizado para investigar o comportamento do eletrólito polimérico quando submetido à irradiação simultaneamente à realização de consecutivos ciclos redox. Os voltamogramas cíclicos (figura III.13) mostram que no 1º dia I_{pa} e I_{pc} apresentam o mesmo valor ($0,96 \text{ mA cm}^{-2}$), e no 5º dia $I_{pa} = 0,47 \text{ mA cm}^{-2}$ e $I_{pc} = 0,49 \text{ mA cm}^{-2}$. Os diagramas de Nyquist mostram um aumento da resistência interna do eletrólito.

Considerando os resultados obtidos em ambos os experimentos, verifica-se que, ao longo dos dias, os sistemas tornam-se menos reversíveis e há um aumento da resistência interna do eletrólito polimérico. A análise dos resultados apresentada a seguir evidenciará qual a causa principal para este comportamento.

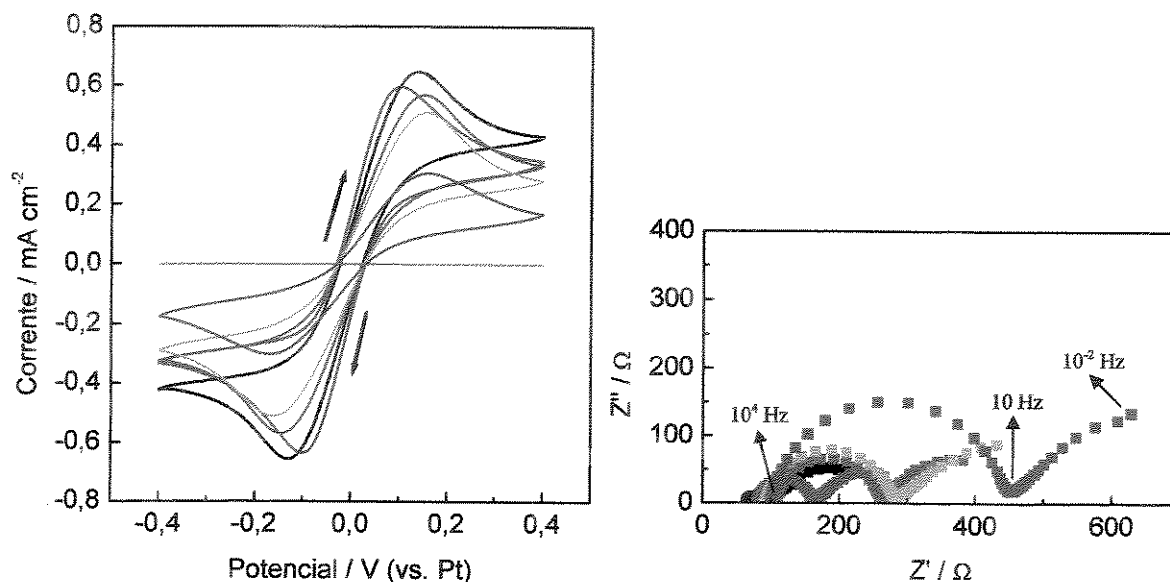


Figura III.13 - Voltamogramas cíclicos e diagramas de Nyquist para o eletrólito polimérico entre eletrodos de Pt, submetido à irradiação com luz (100 mW cm^{-2}) e ciclos redox. 1º dia (—, ■), 2º dia (—, ■), 3º dia (—, ■), 4º dia (—, ■) e 5º dia (—, ■). P(EO-EPI) (—).

A estabilidade do eletrólito polimérico que foi submetido à irradiação e ciclos redox foi analisada através do TGA em atmosfera inerte (figura III.14). O eletrólito polimérico no 1º dia (antes de ser submetido à irradiação e ciclos redox) apresentou dois processos de perda de massa, o primeiro processo correspondente à perda de solvente residual e o segundo referente ao processo de degradação térmica do material polimérico. Após a realização do experimento, no 5º dia, o eletrólito polimérico também apresentou 2 processos de perda de massa, porém a quantidade de solvente que era de aproximadamente 50 % no 1º dia diminuiu para 10 %. Não foi observada

variação na temperatura em que ocorre a degradação do material polimérico após o eletrólito polimérico ter sido submetido à irradiação e ciclos redox.

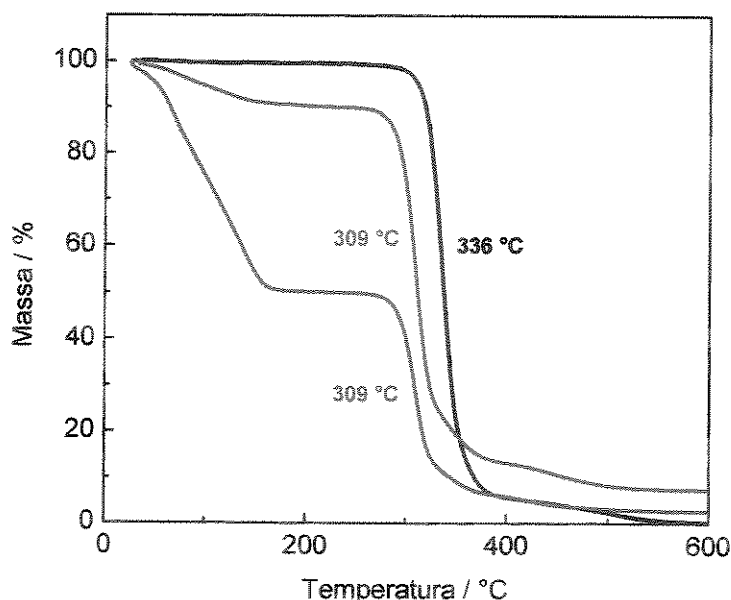


Figura III.14 - Curvas termogravimétricas para o copolímero P(EO-EPI) (—), o eletrólito polimérico (1º dia) (—) e o eletrólito polimérico após ser submetido à irradiação e ciclos redox (5º dia) (—). As temperaturas em destaque correspondem à maior perda de massa.

O eletrólito polimérico que foi submetido à irradiação simultaneamente a consecutivos ciclos redox também foi analisado por DSC. Na tabela III.3, estão relacionados os dados obtidos a partir das curvas de DSC para o copolímero puro e o eletrólito polimérico antes de ser submetido à irradiação e ciclos redox (1º dia) e após a realização do experimento (5º dia). O grau de cristalinidade (X_c) foi calculado de acordo com a equação III.3. Não foi observado um aumento de X_c após o eletrólito polimérico ter sido submetido à irradiação e ciclos redox, indicando que não ocorre a foto-degradação do copolímero P(EO-EPI) durante os 5 primeiros dias de utilização do dispositivo. A foto-degradação do copolímero levaria à cisão das cadeias poliméricas e ao aumento do grau de cristalinidade.

Tabela III.3 - Dados obtidos a partir das curvas de DSC para o copolímero puro e o eletrólito polimérico (EP) no 1º e no 5º dia

Amostra	$T_f / (\pm 2 \text{ }^\circ\text{C})$	$T_c / (\pm 2 \text{ }^\circ\text{C})$	$T_g / (\pm 2 \text{ }^\circ\text{C})$	$\Delta H_f / \text{Jg}^{-1}$	$X_c / \%$
P(EO-EPI) puro	28	-23	-53	26,9	12
EP (1º dia)	29	-31	-56	23,8	11
EP (5º dia)	28	-31	-57	19,9	10

III.3.3 - Influência do solvente residual na condutividade iônica

O procedimento utilizado para a montagem das células solares não é realizado dentro de câmara seca ou em ambiente com umidade relativa controlada e, após a preparação dos dispositivos, estes não são submetidos a processos de remoção do solvente e umidade residual. De acordo as análises de TGA (figura III.14), há uma grande quantidade de solvente residual presente nos dispositivos após o término de sua montagem.

No estudo realizado para determinar a condutividade iônica do eletrólito polimérico em função da concentração de NaI, realizado em câmara seca com as amostras rigorosamente secas, o máximo de condutividade iônica foi observado para o eletrólito polimérico com 11 % de NaI/I₂ ($\sigma = 1,9 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$, seção III.3.1.1).

A condutividade iônica foi novamente determinada, porém, desta vez, a metodologia empregada para a preparação do filme de eletrólito polimérico foi semelhante à metodologia utilizada para a deposição do eletrólito polimérico nas células solares, ou seja, a deposição do eletrólito polimérico foi realizada em um ambiente com atmosfera saturada do solvente e sem controle de umidade. A condutividade iônica observada neste caso foi de $1,0 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$, ou seja, aproximadamente duas ordens de grandeza maior do que o valor obtido anteriormente e muito próximo ao valor de condutividade iônica observada para eletrólitos líquidos. [39] Isto indica que o solvente residual

está agindo como um plastificante, levando inicialmente a um aumento da condutividade iônica do eletrólito polimérico. Porém, com a evaporação deste solvente residual ao longo dos dias, a condutividade iônica diminui e conseqüentemente a foto-corrente e o desempenho das DSSC também piora, principalmente durante os primeiros dias de sua utilização.

III.4 - Conclusões

Os resultados apresentados neste capítulo mostram que a principal causa da baixa estabilidade das DSSC com eletrólito polimérico está associada à presença de uma grande quantidade de solvente residual (~50 %) no dispositivo após o término de sua montagem. Após 5 dias, a quantidade de solvente residual observada foi de ~10 %. O solvente residual atua como plastificante e contribui para aumentar a condutividade iônica inicial do eletrólito polimérico; com a evaporação deste solvente (que ocorre principalmente nos 5 primeiros dias) há uma diminuição da condutividade iônica do eletrólito e conseqüentemente uma diminuição da eficiência das células.

Através das medidas de condutividade iônica foi observado o máximo de condutividade iônica para 11% NaI e $\eta_{EO} \sim 20$ ($\sigma = 1,9 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$), sendo que a condutividade iônica não apresentou variações significativas durante os primeiros 15 dias. A caracterização eletroquímica do eletrólito polimérico mostrou que este apresenta uma janela eletroquímica de potencial de ~2,4 V (vs. Pt) e o coeficiente de difusão estimado foi de $4 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. O eletrólito polimérico também apresentou excelente estabilidade térmica.

Capítulo IV

Efeito do Plastificante no Eletrólito Polimérico

IV - EFEITO DO PLASTIFICANTE NO ELETRÓLITO POLIMÉRICO

IV.1 - Introdução

A adição de plastificantes é uma das maneiras mais bem sucedidas de promover o aumento da condutividade iônica de eletrólitos poliméricos. Os plastificantes mais utilizados são solventes orgânicos de baixa massa molar como o carbonato de propileno, carbonato de etileno, dimetil carbonato e dietil carbonato, ou polímeros de baixa massa molar como o poli(etileno glicol). A adição de plastificantes no eletrólito polimérico deve ser realizada de maneira controlada, para que não haja comprometimento das propriedades térmicas, elétricas e dimensionais do filme de eletrólito polimérico. Quando uma concentração excessiva de plastificante é adicionada, tem-se o eletrólito polimérico do tipo “gel”, no qual o transporte iônico ocorre na fase líquida e o polímero age apenas como um suporte para a matriz condutora. [39]

Os plastificantes devem apresentar baixa volatilidade, boa miscibilidade com o complexo polímero-sal, alto ponto de ebulição, baixa temperatura de fusão, devem ser estáveis aos materiais utilizados como eletrodos e na faixa de potenciais de trabalho. [101]

Os efeitos plastificantes de óleos, bálsamos e graxas são conhecidos desde a antiguidade. Os primeiros usos dos plastificantes foram para auxiliar no processamento de polímeros rígidos. Neste caso, os plastificantes melhoram a processabilidade e aumentam a flexibilidade dos materiais poliméricos através da redução das temperaturas de transição vítrea e de fusão, podendo afetar todas as propriedades mecânicas e físicas, sem alterar a natureza química das macromoléculas. [102]

A utilização de solventes orgânicos de baixa massa molar ou polímeros de baixa massa molar como plastificantes para aumentar a condutividade

iônica de eletrólitos poliméricos há muito vem sendo considerada. Em 1983, Tsuchida e cols. publicaram um dos primeiros trabalhos sobre a adição de plastificantes em eletrólitos poliméricos. [103, 104] Neste trabalho, foi observado um aumento na condutividade iônica de $4,0 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ para $1,2 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$, com a adição de 25 % de carbonato de propileno (PC) ao eletrólito constituído de poli(metil metacrilato), PEO(6000) e LiClO_4 . O mesmo efeito foi observado quando o PEO(400) foi adicionado no lugar do PC, sendo que neste caso o sistema apresentou uma maior estabilidade devido a menor volatilidade do PEO(400) em relação ao PC. [103, 104] Os mesmos autores realizaram um estudo da adição dos plastificantes: carbonato de propileno (PC), carbonato de etileno (EC), γ -butirolactona (γ -BL), dimetilformamida (DMF) e poli(óxido de etileno), PEO(400), no eletrólito polimérico de poli(fluoreto de vinilideno) (PVdF) e LiClO_4 . Os resultados mostraram um aumento significativo da condutividade iônica para os plastificantes com menor viscosidade. [103, 104]

Os plastificantes derivados do poli(etileno glicol) (PEG) com substituintes metil foram a primeira escolha para o PEO. O PEG e seus derivados apresentam baixa volatilidade e boa miscibilidade aos complexos PEO-sal, além de apresentarem uma semelhança química muito grande em relação ao PEO. Todas estas características favorecem sua utilização como plastificante para o PEO e seus derivados. [39, 105] Kohjiya e cols. observaram o aumento da condutividade iônica de eletrólitos poliméricos baseados em copolímeros de óxido de etileno e epicloridrina com sal de LiClO_4 através da adição de poli(etileno glicol)metil éter. [84] Kelly e cols. estudaram o efeito da adição de poli(etileno glicol) e poli(etileno glicol)dimetil éter no eletrólito polimérico baseado no PEO e LiCF_3SO_3 . Com a adição de mais de 40 % de plastificante, observou-se a dissolução parcial do complexo PEO-sal no plastificante e um aumento da mobilidade iônica na

região amorfa, que contribuiu para o aumento da condutividade iônica de $3,0 \times 10^{-7}$ para $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ (a 40°C). [106, 107]

A maioria dos estudos apresentados na literatura mostram que os plastificantes provocam uma diminuição da temperatura de transição vítrea (T_g) da matriz polimérica, levando a um aumento da flexibilidade das cadeias poliméricas. Esta observação está de acordo com a idéia tradicional de que as interações entre as cadeias poliméricas e as espécies iônicas resultam em um aumento da rigidez da matriz polimérica, porém o mecanismo de ação dos plastificantes pode ser um pouco mais complicado. [108]

O efeito dos plastificantes nas cadeias poliméricas, na mobilidade dos íons e na condutividade iônica do eletrólito polimérico, depende das propriedades do plastificante, incluindo sua viscosidade e constante dielétrica, sua estrutura e massa molar, além da natureza das interações polímero-plastificante e íon-plastificante. Uma alta constante dielétrica favorece a dissociação de sal, enquanto que uma baixa viscosidade leva ao aumento da mobilidade iônica e conseqüentemente a um aumento da condutividade iônica. [39, 109, 110]

De acordo com Kumar e col., o aumento da condutividade iônica de eletrólitos poliméricos com a adição de plastificantes pode estar associado a 3 fatores: a diminuição do grau de cristalinidade do material polimérico, a dissociação dos agregados iônicos presentes no eletrólito polimérico (principalmente em altas concentrações de sal) e, a diminuição da temperatura de transição vítrea (T_g) da matriz polimérica. [101]

Alguns autores sugerem a possibilidade do aumento da condutividade estar relacionado com o aumento da constante dielétrica do meio, ou seja, uma matriz polimérica com maior constante dielétrica pode resultar em uma maior dissociação de pares iônicos e, portanto provocar um aumento da condutividade iônica. Kumar e col. avaliaram o efeito de dois plastificantes

com constantes dielétricas bastante distintas, dimetil acetamida (DMA) $\epsilon = 37,8$ e dietil carbonato (DEC) $\epsilon = 2,82$, na condutividade iônica do eletrólito polimérico baseado no PEO ($\epsilon \sim 5$) com NH_4F . Com a adição de DMA, que apresenta uma constante dielétrica maior que a do PEO, observou-se um aumento de mais de 3 ordens de grandeza na condutividade iônica do eletrólito polimérico. A adição do DEC, que apresenta uma constante dielétrica menor que a do PEO, resultou em uma diminuição da condutividade iônica do eletrólito polimérico em relação ao eletrólito sem plastificante. O plastificante DMA contribui na dissociação dos agregados iônicos levando a um aumento da condutividade iônica, enquanto que o DEC pode favorecer a formação de agregados iônicos. [101]

Qian e cols. investigaram o efeito do plastificante no espectro de impedância eletroquímica e no mecanismo de transporte iônico do eletrólito polimérico baseado no PEO e LiClO_4 com EC como plastificante. [111] Os diagramas de Nyquist obtidos a partir dos espectros de impedância eletroquímica para os eletrólitos poliméricos com e sem plastificante apresentaram um semi-círculo na região de alta frequência e uma reta na região de baixa frequência. Com a adição de mais de 20 % de EC no eletrólito observou-se o desaparecimento do semi-círculo localizado nas regiões de alta frequência, o que foi relacionado com a diminuição da resistência do eletrólito e o limite de detecção de frequência do aparelho, e é um forte indício do aumento da condutividade iônica. A adição de 40 % de EC no eletrólito promoveu um aumento de mais de 4 ordens de grandeza na condutividade iônica em relação ao eletrólito sem plastificante. O aumento da condutividade iônica com a adição do plastificante foi explicado levando-se em consideração as interações entre o PEO, o EC e o sal LiClO_4 . Inicialmente, a adição de EC leva à formação de complexos do tipo $\text{Li}^+\text{-EC}$, reduzindo assim a fração de complexos do tipo PEO-Li^+ e conseqüentemente aumentando a flexibilidade

das cadeias do PEO. O aumento da flexibilidade é refletido na diminuição da T_g . Embora exista uma competição entre o PEO, Li^+ e o EC, a interação Li^+ -EC é mais fraca que a interação PEO- Li^+ . Em baixas concentrações de plastificante, praticamente não há alteração nas interações PEO- Li^+ , e a condutividade iônica permanece praticamente inalterada. Uma maior adição de EC, leva a um aumento da fração do complexo do tipo PEO- Li^+ -EC, criando novos sítios para o transporte dos íons Li^+ , levando ao aumento da condutividade iônica. [111]

Labrèche e col. concluíram que a composição ótima de um eletrólito é determinada pela habilidade da molécula de plastificante competir com as unidades da estrutura polimérica na complexação dos íons. [112]

Em estudos recentes para eletrólitos poliméricos baseados no PEO e em poli(acrilonitrila), (PAN), com sais quaternários de iodeto de amônio e EC, PC e γ -BL como plastificantes, observou-se um aumento da condutividade iônica à temperatura ambiente de $4,79 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ para $1,20 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ com a adição de 50 % (m/m) de γ -BL no eletrólito polimérico baseado no PEO. A utilização de uma mistura de EC e PC como plastificante para o eletrólito polimérico baseado na PAN mostrou que este plastificante contribui na dissociação dos íons levando a um aumento bastante pronunciado na condutividade iônica. Estes eletrólitos foram utilizados em células solares de TiO_2 /corante e os resultados obtidos encorajam a utilização deste tipo de eletrólito para a aplicação em células solares [113-115].

IV.2 - Parte Experimental

IV.2.1 - Caracterização do eletrólito polimérico com plastificante

Para aumentar a condutividade iônica do eletrólito polimérico foi utilizado o plastificante poli(etileno glicol) metil éter, P(EGME), $M_w \sim 350$.

IV.2.1.1- Condutividade iônica em função da concentração de NaI

Inicialmente foram preparadas 9 soluções contendo o copolímero P(EO-EPI) e 11, 15 e 20 % (m/m) de NaI/I₂. A cada umas destas soluções foi adicionado o plastificante P(EGME) nas seguintes concentrações: 10, 20 e 30 % (m/m) em relação à massa do copolímero.

Posteriormente, foram preparadas 7 soluções contendo o copolímero P(EO-EPI) e o plastificante P(EGME) na proporção 1:1, (50 % m/m) com diferentes concentrações de NaI/I₂ (9, 11, 13, 15, 17 e 20 % m/m em relação à “matriz”: copolímero + plastificante). Para todas as soluções preparadas, a concentração de iodo adicionada foi sempre ajustada levando-se em consideração a proporção molar de 10:1 de NaI em relação a I₂.

As soluções preparadas foram utilizadas para a obtenção dos filmes utilizados nas medidas de condutividade iônica. As soluções e os filmes foram preparados de acordo com o procedimento descrito em III.2.1.1.

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizadas para os sistemas (figura III.2) colocados dentro de uma câmara seca (MBraun com [H₂O] < 0,0001 % sob atmosfera de argônio), utilizando um potenciostato Autolab PGSTAT 12 com módulo FRA (analisador de frequência) interfaceado a computador. Utilizou-se uma configuração de 2 eletrodos: eletrodo de trabalho e contra-eletrodo em curto-circuito com o eletrodo de referência. A perturbação aplicada foi de ± 10 mV sobre o potencial $E = 0$ V no intervalo de frequência de 10^0 a 10^6 Hz.

IV.2.1.2 - Análise Térmica: Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Os filmes preparados com as soluções contendo o copolímero P(EO-EPI) e o plastificante P(EGME) na proporção 1:1 e diferentes concentrações de NaI/I₂ foram caracterizados através de DSC, conforme o procedimento já descrito em III.2.1.2.

IV.2.1.3 - Análise Térmica: Termogravimetria (TGA)

A partir de uma solução de eletrólito polimérico contendo P(EO-EPI) : P(EGME) (1:1) + 13 % (m/m) de NaI/I₂ em acetona, foram depositadas 10 alíquotas de 120 µL sobre a superfície de um substrato de vidro colocado sobre uma placa de aquecimento à 50 °C, obtendo-se um filme que foi analisado por TGA. As curvas de perda de massa em função da temperatura foram obtidas conforme o procedimento já descrito em III.2.1.3.

IV.2.1.4 - Caracterização eletroquímica do eletrólito polimérico com plastificante

A caracterização eletroquímica do eletrólito polimérico com plastificante foi realizada utilizando o sistema descrito em III.2.1.4. A configuração final da célula utilizada foi:

vidro-FTO | Pt || P(EO-EPI):P(EGME) 1:1 + 13% NaI/I₂ || Pt | FTO-vidro

A caracterização eletroquímica foi realizada utilizando as técnicas de voltametria cíclica e EIE. A voltametria cíclica foi realizada utilizando uma configuração de 2 eletrodos, através de varreduras de potencial iniciando em -0,4 a +0,4 V até -1,4 a +1,4 V (vs. Pt) com $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, com um potenciostato Autolab PGSTAT 10 interfaceado a um computador. As medidas de EIE foram realizadas em um potenciostato Autolab PGSTAT 12 com módulo FRA (analisador de frequência) interfaceado a computador. Utilizou-se uma configuração de 2 eletrodos: eletrodo de trabalho e contra-eletrodo em curto-circuito com o eletrodo de referência. A perturbação aplicada foi de $\pm 10 \text{ mV}$, sobre o potencial $E = 0 \text{ V}$ no intervalo de frequência de 10^{-2} a 10^6 Hz .

IV.3 - Resultados e discussão

IV.3.1 - Caracterização do eletrólito polimérico com plastificante

IV.3.1.1 - Condutividade iônica em função da concentração de NaI

A idéia da utilização de plastificantes no eletrólito polimérico surgiu da necessidade de promover um aumento da condutividade iônica do mesmo, visto que o máximo de condutividade iônica para o sistema estudado foi de $1,9 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$, sendo que o ideal para dispositivos eletroquímicos é uma condutividade da ordem de 10^{-4} a $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ [39].

A condutividade iônica em função da concentração de sal foi calculada a partir dos dados de EIE. A variação da condutividade iônica para o eletrólito polimérico com diferentes concentrações de sal em função da concentração do plastificante P(EGME), pode ser observada na figura IV.1. Para todas as amostras de eletrólito polimérico com diferentes concentrações de sal, observou-se um aumento da condutividade iônica com o aumento da concentração de plastificante. Porém, o efeito do plastificante parece ser mais pronunciado para maiores concentrações de sal, o eletrólito polimérico com 20 % de NaI apresentou $\sigma = 1,6 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ sem a adição de plastificante e, $\sigma = 1,4 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ com a adição de 30 % de P(EGME). Este aumento mais pronunciado de σ para o eletrólito com maior concentração de sal, indica que as moléculas de plastificante contribuem na coordenação dos cátions Na^+ .

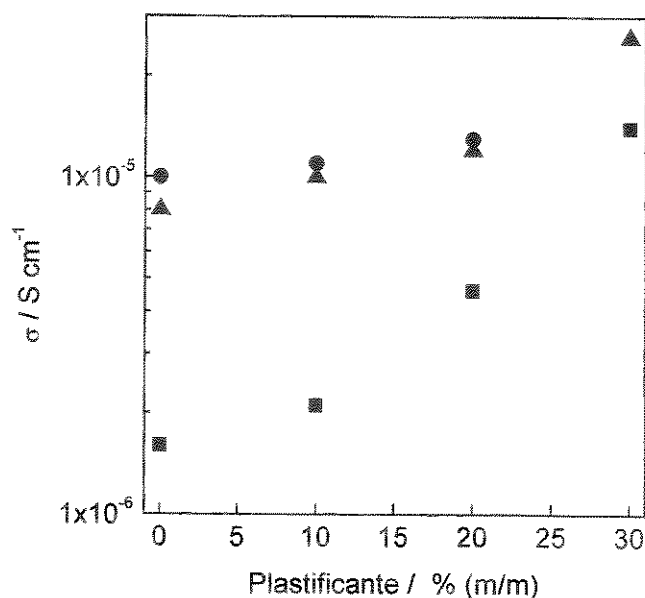


Figura IV.1 - Variação da condutividade iônica em função da concentração de plastificante P(EGME), para eletrólitos poliméricos contendo 11 % (●), 15 % (▲) e 20 % (■) de NaI ($26 \pm 0,5$ °C, $[H_2O] < 0,0001$ %).

O filme obtido para o eletrólito polimérico com 11 % de NaI e 30 % de P(EGME) apresentou muitas bolhas, não sendo possível determinar sua condutividade iônica. A partir destes resultados foi possível verificar a necessidade de aumentar a concentração de plastificante no eletrólito para se obter um aumento mais pronunciado na condutividade iônica. Foram então preparados filmes de P(EO-EPI) e plastificante na proporção 1:1 com diferentes concentrações de NaI/I₂. A figura IV.2 apresenta os diagramas de Nyquist para cada um destes filmes.

Os diagramas de Nyquist obtidos não apresentaram o semi-círculo característico relacionado com a impedância do eletrólito polimérico nas regiões de alta frequência, somente foram observadas retas em regiões de frequências mais baixas. Este comportamento foi observado por outros autores e está relacionado com a diminuição da resistência do eletrólito e o limite de detecção de frequência do aparelho (10^6 Hz), e é um forte indício do aumento

da condutividade iônica. A intersecção das retas observadas com o eixo real (Z') forneceu a resistência interna do filme de eletrólito polimérico. [109-111, 116]

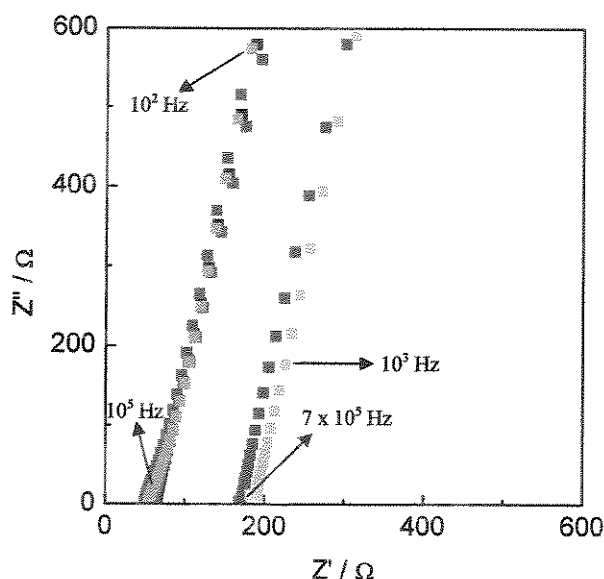


Figura IV.2 - Diagramas de Nyquist para eletrólitos poliméricos com P(EO-EPI): P(EGME) (1:1) com diferentes concentrações de NaI/I₂: 9 % (■), 11 % (■), 13 % (■), 15 % (■), 17 % (■) e 20 % (■).

A figura IV.3 mostra a variação da condutividade iônica em função da concentração de NaI, para eletrólitos poliméricos contendo P(EO-EPI) : P(EGME) (1:1). Estes resultados mostram um aumento de uma ordem de grandeza na condutividade iônica para os eletrólitos em relação aos que não possuem P(EGME) (figura III.5a), sendo que o máximo de condutividade iônica foi observado para 13 % de NaI ($\sigma = 1,7 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$), porém até 15 % de NaI o valor de condutividade iônica permanece em $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$. Este valor já é bastante alto, se levarmos em consideração que está muito próximo da condutividade de eletrólitos líquidos com solventes orgânicos ($\sim 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$) e que foi medido em condições anidras. [99]

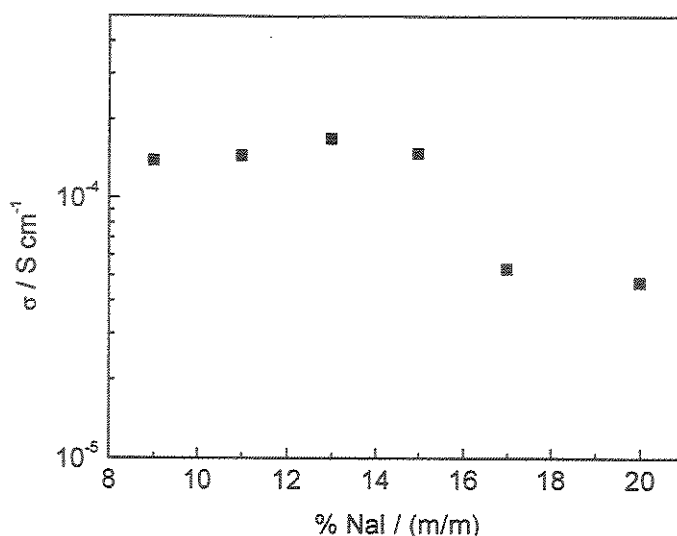


Figura IV.3 - Variação da condutividade iônica em função da concentração de sal ($28 \pm 0,5\ ^\circ\text{C}$, $[\text{H}_2\text{O}] < 0,0001\ \%$).

O aumento da concentração de sal seria bastante favorável para as células solares, uma vez que uma baixa concentração de íons iodeto pode retardar o processo de regeneração do corante, favorecendo a reação de recombinação entre os elétrons injetados na banda de condução do TiO_2 com as moléculas de corante oxidadas, o que leva à diminuição da potência gerada pela célula. Também é importante destacar que, apesar da quantidade elevada de plastificante utilizado, não houve comprometimento da estabilidade dimensional dos filmes de eletrólito polimérico.

IV.3.1.2 - Análise Térmica: Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A partir das curvas de DSC para os filmes de eletrólito polimérico com plastificante e diferentes concentrações de NaI/I_2 foram obtidas as T_g (tabela IV.1). Todas as amostras apresentaram uma redução significativa da T_g em relação às amostras sem plastificante (tabela III.1), indicando que o plastificante contribui para aumentar a flexibilidade das cadeias poliméricas, levando ao aumento da condutividade iônica.

Tabela IV.1 - Dados obtidos a partir das curvas de DSC para os filmes de P(EO-EPI) : P(EGME) (1:1) com diferentes concentrações de NaI/I₂

Amostra	T _f / (± 2 °C)	T _c / (± 2 °C)	T _g / (± 2 °C)	ΔH _f / Jg ⁻¹	X _c / %
P(EO-EPI) puro	28	-23	-53	26,9	12
9 % NaI/I ₂	16	-36	-58	7,5	3,4
11 % NaI/I ₂	6	-46	-66	11,3	5,1
13 % NaI/I ₂	12	-40	-61	8,7	3,9
15 % NaI/I ₂	12	-38	-57	10,2	4,6
17 % NaI/I ₂	7	-47	-67	11,2	5,1
20 % NaI/I ₂	4	-43	-63	8,1	3,6

IV.3.1.3 - Análise Térmica: Termogravimetria (TGA)

A análise por TGA (figura IV.4) para o eletrólito contendo P(EO-EPI) : P(EGME) (1:1) + 13% NaI/I₂ mostrou um processo de perda de massa principal referente a degradação térmica do material polimérico. A temperatura na qual ocorre a maior perda de massa para este eletrólito foi quase 40 °C mais baixa do que a do copolímero puro, indicando que o plastificante contribui para diminuir a estabilidade térmica do eletrólito polimérico. Ainda assim, o sistema continua apresentando excelente estabilidade térmica para a aplicação em células solares.

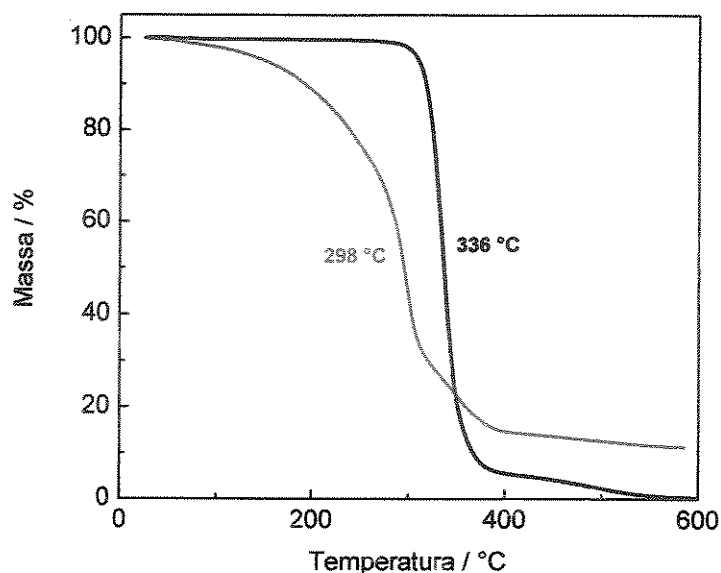


Figura IV.4 - Curvas termogravimétricas para o copolímero P(EO-EPI) (—) e o eletrólito polimérico com plastificante P(EGME) e 13 % NaI/I₂ (---). As temperaturas em destaque correspondem à maior perda de massa.

IV.3.1.4 - Caracterização eletroquímica do eletrólito polimérico com plastificante

Na figura IV.5, apresentam-se os voltamogramas cíclicos para os eletrólitos poliméricos preparados sem e com a adição de plastificante. A adição do plastificante P(EGME) promoveu um aumento nas correntes de pico anódica e catódica: de $I_{pa} = 0,69 \text{ mA cm}^{-2}$ e $I_{pc} = 0,71 \text{ mA cm}^{-2}$ (eletrólito sem plastificante) para $I_{pa} = 1,78 \text{ mA cm}^{-2}$ e $I_{pc} = 1,91 \text{ mA cm}^{-2}$ (eletrólito com plastificante). Este efeito pode ser atribuído ao aumento da concentração das espécies redox para este eletrólito (13% de NaI/I₂) e também à diminuição da resistência da solução. Observou-se também uma pequena diminuição na separação dos potenciais de pico, indicando uma maior reversibilidade do processo redox. Além disso, a adição de plastificante não alterou a janela eletroquímica de potencial do eletrólito polimérico ($\sim 2,4 \text{ V vs. Pt}$).

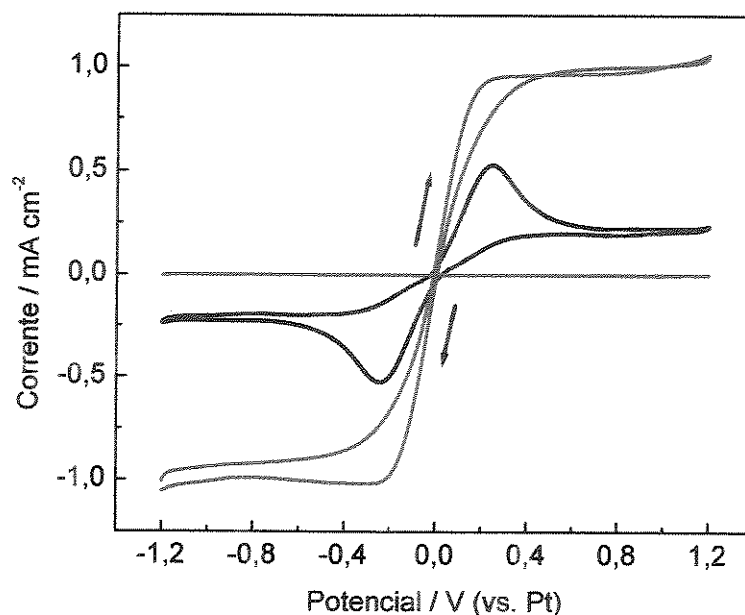


Figura IV.5 - Voltamogramas cíclicos para o P(EO-EPI) (—), P(EO-EPI) + 11% NaI/I₂ (---) e P(EO-EPI) : P(EGME) (1:1) + 13% NaI/I₂ (—), com $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Na figura IV.6, estão representados os diagramas de Nyquist (a) e os gráficos de Bode (b) para os eletrólitos poliméricos preparados sem e com a adição de plastificante. Os dados experimentais estão representados pelos símbolos e as linhas correspondem ao ajuste obtido com o programa de *Boukamp* utilizando um circuito equivalente (figura III.11), para faixa de frequência de 5×10^{-3} a 10^5 Hz (eletrólito sem plastificante) e de 7×10^{-3} a 10^5 Hz (eletrólito com plastificante).

O ajuste dos espectros de impedância permitiu a obtenção dos parâmetros relacionados na tabela IV.2 (eletrólito com plastificante). Os dados obtidos para o eletrólito sem plastificante foram apresentados na tabela III.2.

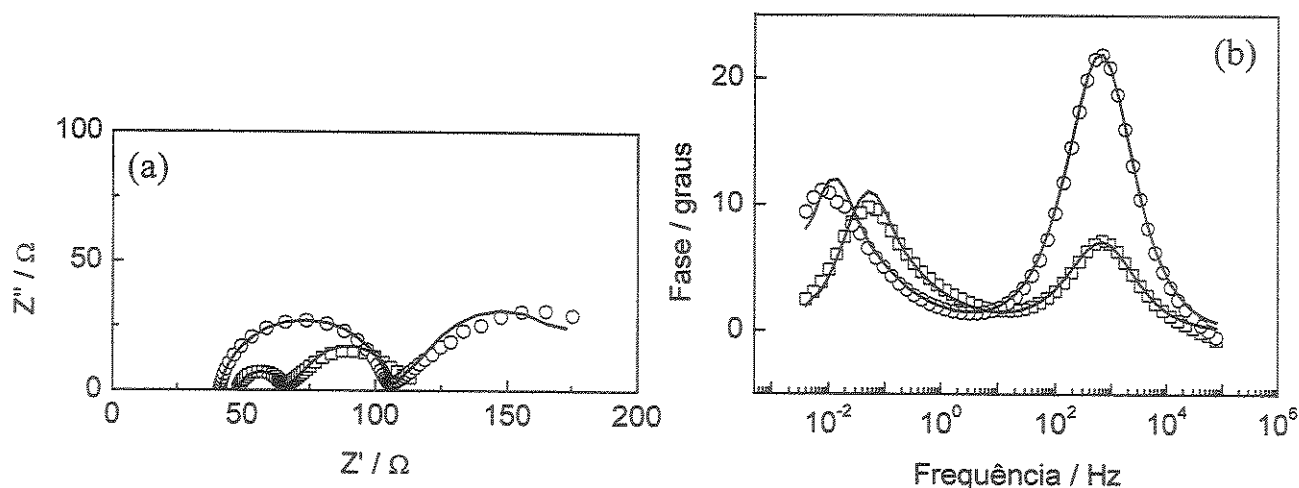


Figura IV.6 - (a) Diagramas de Nyquist e (b) gráficos de Bode obtidos a partir dos dados de espectroscopia de impedância eletroquímica para (○) P(EO-EPI) + 11% NaI/I₂ e (□) P(EO-EPI) : P(EGME) (1:1) + 13% NaI/I₂. Os símbolos representam os dados experimentais e as linhas os ajustes realizados utilizando o circuito equivalente proposto.

Tabela IV.2 - Parâmetros obtidos através do “ajuste” do espectro de impedância para a célula com eletrólito polimérico com plastificante, utilizando o circuito equivalente da figura III.11 e o programa de *Boukamp*

χ^2 (10^{-4})	R_s (Ω)	Q_1 (μF)	R_1 (Ω)	O	
				Y_{O1} (S)	B ($s^{1/2}$)
1,1	49	48	17	0,075	3,1

A partir dos dados das tabelas IV.2 e III.2 foi possível estimar os valores de resistência de difusão (R_{DiF}) e de coeficiente de difusão (D) para cada um dos eletrólitos poliméricos, utilizando as equações III.8 e III.9. A tabela IV.3 apresenta estes dados.

Tabela IV.3 - Resistências de difusão (R_{Dif}) e coeficientes de difusão (D) estimados para os eletrólitos poliméricos

Eletrólito	R_{Dif} (Ω)	D ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
Sem plastificante	41	4×10^{-7}
Com plastificante	9,6	2×10^{-6}

Os dados da tabela IV.3 mostram que o eletrólito polimérico com plastificante apresenta uma R_{Dif} menor e conseqüentemente um coeficiente de difusão maior. O D estimado para o eletrólito polimérico com plastificante foi aproximadamente 5 vezes maior do que o D estimado para o eletrólito sem plastificante. Este valor é da mesma ordem de grandeza que o D estimado para as espécies I_3^- em solvente altamente viscoso N-metil oxazolidinona ($D = 2,8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$) e em acetonitrila ($D = 3,4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$). [99, 100]

IV.4- Conclusões

Os resultados apresentados neste capítulo mostraram que a adição do plastificante poli(etileno glicol)metil éter no eletrólito polimérico levou a uma redução significativa da T_g do material polimérico, aumentando a flexibilidade das cadeias poliméricas e também contribuiu com as moléculas do copolímero na coordenação dos cátions Na^+ , levando ao aumento da condutividade do eletrólito polimérico ($\sigma = 1,7 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$, para 13% NaI). O coeficiente de difusão estimado para os íons no eletrólito polimérico com plastificante foi de $2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$, aproximadamente 5 vezes maior do que o estimado para o eletrólito sem plastificante. A adição do plastificante não comprometeu a estabilidade térmica, eletroquímica e dimensional dos filmes de eletrólito polimérico.

Capítulo V

Células Solares com Eletrólito Polimérico

V - CÉLULAS SOLARES COM ELETRÓLITO POLIMÉRICO

V.1- Introdução

As características elétricas de uma célula solar de TiO_2 /corante podem ser obtidas de forma análoga à empregada nas células fotovoltaicas. Importantes parâmetros são obtidos através de curvas de corrente-potencial (I-V), entre os quais a corrente de curto circuito (I_{SC}), potencial de circuito aberto (V_{OC}), potência máxima (P_{max}), potência teórica (P_{teo}) e eficiência de conversão de energia (η). As curvas I-V são importantes para a análise do desempenho da célula solar sob diferentes condições de luminosidade e permitem investigar o efeito da temperatura, as propriedades do eletrólito, novas preparações de filmes de TiO_2 , etc. Elas podem ser obtidas através da variação da voltagem externa em oposição a fotovoltagem com a medida simultânea da corrente ou através da aplicação de uma resistência variável externa. A corrente e o potencial são medidos enquanto a resistência é variada da condição de curto circuito ($R = 0$) até a condição de circuito aberto ($R \rightarrow \infty$), onde não existe fluxo de elétrons. [7] A figura V.1 apresenta uma representação ilustrativa de uma curva I-V típica e dos parâmetros que podem ser obtidos a partir desta.

Em condições de circuito-aberto, a corrente corresponde a zero e neste ponto tem-se o potencial de circuito aberto (V_{OC}). O valor máximo do V_{OC} é a diferença entre o nível de Fermi do semicondutor e o potencial do par redox. A determinação deste parâmetro é importante porque, experimentalmente, o V_{OC} está relacionado também a propriedades cinéticas, pois depende da razão entre o número de elétrons injetados no semicondutor e o número de elétrons que sofrem recombinação na superfície do eletrodo ou na solução eletrolítica. [16] Em condições de curto-circuito ($V = 0$) define-se a corrente de curto-circuito (I_{SC}). Este parâmetro é importante para as células fotoeletroquímicas, já que, de acordo com a Lei de Ohm, informa a resistência interna da célula. A

potência teórica (P_{teo}) é definida como o produto do potencial de circuito aberto (V_{OC}) pela corrente de curto-circuito (I_{SC}), equação V.1.

$$P_{teo} = I_{SC} \times V_{OC} \quad (\text{eq. V.1})$$

A potência máxima (P_{max}) produzida pelo dispositivo é alcançada quando a resistência externa se iguala a resistência interna da célula solar, ou seja, o produto I-V é máximo (equação V.2). Esse ponto corresponde a corrente de ponto máximo (I_m) e ao potencial de ponto máximo (V_m). A posição do ponto de potência máxima representa a área do maior retângulo que pode ser ajustado à curva I-V. Quanto mais a curva I-V se aproxima da forma retangular, maior é a potência máxima e a eficiência.

$$P_{max} = I_m \times V_m \quad (\text{eq. V.2})$$

A eficiência de conversão de energia solar em eletricidade (η) para uma célula solar é definida como potência gerada no ponto máximo (P_{max}) em condições padrão bem definidas, dividida pela potência da radiação incidente (equação V.3). As condições mais freqüentes são de irradiância 100 mW cm^{-2} , espectro AM 1.5 e temperatura de 25°C . [7]

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

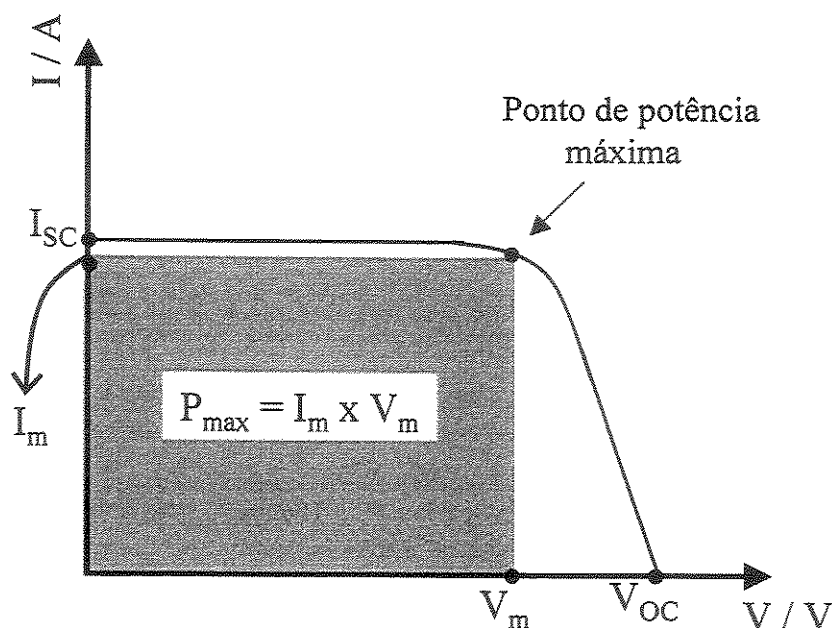


Figura V.1 - Representação ilustrativa de uma curva I-V típica e dos parâmetros que podem ser obtidos a partir desta

V.2 - Parte Experimental

V.2.1 - Montagem e caracterização das células solares de TiO_2 /corante

Inicialmente foram preparados os foto-eletrodos com área ativa de 1 cm^2 através da deposição de uma alíquota de $\sim 20 \text{ }\mu\text{L}$ de uma suspensão de TiO_2 (preparada por síntese sol-gel) [117], sobre a face condutora de um substrato de vidro-FTO (SnO_2 dopado com flúor – *Hartford glass*, $R_s \leq 10 \text{ }\Omega \text{ cm}^{-2}$) com o auxílio de um bastão de vidro, utilizando fitas adesivas para controlar a espessura do filme depositado ($\sim 40 \text{ }\mu\text{m}$). Após secagem ($\sim 15 \text{ min.}$) foi realizado o tratamento térmico dos eletrodos a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min. (velocidade de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$) em forno (EDG F-1800).

Para a sensibilização do filme de TiO_2 , o foto-eletrodo modificado com o filme do óxido foi imerso em uma solução $1,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ do corante Ruthenium-535, N3 (*Solaronix*) em álcool etílico absoluto P.A. (Synth), por um período de $\sim 16 \text{ h}$. Após a imersão, o foto-eletrodo foi enxaguado com álcool etílico e sobre a sua superfície foram depositadas 10 alíquotas de

100 μL de uma solução de eletrólito polimérico contendo o copolímero P(EO-EPI) e 11 % de NaI/I_2 , por evaporação em atmosfera saturada de acetona.

Também foram preparadas células utilizando uma metodologia alternativa para remover o solvente residual. Esta consistiu em colocar o foto-eletrodo (após este ser retirado da solução de corante e ter sido enxaguado com álcool etílico) sobre uma placa de aquecimento a 50 °C. Nestas condições, depositou-se o eletrólito polimérico por evaporação de uma solução do copolímero P(EO-EPI) e plastificante P(EGME) na proporção 1:1, 13 % de NaI/I_2 em acetona e também a partir de uma solução contendo o copolímero P(EO-EPI) e 11 % de NaI/I_2 (~ 15 alíquotas de 100 μL). Estas soluções foram preparadas utilizando as concentrações otimizadas e que apresentaram condutividade iônica máxima (seções III.3.1.1 e IV.3.1.1).

A montagem das células foi finalizada pressionando o contra-eletrodo de Pt sobre o foto-eletrodo contendo o eletrólito polimérico. Os dispositivos foram colocados em um dessecador com P_2O_5 , por um período de 2 h para remoção de umidade residual. O contra-eletrodo de Pt foi preparado através da deposição de uma fina camada de Pt (400 Å de espessura) em substratos de vidro condutor de ITO (óxido de índio dopado com estanho, *Delta Technologies*, $R_s \leq 30 \Omega \text{ cm}^{-2}$) através da técnica de *sputtering* assistida por radiofrequência utilizando um sistema BAE 250 da Balzers a partir de um alvo metálico de platina (pureza 99,99 % - *Degussa*).

A estabilidade das células foi investigada através da determinação das curvas I-V utilizando um potenciostato Autolab PGSTAT 10 em velocidade de varredura de 1 mV s^{-1} . Antes de efetuar as medidas das curvas I-V, cada célula foi diariamente irradiada a partir do foto-eletrodo de vidro-FTO| TiO_2 durante 1 h sob 100 mW cm^{-2} (simulando as condições AM 1.5), pois durante este período observou-se uma variação da foto-corrente que só se tornou

constante após ~ 45 minutos. A curva I-V sob irradiação de 10 mW cm^{-2} foi obtida após o dispositivo ser irradiado durante 10 minutos nesta intensidade de luz. Após a irradiação dos dispositivos estes foram mantidos no escuro. A irradiação dos dispositivos foi realizada em um banco óptico já descrito no capítulo III (seção III.2.2).

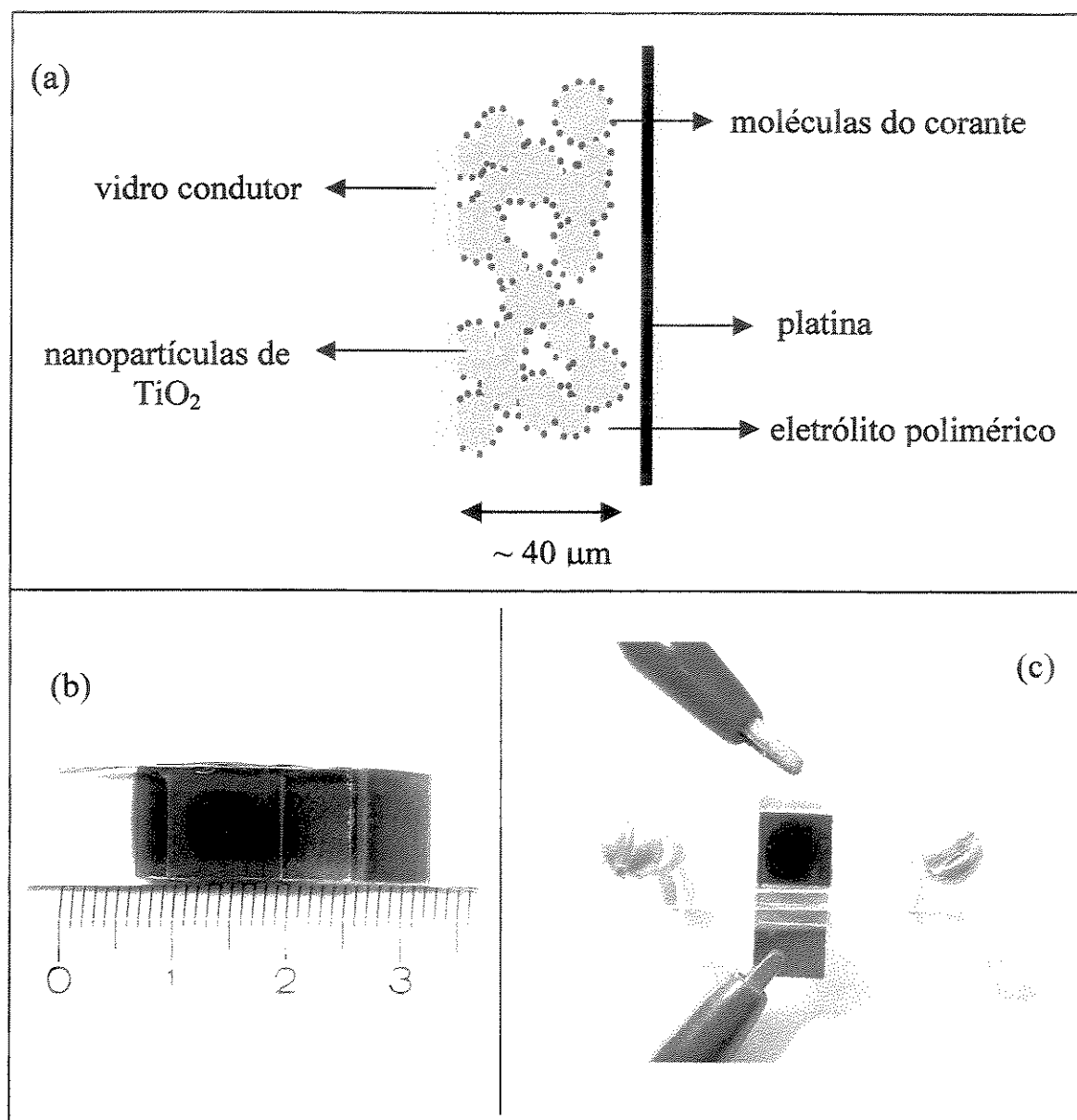


Figura V.2 - Ilustração dos componentes da célula solar de TiO_2 /corante com eletrólito polimérico (a) e fotos do dispositivo preparado (b) e colocado em um suporte de acrílico para ser irradiado (c). Área ativa do dispositivo = 1 cm^2 .

V.3 - Resultados e discussão

V.3.1 - Montagem e caracterização das células solares de TiO_2 /corante

As curvas I-V apresentadas na figura V.3 foram obtidas para uma célula solar preparada com o eletrólito de P(EO-EPI) contendo 11 % de NaI/I_2 depositado sobre o foto-eletrodo em atmosfera saturada de acetona, em diferentes intensidades de luz. Os parâmetros obtidos a partir das curvas I-V, relacionados na tabela V.1, revelam que o desempenho do dispositivo no processo de conversão de energia diminui com o aumento da intensidade de luz. O melhor desempenho foi observado em condições de baixa luminosidade ($\eta = 1,6$ %, sob 10 mW cm^{-2}). Neste tipo de dispositivo o fator limitante em condições de alta luminosidade está relacionado ao transporte de cargas através do eletrólito. Em condições de elevada luminosidade, mais moléculas de corante são excitadas, ou seja, ocorre um aumento na densidade de elétrons no filme de TiO_2 , deste modo o transporte dos íons I_3^-/I^- entre os eletrodos não é rápido o suficiente para regenerar todas as moléculas do corante, e uma fração dos elétrons injetados pelo corante recombina com o corante oxidado e/ou com íons I_3^- presentes no eletrólito. Entretanto, em condições de baixa luminosidade, a cinética dos processos ligada ao transporte dos íons é rápida o suficiente para regenerar (reduzir) o corante oxidado. [118]

Tabela V.1 - Parâmetros obtidos a partir das curvas I-V para a célula solar com eletrólito polimérico contendo 11% NaI/I_2 depositado sobre o foto-eletrodo em atmosfera saturada de acetona sob diferentes intensidades de luz

Irradiação / mW cm^{-2}	$\text{I}_{\text{SC}} / \text{mA cm}^{-2}$	$\text{V}_{\text{OC}} / \text{V}$	$\eta / \%$
100	2,53	0,68	1,0
50	1,52	0,67	1,1
26	0,99	0,65	1,4
10	0,38	0,60	1,6

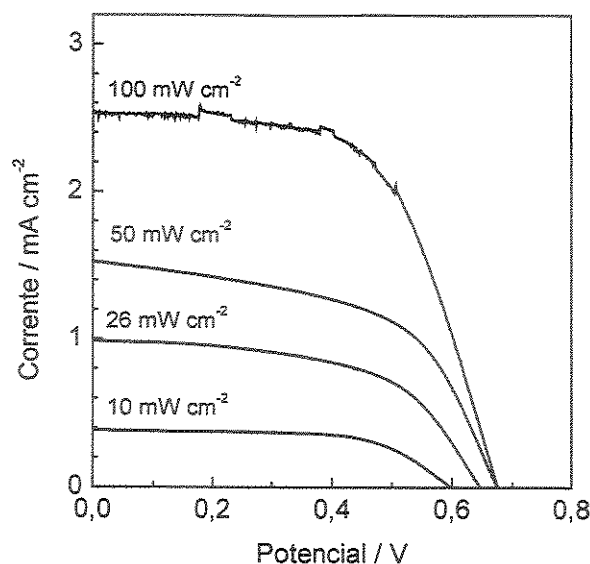


Figura V.3 - Curvas I-V obtidas para a célula solar de TiO_2 /corante e eletrólito polimérico contendo 11% NaI/I_2 depositado sobre o foto-eletródo em atmosfera saturada de acetona sob diferentes intensidades de luz.

Os dados da tabela V.1 mostram que o aumento da foto-corrente é diretamente proporcional ao aumento da intensidade de luz somente até cerca de 50 mW cm^{-2} , indicando mais uma vez que para condições de maior intensidade de luz, a foto-corrente no dispositivo com eletrólito polimérico está associada à uma limitação no transporte das espécies redox no eletrólito e/ou dentro da estrutura nanoporosa do TiO_2 . [8]

Os valores obtidos para o potencial de circuito aberto (V_{OC}), que corresponde à diferença de energia entre o nível de Fermi do semicondutor e o potencial do par redox, foram um pouco menores que valores obtidos para as DSSC com eletrólito líquido. De acordo com Lewis e cols. para um sistema fotoeletroquímico regenerativo, a fotovoltagem também é cineticamente limitada pelas reações de recombinação. [15] Portanto, a baixa condutividade iônica do eletrólito polimérico contribui tanto em diminuir a velocidade do processo de regeneração do corante pelos íons I^- (figura I.1, equação I.3), quanto em retardar o transporte da espécie oxidada (I_3^-) para o contra-eletródo,

levando a um aumento nos processos de recombinação e conseqüentemente a uma diminuição no valor de V_{OC} .

As figuras V.4 (a) e (b) mostram a variação da corrente de curto-circuito (I_{SC}) e da eficiência de conversão de energia (η), no decorrer do tempo sob intensidades de irradiação de 10 e 100 mW cm^{-2} . Os resultados mostram que, sob 100 mW cm^{-2} , ocorre um decaimento acentuado nos valores de I_{SC} e η , principalmente durante os primeiros 8 dias. Os valores de I_{SC} e η diminuíram respectivamente de 2,53 mA cm^{-2} e 1,0 % (1º dia) para 1,56 mA cm^{-2} e 0,6 % (8º dia), o que corresponde a uma diminuição de 40 % da eficiência de conversão de energia nos 8 primeiros dias de utilização do dispositivo. Após 35 dias o dispositivo apresentou $I_{SC} = 0,67 \text{ mA cm}^{-2}$ e $\eta = 0,28 \%$, o que corresponde a uma diminuição de quase 75 % da foto-corrente gerada pelo dispositivo no primeiro dia. Em condições de baixa intensidade de luz, os valores de I_{SC} e η decaem com o tempo de maneira muito menos pronunciada que em condições de alta intensidade de luz.

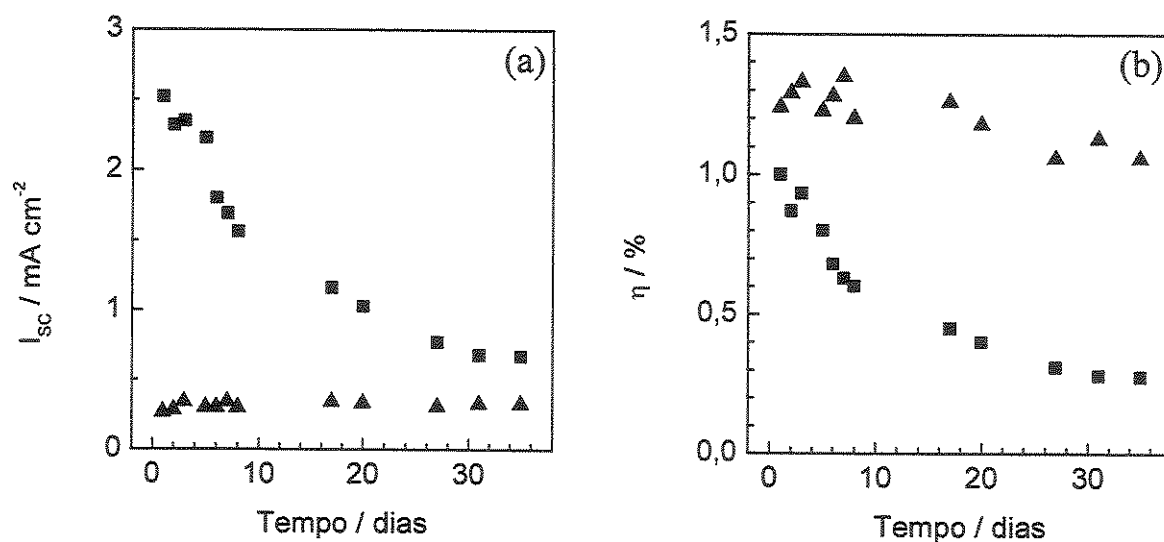


Figura V.4 - Avaliação da estabilidade da célula solar de TiO_2 /corante e eletrólito polimérico preparada com P(EO-EPI) contendo 11% NaI/I_2 . Variação da (a) corrente de curto-circuito e da (b) eficiência de conversão de energia, sob 10 ($\blacktriangle$) e 100 mW cm^{-2} ($\blacksquare$).

Este mesmo comportamento havia sido anteriormente observado em um estudo realizado por A. F. Nogueira. [7] Naquele estudo, investigou-se a estabilidade de uma célula solar de TiO_2 /corante e eletrólito polimérico de P(EO-EPI) com 9 % de NaI e 0,9 % de I_2 . Realizaram-se medidas de I_{SC} , mantendo a célula sob irradiação contínua durante aproximadamente 70 dias, irradiando a célula durante aproximadamente 12 horas a 100 mW cm^{-2} , e outras 12 horas a 10 mW cm^{-2} . No primeiro dia a I_{SC} obtida sob 100 mW cm^{-2} , correspondeu a $2,7 \text{ mA cm}^{-2}$ e, após 35 dias $I_{\text{SC}} = 0,7 \text{ mA cm}^{-2}$, sendo que após 8 dias de irradiação contínua do dispositivo observou-se uma diminuição de 47 % na eficiência de conversão de energia. Estes resultados são bastante parecidos com os resultados apresentados nesta dissertação, sendo assim, a diminuição dos valores de I_{SC} e de η das DSSC com eletrólito polimérico parece ser influenciado pelo tempo decorrido após a montagem do dispositivo, e não pelo tempo de irradiação a que este foi submetido.

De acordo com os resultados analisados no capítulo III, os dispositivos apresentam uma grande quantidade de solvente residual após o término de sua montagem. A evaporação deste solvente residual ao longo dos dias leva a uma diminuição da condutividade iônica do eletrólito polimérico, e conseqüentemente a uma diminuição na foto-corrente gerada pelos dispositivos.

Este mesmo comportamento foi observado por Kang e cols. para células solares preparadas com um eletrólito polimérico baseado em poli(*n*-butil acrilato), PBA, com NaI/ I_2 dissolvidos em tetrahidrofurano (THF). Os autores observaram que no 1º dia o dispositivo apresentou $\eta = 4,0 \%$ (10 mW cm^{-2}) e no 2º dia, após a realização de um processo de evaporação do solvente residual com vácuo, $\eta = 1,66 \%$. Análises por espectroscopia na região do infra-vermelho (FTIR) mostraram a presença de solvente residual no 1º dia, e

a completa eliminação deste após a realização do processo de remoção a vácuo. [55]

Com a constatação de que a perda de eficiência das DSSC com eletrólito polimérico está relacionada com a presença de solvente residual no dispositivo após o término de sua montagem, adaptou-se a metodologia para a deposição do eletrólito polimérico no foto-eletrodo, utilizando-se uma placa de aquecimento a 50° C. Na figura V.5 são apresentadas as curvas I-V obtidas sob 10 e 100 mW cm⁻² para a célula com o eletrólito de P(EO-EPI) contendo 11 % de NaI/I₂. Para esta célula, I_{SC} = 0,55 mA cm⁻² e η = 0,19 % (100 mW cm⁻²) e I_{SC} = 0,28 mA cm⁻² e η = 0,88 % (10 mW cm⁻²). Estes valores são inferiores aos obtidos para a DSSC preparada com o eletrólito polimérico depositado em atmosfera saturada de acetona, comprovando o efeito plastificante do solvente residual, que leva ao aumento da condutividade iônica do eletrólito polimérico e melhora o desempenho do dispositivo. Porém, conforme pode ser observado nas figuras V.6 (a) e (b), que apresentam a variação de I_{SC} e η, ao longo do tempo sob intensidade de irradiação de 10 e 100 mW cm⁻², esta célula apresenta uma excelente estabilidade. Os resultados mostram que, após 31 dias, a I_{SC} em ambos os valores de intensidades de luz permanece praticamente inalterada. Sob 100 mW cm⁻², após 31 dias o dispositivo apresentou uma diminuição de apenas 11 % em sua eficiência de conversão de energia. Este comportamento indica que a metodologia para remoção do solvente residual contribuiu para melhorar a estabilidade do dispositivo.

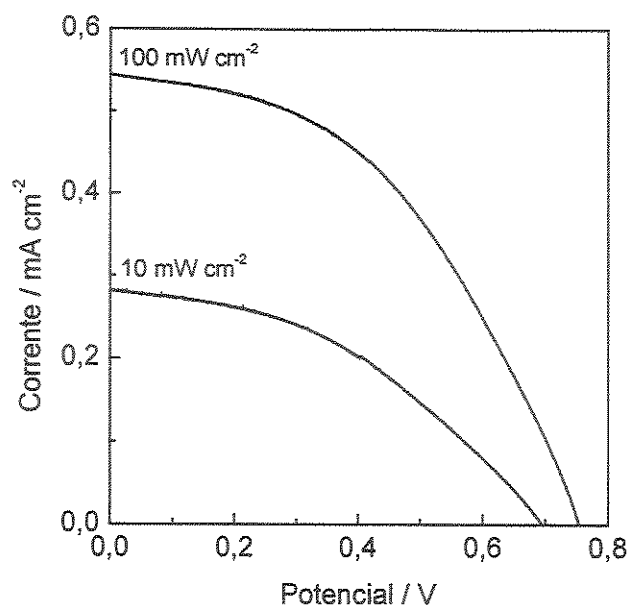


Figura V.5 - Curvas I-V obtidas para a célula solar de TiO₂/corante e eletrólito polimérico contendo 11% NaI/I₂ depositado utilizando a metodologia para remoção do solvente residual, sob diferentes intensidades de luz.

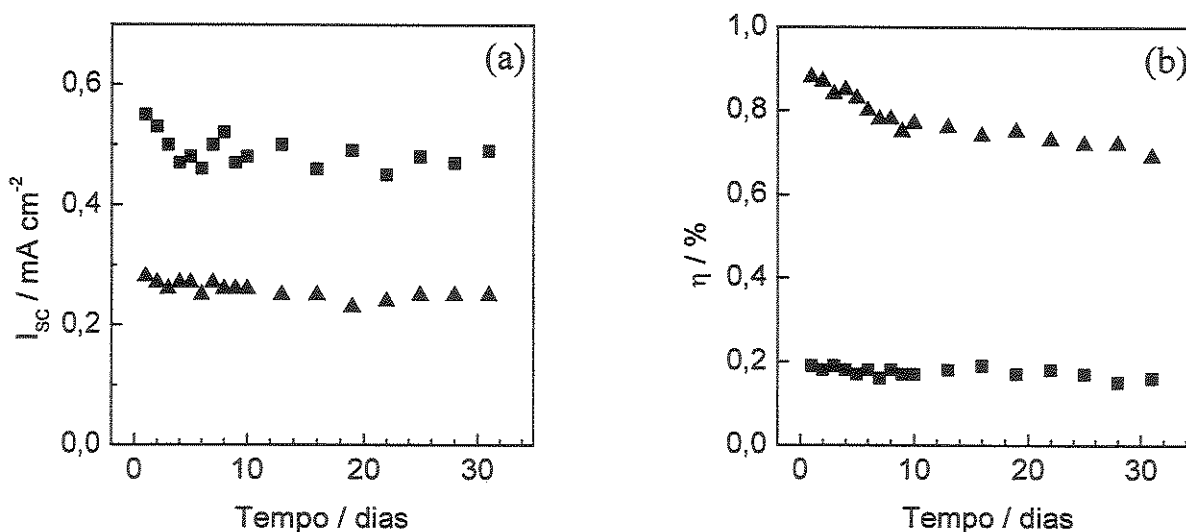


Figura V.6 - Estabilidade da célula solar de TiO₂/corante e eletrólito polimérico contendo 11% NaI/I₂ depositado utilizando a metodologia para remoção do solvente residual. Variação da (a) corrente de curto-circuito e da (b) eficiência de conversão de energia, sob 10 (▲) e 100 mW cm⁻² (■).

Com o objetivo de promover um aumento na condutividade iônica do eletrólito polimérico e conseqüentemente melhorar o desempenho das DSSC, adicionou-se um plastificante ao eletrólito polimérico. A figura V.7 apresenta as curvas I-V obtidas para a DSSC preparada com o eletrólito de P(EO-EPI) : P(EGME) (1:1) e 13 % de NaI/I₂. Este eletrólito foi depositado no fotoeletrodo utilizando a metodologia para remoção do solvente residual. Para esta célula, $I_{SC} = 1,88 \text{ mA cm}^{-2}$ e $\eta = 0,52 \%$ (100 mW cm^{-2}) e $I_{SC} = 0,60 \text{ mA cm}^{-2}$ e $\eta = 1,75 \%$ (10 mW cm^{-2}). Estes resultados mostram que a adição do plastificante no eletrólito polimérico contribuiu para melhorar o desempenho da célula solar, o que já era esperado devido ao aumento da condutividade iônica do eletrólito polimérico.

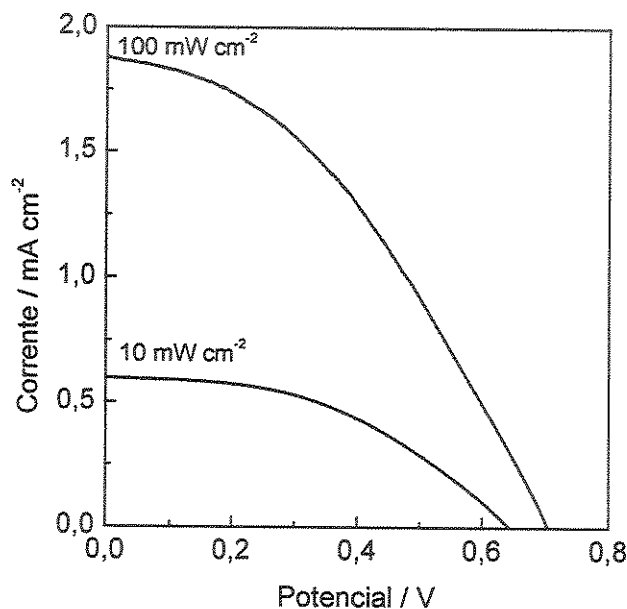


Figura V.7 - Curvas I-V obtidas para a célula solar de TiO₂/corante e eletrólito polimérico contendo P(EO-EPI) : P(EGME) (1:1) + 13% NaI/I₂ depositado utilizando a metodologia para remoção do solvente residual, sob diferentes intensidades de luz.

Conforme pode ser observado na figura V.8, a avaliação da estabilidade para esta célula mostrou uma diminuição de ~15 % na eficiência de conversão de energia (sob 100 mW cm^{-2}) durante os primeiro 20 dias, provavelmente

devido à presença de uma pequena quantidade de solvente residual no dispositivo. Após este período a η permaneceu praticamente constante.

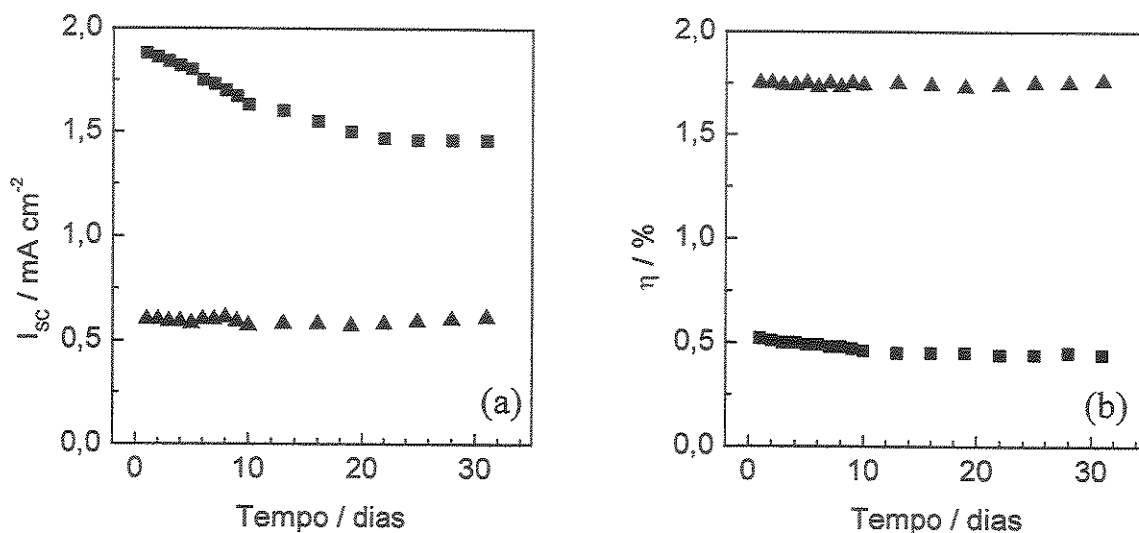


Figura V.8 - Avaliação da estabilidade da célula solar de TiO_2 /corante e eletrólito polimérico contendo $\text{P(EO-EPI)} : \text{P(EGME)} (1:1) + 13\% \text{ NaI/I}_2$ depositado utilizando a metodologia para remoção do solvente residual. Variação da (a) corrente de curto-circuito e da (b) eficiência de conversão de energia, sob 10 ($\blacktriangle$) e 100 mW cm^{-2} ($\blacksquare$).

V.4 - Conclusões

A avaliação da estabilidade da DSSC preparada com o eletrólito polimérico depositado sobre o foto-eletrodo em atmosfera saturada de acetona, mostrou uma diminuição de 40 % na eficiência de conversão de energia do dispositivo nos 8 primeiros dias, e após 35 dias o dispositivo apresentou uma redução de quase 75 % da foto-corrente gerada pelo dispositivo no primeiro dia. Este comportamento foi associado à evaporação do solvente residual presente em grande quantidade após o término da montagem das DSSC.

A DSSC preparada com o eletrólito polimérico depositado sobre o foto-eletrodo a 50 °C, apresentou uma redução de apenas 11 % em sua eficiência de conversão de energia após 31 dias de utilização do dispositivo, indicando

que a metodologia para remoção do solvente residual contribuiu para melhorar a estabilidade do dispositivo.

A adição do plastificante no eletrólito polimérico contribuiu para melhorar o desempenho e a estabilidade da DSSC, devido ao aumento da condutividade iônica do eletrólito polimérico. Conclui-se que o eletrólito plastificado é o mais adequado para usar em uma DSSC de estado sólido.

Capítulo VI

Conclusões Gerais

VI - CONCLUSÕES GERAIS

Com o presente estudo foi possível verificar que a principal causa da baixa estabilidade das células solares de TiO_2 /corante com eletrólito polimérico está associada à presença de uma grande quantidade de solvente residual nos dispositivos após o término de sua montagem. Este solvente residual atua como plastificante e contribui para aumentar a condutividade iônica inicial do eletrólito; com a evaporação deste solvente (que ocorre principalmente nos 5 primeiros dias) há uma diminuição da condutividade iônica do eletrólito e conseqüentemente uma diminuição da eficiência das células.

A caracterização do eletrólito polimérico através de medidas de condutividade iônica (σ) apresentou valor máximo para o eletrólito de: $\text{P(EO-EPI)} + 11 \text{ \% (m/m) de NaI/I}_2$ ($\sigma = 1,9 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ em $29 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ e $[\text{H}_2\text{O}] < 0,0001 \text{ \%}$). Este eletrólito apresentou janela eletroquímica de potencial de $\sim 2,4 \text{ V}$ (vs. Pt) e o coeficiente de difusão estimado para os íons foi de $4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Além disso, este eletrólito apresenta excelente estabilidade térmica para aplicação em células solares.

A adição do plastificante poli(etileno glicol)metil éter no eletrólito levou ao aumento de uma ordem de grandeza na σ , que apresentou valor máximo em $13 \text{ \% (m/m) de NaI/I}_2$ ($\sigma = 1,7 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ em $28 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ e $[\text{H}_2\text{O}] < 0,0001 \text{ \%}$). O coeficiente de difusão estimado para os íons neste eletrólito foi de $2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, aproximadamente 5 vezes maior do que o estimado no caso do eletrólito sem plastificante. A adição do plastificante não comprometeu a estabilidade térmica, eletroquímica e dimensional dos filmes de eletrólito polimérico.

A metodologia empregada para a remoção do solvente residual através da deposição do eletrólito no foto-eletrodo sobre uma placa de aquecimento a

50 °C, contribuiu para melhorar a estabilidade do dispositivo. A DSSC preparada com o eletrólito polimérico de P(EO-EPI) : P(EGME) (1:1) + 13 % (m/m) de NaI/I₂ apresentou: $I_{SC} = 1,88 \text{ mA cm}^{-2}$ e $\eta = 0,52 \%$ (100 mW cm⁻²) e $I_{SC} = 0,60 \text{ mA cm}^{-2}$ e $\eta = 1,75 \%$ (10 mW cm⁻²). Observou-se uma redução de ~15 % na eficiência de conversão de energia (sob 100 mW cm⁻²) durante os primeiro 20 dias. Após este período a η permaneceu constante. A partir destes resultados conclui-se que, apesar da diminuição da foto-corrente gerada pelo dispositivo com a remoção do solvente residual, a melhora da estabilidade dos dispositivos é fundamental visando sua aplicação comercial. O emprego do eletrólito polimérico com plastificante combinado com a remoção do solvente residual é o mais adequado para a utilização em DSSC de estado sólido.

Alguns resultados deste trabalho permitem algumas proposições de estudos futuros, como o estudo de outros plastificantes para o eletrólito polimérico de P(EO-EPI) + NaI/I₂, visando obter um aumento mais pronunciado na condutividade iônica e melhorar o desempenho das DSSC. A metodologia para a remoção do solvente residual também deve ser aperfeiçoada com o intuito de melhorar ainda mais a estabilidade das DSSC. Além disso, os resultados deste trabalho podem ser correlacionados com os estudos realizados no LPCR para outros componentes das DSSC.

Capítulo VII

Referências Bibliográficas

VII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] <http://www.shellsolar.com>, dia 20/07/2004.
- [2] www.eco21.com.br, dia 06/12/2004.
- [3] Jornal *O Estado de S. Paulo*, Caderno Geral, página A12, 4 de julho de 2004.
- [4] www.ambientebrasil.com.br, dia 15/02/2005.
- [5] Jornal *O Estado de S. Paulo*, Caderno Vida, página A22, 13 de março de 2005.
- [6] L. Smart, E. Moore, “*Solid State Chemistry, An Introduction*”, 2ª edição, Chappman and Hall, Londres (1995).
- [7] A. F. Nogueira, “Células solares de Grätzel com eletrólito polimérico”, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.
- [8] B.O'Reagan, M. Grätzel, *Nature* **353** (1991) 737.
- [9] M. Grätzel, *Nature* **414** (2001) 338.
- [10] M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **4** (2003) 145.
- [11] M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **164** (2004) 3.
- [12] A. F. Nogueira, C. Longo, M.-A. De Paoli, *Coord. Chem. Rev.* **248** (2004) 1455.
- [13] C. Longo, M.-A. De Paoli, *J. Braz. Chem. Soc.* **14** (2003) 889.
- [14] M. Grätzel, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **4** (1999) 314.
- [15] G. J. Meyer, *J. Chem. Educ.* **74** (1997) 652.
- [16] A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Chem. Rev.* **95** (1995) 49.
- [17] N. -G. Park, J. Van De Lagemaat, A. J. Frank, *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 8989.
- [18] M. Adachi, Y. Murata, I. Okada, S. Yoshikawa, *J. Electrochem. Soc.* **150** (2003) G488.
- [19] Z. R. Tian, J. A. Voigt, J. Liu, B. Mckenzie, H. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 12384.

- [20] W. U. Huynh, J. J. Dittmer, A. P. Alivisatos, *Science* **295** (2002) 242.
- [21] K. Tennakone, G. R. R. Kumara, I. R. M. Kottegoda, V. S. P. Perera, *Chem. Commun.* **15** (1999) 95.
- [22] K. Sayama, H. Suguhara, H. Arakawa, *Chem. Mater.* **10** (1998) 3825.
- [23] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 6382.
- [24] H. G. Agrell, J. Lindgren, A. Hagfeldt, *Sol. Energy* **75** (2003) 169.
- [25] A. Hinsch, J. M. Kroon, R. Kern, I. Uhlendorf, J. Holzbock, A. Meyer, J. Feber, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **9** (2001) 425.
- [26] O. Kohle, M. Grätzel, A. F. Meyer, T. B. Meyer, *Adv. Mater.* **9** (1997) 904.
- [27] W. M. Campbell, A. K. Burrell, D. L. Officer, K. W. Jolley, *Coord. Chem. Rev.* **248** (2004) 1363.
- [28] J. Fang, L. Su, J. Wu, Y. Shen, Z. Lu, *New J. Chem.* **270** (1997) 145.
- [29] G. Oskam, B. V. Bergeron, G. J. Meyer, P. C. Searson, *J. Phys. Chem. B* **105** (2001) 6867.
- [30] P. J. Cameron, L. M. Peter, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Coord. Chem. Rev.* **248** (2004) 1447.
- [31] N. Papageorgiou, W. F. Maier, M. Grätzel, *J. Electrochem. Soc.* **144** (1997) 876.
- [32] A. Hauch, A. Georg, *Electrochim. Acta* **46** (2001) 3457.
- [33] Y. Saito, T. Kitamura, Y. Wada, S. Yanagida, *Chem. Lett.* **31** (2002) 1060.
- [34] K. Imoto, K. Takahashi, T. Yamaguchi, T. Komura, J. Nakamura, K. Murata, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **79** (2003) 459.
- [35] K. Suzuki, M. Yamaguchi, M. Kumagai, S. Yanagida, *Chem. Lett.* **32** (2003) 28.
- [36] D. E. Fenton, J. M. Parker, P. V. Wright, *Polymer* **14** (1973) 589.

- [37] M. Armand, *Solid State Ionics* **69** (1994) 309.
- [38] M. B. Armand, *Solid State Ionics* **9/10** (1983) 745.
- [39] F. M. Gray, “Solid Polymer Electrolytes: Fundamentals and Technological Applications”, 1st edition, Verlag Chemie, Berlin (1991).
- [40] W. A. Gazotti, E. M. Giroto, A. F. Nogueira, M.-A. De Paoli, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **69** (2001) 315.
- [41] A. S. Ribeiro, D. A. Machado, P. F. Dos Santos Filho, M.-A. De Paoli, *J. Electroanal. Chem.* **567** (2004) 243.
- [42] C. M. N. Pólo da Fonseca, “Desenvolvimento de um capacitor eletroquímico polimérico”, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.
- [43] J. M. Sansiñena, V. Olazábal, T. F. Otero, C. N. Polo da Fonseca, M.-A. De Paoli, *Chem. Commun.* **93** (1997) 2217.
- [44] F. M. Gray, M. Armand, “New trends in Electrochemical Technology: Energy Storage Systems for Electronics”, 1^a edição, Gordon and Breach Science Publishers, New York (2000).
- [45] J. R. MacCallum e C. A. Vincent in, “Polymer Electrolyte Reviews-1”, J. R. MacCallum e C. A. Vincent eds., 1^a edição, Elsevier Applied Science Publishers, Essex, Inglaterra (1987) 23.
- [46] C. A. Vincent, *Prog. Solid State Chem.* **17** (1987) 145.
- [47] C. Berthier, W. Gorecki, M. Minier, M. B. Armand, J. M. Chabagno, P. Rigaud, *Solid State Ionics* **11** (1983) 91.
- [48] C. A. Vincent, *Electrochim. Acta* **40** (1995) 2035.
- [49] M. -A. De Paoli, W. A. Gazotti, *J. Braz. Chem. Soc.* **13** (2002) 410.
- [50] A. F. Nogueira, N. Alonso-Vante, M.-A. De Paoli, *Synth. Met.* **105** (1999) 23.
- [51] A. F. Nogueira, M.-A. De Paoli, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **61** (2000) 135.

- [52] A. F. Nogueira, J. R. Durrant, M.-A. De Paoli, *Adv. Mater.* **13** (2001) 826.
- [53] T. Stergiopoulos, I. M. Arabatzis, G. Katsaros, P. Falaras, *Nanoletters* **2** (2002) 1259.
- [54] G. Katsaros, T. Stergiopoulos, I. M. Arabatzis, K. G. Papadokostaki, P. Falaras, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **149** (2002) 191.
- [55] J. H. Kim, M. -S. Kang, Y. J. Kim, J. Won, Y. S. Kang, *Solid State Ionics* **176** (2005) 579.
- [56] K. Tennakone, G. R. R. A. Kumara, K. G. U. Wijayantha, *Semicond. Sci. Technol.* **11** (1996) 1737.
- [57] J. Bandara, H. Weerasinghe, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **85** (2005) 385.
- [58] D. Gebeyehu, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, D. Vangeneugden, R. Kiebooms, D. Vanderzande, F. Kienberger, H. Schindler, *Synth. Met.* **125** (2002) 279.
- [59] J. Kruger, R. Plass, L. Cevey, M. Piccirelli, M. Grätzel, U. Bach, *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001) 2085.
- [60] K. Peter, H. Wietasch, B. Peng, M. Thelakkat, *Appl. Phys. A* **79** (2004) 65.
- [61] Q. B. Meng, K. Takahashi, X. T. Zhang, I. Sutanto, T. N. Rao, O. Sato, A. Fujishima, H. Watanabe, T. Nakamori, Uragami, *Langmuir* **19** (2003) 3572.
- [62] H. Matsumoto, T. Matsuda, T. Tsuda, R. Hagiwara, Y. Ito, Y. Miyazaki, *Chem. Lett.* **26** (2001) 1.
- [63] P. Wang, S. M. Zakeeruddin, R. H.-Baker, M. Grätzel, *Chem. Mater* **16** (2004) 2694.
- [64] P. Wang, S. M. Zakeeruddin, J. -E. Moser, R. H.-Baker, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 7164.

- [65] A. F. Nogueira, “Conversão de energia luminosa em eletricidade utilizando TiO_2 /corante/eletrolito sólido polimérico”, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.
- [66] C. Longo, J. Freitas, M.-A. De Paoli, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **159** (2003) 33.
- [67] A. F. Nogueira, M.-A. De Paoli, I. Montanari, R. Monkhouse, J. Nelson, J. R. Durrant, *J. Phys. Chem. B* **105** (2001) 7517.
- [68] C. Longo, A. F. Nogueira, M.-A. De Paoli, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 5925.
- [69] E. A. R. Duek, M.-A. De Paoli, M. Mastragostino, *Adv. Mater.* **5** (1993) 650.
- [70] G. G. Silva, N. H. T. Lemes, C. N. Polo da Fonseca, M.-A. De Paoli, *Solid State Ionics* **93** (1997) 105.
- [71] W. A. Gazotti, M. A. S. Spinacé, E. M. Girotto, M.-A. De Paoli, *Solid State Ionics* **130** (2000) 281.
- [72] A. F. Nogueira, M. A. S. Spinacé, W. A. Gazotti, E. M. Girotto, M. -A. De Paoli, *Solid State Ionics* **140** (2001) 327.
- [73] M. A. Soto Oviedo, M.-A. De Paoli, *Polym. Degrad. Stab.* **76** (2002) 219.
- [74] M. A. Soto Oviedo, “Poli(epicloridrina-co-óxido de etileno: Degradação foto-oxidativa e térmica, e blenda com polipropileno”, *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.
- [75] R. S. Nonô, “Preparação de filmes de TiO_2 utilizando método template para aplicação em células solares”, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.
- [76] J. N. Freitas, “Módulo de células solares de TiO_2 /corante e eletrólito polimérico”, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

- [77] Body, R.W. & Kyllingstad, V.L., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 6: Polyether Elastomers*, Mark, H.F.; Bikales, N.M.; Overberger, C.G.; Menges, G.; Kroschwitz, J.I. eds., 2^a ed., John Wiley & Sons, New York, 1988, p. 307.
- [78] E. J. Vanderberg (Hercules Inc.) US Patent 3158580 (1965).
- [79] E. J. Vanderberg (Hercules Inc.) US Patent 3219591 (1965).
- [80] M.D. Bruch, R.E. Cais, *Macromolecules* **18** (1985) 1253.
- [81] M.P. Dreyfuss, US Patent 3850, 85, Nov. 26 (1974).
- [82] E. J. Vanderberg, *Polym. Sci.* **7** (1969) 525.
- [83] Daiso Co. Ltd. Elastomers Technical Report, Osaka, 17/08/1999.
- [84] S. Kohjiya, T. Horiuchi, S. Yamashita, *Electrochim. Acta* **37** (1992) 1721.
- [85] A. E. Wolfenson, R. M. Torresi, T. J. Bonagamba, M.-A. De Paoli, H. Panepucci, *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 3469.
- [86] A. E. Wolfenson, R. M. Torresi, T. J. Bonagamba, M.-A. De Paoli, H. Panepucci, *Solid State Ionics* **85** (1996) 219.
- [87] A. P. de Almeida, G. Goulart Silva, M.-A. De Paoli, *Polym. Eng. Sci.* **39** (1999) 430.
- [88] D. Manzan, V. C. Nogueira, M.-A. De Paoli; C. A. Reis Filho, “Hybrid Relative Humidity Sensor Based on Polymer Electrolyte Films”, International Technical Symposium on Packaging, Assembling and Testing (IMAPS), Campinas-SP (outubro/2004).
- [89] N. Papageorgiou, Y. Athanassov, M. Armand, P. Bonhôte, H. Pettersson, A. Azam, M. Grätzel, *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996) 3099.
- [90] A. Kaminska, H. Kaczmarek, J. Kowalonek, *Polymer* **40** (1999) 5781.
- [91] M. A. Silva, M.-A. De Paoli, M. I. Felisberti, *Polymer* **39** (1998) 2551.
- [92] L. Costa, A. M. Gad, G. Camino, G. G. Cameron, M. Y. Qureshi, *Macromolecules* **25** (1992) 5512.

- [93] P. H. Svensson, L. Kloo, *Chem. Rev.* **103** (2003) 1649.
- [94] V. A. Macagno, M. C. Giordano, *Electrochim. Acta* **14** (1969) 335.
- [95] W. A. Gazotti, “Preparação e caracterização da poli(*o*-metoxianilina) dopada com ácido funcionalizados e sua utilização em aplicações de interesse tecnológico”, *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.
- [96] J. R. Macdonald, “Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems”, 1st edition, John Wiley, New York (1987).
- [97] A. W. Bott, *Curr. Sep.* **11** (1992) 61.
- [98] B. A. Boukamp, *EQUIVCRT version 4.51*, University of Twente, The Netherlands, 1995.
- [99] Z. Zebede, S. E. Lindquist, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **51** (1998) 291.
- [100] N. Papageorgiou, M. Grätzel, P. P. Infelta, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **44** (1996) 405.
- [101] M. Kumar, S. S. Sekhon, *Eur. Polym. J.* **38** (2002) 1297.
- [102] M. Rabelo, “Aditivacão de Polímeros”, 1^a edição, Artliber, São Paulo (2000).
- [103] E. Tsuchida, H. Ohno, K. Tsunemi, *Electrochim. Acta* **28** (1983) 591.
- [104] K. Tsunemi, H. Ohno, E. Tsuchida, *Electrochim. Acta* **28** (1983) 833.
- [105] J. M. G. Cowie, in “Polymer Electrolyte Reviews-1”, J. R. MacCallum e C. A. Vincent eds., 1^a edição, Elsevier Applied Science Publishers, Essex, Inglaterra (1987) 69.
- [106] I. E. Kelly, J. R. Owen, B. C. H. Steele, *J. Power Sources* **14** (1985) 13.
- [107] I. E. Kelly, J. R. Owen, B. C. H. Steele, *Electrochim. Acta* **168** (1984) 467.
- [108] D. R. MacFarlane, J. Sun, P. Meakin, P. Fasouloupoulos, J. Hey, M. Forsyth, *Electrochim. Acta* **40** (1995) 2131.

- [109] S. Rajendran, M. Sivakumar, R. Subadevi, *Solid State Ionics* **167** (2004) 335.
- [110] S. Rajendran, M. Sivakumar, R. Subadevi, *Mater. Lett.* **58** (2004) 641.
- [111] X. Qian, N. Gu, Z. Cheng, X. Yang, E. Wang, S. Dong, *Mater. Chem. Phys.* **74** (2002) 98.
- [112] C. Labrèche, J. Prud'homme, *J. Power Sources* **81/82** (1999) 130.
- [113] J. Kang, W. Li, X. Wang, Y. Lin, X. Xiao, S. Fang, *Electrochim. Acta* **48** (2003) 2487.
- [114] J. Kang, W. Li, X. Wang, Y. Lin, X. Li, X. Xiao, S. Fang, *J. Appl. Electrochem.* **34** (2004) 301.
- [115] W. Li, J. Kang, X. Li, S. Fang, Y. Lin, G. Wang, X. Xiao, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **170** (2005) 1.
- [116] K. Perera, M. A. K. L. Dissanayake, P. W. S. K. Bandaranayake, *Mater. Res. Bull.* **39** (2004) 1745.
- [117] C.-C. Wang, J. Y. Ying, *Chem. Mater.* **11** (1999) 3113.
- [118] R. Grünwald, H. Tributsch, *J. Phys. Chem.* **101** (1997) 2564.