

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Instituto de Química

Dissertação de Mestrado

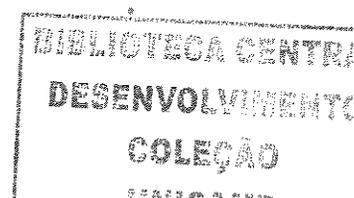
Módulo de células solares de TiO_2 corante e eletrólito polimérico

Jilian Nei de Freitas

Orientador: Prof. Dr. Marco-Aurélio De Paoli

Co-orientadora: Profa. Dra. Claudia Longo

Campinas, São Paulo, 2005



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE
QUÍMICA DA UNICAMP

UNIDADE	BC
Nº CHAMADA	+1/UNICAMP
	F884m
V	EX
TOMBO BC/	65899
PROC.	16-P-00086-05
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	11,00
DATA	05/10/05
1º CPD	

BIBID - 366024

F884m

Freitas, Jilian Nei de.

Módulo de células solares de TiO₂/ corante e eletrólito polimérico / Jilian Nei de Freitas. -- Campinas, SP: [s.n], 2005.

Orientador: Marco-Aurélio De Paoli.

Co-orientadora: Claudia Longo.

Dissertação – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Célula solar. 2. Módulo solar. 3. TiO₂. 4. Eletrólito polimérico. I. De Paoli, Marco-Aurélio. II. Longo, Claudia. III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. IV. Título.

Título em inglês: TiO₂ dye-sensitized solar cells module with a polymer electrolyte.

Palavras-chave em inglês: Solar cell, Solar module, TiO₂, Polymer electrolyte.

Área de concentração: Química Inorgânica.

Titulação: Mestre em Química inorgânica.

Banca examinadora: Koiti Araki (IQ-USP-SP), Lauro Tatsuo Kubota (IQ-UNICAMP), Marco Aurélio de Paoli (Orientador), Ivo Milton Raimundo Junior (IQ-UNICAMP-Suplente).

Data de defesa: 25/05/2005.

“Do science, but with concern for mankind”

Albert Einstein

***Aos meus pais, Dirce Nei e Claiton Sérgio,
aos meus avós, Oldemira e Ollb,
Nena e Sérgio (in memoriam),
ao meu amor, Fabian.***

AGRADECIMENTOS

Ao Marco-Aurelio De Paoli, pela supervisão deste trabalho e por ter me acolhido em seu laboratório dando-me a oportunidade de crescer profissionalmente.

À Profa. Dra. Claudia Longo, por ter sido muito mais que uma orientadora; uma verdadeira amiga.

À Profa. Dra. Ana Flávia Nogueira, pela contribuição com idéias para aprimorar este trabalho.

Ao Dr. Airton Lourenço, pela preparação dos contra-eletrodos de platina, pela sugestão de um tratamento para os substratos de FTO e pelas análises de rugosimetria dos filmes de TiO_2 .

Aos meus colegas de Mestrado, Viviane Nogueira e Rogério Nonô, pelas discussões sobre o trabalho e pelo companheirismo.

Aos meus colegas de laboratório. Ao Olacir, Augusto, Rogério Chiacchio e Mauro, pelas proveitosas discussões durante a realização deste trabalho. À Liliane, pelo auxílio nas tarefas mais difíceis e pela companhia agradável.

Aos meus professores da graduação e da pós, que contribuíram para a formação de meus conhecimentos de base; sem eles certamente o desenvolvimento deste trabalho não seria possível.

Aos funcionários do IQ que contribuíram na realização deste projeto.

À Daiso, Catalysts and Chemicals e Unicoba, pelo fornecimento de materiais para a realização deste trabalho.

À Fapesp e à Capes, pelas bolsas concedidas.

Aos meus estimados amigos e amigas.

Aos meus tios, tias, primos e primas, sem exceção, por serem muito queridos e sempre demonstrarem afeto por mim.

Aos meus avós, Oldemira e Ollb, e Nena, por todo o carinho e incentivo.

Aos meus pais, Dirce Nei e Claiton Sérgio, pelo amor incondicional.

Ao meu amor, Fabian, que esteve ao meu lado em todos os momentos.

CURRICULUM VITAE

Informações Pessoais

Nome: Jilian Nei de Freitas

Data de nascimento: 27/07/1981

Formação acadêmica

Bacharelado em Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP; 1999-2002.

Atividades de pesquisa

1. Iniciação Científica

“Síntese de TiO₂ nanocristalino para aplicação em células solares regenerativas com eletrólito sólido polimérico”.

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas.

Bolsista Fapesp de Março / 2001 a Fevereiro / 2002 (processo 01/02454-1).

Orientação: Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli.

Co-orientação: Prof. Dr. Claudia Longo.

Publicações

1. C. Longo, J. Freitas, M.A. de Paoli, “Performance and stability of TiO₂/dye solar cells assembled with flexible electrodes and a polymer electrolyte”, *J. Photochem. Photobio. A: Chem.* **159**, 33-39 (2003).

Trabalhos apresentados em congressos

1. J.N. Freitas, C. Longo, A.F. Nogueira, “Módulo de células solares de Grätzel com eletrólito polimérico: uma alternativa promissora para a geração de energia elétrica”, 28^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, MG, 30 de Maio – 02 de Junho, 2005.

2. 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, Teresópolis, RJ, 08-12 de Agosto, 2004.
3. J.N. Freitas, C. Longo, M.-A. De Paoli, "*Células solares regenerativas sólidas preparadas com TiO_2 e poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) 13:87*", XXVI Congresso Latinoamericano de Química e 27ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Salvador, BA, 30 de Maio – 02 de Junho, 2004.
4. 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 polimérico*", XXVI Congresso Latinoamericano de Química e 27ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Salvador, BA, 30 de Maio – 02 de Junho, 2004.
5. C. Longo, L. De Cola, M. Zimine, J.N. Freitas, M.-A. De Paoli, "*New polymer electrolyte for TiO_2 /dye solar cells*", 54th Annual Meeting of The International Society of Electrochemistry (ISE), São Pedro, Brazil, August 31- September 5, 2003.
6. C. Longo, J.N. Freitas, R.S. Nonô, V.C. Nogueira, 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, Brazil, August 31- September 5, 2003.
7. C. Longo, J.N. Freitas, R.S. Nonô, V.C. Nogueira, T.C.F. Gomes, M.-A. De Paoli, "*Solid state dye-sensitized solar cells: recent results*", II Encontro da SBPMAt, Rio de Janeiro, RJ, 26-29 de Outubro, 2003.
8. J.N. Freitas, C. Longo, M.-A. De Paoli, "*Condutividade iônica de eletrólito polimérico para aplicação em células solares de TiO_2 /corante*", X Congresso Interno de Iniciação Científica da Unicamp, Campinas, SP, 25-26 de Setembro, 2002.
9. C. Longo, J.N. Freitas, M.-A. De Paoli, "*Células solares flexíveis de TiO_2 /corante e eletrólito polimérico: eficiência e estabilidade*", XV Congresso da Sociedade Ibero-Americana de Eletroquímica. Évora, Portugal, 08-13 de Setembro, 2002.
10. D. S. Barros, C. Longo, J.N. Freitas, M.-A. De Paoli, "*Células solares flexíveis de TiO_2 /corante e eletrólito polimérico: efeito da espessura do filme de TiO_2* ", 25ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, MG, 20-23 de Maio, 2002.

11. J.N. Freitas, C. Longo, M.-A. De Paoli, "Conductividade iônica de um novo eletrólito polimérico para células solares de TiO_2 /corante", 25^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, MG, 20-23 de Maio, 2002.
12. G. Longo, J.N. Freitas, A.F. Nogueira, M-A. De Paoli, "Flexible dye sensitized TiO_2 solar cells", 14th Workshop on Quantum Solar Energy Conversion (QUANTSOL 2002), Rauris, Austria, March 17-23, 2002.
13. J.N. Freitas, M. -A. De Paoli, "Síntese de TiO_2 nanocristalino para aplicação em células solares regenerativas com eletrólito sólido polimérico", IX Congresso Interno de Iniciação Científica da Unicamp, Campinas, SP, 27-28 de Setembro, 2001.
14. J.N. Freitas, C. Longo, V.C. Nogueira, A. F. Nogueira, M. -A. De Paoli "Influência das propriedades do filme nanocristalino de TiO_2 no desempenho de células solares regenerativas sólidas", 24^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, MG, 28-31 de Maio, 2001.
15. V.C. Nogueira, A. F. Nogueira, J.N. Freitas, C. Longo, M. -A. De Paoli, "Célula solar de TiO_2 nanocristalino: influência da composição do eletrólito sólido polimérico", 24^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, MG, 28-31 de Maio, 2001.

Estágio

1. Atuação no Programa de Estágio Docente (PED) na atividade supervisionada de capacitação docente (Grupo II) junto à disciplina de graduação QI 244 (Química Inorgânica Experimental), do Instituto de Química da UNICAMP, turmas A e B, para os cursos de Engenharia Química Integral e Noturno, durante o segundo semestre de 2004.

RESUMO

Investigaram-se células solares de TiO_2 /corante e eletrólito polimérico visando a construção de um módulo de 9 V. O filme de TiO_2 depositado sobre substratos de FTO (*fluorine tin oxide*) em vidro foi obtido a partir da modificação de uma suspensão comercial do óxido coloidal em água. Para obter um filme com bom desempenho, utilizou-se uma suspensão com $0,45 \text{ g mL}^{-1}$ à qual foi adicionado 33 % (m/m) de polietilenoglicol com massa molar 20000. O eletrólito empregado nas células consistiu de NaI e I_2 dissolvidos em poli(óxido de etileno-co-epicloridrina) contendo os co-monômeros na proporção 87:13, respectivamente. A condutividade iônica máxima desse sistema ocorreu para uma concentração de sal de 15 % (m/m) em relação à matriz polimérica; $2,7 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ sob umidade $< 1,0 \text{ ppm}$ e $\sim 30 \text{ }^\circ\text{C}$. Com o objetivo de aumentar a condutividade iônica, adicionou-se γ -butirolactona como plastificante, mantendo-se a concentração de sal em relação à massa de polímero. Observou-se um aumento de cerca de uma ordem de grandeza na condutividade iônica e no coeficiente de difusão das espécies eletroativas no eletrólito plastificado. A suspensão de TiO_2 e o eletrólito otimizados foram utilizados na preparação de células solares com área ativa de 1,0 e 4,5 cm^2 . As células menores foram irradiadas com uma lâmpada de Xe. Sob 10 mW cm^{-2} foram obtidas eficiências de conversão de energia de 2-3 %. As células com área ativa maior foram caracterizadas diretamente sob o Sol e apresentaram eficiência média de 0,9 % (às 12 h). Estes dispositivos foram usados na montagem de módulos de 16 células conectadas em série, produzindo 9 V de potencial e 183 mW (valor integrado em um dia). Em conclusão este trabalho demonstrou que, é possível construir um módulo com células solares de TiO_2 /corante preparadas com eletrólito polimérico plastificado. O desempenho do módulo excedeu as expectativas, sendo a estabilidade o principal desafio para permitir a sua futura aplicação em escala comercial.

ABSTRACT

TiO₂ dye-sensitized solar cells assembled with polymer electrolyte were investigated aiming at the construction of a 9 V module. The TiO₂ film deposited on substrates of FTO (fluorine tin oxide) on glass was obtained through the modification of a colloidal oxide suspension in water. To obtain a film with good performance, a suspension containing 0.45 g mL⁻¹ of TiO₂ and 33 wt % of polyethyleneglycol with molar weight of 20000 was employed. The electrolyte consisted of NaI and I₂ dissolved in poly(ethylene oxide-co-epichlorhydrin) containing the monomers in the molar ratio 87:13. The maximum ionic conductivity for this system occurred for a concentration of salt of 15 wt % in relation to the polymer matrix; 2.7 x 10⁻⁵ S cm⁻¹ under relative humidity lower than 1.0 ppm and 30 °C. To increase the ionic conductivity, γ -butyrolactone was added to the electrolyte as a plasticizer, maintaining the salt concentration constant in relation to the polymer. The measured ionic conductivity and diffusion coefficient for the plasticized electrolyte were both increased by *ca.* one order of magnitude. Both, optimized TiO₂ suspension and electrolyte, were applied in solar cells assembled with active area of 1.0 or 4.5 cm². The smaller cells were investigated under 10 mW cm⁻² irradiation, with a Xe lamp, and the efficiency of energy conversion was 2-3 %. The larger cells were characterized directly under the Sun with an average efficiency of 0.9 % (at 12:00 h). These were used to assemble a 9 V module by connecting in series 16 cells. The integrated average daily power was 183 mW. In summary, this work demonstrated that it is feasible to assemble a module with dye-sensitized solar cells employing a plasticized polymer electrolyte. The performance of the modules exceeded all expectations and their stability is the main challenge to allow a future commercial scale application.

ÍNDICE

Abreviaturas e Símbolos	xxi
Lista de Tabelas	xxv
Lista de Figuras	xxvii
Capítulo 1	
1. Introdução Geral	1
1.1. Energia Solar	1
1.2. Histórico	2
1.3. Células Solares Regenerativas de TiO ₂ /Corante	4
1.3.1. Substrato	7
1.3.2. Filme Semicondutor Nanoestruturado	9
1.3.3. Corante	12
1.3.4. Eletrólito	15
1.3.5. Contra-eletrodo	18
1.4. Módulo e Aplicação em Larga Escala	19
Capítulo 2	
2. Objetivos	25
Capítulo 3	
3. Filme de Óxido Semicondutor	27
3.1. Introdução	27
3.2. Parte Experimental	29

3.2.1. Preparação das Suspensões de TiO ₂	29
3.2.2. Caracterização das Suspensões de TiO ₂	30
3.2.3. Montagem das Células Fotoeletroquímicas	31
3.2.4. Caracterização das Células Fotoeletroquímicas	31
3.3. Resultados e Discussões	33
3.3.1. Análise Termogravimétrica	33
3.3.2. Análise Elementar	37
3.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura	37
3.3.4. Rugosidade e Espessura	43
3.3.5. Adsorção de Corante	44
3.3.6. Células Fotoeletroquímicas	46
Capítulo 4	
4. Eletrólito Polimérico	53
4.1. Introdução	53
4.2. Parte Experimental	57
4.2.1. Condutividade Iônica	57
4.2.2. Propriedades Térmicas	59
4.2.3. Caracterização Eletroquímica do Eletrólito Polimérico de Maior Condutividade Iônica	59
4.2.4. Caracterização do Eletrólito de Maior Condutividade Iônica Contendo Plastificante	60
4.3. Resultados e Discussões	61
4.3.1. Eletrólito polimérico baseado em P13 + NaI + I ₂	61
4.3.1.1. Condutividade Iônica	61
4.3.1.2. Propriedades Térmicas	65
4.3.2. Eletrólito Polimérico Preparado Com e Sem Plastificante	69
4.3.2.1. Propriedades Térmicas	69
4.3.2.2. Caracterização Eletroquímica	72
4.3.3. Células Solares	79

Capítulo 5	
5. Módulos Solares	83
5.1. Introdução	83
5.2. Parte Experimental	84
5.2.1. Tratamento do Substrato Condutor	84
5.2.2. Montagem das Células Fotoeletroquímicas	85
5.2.3. Caracterização Fotoeletroquímica das Células	85
5.2.4. Montagem dos Módulos	86
5.2.5. Caracterização dos Módulos	87
5.3. Resultados e Discussões	87
5.3.1. Tratamento do Substrato Condutor	87
5.3.2. Módulo I	90
5.3.3. Módulo II	93
5.3.4. Degradação	101
Capítulo 6	
6. Conclusões e Perspectivas	109
6.1. Conclusões	109
6.2. Perspectivas	110
Referências Bibliográficas	113

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A	área
AM	condição padrão para medidas (<i>air mass</i>)
B	parâmetro que expressa contribuição na difusão em comprimento finito
BC	banda de condução
BV	banda de valência
C	capacitância
D_{ap}	coeficiente de difusão aparente
DSC	calorimetria exploratória diferencial
DSSC	célula solar de corante
e^-	elétron
EIS	espectroscopia de impedância eletroquímica
FTO	óxido de estanho dopado com flúor
ff	fator de preenchimento (<i>fill factor</i>)
gap	diferença de energia entre banda de condução e de valência
GBL	γ -butirolactona
I_{rr}	intensidade de irradiação luminosa
I_{sc}	corrente de curto circuito (<i>short circuit current</i>)
IFGW	Instituto de Física Gleb Wataghin
ITO	óxido de índio dopado com estanho
IV	radiação infravermelho
I-V	curvas de corrente em função do potencial
l	espessura
LPCR	Laboratório de Polímeros Condutores e Reciclagem
MEV	microscopia eletrônica de varredura
O	expressa contribuição no elemento de difusão de Warburg
P	potência
P_{max}	potência máxima
P_{th}	potência teórica

P13	poli(óxido de etileno-co-epicloridrina) ^{87/13}
P16	poli(óxido de etileno-co-epicloridrina) ^{84/16}
PEG	polietilenoglicol
PEG 20000	polietilenoglicol com massa molar 20000 g mol ⁻¹
PET	poli(tereftalato de etileno)
R	resistência elétrica
R _b	resistência no seio do eletrólito
R _{dif}	resistência difusional
S	corante sensibilizador
S ⁺	corante sensibilizador na forma oxidada
S [*]	corante sensibilizador no estado excitado
T	temperatura
T _{dec}	temperatura de decomposição
T _f	temperatura de fusão
T _g	temperatura de transição vítrea
TGA	análise termogravimétrica
UV	radiação ultravioleta
V	potencial
V _{oc}	potencial de circuito aberto (<i>open circuit potential</i>)
Vis	radiação visível
VC	voltametria cíclica
Y _o	parâmetro que expressa contribuição na difusão em comprimento finito
Z'	impedância real
Z''	impedância imaginária
Z _{dif}	elemento de difusão de Warburg em comprimento finito
η	eficiência de conversão de energia
η _T	razão molar entre o heteroátomo e o cátion metálico
η _{EO}	razão molar entre o oxigênio das unidades de óxido de etileno do copolímero e o cátion metálico
σ	condutividade iônica

$\sigma_{\text{máx}}$	condutividade iônica máxima
ω	freqüência angular
ΔH_f	entalpia de fusão
ΔH_c	entalpia de cristalização

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Espessura e rugosidade dos filmes de TiO ₂ depositados sobre eletrodos de FTO-vidro a partir de suspensões aquosas do óxido com aditivos. Os valores correspondem às características observadas no centro dos filmes.	43
Tabela 2. Caracterização em banco óptico das células fotoeletroquímicas montadas com filmes de TiO ₂ depositados a partir de compósitos com diferentes porcentagens de copolímero: corrente de curto circuito (I_{sc}), potencial de circuito aberto (V_{oc}) e eficiência de conversão de energia (η).	49
Tabela 3. Caracterização em banco óptico das células fotoeletroquímicas montadas com filmes de TiO ₂ depositados a partir de compósitos com diferentes porcentagens de copolímero: corrente de curto circuito (I_{sc}), potencial de circuito aberto (V_{oc}) e eficiência de conversão de energia (η).	51
Tabela 4. Temperatura de transição vítrea (T_g) e de fusão (T_f), entalpias de cristalização (ΔH_c) e de fusão (ΔH_f) calculadas a partir das curvas DSC para eletrólitos compostos por P13, NaI e I ₂ .	66
Tabela 5. Degradação dos eletrólitos poliméricos preparados com diferentes porcentagens de sal: temperatura onde a degradação é de 2 % em massa ($T_{dec\ 2\%}$); temperatura de maior velocidade de perda de massa (T_{dec}) e a porcentagem de massa residual após a temperatura de 670 °C ser atingida.	67
Tabela 6. Temperatura de transição vítrea (T_g) e de fusão (T_f), entalpias de cristalização (ΔH_c) e de fusão (ΔH_f) calculadas a partir das curvas DSC para eletrólitos compostos por P13, NaI e I ₂ .	71
Tabela 7. Valores da condutividade iônica máxima de eletrólitos poliméricos preparados com NaI, I ₂ com diferentes matrizes.	72
Tabela 8. Corrente de pico anódico (I_A) e catódico (I_C), potencial de pico anódico (E_P^A) e catódico (E_P^C), e janela de potencial para eletrólitos com NaI, I ₂ e P13, com e sem plastificante.	74
Tabela 9. Variação do coeficiente de difusão aparente (D_{ap}) e da resistência difusional (R_{dif}) para eletrólitos poliméricos preparados com e sem o plastificante BL.	79

Tabela 10. Caracterização de células solares com área ativa de $1,0 \text{ cm}^2$ preparadas com eletrólitos compostos por diferentes matrizes: copolímero P13 puro, plastificante GBL puro e uma mistura 1:1 (m/m) de P13 e BL. Os parâmetros que caracterizam as células são: corrente de curto circuito (I_{sc}), potencial de circuito aberto (V_{oc}), fator de preenchimento (ff) e eficiência de conversão de energia (η), e correspondem à média de triplicatas.

81

Tabela 11. Caracterização de células solares com área ativa de $0,25 \text{ cm}^2$ preparadas com eletrólitos compostos por diferentes matrizes: copolímero P13 puro, plastificante GBL puro e uma mistura 1:1 (m/m) de P13 e BL. Parâmetros: corrente de curto circuito (I_{sc}), potencial de circuito aberto (V_{oc}), e eficiência de conversão de energia (η).

82

Tabela 12. Média e desvio padrão dos parâmetros obtidos para 16 células solares preparadas com eletrólito polimérico plastificado para: corrente de curto circuito (I_{sc}), potencial de circuito aberto (V_{oc}), potência máxima (P_{max}) e eficiência de conversão de energia (η).

95

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Representação esquemática uma célula de óxido/corante, ou “célula de Grätzel”. 4
- Figura 2.** Esquema do princípio de funcionamento de uma célula fotoeletroquímica de TiO_2 / corante e das equações envolvidas nos processos de conversão de energia. 5
- Figura 3.** Estrutura dos corantes mais utilizados nas células solares de Grätzel. 14
- Figura 4.** Curvas termogravimétricas de suspensões aquosas de TiO_2 com o copolímero P13 para (a) o copolímero puro e suspensões contendo (b) 2 %, (c) 5 %, (d) 9 % e (e) 17 % (m/m) do copolímero em relação ao TiO_2 . 34
- Figura 5.** Curvas termogravimétricas de suspensões aquosas de TiO_2 com o surfactante PEG 20000 obtidas para (a) o surfactante puro e suspensões contendo (b) 9 %, (c) 17 %, (d) 23 %, (e) 29 % e (f) 33 % (m/m) do surfactante em relação à massa de TiO_2 . 36
- Figura 6.** Micrografias obtidas por MEV para filmes de TiO_2 depositados a partir de suspensões do óxido com: (a) 2%, (b) 5 %, (c) 9 %, (d) 17 % m/m de P13. Primeira coluna à esquerda, aumento de 200 vezes; coluna do meio, aumento de 20000 vezes; coluna da direita, aumento de 45000 vezes. 39
- Figura 7.** Micrografias obtidas por MEV para filmes de TiO_2 depositados a partir de suspensões do óxido com: (a) 9 e (b) 17 % m/m de P13, mostrando as falhas na cobertura dos filmes. Coluna da esquerda, aumento de 1000 vezes; coluna da direita, aumento de 10000 vezes. 40
- Figura 8.** Micrografias obtidas por MEV para filmes de TiO_2 depositados a partir de suspensões do óxido com: (a) 9%, (b) 17 %, (c) 23 %, (d) 29 % e (e) 33% m/m de PEG 20000. Coluna da esquerda, aumento de 20000 vezes; coluna da direita, aumento de 45000 vezes. 42
- Figura 9.** Espectro de absorção de filmes de TiO_2 sensibilizados com corante de Ru, preparados pela deposição de suspensões do óxido com PEG 20000 nas proporções: (—) 9% m/m, (—) 17 % m/m, (—) 23 % m/m, (—) 29 % m/m e (—) 33% m/m. 45
- Figura 10.** Representação de uma curva de corrente em função do potencial (I-V) ideal para as células de TiO_2 /corante. 47

- Figura 11.** Curvas I-V obtidas a (a) 10 mW cm⁻² e a (b) 100 mW cm⁻², para células preparadas com suspensões de TiO₂ com P13 nas proporções: (—) 2 % m/m, (—) 5 % m/m, (—) 9 % m/m e (—) 17 % m/m. 48
- Figura 12.** Curvas I-V obtidas a (a) 10 mW cm⁻² e a (b) 100 mW cm⁻², para células preparadas com suspensões de TiO₂ com PEG 20000 nas proporções: (—) 9 % m/m, (—) 23 % m/m, (—) 33% m/m e (—) 40 % m/m. 50
- Figura 13.** Esquema para representar a condutividade iônica em eletrólito sólido polimérico. 53
- Figura 14.** Estrutura do copolímero poli(óxido de etileno-co-epicloridrina)n/m. 54
- Figura 15.** Representação da fórmula estrutural da γ -butirolactona (GBL). 56
- Figura 16.** Representação esquemática do sistema utilizado para realizar as medidas de condutividade iônica dos eletrólitos poliméricos. 58
- Figura 17.** Esquema representativo de um gráfico de Nyquist esperado para um filme de eletrólito polimérico entre eletrodos bloqueantes. O eixo das abscissas representa a impedância real (Z') e o eixo das ordenadas representa a impedância imaginária (Z''). 61
- Figura 18.** Diagramas de Nyquist de filmes de eletrólitos poliméricos preparados com diferentes concentrações de sal e depositados entre eletrodos bloqueantes de aço: (■) η_{EO} 34, (○) η_{EO} 20, (Δ) η_{EO} 15 e (□) η_{EO} 10. 62
- Figura 19.** Variação da condutividade iônica dos eletrólitos poliméricos compostos por P13, NaI e I₂, em função de η_{EO} ; (●) $ur < 0,0001$ %, 1^o dia e (▲) $ur = 56$ %, 4^o dia. 63
- Figura 20.** Curvas de DSC para o segundo aquecimento de filmes de eletrólitos poliméricos baseados em P13, NaI e I₂ contendo diferentes porcentagens de sal. 65
- Figura 21.** Termogramas dos filmes de (a) copolímero P13 puro e de eletrólitos poliméricos baseados em P13, NaI e I₂ contendo: (b) 7 %, (c) 9 %, (d) 11 %, (e) 13 %, (f) 15 %, (g) 17 % e (h) 21 % (m/m) de sal. 68
- Figura 22.** Curvas de DSC para (a) o resfriamento e (b) o segundo aquecimento de filmes contendo o copolímero P13 puro ou com GBL, e

- eletrólitos poliméricos baseados em P13, 15 % (m/m) de NaI e I₂, com e sem GBL. 70
- Figura 23.** Voltamogramas cíclicos de filmes depositados entre eletrodos de platina, obtidos a 10 mV s⁻¹: (---) copolímero puro ou plastificado, (—) copolímero puro ou plastificado + NaI e (—) copolímero puro ou plastificado + NaI + I₂. Sistemas preparados com (a) copolímero P13 e (b) P13 plastificado com GBL. 73
- Figura 24.** Diagramas de Nyquist de filmes de eletrólito polimérico depositado entre eletrodos de platina: (a) eletrólito sem plastificante e (b) eletrólito plastificado. Os símbolos representam os dados experimentais e as linhas representam o ajuste utilizando o circuito equivalente proposto. 77
- Figura 25.** Esquema do circuito elétrico equivalente utilizado para ajustar os dados obtidos por EIS para filmes de eletrólito depositados entre eletrodos de platina. 78
- Figura 26.** Curvas I-V obtidas sob (a) 10 e (b) 100 mW cm⁻² de irradiação para células solares preparadas com eletrólitos contendo NaI e I₂ dissolvidos em diferentes matrizes: (—) copolímero P13, (—) mistura 1:1 (m/m) de P13 e GBL, (---) GBL. 80
- Figura 27.** Medidas da rugosidade da superfície de eletrodos de FTO-vidro EKO-EM1 produzidos pela Saint Gobain (a) antes e (b) após tratamento por imersão em solução aquosa de HF por 15 s. 89
- Figura 28.** Espectroscopia no UV-Vis para substratos de FTO-vidro EKO-EM1 da Saint Gobain: (---) antes e (—) após o tratamento por 15 s de imersão em solução aquosa de HF. 90
- Figura 29.** Corrente de curto circuito de 16 células solares com área ativa de 4,5 cm². As medidas foram realizadas sob uma lâmpada de 50 W (~ 10 mW cm⁻²). 91
- Figura 30.** Variação (a) da corrente de curto circuito e (b) do potencial de circuito aberto no decorrer do tempo para o módulo de 16 células solares conectadas em série. Medidas realizadas entre 12 e 13 h, em dias de sol aberto (●) ou dias nublados (■). 92
- Figura 31.** Fotografia do Módulo I sob irradiação em um dia nublado. O multímetro mostra o valor de V_{oc}. 93
- Figura 32.** Medidas de (a) potencial de circuito aberto e (b) corrente de curto circuito de 16 células solares com área ativa de 4,5 cm² e eletrólito

- polimérico plastificado. Medidas obtidas sob irradiação solar, ao meio-dia ($\sim 100 \text{ mW cm}^{-2}$), Janeiro de 2005, em Campinas, SP. 94
- Figura 33.** Curvas I-V e de Potência gerada para dois dispositivos (área ativa $4,5 \text{ cm}^2$) caracterizados diretamente sob o sol (intensidade $\sim 90 \text{ mW}$) : (a) dispositivo preparado com eletrólito sem plastificante; (b) dispositivo preparado com eletrólito plastificado. 95
- Figura 34.** Variação do desempenho de uma célula solar com $4,5 \text{ cm}^2$ de área ativa e eletrólito polimérico plastificado em função do tempo. As medidas dos parâmetros foram obtidas diretamente sob o Sol, ao meio-dia ($\sim 100 \text{ mWcm}^{-2}$). 96
- Figura 35.** Fotografia do Módulo II, obtida sob irradiação a 40 cm de uma lâmpada de 50 W. Nesta situação de irradiação pouco uniforme, o módulo forneceu um potencial de circuito aberto de 7,8 V, conforme mostrado no visor do multímetro. 98
- Figura 36.** Desempenho do módulo preparado com 13 células solares conectadas em série ao longo de um dia de irradiação sob exposição solar direta: (a) variação da fotocorrente e do potencial e (b) variação da potência máxima gerada pelo sistema. O horário corresponde ao Horário de Verão. 99
- Figura 37.** Fotografia de células solares após a exposição dos módulos no telhado: (a) Módulo II e (b) Módulo I. 103
- Figura 38.** Espectro de absorvância para soluções etanólicas de : (—) corante N3, (—) I_2 , (—) resíduo extraído de células solares do Módulo I, (—) resíduo extraído de células solares do Módulo II. 105

“On the arid lands there will spring up industrial colonies without smoke and smokestacks; forests of glass tubes will extend over the plains, and glass buildings will rise everywhere; inside of these will take place the photochemical processes that hitherto have been the guarded secret of the plants, but that will have been mastered by human industry which will know how to make them bear even more abundant fruit than nature, for nature is not in a hurry and mankind is.”

Giacomo Ciamician (1912)

Capítulo 1

1. INTRODUÇÃO

1.1. Energia Solar

O Sol é nossa principal fonte de energia, despejando diariamente sobre a Terra 1000 W m^{-2} , equivalente a 17 lâmpadas de 60 W a cada metro quadrado.¹ Assim sendo, a energia solar é uma alternativa muito promissora como fonte de energia limpa, barata, renovável e segura. Além disso, o seu aproveitamento permite a geração de energia em áreas remotas ou de difícil acesso.^{2,3}

A busca por fontes alternativas de energia têm tido um espaço crescente nas últimas décadas, impulsionada não só pelo esgotamento das fontes de combustíveis fósseis, mas pelo seu desastroso impacto ambiental. De acordo com Shell, a demanda energética em áreas remotas é cada vez maior, além de ser crescente a exigência pela produção de uma energia segura, renovável e limpa, como a energia solar. Além disso, o aproveitamento eficiente da energia solar pode ser feito a partir da utilização de pequenos espaços improdutivos, como telhados de construções nas áreas urbanas.⁴

No início de 1987, a Agência Internacional de Energia (IEA) estimou o valor empregado na energia solar como sendo da ordem de bilhões de dólares. Atualmente, células fotovoltaicas podem ser encontradas em relógios e calculadoras, além de serem usadas como sistema gerador de energia em barcos, estradas e em áreas rurais.⁴ Para o Brasil, a Shell Solar estimou um potencial de negócios de R\$ 60 milhões para o ano de 2003, com a venda de painéis fotovoltaicos.⁵

1.2. Histórico

Os fenômenos fotovoltaicos começaram a ser investigados a partir do século XIX. Em 1839 o cientista francês Becquerel desenvolveu as primeiras células solares baseadas no efeito fotovoltaico. Através do estudo do comportamento de sólidos em soluções eletrolíticas, Becquerel observou que a junção Cu/CuO produzia uma pequena corrente elétrica e voltagem quando expostas à luz.^{6,7}

Mais tarde, compostos sólidos de selênio também apresentaram uma dependência significativa das propriedades elétricas em função da luz, efeito que foi observado por Adams e Day, em 1876.⁷ Posteriormente, o óxido cuproso serviu para reforçar a idéia de que os semicondutores seriam os materiais mais promissores para a conversão de energia por processos fotovoltaicos.⁶ Em 1914, eficiências de aproximadamente 1 % já eram obtidas na conversão de energia pelas células de selênio.^{7,8}

O emprego tecnológico de células solares passou a ser mais explorado somente após a descoberta das junções p-n de silício, por Calvin Fuller, Gordon Pearson e Darryl Chapin, em 1954.⁹ Para este sistema, esses pesquisadores obtiveram 6 % de eficiência de conversão de energia, isto é, cinco vezes o valor obtido para as células de selênio primeiramente investigadas. Coincidentemente, ao mesmo tempo Donald Reynolds observou que o pó amarelo de sulfeto de cádmio poderia converter luz solar em eletricidade com uma eficiência de 6 %, apesar da sua instabilidade. Mais tarde descobriu-se que este sistema se tratava de uma heterojunção entre sulfeto cuproso e sulfeto de cádmio.¹⁰

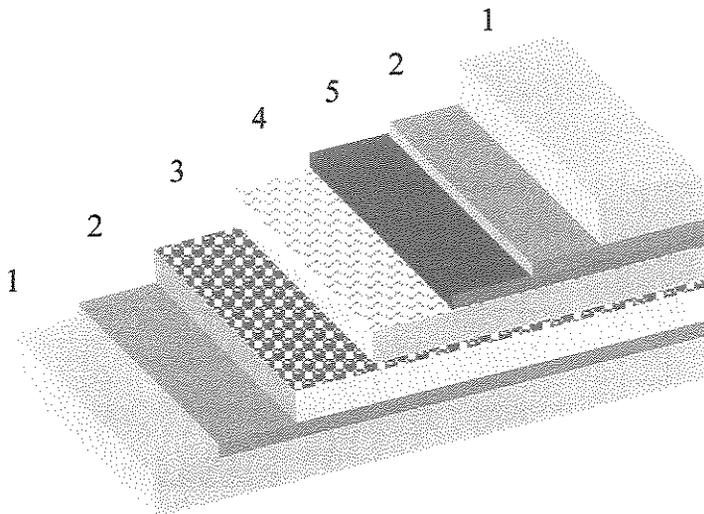
A demanda por uma fonte de energia segura e de longa duração, ocasionada pela corrida espacial, a primeira crise do petróleo e a necessidade de produzir energia em lugares remotos motivaram o desenvolvimento das células solares. Em 1958, a eficiência de conversão de energia para uma célula solar de silício monocristalino já atingia 15 %, quando estas células fotovoltaicas foram aplicadas pela primeira vez em um veículo espacial. A primeira aplicação terrestre deste tipo de dispositivo foi em um sistema telefônico numa área rural do estado da Geórgia, EUA.⁶

Os subsequentes avanços tecnológicos ocasionaram melhoras na eficiência de conversão das células solares, juntamente com a queda do custo de fabricação. Na década de 70, logo após a primeira crise do Petróleo em 1973, surgiu um crescente interesse na utilização das células solares como uma fonte alternativa para geração de energia em aplicações terrestres. Naquela ocasião, células fotoeletroquímicas constituídas de um filme monocamada de um semicondutor do tipo-n, como o TiO_2 ou o SnO_2 , começaram a ser investigadas. Como o aproveitamento do espectro solar para estes sistemas se restringia à faixa de radiação ultravioleta devido à alta energia de *gap* destes semicondutores (3,9 eV no caso do TiO_2), a eficiência obtida era muito baixa. Além disso, a possibilidade de recombinação dos pares elétron-buraco (excitons) formados no semicondutor após a absorção de fótons contribuía para diminuir ainda mais a eficiência de tais dispositivos. Um método utilizado para melhorar o desempenho desses dispositivos consistiu na sensibilização do semicondutor por um corante absorvedor de luz que, além de aumentar a quantidade de radiação solar absorvida, diminuía a recombinação, por facilitar a separação dos excitons.¹¹⁻¹³ No entanto, como a eficiência de conversão de energia apresentada era ainda inferior a 1% e, devido aos problemas de fotocorrosão dos materiais empregados, o aproveitamento da energia solar em grande escala através destas células solares acabou sendo limitado.^{2,3,14,15}

No início da década de 90, ao investigar as células solares de TiO_2 /corante, Michael Grätzel construiu um dispositivo cujo filme de óxido apresentava uma estrutura nanoporosa, ao invés da monocamada usualmente utilizada. Assim, conseguiu melhorar a eficiência das células solares, devido ao grande aumento de área superficial no filme de óxido semicondutor, com o conseqüente aumento da quantidade de corante adsorvido. Nesta época, M. Grätzel e O'Reagan obtiveram uma eficiência de ~ 10 %, o que motivou a retomada do estudo deste tipo de dispositivo em laboratórios do mundo inteiro.¹⁶

1.3. Células Solares Regenerativas de TiO₂/Corante

No cenário de exploração da energia solar, destacam-se as células fotoeletroquímicas de TiO₂ sensibilizado por corante (DSSC), ou células de Grätzel. Essas células consistem de um filme de óxido semiconductor do tipo-n nanoparticulado sensibilizado por um corante, depositado sobre um substrato condutor opticamente transparente. A montagem do dispositivo é finalizada com um eletrólito contendo um par redox e um contra-eletrodo com um filme de Pt depositado sobre um substrato condutor, originando um dispositivo do tipo “sanduíche” (Figura 1).



- (1) Substrato de vidro
- (2) Camada condutora de óxido dopado tipo-n
- (3) Filme de semiconductor tipo-n sensibilizado por um corante
- (4) Eletrólito contendo o par redox
- (5) Filme de Pt

Figura 1. Representação esquemática uma célula de óxido/corante, ou “célula de Grätzel”.

O mecanismo de funcionamento destas células é descrito a seguir. Com a incidência de luz, o corante absorve fótons, é excitado a um estado com energia maior que o fundo da banda de condução (BC) do TiO₂ e injeta elétrons na BC do

óxido. Os portadores de carga (elétrons) se difundem pelo filme nanoestruturado até o circuito externo. Com a perda do elétron no estado excitado, o corante decai para o estado fundamental em sua forma oxidada. O corante é então reduzido por um par redox presente no eletrólito, em geral I^-/I_3^- em um solvente orgânico. O par redox, por sua vez, é regenerado no contra-eletrodo, dando à célula um caráter regenerativo.¹⁷ Os princípios de funcionamento destas células estão representados de maneira simplificada na Figura 2 e nas equações de (1) a (5).¹⁸

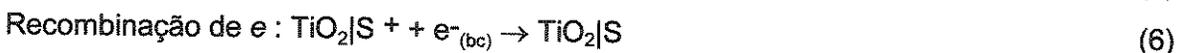
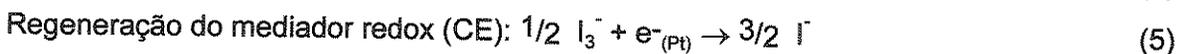
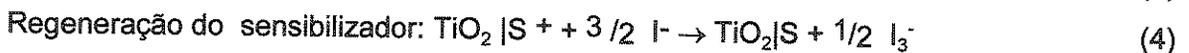
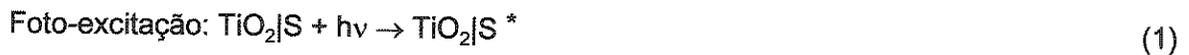
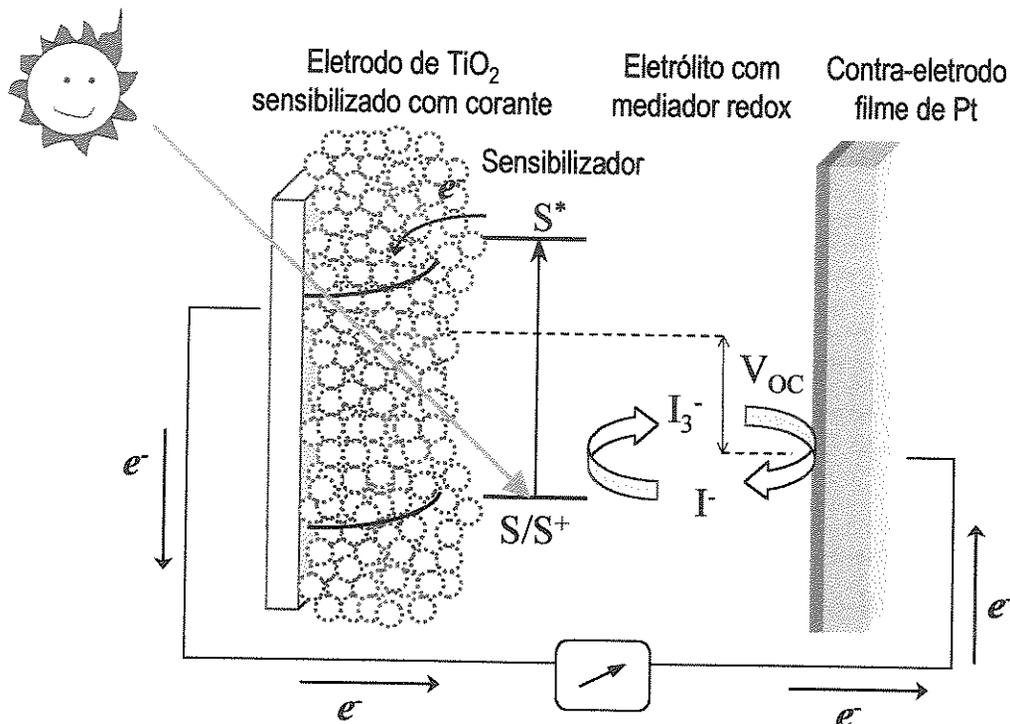


Figura 2. Esquema do princípio de funcionamento de uma célula fotoeletroquímica de TiO_2 / corante e das equações envolvidas nos processos de conversão de energia.¹⁸

As equações (6) e (7) na Figura 2 representam processos de perda na eficiência de conversão de energia. São processos indesejados, mas sempre presentes nas células de Grätzel constituídas por diferentes materiais. As reações podem ser de recombinação dos elétrons injetados na banda do TiO_2 com o corante oxidado (equação 6) ou com o triiodeto presente no eletrólito (equação 7). Este último processo é conhecido como "corrente de escuro", porque gera um fluxo de elétrons no sentido contrário ao do funcionamento das células em curto circuito.

Nestas células, o valor máximo de potencial de circuito aberto (*open circuit potential*, V_{OC}), é determinado pela diferença entre o nível de Fermi do semiconductor sob iluminação e o potencial redox do mediador de carga no eletrólito. A fotocorrente, ou corrente de curto circuito (*short circuit current*, I_{sc}) depende de uma série de fatores, incluindo as propriedades do corante com relação à eficiência de injeção de carga, a condutividade iônica e propriedades redox do eletrólito e as propriedades do semiconductor para coletar os elétrons injetados e conduzi-los ao circuito externo.^{14,15,17} A fotocorrente também depende fortemente da relação entre a cinética de injeção de elétrons (equação 2, Fig. 2) e a cinética de decaimento do corante do estado excitado ao estado fundamental (equação 3, Fig. 2). Como não há formação de pares elétron/buraco (excitons) no semiconductor, não haverá recombinação no seio deste material. A limitação imposta pelo semiconductor particulado é relacionada com o transporte de elétrons inter-partículas. Este, por sua vez, depende do contato elétrico entre as partículas no filme nanoestruturado.

Outra limitação das células regenerativas reside na utilização de eletrólitos líquidos, o que requer uma vedação perfeita para impedir problemas de vazamento e evaporação do solvente que comprometeriam o tempo de vida do dispositivo. Geralmente utilizam-se resinas epóxi para vedar as células. No entanto, tais materiais sofrem degradação devido ao ataque do solvente quando expostos a temperaturas maiores que 70 °C, e encarecem o processo de fabricação das células solares Além disso, as junções líquidas comprometem o formato dos dispositivos, reduzindo a aplicabilidade dos mesmos. Assim, esforços

têm sido concentrados na busca de materiais que possam substituir o eletrólito líquido nas células de Grätzel.

Com uma eficiência de conversão de energia da ordem de 10%, as células solares de TiO₂/corante já deveriam estar no mercado, competindo com as células de silício que, apesar de apresentarem uma eficiência maior, possuem um custo de fabricação bem mais elevado. Todavia, o fato de ainda não serem comercializáveis pode ser atribuído à baixa reprodutibilidade de resultados e também a problemas de estabilidade dos dispositivos. Assim, diversos pesquisadores se empenham ao estudo de tais dispositivos na busca para produzir dispositivos que sejam de fato comercializáveis.

De maneira geral, investigam-se as propriedades de cada componente da célula, a fim de otimizá-las e obter, assim, um dispositivo que apresente maior eficiência de conversão de energia global. Dentre os componentes, os mais estudados em nosso Laboratório são o filme de óxido nanocristalino e o eletrólito polimérico. A seguir será apresentada uma discussão sobre cada camada que compõe o dispositivo, incluindo a revisão bibliográfica dos mais recentes desenvolvimentos para cada uma.

1.3.1. Substrato

De uma maneira geral têm sido utilizados substratos de vidro recobertos com uma camada de óxido de estanho dopado com flúor (*flurine tin oxide*, FTO), ou de óxido de índio dopado com estanho (*indium tin oxide*, ITO), que apresentam uma resistividade da ordem de $10 - 20 \Omega \square$. Ultimamente tem sido observado um interesse em dispositivos construídos sobre substratos compostos por uma camada de ITO depositada sobre um substrato flexível de Poli(tereftalato de etileno), PET. A grande vantagem deste substrato é que permite que o dispositivo seja flexível, possibilitando aplicações mais abrangentes. Tais substratos eram pouco utilizados, já que a eficiência obtida era bem inferior à eficiência das células preparadas sobre eletrodos de vidro. Esse efeito foi relacionado principalmente ao contato elétrico e mecânico do TiO₂ depositado sobre o ITO-PET, que deveria ser

pouco eficaz uma vez que o óxido depositado não pode ser aquecido acima de 120 °C para não degradar o PET, impossibilitando a formação dos contatos de acordo com os procedimentos usuais de preparação, levando à obtenção de fotocorrentes baixas.^{18,19} Contudo, atualmente já foram desenvolvidos métodos de deposição do óxido sobre tais substratos possibilitando a formação de um bom contato elétrico e mecânico entre as duas camadas. O filme de TiO₂ foi obtido através da deposição de uma pasta de óxido P-25 da *Degussa* em etanol, sobre ITO-PET pelo método do bastão, seguido pela aplicação de pressão. Para este procedimento já foram reportados dispositivos flexíveis com eficiência de 4 – 5%.^{20,21} Esses resultados são muito promissores, uma vez que empresas de componentes eletrônicos têm demonstrado grande interesse na compra da tecnologia de células de TiO₂/corante flexíveis. No entanto ainda restam dúvidas sobre a estabilidade de tais dispositivos, já que os processos de vedação usualmente empregados em células preparadas com eletrodos de vidro não podem ser usados devido à temperatura de degradação do PET. Além disso, o PET é permeável à água, o que afeta a estabilidade do corante e do eletrólito, reduzindo o tempo de vida do dispositivo.²⁰ Assim, os substratos de vidro continuam sendo os mais empregados na confecção das células solares regenerativas.

Recentemente surgiu uma discussão interessante sobre a influência do substrato de FTO-vidro no potencial de circuito aberto das células de Grätzel. Através da técnica de Interferência Reflectiva, Turrión *et al.* concluíram que o desdobramento da banda de valência do FTO é controlado pela posição do nível de Fermi (determinado pela quantidade de elétrons na banda de condução do TiO₂) e pelo potencial de distribuição de carga na interface FTO/eletrólito. Esses fatores causam a existência de um limite para o potencial máximo (V_{OC}) da célula solar, que foi calculado como sendo 0,8 V. Os autores concluíram ainda que este valor é coerente com o fato de que, até hoje, não foi obtido experimentalmente nenhum valor de V_{OC} maior que 0.8 V para células de Grätzel preparadas pelo método convencional.²²

Também está sob questionamento o transporte de carga que ocorre na interface entre o substrato de FTO e o filme de óxido nanoestruturado. Recentemente, Ruhle *et al.* sugeriram que este transporte pode ser bem explicado através do tunelamento de elétrons e que influencia nas características das curvas de corrente em função do potencial no escuro e sob iluminação.²³

Embora os substratos em questão sejam disponíveis comercialmente, o fato de serem produzidos para aplicações tecnológicas em dispositivos faz com que o seu custo seja elevado. Esse é o motivo pelo qual optou-se por desenvolver este trabalho utilizando eletrodos de FTO-vidro que são vendidos comercialmente para portas de geladeiras usadas para comercializar sorvete. Por serem produzidos para uma aplicação mais corriqueira tornam-se mais baratos, apesar de não terem o melhor desempenho para a aplicação nas células solares, conforme será discutido em outra seção.

1.3.2. Filme Semicondutor Nanoestruturado

A morfologia do filme do óxido tem um papel crucial sobre o desempenho da célula solar. De modo geral, esse filme deve ter uma grande área superficial, para permitir que uma boa quantidade de moléculas de corante sejam adsorvidas em sua superfície. Além disso, deve conter muitas conexões interpartículas, de forma que os elétrons que atravessam o filme tenham diversas opções de caminho para percorrer. Também é necessário um grau adequado de porosidade, que permita que o eletrólito se distribua por toda a extensão do filme semicondutor.^{17,25-27}

O transporte eletrônico dentro do filme de óxido mesoporoso está em grande debate atualmente. Tanto do ponto de vista teórico como experimental tem havido esforços no sentido de entender e otimizar o processo de percolação de carga através do filme de TiO_2 .²⁸⁻³⁰ Ao passo que os debates teóricos se baseiam em diferentes interpretações do modelo de Montrol Scher para deslocamento aleatório de carga em sólidos desorganizados,³¹ a técnica de Espectroscopia de Impedância de Intensidade Modulada tem se mostrado como uma elegante ferramenta experimental para auxiliar o melhor entendimento dessa questão.³²

Alguns trabalhos já demonstraram que o coeficiente de difusão dos elétrons através do TiO_2 depende não só da intensidade de luz que atinge o dispositivo,^{33,34} mas também da distribuição de *traps*, isto é, regiões com diferentes potenciais que formam “armadilhas” para os portadores de carga.^{31,35} Este fator, por sua vez, tem sido amplamente discutido, uma vez que ainda não há um consenso sobre os efeitos dos *traps* no desempenho das células solares, ou seja, ainda não se sabe ao certo se atuam positiva ou negativamente na passagem da fotocorrente pela célula. Todavia já foi bem estabelecido que a temperatura ao qual o filme de TiO_2 é submetido após ser depositado (usualmente 450 °C) influencia na distribuição dos *traps*, sendo que um aquecimento acima de 400 °C é mais indicado para a preparação das células de Grätzel.³⁵

Diversos métodos de modificação das propriedades do TiO_2 surgiram como uma tentativa de minimizar os efeitos da reação de recombinação dos elétrons injetados no semicondutor com o corante excitado ou com o par redox presente no eletrólito. Um dos métodos de modificação propostos consiste no aumento da condutividade eletrônica do filme de TiO_2 através da incorporação de nanotubos de carbono. As células solares assim preparadas apresentaram corrente de curto circuito maior do que aquelas onde apenas o TiO_2 foi empregado, todavia um aumento na corrente de escuro também foi observado.³⁶ Um outro método aparentemente mais eficaz consiste na deposição de uma camada isolante na superfície do filme de óxido, isto é, uma camada que impede que os elétrons injetados possam se recombinar. Com este propósito foram preparados dispositivos através do recobrimento do TiO_2 com semicondutores com um potencial de banda mais negativo, como o Nb_2O_5 e o SrTiO_3 .³⁷ Recentemente foi também empregada a deposição de uma camada de Al_2O_3 , sendo que os dispositivos preparados em substratos flexíveis apresentaram eficiência de ~ 5 % sob 10 mW cm^{-2} e AM 1.5 (condição padrão de medida quando o Sol está a 45° acima do horizonte).²² Para células preparadas com eletrodos de vidro e filmes de TiO_2 recobertos com CaCO_3 , foram obtidos 9,3 % de eficiência sob irradiação a 95 mW cm^{-2} e AM 1.5.³⁸

Outros parâmetros que agem sobre o TiO_2 também foram investigados. Um deles consiste na inserção de cátions com pequeno raio iônico, como Li^+ , no eletrólito. Esse cátion é adsorvido na superfície do TiO_2 , diminuindo o nível de energia do fundo da banda de condução deste óxido. Esse artifício causa a diminuição do potencial de circuito aberto, aumento na corrente de curto circuito e aumento da eficiência global.³⁹ Também foi investigado o efeito do tratamento do TiO_2 com diferentes ácidos, no qual observou-se que o uso de HCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ leva a um aumento do potencial de circuito aberto, diminuição na corrente de curto circuito, aumento na quantidade de corante adsorvida e aumento no fator de preenchimento das células.⁴⁰

Muito se investiga sobre a síntese de TiO_2 , visando obter filmes com propriedades morfológicas adequadas à aplicação nas células solares, além da busca pela redução dos custos de produção. Um método muito empregado de síntese consiste em variações de rotas sol-gel, onde diferentes precursores têm sido testados. Os mais comumente utilizados são o isopropóxido de titânio^{41,42} e o tetracloreto de titânio.^{43,44} Muitos autores se dedicam à investigação dos diversos parâmetros da síntese sol-gel (pH, temperatura e grau de peptização), e a correlação com o desempenho das células solares.^{41,45}

Outro método frequentemente investigado consiste na síntese "*template*". Neste tipo de síntese, prepara-se um filme do material desejado no interior de uma membrana hospedeira que apresente estrutura porosa, sendo os poros da membrana utilizados como padrão para o crescimento do material convidado. Um material amplamente empregado como *template* é o acetato de celulose,⁴⁶⁻⁴⁸ embora outros materiais também estejam sendo aplicados atualmente.⁴⁹ Como matéria-prima para a obtenção do óxido podem ser empregados diferentes precursores, ou pode-se usar partículas do próprio óxido, como o TiO_2 *Degussa P-25*. Este método pode ser realizado de forma rápida e barata, sendo obtidos resultados comparáveis ou melhores do que aqueles obtidos quando utiliza-se o óxido preparado pelo procedimento usual.⁴⁸

Métodos mais diretos de preparação de filmes de TiO_2 consistem no ajuste das propriedades de óxidos comerciais, como o P25 da *Degussa*, através da adição de surfactantes em suspensões do óxido comercial.^{50,51}

Ainda sobre a obtenção dos filmes de TiO_2 , um aspecto que merece destaque são as técnicas de deposição. As técnicas usualmente empregadas consistem na deposição por *doctor blading*,⁵² *spin coating*⁵³ e *screen printing*.⁵⁴ Essa última é de extrema importância, já que é a mais adequada para a aplicação na confecção em larga escala. Uma outra técnica que está sob investigação é “*DC magnetron sputtering*”, que permite a obtenção de filmes com estrutura colunar, área superficial interna grande e diversas conexões interpartículas, aos quais foram atribuídos a alta eficiência obtida (~ 7%).⁵⁵ Esse método também é um forte candidato para a fabricação das células solares regenerativas em larga escala. Recentemente foram preparados filmes de TiO_2 com estrutura colunar a partir de uma deposição por evaporação reativa oblíqua com feixes de elétrons, seguido por tratamento do filme a 500 °C. Embora a corrente obtida tenha sido bastante elevada, a eficiência de conversão de energia não ultrapassou 4 %.⁵⁶

Uma investigação sistemática da influência da espessura de filmes compactos de TiO_2 nas propriedades de dispositivos preparados com eletrólitos condutores de buraco foi realizado por Peng *et al.*⁵⁷ Esses autores utilizaram uma técnica de deposição por spray automatizada, através da qual foi determinada a espessura ideal para os filmes de óxido. Segundo os autores, a reprodutibilidade das células solares é garantida pela alta reprodutibilidade das características dos filmes obtidos a partir dessa técnica de deposição.⁵⁷

Existem também trabalhos que estudam o uso de outros semicondutores, como o ZnO ,^{58,59} SnO_2 ,⁶⁰ e compósitos de ZnS e ZnO .⁶¹ No entanto, as melhores eficiências ainda são reportadas para dispositivos preparados com o TiO_2 , sendo este o material mais promissor para o emprego nas células com corante.

1.3.3. Corante

Um corante ideal para ser aplicado nas células solares regenerativas deveria absorver toda a luz com comprimento de onda inferior a 920 nm, possuir

grupos carboxilados ou fosfanados que permitam o estabelecimento de uma ligação química com as partículas do óxido semicondutor e, sob excitação luminosa, deveria injetar elétrons na banda de condução do semicondutor com rendimento quântico igual à unidade. Deve ainda ter um nível energético de estado excitado um pouco acima do nível de energia do fundo da banda de condução do óxido, minimizando perdas energéticas durante o processo de injeção de elétrons. O potencial redox deve ser suficientemente alto para que o seu estado oxidado possa ser regenerado pelo par redox presente no eletrólito e ainda deve ser estável por aproximadamente 10^8 ciclos, o que corresponderia a uns 20 anos sob irradiação natural.¹⁷ Os melhores resultados relatados na literatura dizem respeito ao emprego de complexos polipiridínicos de rutênio, os corantes comerciais N3 (ou Ruthenium 535) e "Black Dye" (ou Ruthenium 620-1H3TBA), ambos da *Solaronix*.^{62,63}

A busca por novos corantes é hoje um dos principais focos de diversos grupos de pesquisa que trabalham com as DSSC. No último ano aumentou consideravelmente a literatura sobre novos corantes, incluindo corantes orgânicos,⁶⁴ corantes extraídos de frutas,⁶⁵ semicondutores de "quantum dots",⁶⁶ polímeros condutores⁶⁷ além de novos corantes pancromáticos.⁶⁸⁻⁷⁰ Há inclusive a busca por corantes que possam ser empregados em células preparadas com outros óxidos, além do TiO_2 .⁷¹ Essa busca intensa é impulsionada pela tentativa de aumentar a eficiência das células através do melhoramento da captura de luz nas regiões do infravermelho, além do elevado custo dos corantes comerciais N3 e Black Dye. Além disso, a estabilidade desses corantes já foi questionada como sendo insuficiente para permitir a comercialização das células de Grätzel.^{72,73} Neste contexto, a grande aposta foi um complexo de Ru conhecido por N 719, o qual tem sido amplamente aplicado nas células solares.⁷⁴⁻⁷⁶ Contudo, embora esse corante possa ser mais estável que o corante N3, ainda não foi atingida a estabilidade necessária para a aplicação comercial.^{77,78} Dois novos corantes denominados Z907 e Z910 foram sintetizados e, segundo os autores dos trabalhos, apresentam melhor estabilidade do que os corantes anteriormente utilizados.^{79,80} Dentre estes, a grande aposta está no corante Z910 que, além de

apresentar a maior estabilidade já obtida até o momento, garante uma ampla absorção do espectro de irradiação solar.⁸⁰ A estrutura dos corantes polipiridínicos de Ru são apresentadas na Figura 3.

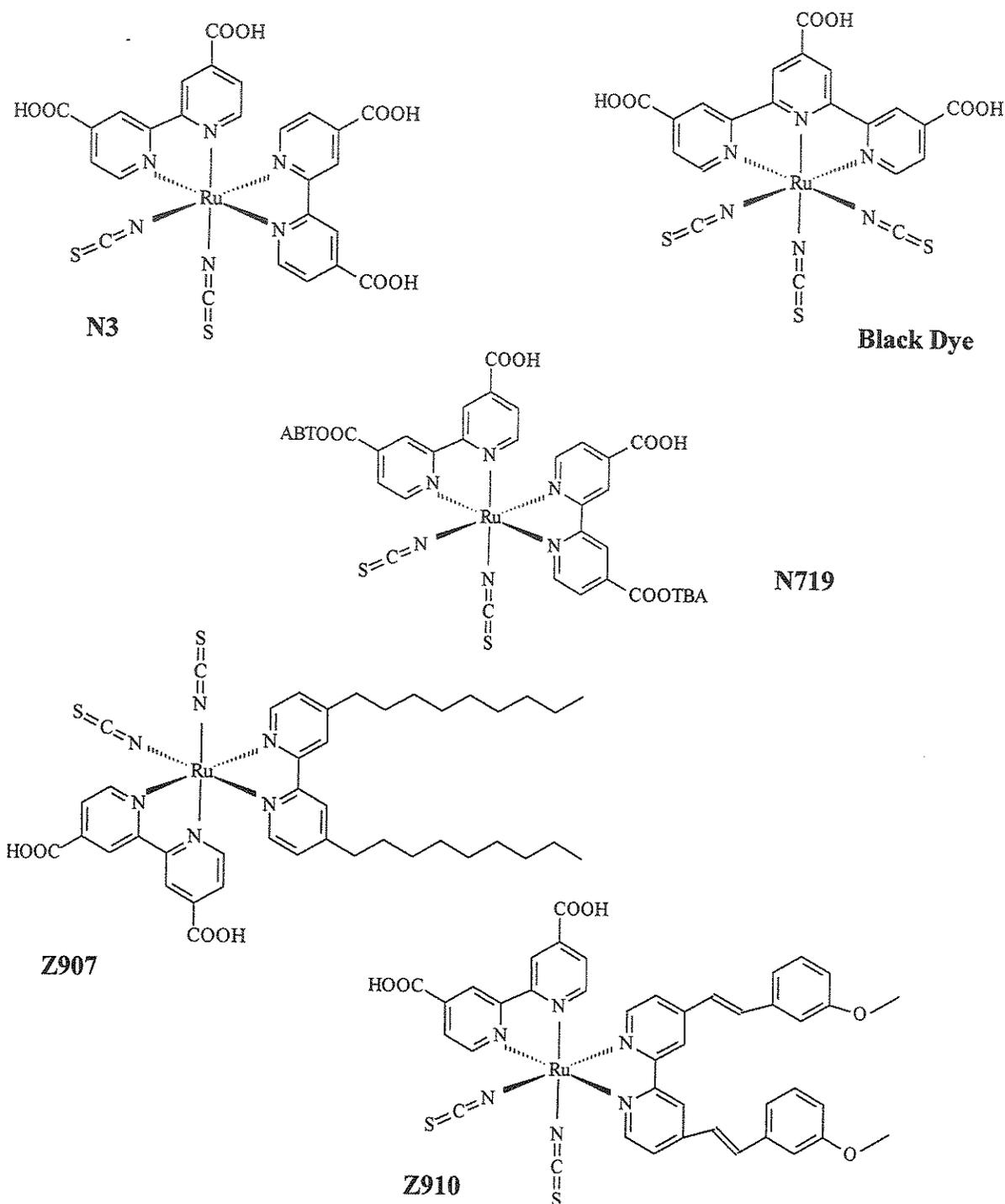


Figura 3. Estrutura dos corantes mais utilizados nas células solares de Grätzel.

Além da síntese de novos corante, esforços também têm sido concentrados no estudo das interfaces óxido/corante e corante/eletrólito, na tentativa de ampliar o entendimento dos fenômenos existentes para possibilitar a confecção de células solares com maior aplicabilidade.^{74,76,81-83}

1.3.4. Eletrólito

As células solares de TiO_2 /corante usualmente são preparadas com um eletrólito líquido, consistindo de um solvente não-aquoso com o par redox I^-/I_3^- . A eficiência de conversão de energia desses dispositivos é bem elevada, todavia o procedimento de montagem das células é dificultado pela etapa de vedação necessária para impedir a perda de eletrólito por evaporação, o que pode comprometer o funcionamento da célula solar, especialmente para dispositivos construídos sobre substratos flexíveis.

No passado havia uma preocupação em desenvolver métodos de selagem e novos materiais, a fim de obter uma melhor vedação dos dispositivos. Nesse contexto destacou-se o uso da resina comercial Surlyn (da *Dupont*), que ao ser submetida a temperaturas de $\sim 100^\circ\text{C}$, e pressão de 2 atm age como um bom vedante.⁸⁴ No entanto, nos últimos anos foi crescente a busca por alternativas que viessem a substituir o eletrólito líquido convencional e, assim, eliminar essa etapa de vedação, simplificando o procedimento de montagem dos dispositivos. Nesse novo contexto, surgiram como alternativa o uso de meios sólidos como os condutores de buraco,⁸⁵⁻⁸⁹ eletrólitos poliméricos^{22,52,90-93} e líquidos iônicos.⁹⁴⁻⁹⁸

Líquidos iônicos que a temperatura ambiente possuem boa estabilidade química e térmica, condutividade iônica elevada e baixa pressão de vapor estão se tornando uma boa alternativa para as células solares regenerativas. Até o presente momento, a maior eficiência de conversão de energia reportada foi de 7 %, para intensidades de luz inferiores a 100 mW cm^{-2} , por Wang *et al.*⁸⁴ O bom funcionamento desses líquidos iônicos foi interpretado de acordo com a existência de um mecanismo de Grothus, o qual seria responsável por aumentar o coeficiente de difusão dos íons triiodeto no meio.⁹⁵ Kubo *et al.* concluíram que a

gelificação de líquidos iônicos leva à obtenção de maior estabilidade sob condições de temperatura elevada, sem prejudicar o desempenho do dispositivo. No entanto, relataram que a fotocorrente produzida com líquidos iônicos ainda é inferior àquela obtida com os líquidos orgânicos usualmente empregados.⁹⁶ Além disso, atualmente há uma forte tendência ao emprego de líquidos iônicos como aditivos em eletrólitos líquidos ou poliméricos.^{97,98} Para um eletrólito polimérico baseado em poli(óxido de etileno) e LiI, contendo TiO₂ e o líquido iônico iodeto de 1-metil-3-propil-imidazólio, Zhang *et al.* obtiveram uma eficiência 3,2 % sob irradiação policromática de 100 mW cm⁻².⁹⁸

Células solares preparadas com condutores de buraco também estão sob investigação. São usados com frequência condutores como o CuI, e o CuSCN, mas esses dispositivos ainda não ultrapassaram 3 % de eficiência, além de serem instáveis.⁸⁷ Polímeros condutores também já foram empregados como condutores de buracos para células de TiO₂/corante. No entanto, a eficiência de conversão de energia ainda é baixa. Para um dispositivo preparado com Poli(anilina) dopada com ácido dodecilbenzosulfônico, a eficiência chegou apenas a 1,15 % sob 100 mW cm⁻².⁸⁸

Na busca por eletrólitos alternativos, os eletrólitos poliméricos continuam se destacando. Atualmente, as pesquisas envolvendo sistemas poliméricos para a aplicação em células solares estão concentradas em eletrólitos plastificados e eletrólitos géis. Eletrólitos plastificados são aqueles onde a matriz principal é composta por um polímero contendo um agente plastificante. Este é adicionado para dar maior mobilidade às cadeias poliméricas e, assim, elevar a condutividade iônica do sistema. Já no caso dos eletrólitos géis, uma rede polimérica é embebida com uma solução do eletrólito para “solidificar” o sistema. Geralmente esses eletrólitos são constituídos por uma pequena fração do material polimérico e freqüentemente são denominados “quase-sólidos”.

Dos sistemas compostos por eletrólitos plastificados, os mais investigados consistem de polímeros baseados em derivados de PEO contendo poliéteres de baixa massa molar (como o polietilenoglicol), ou solventes orgânicos polares de baixa massa molar, tais como carbonato de etileno, carbonato de propileno, γ -

butirolactona ou misturas desses solventes.^{22,99-101} Para células fotoeletroquímicas preparadas com o eletrólito polimérico constituído do copolímero Poli(epicloridrina-co-óxido de etileno)_{50/50} plastificado com γ -butirolactona foi obtida uma eficiência de 5,3% para dispositivos flexíveis sob luz difusa (10 mW cm^{-2}).²² Esse resultado é comparável aos obtidos com eletrólito líquido.

Um método alternativo para a obtenção de eletrólitos poliméricos plastificados consistiu na incorporação de partículas inorgânicas na matriz polimérica, formando compostos híbridos orgânico-inorgânico.^{92,93} Para partículas de TiO_2 incorporadas em Poli(óxido de etileno) foram obtidas eficiências de $\sim 4 \%$ sob irradiação solar direta.⁹³

Para eletrólitos géis, resultados promissores também têm sido observados.^{79,102-104} Wang *et al.* utilizaram o copolímero poli(fluoreto de vinilideno-co-hexafluorpropileno) para gelificar um eletrólito baseado em 3-metóxi-propionitrila. Utilizando o corante Z907, os autores obtiveram uma eficiência de 6,1 % sob 100 mW cm^{-2} .⁷⁹

Para aprimorar os eletrólitos preparados com diferentes matrizes, a investigação das propriedades do par redox está em destaque. Muitos pesquisadores têm se dedicado à elucidação e ao aprimoramento do transporte iônico no interior do eletrólito^{105,106} e através da rede porosa de TiO_2 ,¹⁰⁷ além da busca por pares redox que possam substituir o corrosivo par I^-/I_3^- amplamente utilizado nas células de Grätzel.¹⁰⁸⁻¹¹⁰ Como principal alternativa aparecem os pseudo-halogênicos, como os pares $(\text{SCN})_2/\text{SCN}^-$ e $(\text{SeCN})_2/\text{SeCN}^-$.^{109,110}

Além dessas modificações, a influência de aditivos com caráter básico (terc-butilpiridina, anéis com átomos de nitrogênio e pirazole) no eletrólito também está sob investigação.^{88,111-113} Nesse contexto, alguns trabalhos relacionam a esses elementos a capacidade de modificar o nível de Fermi no filme de óxido, proporcionando um aumento no valor do potencial de circuito aberto dos dispositivos.¹¹³ Por outro lado, Tan *et al.* sugerem que a 4-terc-butilpiridina tem capacidade de suprimir as reações de recombinação e a corrente de escuro para células preparadas com condutores de buracos, melhorando a eficiência desses dispositivos.⁸⁸

1.3.5. Contra-eletrodo

O contra-eletrodo também exerce um papel fundamental no desempenho das células solares de TiO_2 /corante, pois é na interface desta camada que ocorre a regeneração do par redox existente no eletrólito. Assim, é necessário que o material de composição do contra-eletrodo seja compatível com o par redox, geralmente I^-/I_3^- . Até hoje o material mais aceito é a platina, sendo usados contra-eletrodos constituídos de um filme de Pt depositada sobre eletrodos de ITO ou FTO em vidro ou PET.

A camada de metal pode ser depositada por *sputtering* ou através da decomposição térmica de sais de platina em solução de isoprano, sendo que, para ambos os métodos de preparação, o dispositivo apresenta um bom funcionamento. Embora o custo final das células solares seja elevado pelo uso desse metal, ele ainda é amplamente utilizado, já que apresenta estabilidade química no meio onde é empregado e boa reversibilidade na reação de regeneração do triiodeto.^{114,115} Em trabalhos recentes é visível a preocupação com o custo dos contra-eletrodos, já que o uso da platina pode encarecer a fabricação das células solares. Em uma investigação sobre a espessura da camada de platina, Fang *et al.* observaram que, mesmo variando a espessura deste filme entre 2 e 415 nm, nenhuma diferença significativa é observada no desempenho das células solares preparadas com eletrólito líquido.¹¹⁶ Em uma investigação com células preparadas com eletrólito líquido contendo o par I^-/I_3^- , Ma *et al.* relataram que materiais como aço, níquel e ITO depositado em substrato flexível de poli(naftalato de etileno) apresentam estabilidade se aplicados como contra-eletrodo.¹¹⁷ Esses resultados são importantes, uma vez que permitem a redução nos custos de fabricação das células solares e o desenvolvimento de novos tipos de dispositivos flexíveis.

1.4. Módulos e aplicação em larga escala

Atualmente as células fotovoltaicas de silício são utilizadas na maioria dos processos de geração de energia solar. De um modo geral, utilizam-se módulos, isto é, conjuntos de células solares conectadas em série para ampliação da potência e aplicação eficiente em sistemas terrestres, tais como: comunicações, bombeamento de água, processamento de alimentos, sistemas de refrigeração, sinalização automática, eletrificação de cercas, abastecimento energético para casas e carros. No Brasil, os primeiros módulos fotovoltaicos foram produzidos em 1979, a partir de células importadas. Entre 1983 e 1984, substratos de silício começaram a ser produzidos para células solares. Hoje, há um programa governamental de eletrificação de comunidades isoladas que prevê a instalação de painéis fotovoltaicos e aerogeradores. Em 2003, o coordenador da Cresesb (Centro de Referência Para Energia Solar e Eólica Sérgio Salvo Brito) estimou que havia entre 10 e 12 MW de energia solar instalada no Brasil, com previsões de crescimento que poderiam chegar a 25 % nos anos seguintes.⁵

Apesar de todos os avanços realizados de forma a baratear e facilitar a fabricação, as células de silício ainda apresentam alto custo de produção, já que para obter um dispositivo que apresente boa eficiência na conversão de energia luminosa em eletricidade são necessários produtos com um grau de pureza muito elevado e tecnologias avançadas. O ar do laboratório deve ser filtrado e os equipamentos muito bem higienizados, o que encarece a produção destes materiais em grande escala. Além disso, a produção de silício de alta pureza consome uma alta quantidade de energia, que é maior do que a energia que os dispositivos irão gerar durante todo o seu tempo de uso. Assim, esforços têm sido centralizados na busca de células alternativas, que possam substituir as células de silício na geração de energia, de forma a facilitar e baratear a produção em larga escala.

Embora a literatura sobre módulos produzidos com as células solares de Grätzel não seja vasta, a quantidade de trabalhos publicados foi crescente nos

últimos anos. Esse é um bom indicativo de que este tipo de dispositivo já está deixando a escala piloto para em breve estar circulando no mercado.

Existe uma grande expectativa com relação a este sistema, que reside no fato de que estas células apresentam eficiência de conversão de energia mais elevada sob irradiação luminosa de baixa intensidade. Embora a eficiência usualmente apresentada pela célula de silício seja elevada, ela é máxima somente para uma intensidade de irradiação solar máxima decaindo consideravelmente com a diminuição da intensidade luminosa e modificação do ângulo de incidência da irradiação. Assim, esperava-se que a média da eficiência exibida durante um dia inteiro de irradiação poderia ser maior para o sistema composto com as células de TiO_2 /corante do que um sistema similar composto por células de silício.

Impulsionados por este objetivo, entre 1994 e 1996 Grätzel e Kay produziram módulos solares baseados em células fotoeletroquímicas de TiO_2 /corante.¹¹⁸ As diversas camadas que compõem cada célula foram depositadas entre duas grandes placas de vidro. O fotoeletrodo consistiu de uma camada de TiO_2 anatase e outra de rutilo, com 10 μm cada uma depositadas sobre FTO. Como sensibilizador, utilizou-se um composto de coordenação de Ru e o eletrólito consistiu de uma solução com 0,8 mol L^{-1} de iodeto de tetrabutylamônio e 0,2 mol L^{-1} de I_2 em acetonitrila. O contra-eletrodo poroso consistiu de grafite e negro de fumo. As 6 células conectadas em série, com área 4,7 x 0,7 cm cada, forneceram uma eficiência de 5,29 % com relação à área total e 5,65 % com relação à área ativa. O teste de estabilidade deste sistema revelou que o desempenho permaneceu constante por 100 dias, sob irradiação direta com lâmpada de Xe com intensidade ajustada em 80 mW cm^2 e com filtro UV.¹¹⁸ A eficiência obtida para o módulo foi inferior à eficiência obtida por Grätzel para uma única célula. Além disso, alguns dos procedimentos de montagem das células regenerativas dificultam a construção de sistemas grandes, como por exemplo a deposição de óxido pelo método do bastão (*“doctor blading”*). Um dos motivos desfavoráveis à produção de células grandes decorre do fato de que o aumento da área ativa parece ocasionar a diminuição da eficiência de conversão de energia.

Em 2002, foi desenvolvido na ECN (*Energy Research Centre of the Netherlands*, Holanda) um processo de manufatura das células solares em uma linha semi-automatizada. Cada célula foi preparada com 2,5 cm² de área ativa e foram combinadas de forma a obter 68 cm² de área ativa em 100 cm² de área total. A eficiência de conversão de energia é de 4 % em relação à área total do módulo.¹¹⁹ As células individuais foram conectadas em série, de forma a obter a soma dos potenciais e manter a corrente constante. A reprodutibilidade da linha foi considerada boa, embora possa ser melhorada. Segundo os autores do trabalho, a perda de reprodutibilidade está relacionada ao filme de TiO₂, mesmo que este tenha sido depositado por um método automatizado (*screen-printing*). Um outro ponto crucial estava no aproveitamento da área total. Foi relatado que a porcentagem de área ativa em relação à área total teve que ser reduzida para evitar perdas ôhmicas. Logo, se faz necessário minimizar este fator. Resultados de estabilidade não foram apresentados, embora seja afirmado que este parâmetro é bem controlado para aplicações em ambientes internos (*indoor*).¹¹⁹ Petersson *et al.* também confeccionaram um módulo utilizando métodos industriais para aplicação *indoor*.¹²⁰ Esses autores observaram que os módulos têm boa estabilidade sob circunstâncias especiais, i. e., intensidade de luz inferior a 5000 lux, temperatura entre -10 e 50 °C e umidade relativa em torno de 50 %.¹²⁰

Módulos confeccionados por métodos mais artesanais também foram reportados. Kang *et al.* construíram um módulo usando procedimentos mais simples, como a deposição do TiO₂ pelo método do bastão e contra-eletrodos semitransparentes preparados pela decomposição térmica de um sal de platina. Nesse sistema, os contatos elétricos foram feitos diretamente entre o fotoeletrodo de uma célula e o contra-eletrodo da célula adjacente. Segundo esse autor, este tipo arranjo minimiza a perda ôhmica pelos contatos elétricos. Para a conexão em série de 9 células, com uma área ativa de 64 cm² cada, obtiveram corrente de curto circuito de 220 mA e potencial de circuito aberto de 5,7 V. Como a transmitância total do módulo foi de 60 %, sugeriu-se a aplicação deste como janela elétrica em estabelecimentos comerciais ou residências.¹²¹

Em 2004, Toyoda *et al.* investigaram módulos com área ativa de 6400 cm^2 , preparados com eletrólitos líquidos.¹²² A potência fornecida ao longo de um dia de exposição solar foi comparada com aquela gerada por um módulo comercial de silício com potência nominal de 55 W. Concluiu-se que o módulo de células de TiO_2 /corante forneceram uma quantidade maior de energia, principalmente em dias nublados. Essa observação está de acordo com a previsão feita através do estudo de células pequenas (área ativa $\leq 1,0 \text{ cm}^2$), em escala de bancada, onde se observou que é uma propriedade intrínseca das células de Grätzel apresentarem maior eficiência de conversão de energia sob intensidades de irradiação luminosa menores. Como o mesmo não ocorre para as células de Si, a eficiência integrada ao longo de um dia foi maior para as células de Grätzel, fazendo com que estas levem vantagem sobre as concorrentes que já estão no mercado. Em seis meses de funcionamento dos módulos, estimou-se que aqueles preparados com células de Grätzel geraram entre 10 e 20 % mais energia do que o módulo de silício.¹²² Esse trabalho, além de confirmar a expectativa de que as células solares de TiO_2 /corante poderiam superar as células de Si em termos de geração de energia, serviu para motivar e alavancar as pesquisas para aprimoramento desses módulos solares.

Neste mesmo ano, Okada *et al.* mostraram que o sucesso do desempenho de módulos de células solares de TiO_2 /corante pode ser limitado pelo aumento da resistividade dos substratos com o aumento da área dos mesmos.¹²³ Neste trabalho, duas células solares com eletrólito líquido foram preparadas em substratos de vidro recobertos com ITO/FTO com área de 100 cm^2 . Em uma das células, uma grade de Ni foi depositada sob a camada de ITO/FTO para atuar como coletor de corrente. A eficiência de conversão de energia obtida sob AM 1.5 e 100 mW cm^{-2} foi de 4,3 % para a célula preparada com o coletor metálico e de apenas 0,3 % para aquela cujo substrato de ITO/FTO não foi modificado.¹²³ Com estes resultados ficou evidente que, assim como é feito nos módulos solares de silício monocristalino, é necessário adicionar um coletor de corrente aos substratos dos módulos solares de TiO_2 /corante.

Ainda em 2004, Daí *et al.* compararam a montagem de módulos a partir da ligação das células unitárias em série ou em paralelo. Os autores concluíram que o primeiro tipo é mais simples para ser produzido em larga escala, embora o segundo tipo permita a obtenção de uma eficiência de conversão de energia mais elevada.¹²⁴ No início de 2005, o mesmo grupo de pesquisa montou uma estação de geração de energia de 60 W utilizando 6 painéis confeccionados com módulos de células de Grätzel. Cada módulo foi preparado pela ligação em paralelo de 18 células, resultando numa área ativa de 187,2 cm². A seguir, 8 módulos foram conectados em série para originar um painel com área ativa de 1497,6 cm², que apresentou corrente de curto circuito de 2,25 A e 6 V de potencial sob irradiação de 95 mW cm⁻².¹²⁵

Apesar de todo o avanço na fabricação dos módulos, de modo geral acredita-se que a reprodutibilidade dos dispositivos pode ser melhorada. Além disso, parece haver consenso sobre a questão da estabilidade das células solares e dos módulos, que permanece sendo o maior obstáculo para a sua comercialização.

Capítulo 2

2. OBJETIVOS

Este projeto visou montar e caracterizar módulos de 9 V usando células solares regenerativas de corante preparadas a partir de materiais disponíveis comercialmente em escala industrial e de baixo custo. Para isso, estudou-se sistematicamente as propriedades de filmes de óxido depositado sobre eletrodos transparentes a partir de uma suspensão aquosa de TiO_2 e o ajuste da condutividade iônica de um eletrólito baseado em poli(óxido de etileno-co-epicloridrina), NaI e I_2 . Inicialmente foram construídas e caracterizadas células solares com área ativa de 1 cm^2 . Após, foram construídos dois módulos, cada um composto por 16 células solares com área ativa de $4,5 \text{ cm}^2$ cada, e área ativa total de 72 cm^2 . Cada célula foi composta por um substrato condutor de FTO-vidro, um contra eletrodo de um filme de Pt depositada em FTO-vidro e o filme de TiO_2 sensibilizado por corante e eletrólito polimérico previamente otimizados.

Assim, o trabalho de pesquisa foi organizado nas seguintes etapas:

- Caracterização sistemática do filme de óxido de titânio.
- Ajuste da composição do eletrólito polimérico que resulta na condutividade iônica máxima, estudando-se a variação da condutividade com a quantidade de sal dissolvido na matriz.
- Utilização de um plastificante no eletrólito polimérico otimizado, para melhorar a fotocorrente das células solares.
- Caracterização por técnicas fotoeletroquímicas de dispositivos com área ativa de 1 cm^2 , em um banco óptico composto por lâmpada de Xe.

- Caracterização por técnicas fotoeletroquímicas de dispositivos com área ativa de $4,5 \text{ cm}^2$ diretamente sob o Sol.
- Montagem de módulos de células solares com área ativa de $4,5 \text{ cm}^2$ conectadas em série, e caracterização fotoeletroquímica sob irradiação solar.

Capítulo 3

3. FILME DE TiO₂

3.1. Introdução

O Laboratório de Polímeros Condutores e Reciclagem (LPCR) tem se dedicado ao estudo de células solares de TiO₂/corante preparadas com um eletrólito sólido polimérico em substituição ao eletrólito líquido. Os dispositivos são células constituídas por um eletrodo transparente de ITO (*indium tin oxide*) ou FTO (*fluorine tin oxide*) modificado com um corante de rutênio (foto-sensibilizador), recobertos com o eletrólito e usando um contra-eletrodo constituído por um filme de platina depositada em eletrodo de ITO-vidro ou FTO-vidro. A célula apresenta a seguinte configuração:

vidro|ITO ou FTO | TiO₂-corante || polímero + par redox || Pt|ITO ou FTO|vidro

Quando se utiliza eletrólito polimérico, as características químicas e morfológicas do eletrodo nanoestruturado tornam-se ainda mais críticas para o bom funcionamento da célula. Um grau adequado de porosidade é importante para permitir a penetração do eletrólito contendo o par redox, e permitir que o transporte de massa das espécies eletroativas por difusão seja efetivo, garantindo a regeneração do corante oxidado.

Para preparar filmes semicondutores para as células solares, um óxido muito empregado consiste em uma suspensão de TiO₂ comercial da *Solaronix* (Ti-Nanoxide-T). Apesar da facilidade de empregar o TiO₂ da *Solaronix*, já que a suspensão já vem pronta para aplicação e dos resultados obtidos geralmente

serem muito promissores, seu custo é significativamente elevado (US\$ 760 cada 50 g de suspensão),¹²⁶ o que desencoraja a utilização deste material.

Como alternativa mais barata, usualmente utiliza-se o TiO_2 Degussa P-25[®], (um material de baixo custo disponível comercialmente), para aplicar nas células regenerativas. O TiO_2 P-25 é constituído de óxido com 70 % de anatase e 30 % de rutilo, com tamanho médio de partículas da ordem de 10 a 100 nm. O preparo da suspensão consiste basicamente na dispersão do pó em água, seguida por adição de acetilacetona com Triton X-100, para obter uma suspensão bastante viscosa e que permita obter um filme poroso após a etapa do tratamento térmico.⁵⁰

Para realizar este trabalho foi utilizada uma suspensão comercial de TiO_2 que apresenta um custo inferior à suspensão da Solaronix e que é produzido para aplicações mais corriqueiras. No entanto, esta suspensão não apresenta as características mais favoráveis à aplicação em células solares. Assim, para empregá-la na confecção dos dispositivos foi necessário otimizá-la, *i.e.*, concentrar a solução.

O emprego de surfactantes também é muito importante, já que este material é o responsável pela aderência do filme de TiO_2 ao substrato de ITO ou FTO, e também pela formação dos contatos elétricos interpartículas e a obtenção de uma estrutura mesoporosa durante a etapa de aquecimento do TiO_2 suportado.¹²⁷ Os surfactantes usados são variados, sendo os mais comuns o Triton X-100 e o Polietilenoglicol, PEG. Este último surfactante é empregado em diversas concentrações, além poder apresentar massa molar de 200 a 50000 g mol^{-1} . Embora o mais empregado seja o PEG 20000 (massa molar 20000 g mol^{-1}), trabalhos recentes apontam como mais indicado o PEG 50000.¹²⁸ Contudo, parece certo que tanto a massa molar quanto a porcentagem ótima de surfactantes devem ser otimizados para cada TiO_2 , de forma a interagir positivamente com o tamanho das partículas e área superficial da suspensão de óxido disponível. Neste trabalho foi investigado o efeito da variação da porcentagem de PEG 20000 à suspensão aquosa de TiO_2 HPW- 25R, da *Catalyst & Chemicals Ind. Co., Ltd.*. Também foi realizado um estudo substituindo-se esse surfactante pelo polímero Poli(óxido de etileno-co-epicloridrina)_{87/13}, da *Daiso Co., Ltd.*

3.2. Parte Experimental

3.2.1. Preparação das suspensões de TiO₂

O TiO₂ utilizado neste trabalho foi fornecido pela *Catalyst & Chemicals Ind. Co. Ltd.* (Osaka, Japão) na forma de uma suspensão aquosa de partículas coloidais, referência HPW-25R, com diâmetro de partícula ~ 25 nm, área superficial 72 m² g⁻¹, concentração 11 %, pH 1,8 e densidade 1,2-1,4 g cm⁻³, de acordo com as especificações do fabricante. Uma análise por difração de raios-X mostrou que a amostra é constituída por 100 % de óxido na forma anatase.

A suspensão não pôde ser utilizada da maneira como foi recebida por ser bastante diluída, o que dificultou a deposição do filme de óxido sobre o eletrodo transparente. Assim, o primeiro tratamento aplicado foi a concentração da suspensão em rotaevaporador, a 65°C. Determinou-se que, após este tratamento, a concentração de TiO₂ em suspensão aquosa passou de 0,12 g m L⁻¹ para 0,45 g mL⁻¹.

O tratamento seguinte consistiu na adição de Polietilenoglicol com massa molar 20000 g mol⁻¹ (PEG 20000), ou do co-polímero Poli(óxido de etileno-co-epicloridrina) 87:13 (P13), com massa molar média 9 x 10⁵ g mol⁻¹, na suspensão de óxido previamente concentrada. A dissolução foi obtida através da adição do sólido (copolímero ou surfactante) na suspensão, após 72 h sob agitação com aquecimento brando (50 °C). Foram preparadas suspensões aquosas do óxido variando-se a porcentagem de surfactante adicionada em 9, 17, 23, 29, 33 ou 40 % (m/m) em relação ao TiO₂. Também foram preparadas suspensões com adição do copolímero, para obter compósitos contendo 2, 5, 9 ou 17 % (m/m) de P13. A porcentagem de surfactante adicionada foi escolhida de acordo com as porcentagens usualmente empregados na literatura, que variam entre 10 e 40%, sendo que, acima disso, foram reportados filmes muito heterogêneos e com menor número de conexões interpartícula.¹²⁹ Já para a escolha da porcentagem de copolímero a ser adicionada considerou-se a baixa solubilidade deste material em

água e, portanto, optou-se por utilizar baixas quantidades deste material. É importante mencionar que não foi encontrado nenhum caso parecido na literatura.

3.2.2. Caracterização das suspensões de TiO_2

As suspensões contendo P13 foram caracterizadas através de análise elementar para carbono e hidrogênio em um aparelho Pekin Elmer Series II CHNS/O Analyzer 2400. Essa análise foi aplicada ao pó obtido após aquecimento das suspensões por 30 min a 450 °C.

Todas as suspensões preparadas foram caracterizadas por análise termogravimétrica (TGA) em um aparelho Thermogravimetric Analyser TGA 2950 da TA Instruments em atmosfera oxidante, da temperatura ambiente até 450 °C, isoterma de 30 min nesta temperatura e a seguir aquecimento até 900 °C. A taxa de aquecimento foi mantida constante em 10 °C min^{-1} durante todo o processo. Para obter as amostras para a análise por TGA as suspensões foram mantidas sob agitação por 48 h e após este tempo foram retiradas alíquotas de 0,5 mL.

Os filmes depositados sobre eletrodos de vidro recobertos com uma camada de FTO foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um instrumento JEOL JSM 6360 LV acoplado a um computador. Também foram obtidas medidas da rugosidade superficial e da espessura dos filmes em um rugosímetro Alpha Step 200 da Tecnor Instruments. Esse equipamento não estava acoplado a nenhum computador ou impressora, sendo necessário fotografar a tela do monitor do aparelho para obter um registro das análises feitas.

Após a sensibilização pelo corante, os filmes suportados em FTO-vidro foram analisados por espectrofotometria na região do visível utilizando um equipamento da Hewlett Packard, modelo 8453, acoplado a um computador.

Após a caracterização das suspensões preparadas e dos respectivos filmes depositados em eletrodos transparentes realizou-se a montagem das células fotoeletroquímicas. Todas as suspensões preparadas foram utilizadas, a fim de

verificar qual delas fornecia ao dispositivo um melhor desempenho final na conversão de energia.

3.2.3. Montagem das células fotoeletroquímicas

A montagem das células solares foi efetuada de acordo com procedimentos anteriormente desenvolvidos no LPCR.¹³⁰⁻¹³² A deposição do filme de TiO₂ sobre eletrodos transparentes foi feita utilizando um bastão de vidro, *i.e.*, método *doctor blading*, empregando uma fita adesiva para controlar a espessura do filme. Foram utilizados eletrodos transparentes de FTO-vidro da *Saint Gobain*, referência EKO-EM1 (10-14 Ω □). Os eletrodos do filme nanoestruturado foram sensibilizados com o corante pela imersão em solução do complexo em etanol, durante aproximadamente 20 horas. Após este período, os eletrodos foram retirados da solução do corante e enxaguados com etanol. O corante utilizado foi o *cis*-[(dcbH₂)₂Ru(NCS)₂], onde dcbH₂ = 4,4'-(CO₂H)₂-2,2'-bipiridina (Ruthenium 535 ou N3, da Solaronix). O eletrólito sólido consistiu no par NaI / I₂ incorporado no copolímero poli(óxido de etileno-co-epicloridrina) contendo os co-monômeros na proporção 87:13 (P13). A matriz polimérica, o sal de iodo e o iodo foram dissolvidos em acetona e a solução resultante foi aplicada sobre o fotoeletrodo modificado com o corante por evaporação (*casting*). Após a evaporação do solvente, um contra-eletrodo de FTO-vidro ou ITO- vidro revestido com um filme de Pt foi colocado sobre o sistema, fechando o circuito. O contra-eletrodo foi preparado através da deposição por *sputtering* de filmes de platina com 400 Å de espessura. A deposição foi feita utilizando um equipamento do Instituto de Física Gleb Wataghin (IFGW) da Unicamp, durante 4 min, com potência de 50 W e vazão de 45 cm³ min⁻¹ de argônio.

3.2.4. Caracterização fotoeletroquímica das células

As células confeccionadas nesta etapa do trabalho apresentaram área ativa de 1,0 cm² e foram caracterizadas em banco óptico constituído por uma lâmpada

de Xe (150 W, da Oriel), um obturador eletro-mecânico, lentes para colimar o feixe, e filtros para UV e IV. A lâmpada de Xe é utilizada por emitir um espectro de irradiação semelhante ao espectro solar. Para controlar a intensidade de irradiação utilizaram-se filtros com diferentes densidades ópticas, sendo que a determinação da irradiância foi feita com um detector de silício Optical Power Meter, modelo 1830-c da Newport.

Os parâmetros medidos para caracterizar as células foram:

- Potencial de circuito aberto (V_{oc}).
- Corrente de curto circuito (I_{sc}).
- Fotocorrente em função do potencial (curva I-V).
- Fotocorrente em função da intensidade de irradiação incidente.

A eficiência de conversão de energia das células (η) é calculada através da potência máxima do dispositivo (P_{max}), que corresponde a ponto de inflexão da curva de corrente versus potencial, isto é, ao ponto onde o produto dos valores de fotocorrente (I_m) e potencial (V_m) tem o valor máximo (equação 8). Um outro parâmetro que caracteriza o dispositivo é o fator de preenchimento, (*fill factor*, ff), que corresponde à relação entre a potência máxima e a potência teórica (P_{th}), sendo esta última obtida pelo produto entre a corrente de curto circuito (I_{sc}) e o potencial de circuito aberto (V_{oc}), conforme a equação 9.

$$\eta = \left(\frac{P_{max}}{Irradiância \times Área} \right) \times 100\% \quad (8)$$

$$ff = \frac{P_{max}}{P_{th}} = \frac{I_m \times V_m}{I_{sc} \times V_{oc}} \quad (9)$$

3.3. Resultados e Discussões

3.3.1. Análise Termogravimétrica

Na Figura 4 estão apresentadas as curvas de perda massa em função da temperatura e a primeira derivada referentes a cada uma das suspensões preparadas de TiO_2 com o P13, além da curva obtida para o copolímero puro.

Pelo termograma obtido para o copolímero puro é possível verificar que a perda de massa inicia em temperatura acima de $200\text{ }^\circ\text{C}$ e a $450\text{ }^\circ\text{C}$ praticamente todo o material polimérico já foi pirolisado. Isso é um bom indicativo de que esse material pode ser usado na aplicação de interesse, já que na obtenção de filmes para aplicação em células solares são aplicados tratamentos térmicos à $450\text{ }^\circ\text{C}$ e após este tratamento deve restar somente o TiO_2 . Qualquer resíduo de material orgânico poderia agir como uma camada isolante no meio do filme semicondutor.

No entanto, se o resíduo obtido após $450\text{ }^\circ\text{C}$ para cada suspensão corresponde somente ao TiO_2 , então seria possível questionar por que esse resíduo aparece em diferentes porcentagens de massa em cada termograma da Figura 4. Como para todos os casos partiu-se de uma suspensão aquosa com $0,45\text{ g mL}^{-1}$ de TiO_2 , seria esperada uma mesma quantidade de resíduo ao final da degradação do copolímero. Provavelmente a diferença na porcentagem de massa residual (massa de óxido) foi causada por pequenas diferenças no procedimento experimental, *i.e.*, diferença no tempo em que a alíquota de suspensão ficou exposta ao ambiente antes de ser realizada a análise. Essa diferença no tempo de exposição causa a perda de água por evaporação em proporções não controladas, levando à modificação da concentração de óxido nas alíquotas retiradas.

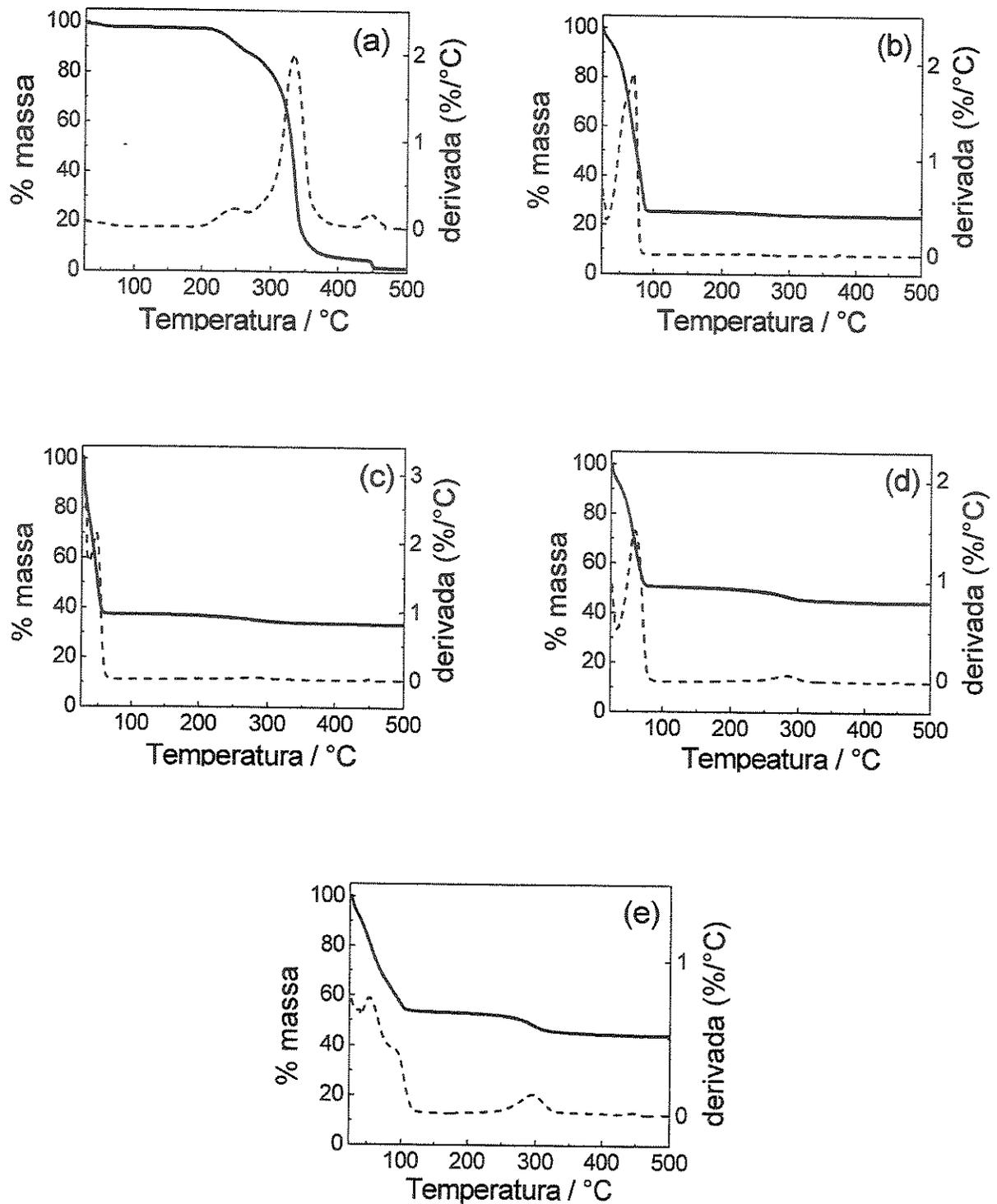


Figura 4. Curvas de perda de massa (—) e primeira derivada (---) para suspensões aquosas de TiO₂ com o copolímero P13 para (a) o copolímero puro e suspensões contendo (b) 2 %, (c) 5 %, (d) 9 % e (e) 17 % (m/m) do copolímero em relação ao TiO₂.

Os termogramas obtidos para o PEG 20000 puro e para as suspensões preparadas com adição deste surfactante são apresentados na Figura 5. É possível observar que o PEG 20000 puro é todo degradado entre 200 e 400 °C, o que o torna um material muito interessante para este tipo de aplicação, já que não deixa resíduos no filme de óxido, após o tratamento térmico. Além disso, esse material auxilia na formação de contato mecânico entre as partículas de óxido e substrato, impede a aglomeração do TiO₂ durante o aquecimento e origina um filme de semiconductor mesoporoso, necessário para o melhor funcionamento das células solares.

Para os termogramas da Figura 5, assim como no caso anterior (Figura 4), existem diferenças na porcentagem de massa residual para cada suspensão analisada. Neste caso a explicação para esta observação é a mesma dada anteriormente, a qual sugere que as diferenças se devam a diferentes porcentagens de perda de água devido aos diferentes tempos de exposição das alíquotas de suspensão ao ambiente antes de ser efetivada a análise térmica.

Observando a Figura 5 é possível ainda verificar que a temperatura de início de degradação do PEG 20000 nas diferentes suspensões difere daquela observada para o PEG puro. Este efeito pode ser devido à adsorção deste material na superfície do TiO₂.

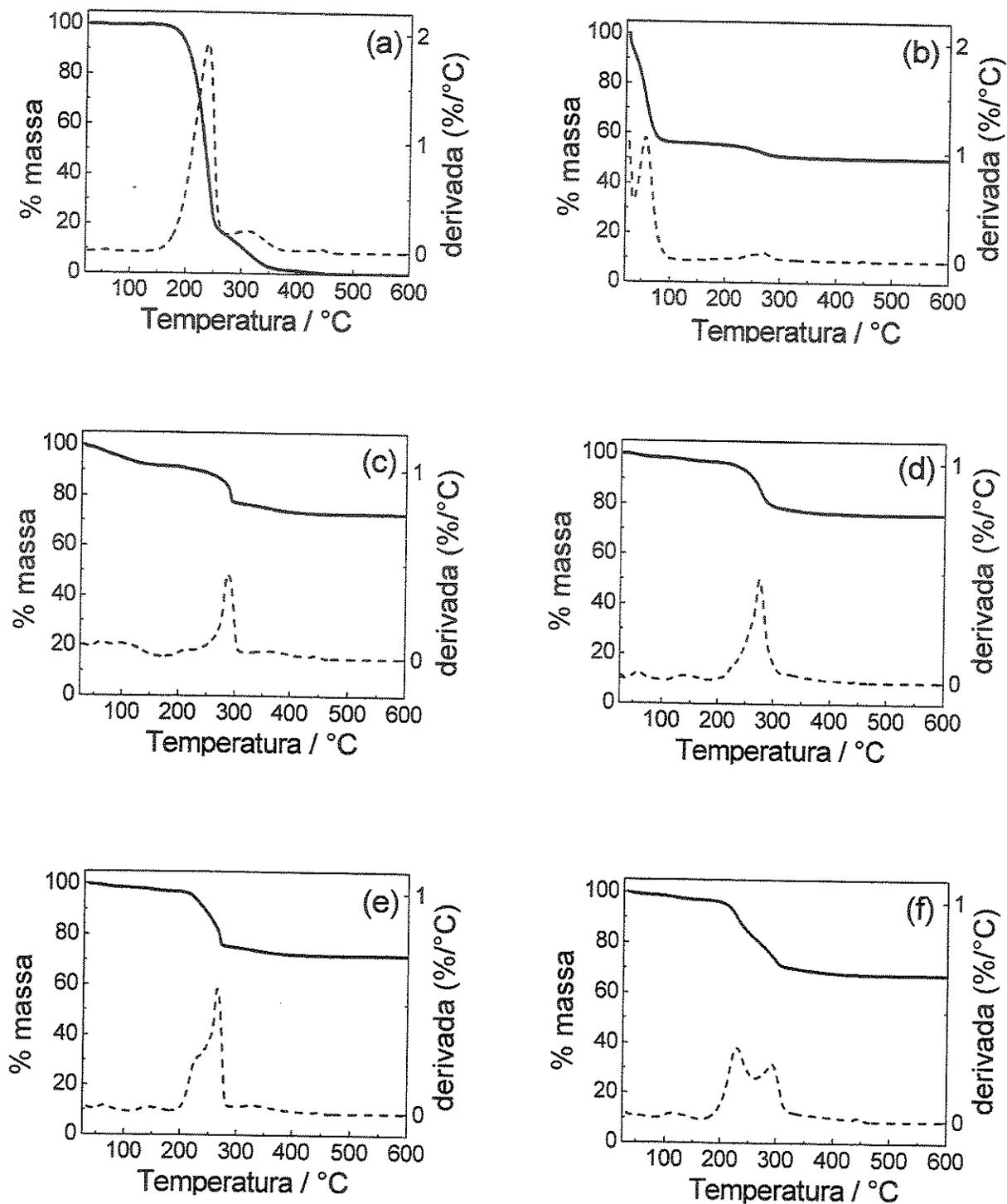


Figura 5. Curvas de perda de massa (—) e primeira derivada (---) para suspensões aquosas de TiO_2 com o surfactante PEG 20000 obtidas para (a) o surfactante puro e suspensões contendo (b) 9 %, (c) 17 %, (d) 23 %, (e) 29 % e (f) 33 % (m/m) do surfactante em relação à massa de TiO_2 .

3.3.2. Análise Elementar

A análise elementar do resíduo obtido confirmou que, após o tratamento térmico, o filme de TiO_2 não apresenta dos materiais orgânicos adicionados (polímero ou surfactante). Como os filmes de TiO_2 apresentam alta aderência ao substrato não foi possível retirá-los por raspagem para realizar a análise. Por esta razão, as amostras foram preparadas utilizando-se alíquotas das suspensões que foram submetidas ao mesmo tratamento térmico aplicado na preparação dos fotoeletrodos para as células solares e o pó resultante foi analisado.

Através dos resultados obtidos foi possível confirmar que praticamente todo o material polimérico foi degradado, já que as porcentagens de carbono e hidrogênio detectadas foram menor do que 0,3 % para todas as amostras. Portanto, o resíduo é constituído somente de TiO_2 .

3.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

Foram feitas imagens por MEV da superfície dos filmes de TiO_2 depositados sobre substrato de FTO-vidro. As imagens foram obtidas em diversas regiões dos filmes e em diversos aumentos, sendo aqui apresentadas as mais representativas, isto é, aquelas que melhor retratam a morfologia geral das superfícies em questão.

Algumas das micrografias obtidas para os filmes preparados a partir da deposição de suspensões com diferentes porcentagens de P13 estão apresentadas na Figura 6.

Através das imagens obtidas com aumento de 200 vezes verificou-se que todos os filmes apresentam rachaduras, independente da porcentagem de copolímero na suspensão de partida. Provavelmente esse efeito não se deve ao uso do material polimérico e sim à etapa de secagem do filme de óxido. Após a deposição da suspensão de TiO_2 no substrato, o filme formado é deixado em repouso para secar à temperatura ambiente parcialmente coberto por uma placa de vidro, antes da etapa de tratamento térmico. Assim, muito provavelmente as rachaduras se formam quando esta secagem ocorre de maneira rápida, como num

dia de muito calor, por exemplo. Esse aspecto de “terra rachada” já foi observado para filmes de TiO_2 depositados pelo mesmo método utilizado neste trabalho, porém empregando outra suspensão de óxido (*Ti-nanoxide-T, Solaronix*).¹³¹

No entanto, não é possível dizer se tais rachaduras atuam positiva ou negativamente no desempenho do dispositivo, visto que são falhas no filme de óxido e, portanto, diminuem os contatos elétricos das partículas naquela região. Por outro lado, facilitam a penetração do eletrólito polimérico por toda a extensão da camada semicondutora, o que é importante para que todo o corante que está adsorvido esteja em contato próximo com o par redox.

Comparando as micrografias com aumento de 200 vezes é possível verificar que os filmes preparados a partir de compósitos com 9 ou 17 % de P13 apresentam falhas espalhadas por toda a superfície. O mesmo não é observado nos filmes preparados de compósitos com menor porcentagem de copolímero. Esse efeito não foi atribuído à etapa de tratamento térmico visto que, além do fato de que os quatro filmes analisados foram preparados simultaneamente, o aquecimento para degradação do material polimérico é feito de forma lenta ($10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$), iniciando na temperatura ambiente. Muito provavelmente, tais falhas se devem à formação de aglomerados do material polimérico na suspensão, que não são uniformemente espalhados durante a deposição do filme e, após degradados, originam buracos na cobertura dos filmes. Esses buracos são melhor caracterizados nas micrografias apresentadas na Figura 7, com aumento de 1000 e 10000 vezes, onde é possível ainda verificar que, de modo geral, o filme obtido do compósito com 9 % de copolímero apresenta buracos mais largos, mas em menor quantidade quando comparado ao filme obtido do compósito com 17 % de copolímero. Muito provavelmente a formação dos aglomerados poliméricos na suspensão de óxido pode estar relacionada ao fato de que o copolímero em questão é pouco solúvel no solvente usado (água).

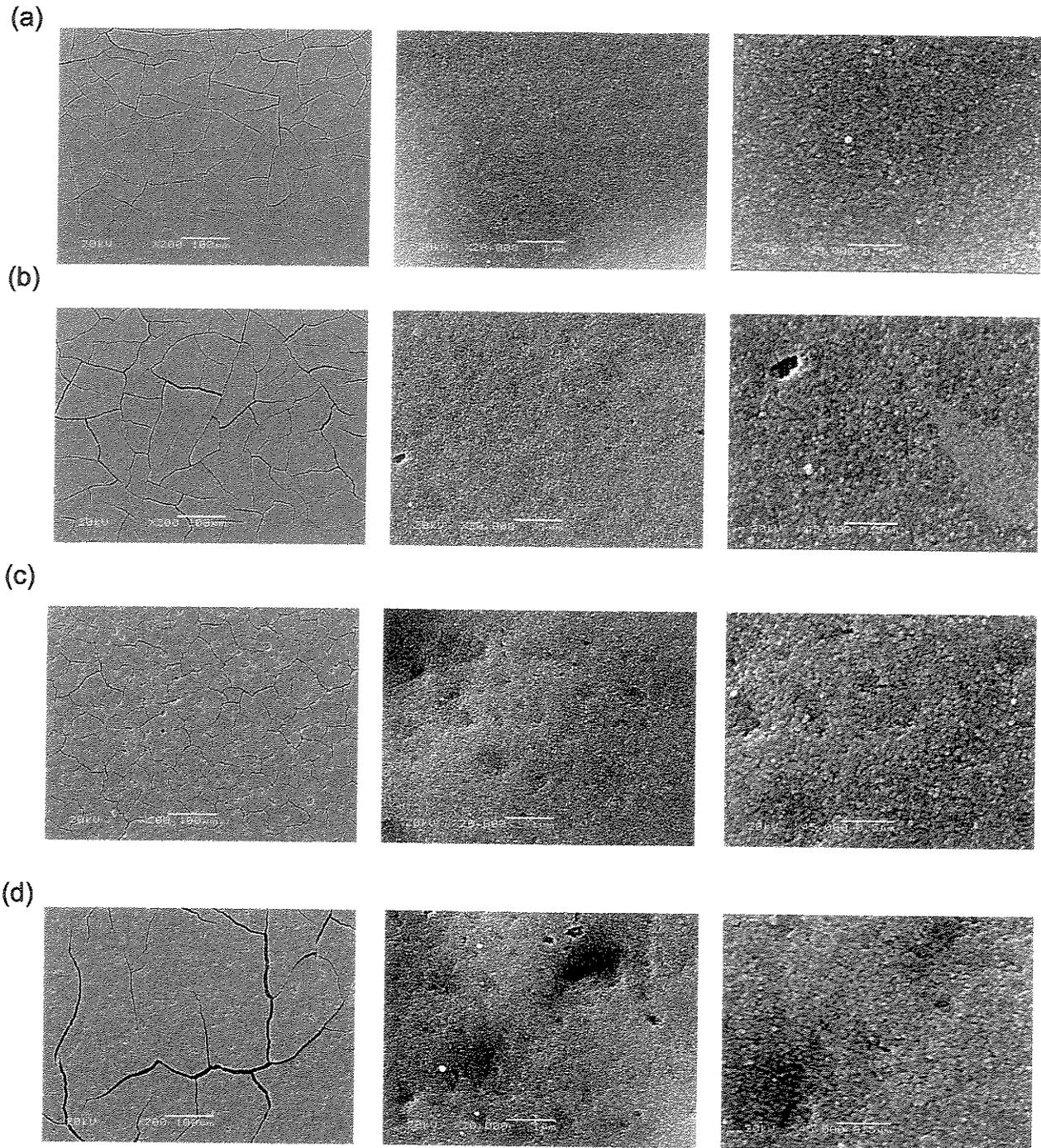


Figura 6. Micrografias obtidas por MEV para filmes de TiO_2 depositados a partir de suspensões do óxido com: (a) 2%, (b) 5 %, (c) 9 %, (d) 17 % m/m de P13. Primeira coluna à esquerda, aumento de 200 vezes; coluna do meio, aumento de 20000 vezes; coluna da direita, aumento de 45000 vezes.

Na Figura 7 também são apresentadas micrografias obtidas com aumento de 20000 e 450000 vezes. Essas imagens mostram que todos os filmes obtidos por compósitos de 2 e 5 % de P13 são homogêneos e aqueles obtidos de compósitos com maior concentração de copolímero são mais irregulares.

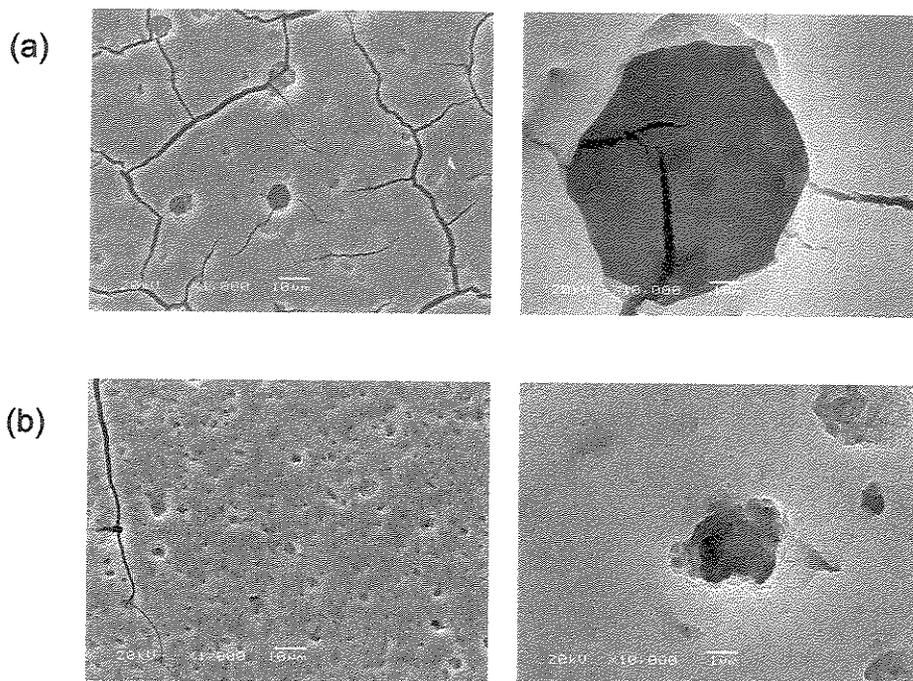


Figura 7. Micrografias obtidas por MEV para filmes de TiO_2 depositados a partir de suspensões do óxido com: (a) 9 e (b) 17 % m/m de P13, mostrando as falhas na cobertura dos filmes. Coluna da esquerda, aumento de 1000 vezes; coluna da direita, aumento de 10000 vezes.

Na Figura 8 estão apresentadas as micrografias dos filmes de TiO_2 depositados a partir das suspensões do óxido com diferentes porcentagens de PEG 20000. As imagens apresentadas com aumento de 20000 e 45000 vezes mostram que todos os filmes obtidos são bastante homogêneos, sugerindo que o

PEG ficou bem dissolvido e evitou a formação de aglomerados que originariam buracos. Neste caso, um aumento na quantidade de surfactante adicionado à suspensão de partida auxilia na obtenção de filmes porosos e ao mesmo tempo regulares, tendência distinta da observada para o copolímero, quando uma grande quantidade desse material prejudicava a estrutura do filme obtido após o tratamento térmico.

A análise das micrografias apresentadas na Figura 8 não permite prever quais filmes darão bons resultados ao serem aplicados nas células solares. No entanto, a partir dos resultados obtidos num rugosímetro foi possível perceber que alguns desses filmes possuem uma espessura menor. Filmes com menor espessura apresentam menor absorção de luz e menor quantidade de corante adsorvida, afetando o desempenho das células solares, conforme será discutido nas próximas sessões.^{33,133}

Micrografias em outras escalas também foram obtidas, mas foram omitidas já que a morfologia verificada é similar àquela observada para o aumento de 200 vezes na Figura 6.

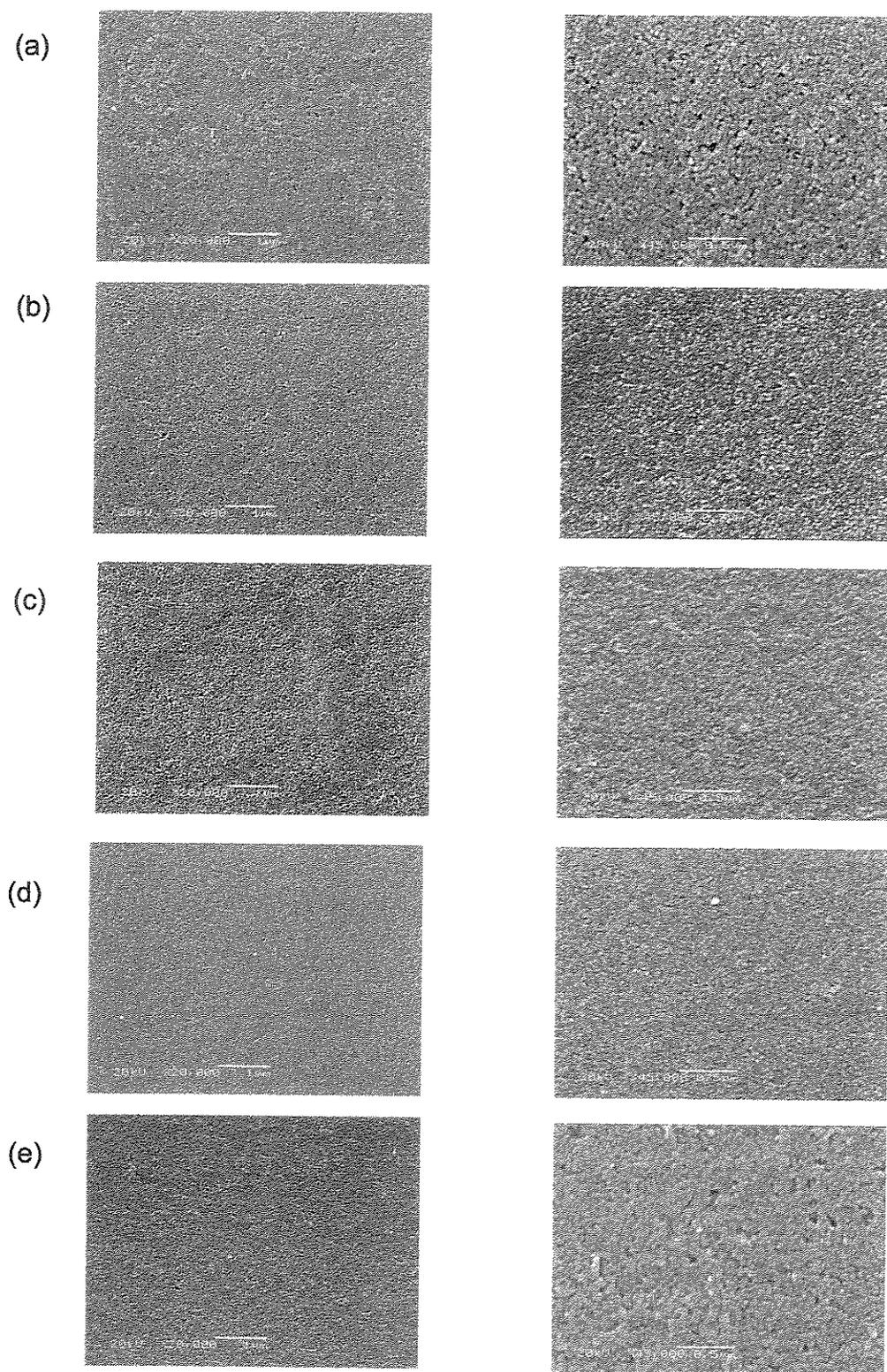


Figura 8. Micrografias obtidas por MEV para filmes de TiO_2 depositados a partir de suspensões do óxido com: (a) 9%, (b) 17 %, (c) 23 %, (d) 29 % e (e) 33% m/m de PEG 20000. Coluna da esquerda, aumento de 20000 vezes; coluna da direita, aumento de 45000 vezes.

3.3.4. Rugosidade e Espessura

Medidas da rugosidade e espessura dos filmes analisados por MEV foram obtidas em um rugosímetro. Na Tabela 1 estão apresentados os dados obtidos para um filme de cada tipo. Os valores correspondem às características observadas no centro dos filmes de TiO₂.

Tabela 1. Espessura e rugosidade dos filmes de TiO₂ depositados sobre eletrodos de FTO-vidro a partir de suspensões aquosas do óxido com aditivos. Os valores correspondem às características observadas no centro dos filmes.

Aditivo	% aditivo (m/m)	Espessura / μm	Rugosidade / nm
Copolímero P13	2	7	550
	5	6	300
	9	5	700
	17	10	500
Surfactante PEG20000	9	3	35
	17	3	46
	23	3	110
	29	6	63
	33	6	30

Embora tenha sido usada a mesma fita adesiva como espaçador para a deposição de todos os filmes, verificou-se uma diferença na espessura dos mesmos. Esse efeito poderia ser atribuído em parte à própria técnica de deposição, já que o espalhamento com bastão foi feito numa extensão de 1 cm², criando defeitos nas bordas dos filmes. Usualmente faz-se a deposição de filmes mais extensos, *i.e.*, com largura de 1 cm e comprimento maior, visando diminuir esses defeitos que se concentram nas bordas. Tais filmes são depositados e calcinados e só então os substratos são cortados de forma a obter o filme com a área ativa desejada, em geral de 1 cm². No entanto, como os substratos utilizados

nesse trabalho eram bastante espessos, tornou-se difícil realizar o corte após a deposição do óxido sem estragar parte do filme. Assim, julgou-se mais favorável depositar cada filme com a área final desejada (1cm^2) e trabalhar com as imperfeições causadas pela deposição em áreas pequenas. Assim, as diferentes espessuras podem não estar relacionadas exclusivamente à composição da suspensão, mas incluir também um reflexo da técnica de deposição.

Sobre os resultados apresentados na Tabela 1 é importante ressaltar que os valores de rugosidade se referem à medida da rugosidade média de cada filme, isto é, uma média dos perfis verificados, pois os mesmos filmes preparados com copolímero que apresentam essa média em 500 nm podem apresentar regiões irregulares com até 2 μm de diferença entre um vale e um pico.

3.3.5. Adsorção de Corante

Para complementar a caracterização dos filmes de TiO_2 preparados realizaram-se medidas por espectrofotometria no UV-Vis. Os espectros foram obtidos entre 300 e 900 nm, mas os resultados de interesse se concentram na região do visível, pois o corante utilizado apresenta um máximo de absorção em 540 nm.

Para os filmes de TiO_2 preparados através das suspensões de óxido com P13 não foi possível obter espectros de absorção com o aparelho disponível, pois os filmes eram muito opacos, e os espectros medidos ficaram saturados.

Os filmes de TiO_2 preparados com suspensões de óxido e PEG 20000 eram transparentes a olho nú. Assim, foi possível obter o espectro de absorção de luz de cada filme preparado após a sensibilização com o corante. Já que o objetivo era determinar a quantidade de corante adsorvida no óxido, antes de cada medida registrou-se o branco utilizando um filme de TiO_2 não sensibilizado, e preparado com a mesma suspensão que originou o filme que se desejava medir. Na Figura 9 estão apresentados os espectros obtidos. Todos os filmes foram preparados e sensibilizados simultaneamente, diminuindo o erro do procedimento experimental.

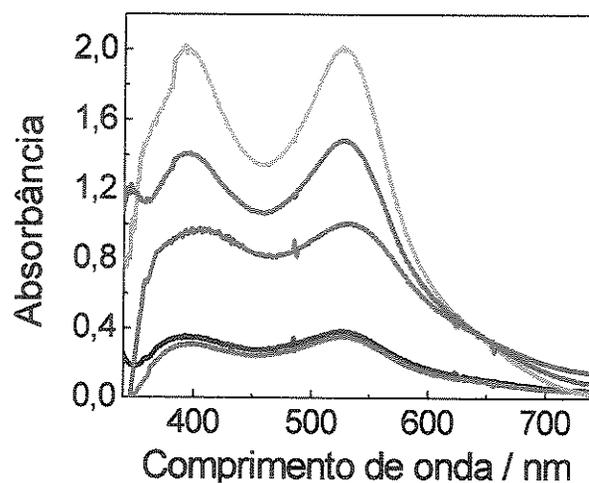


Figura 9. Espectro de absorção de filmes de TiO_2 sensibilizados com corante de Ru, preparados pela deposição de suspensões do óxido com PEG 20000 nas proporções: (—) 9% m/m, (---) 17 % m/m, (····) 23 % m/m, (—·—) 29 % m/m e (—·—·) 33% m/m.

Considerando que a absorbância não aumenta proporcionalmente com o aumento da concentração de PEG 20000, poder-se-ia supor que ela depende da espessura dos filmes. Neste caso, normalizando-se os espectros em relação à espessura de cada filme, as curvas obtidas deveriam ser todas coincidentes. Como isso também não ocorre, podemos supor que as diferentes absorbâncias são devidas à diferenças na área superficial dos filmes. No entanto, não há técnicas disponíveis para medir a área superficial de filmes depositados sobre substratos. Assim, esta hipótese não pode ser confirmada.

Não foi objeto do estudo desse trabalho determinar se um filme opaco ou transparente é melhor para este tipo de dispositivo. Certamente deve haver uma espessura de filme e tamanho de partículas ótimo, que concilie tanto o benefício de espalhamento de luz dentro do filme semicondutor quanto a minimização do efeito de perda da luz absorvida pelo corante e pelo eletrólito, isto é, que permita que haja intensidade luminosa suficiente para ativar o corante atingindo toda a extensão deste filme de óxido. ^{133,134}

Além desses fatores, a espessura ótima do filme de óxido deve envolver um balanço entre a quantidade de corante adsorvido e as reações de recombinação dos elétrons injetados no filme de óxido (ambos aumentam com o aumento da espessura)¹²⁹ e a penetração do eletrólito polimérico pela extensão do filme semiconductor (que é dificultada com o aumento da espessura). Todavia, os experimentos apresentados nessa seção tinham por objetivo verificar se os filmes preparados apresentavam boa sensibilização pelo corante.

3.3.4. Células fotoeletroquímicas

O interesse em preparar células solares com área ativa de 1 cm^2 está na possibilidade de obter uma caracterização desses dispositivos sob condições controladas, *i.e.*, em banco óptico, onde a intensidade de irradiação luminosa é bem conhecida e pode ser regulada. Além disso, construir células com a mesma área ativa é importante para possibilitar a comparação entre os diversos dispositivos construídos. Também se torna interessante efetuar a comparação das células montadas neste trabalho com outros resultados da literatura, embora tais comparações devam ser feitas com extrema cautela, pois as áreas ativas dos dispositivos costumam variar muito (geralmente são inferiores a 1 cm^2) e muitas vezes nem são descritas. No entanto, é difícil comparar a eficiência das células quando este parâmetro não é rigorosamente considerado, já que melhores eficiências são rotineiramente obtidas com menor área ativa das células, mesmo que todos os componentes sejam mantidos constantes.

Todos os filmes de TiO_2 preparados através das suspensões com diferentes porcentagens dos diferentes aditivos usados foram utilizados na preparação de células fotoeletroquímicas.

A Figura 10 mostra o perfil de uma curva I-V ideal. Diversos fatores envolvendo o transporte de cargas no interior dos dispositivos podem causar desvios da idealidade e esse perfil normalmente aparece distorcido.

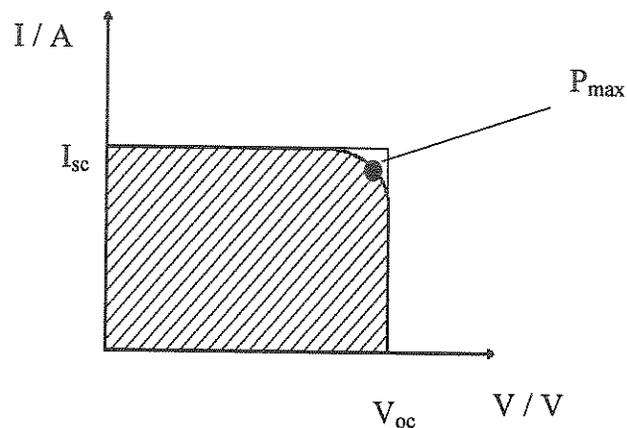


Figura 10. Representação de uma curva de corrente em função do potencial (I-V) ideal para as células de TiO_2 /corante.

TiO_2 com P(EO-EPI)_{87/13}

Para os dispositivos preparados com os filmes de óxido obtidos dos compósitos de TiO_2 com P13 são apresentadas as curvas de corrente em função do potencial (I-V) na Figura 11, sob irradiação de 10 e 100 mW cm^{-2} . Cada curva corresponde ao resultado de apenas um ensaio experimental, sendo que as quatro células em questão foram preparadas e medidas no mesmo dia, de forma a evitar que a diferença nos resultados fosse consequência de diferenças no procedimento experimental.

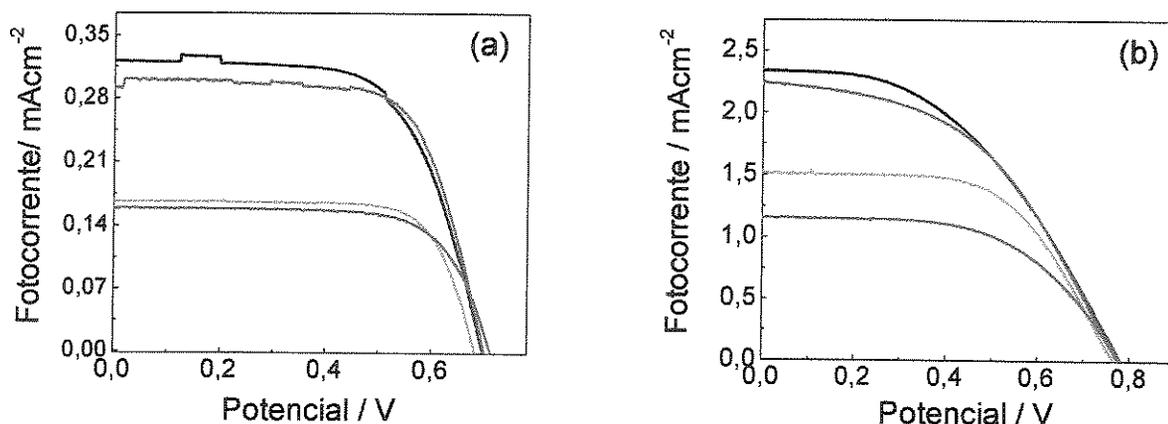


Figura 11. Curvas I-V obtidas a (a) 10 mW cm⁻² e a (b) 100 mW cm⁻², para células preparadas com suspensões de TiO₂ com P13 nas proporções: (⋯) 2 % m/m, (—) 5 % m/m, (---) 9 % m/m e (-.-) 17 % m/m.

Através do perfil das curvas obtidas é possível verificar que sob intensidade de irradiação mais baixa elas se aproximam do comportamento ideal. Existem trabalhos que sugerem que o formato da curva I-V para células de Grätzel é dependente da intensidade de irradiação porque o fluxo de elétrons através do filme de óxido nanoestruturado também depende deste fator.³⁴ No entanto, é possível que os desvios de linearidade se devam à limitação do transporte iônico no seio do eletrólito. Com o aumento da intensidade de irradiação há um aumento na população de elétrons injetados na banda do semiconductor, logo há um aumento nas reações de recombinação com o corante oxidado e/ou com o par redox. Nestas ocasiões, a exigência por uma ampla mobilidade do par redox se torna mais intensa, para garantir uma rápida e efetiva regeneração de todo o corante oxidado, diminuindo as reações de oxidação. Neste ponto a limitação do transporte iônico no seio do eletrólito torna-se mais evidente.^{33,135} Esse fato faz com que esse tipo de dispositivo seja um interessante candidato para aplicações em condições de baixa luminosidade.

Tabela 2. Caracterização em banco óptico das células fotoeletroquímicas montadas com filmes de TiO₂ depositados a partir de compósitos com diferentes porcentagens de copolímero: corrente de curto circuito (I_{sc}), potencial de circuito aberto (V_{oc}) e eficiência de conversão de energia (η).

% P13 (m/m)	Irradiação / mW cm ⁻²	I_{sc} / mA cm ⁻²	V_{oc} / V	η / %
2	100	2,3	0,78	0,8 ± 0,1
	10	0,3	0,70	1,5 ± 0,2
5	100	2,2	0,77	1,0 ± 0,3
	10	0,3	0,70	1,6 ± 0,3
9	100	1,5	0,76	0,7 ± 0,1
	10	0,2	0,68	0,9 ± 0,1
17	100	1,2	0,78	0,5 ± 0,1
	10	0,2	0,71	0,9 ± 0,1

Para facilitar a comparação entre os dispositivos, calculou-se a média de três ensaios experimentais para a eficiência de conversão de energia luminosa em eletricidade (Tabela 2). Verificou-se que as células solares preparadas com filmes depositados a partir de compósitos com menor porcentagem de polímero apresentaram os melhores resultados de fotocorrente e eficiência de conversão de energia, enquanto o potencial de circuito aberto não variou muito. É possível associar tais resultados ao efeito da morfologia do filme de TiO₂. Para filmes preparados de compósitos com 9 e 17 % de P13 a eficiência de conversão de energia deve ter sido prejudicada pela existência de descontinuidades no filme de óxido, *i.e.*, buracos, conforme evidenciado pela análise por MEV (Figuras 7(c) e 7(d)). Tais falhas acabam por diminuir a quantidade de caminhos disponíveis para os elétrons que transitam dentro do filme semicondutor, o que por sua vez aumenta o caminho necessário a ser percorrido até o substrato, facilitando o processo de recombinação e aumentando a corrente de escuro.³² Para todas as células medidas observou-se que a eficiência aumenta com a diminuição da intensidade de irradiação, devido às limitações no transporte de carga, conforme discutido anteriormente.

TiO₂ com PEG 20000

Na Figura 12 estão apresentadas as curvas I-V para os dispositivos irradiados a 10 e a 100 mWcm⁻², referentes a apenas um ensaio experimental. As células correspondentes foram preparadas e medidas no mesmo dia.

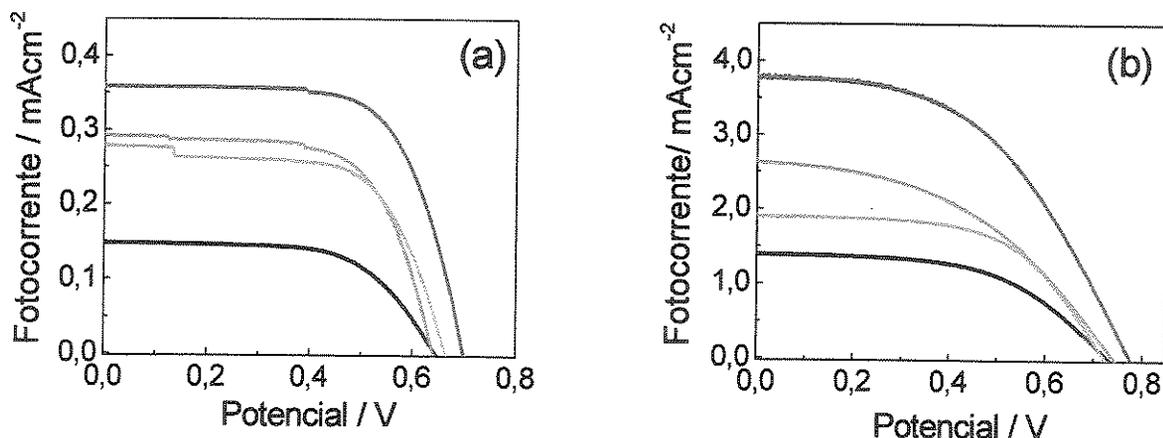


Figura 12. Curvas I-V obtidas a (a) 10 mW cm⁻² e a (b) 100 mW cm⁻², para células preparadas com suspensões de TiO₂ com PEG 20000 nas proporções: (—) 9 % m/m, (---) 23 % m/m, (···) 33% m/m e (-·-) 40 % m/m.

Os resultados de corrente de curto circuito, potencial de circuito aberto e eficiência de conversão de energia estão apresentados na Tabela 3, incluindo os resultados obtidos para dispositivos preparados a partir de suspensão de TiO₂ com 40 % (m/m) de surfactante. Essa suspensão foi preparada para permitir uma melhor interpretação dos resultados, conforme será evidenciado a seguir, muito embora não tenham sido realizadas as análises desta suspensão ou dos filmes de óxido originados pela mesma.

Os dados apresentados na Tabela 3 correspondem à média de ensaios realizados em triplicata, com exceção dos dispositivos preparados com 40 % de PEG (média de duplicatas) e com 33% de PEG (média de quadruplicatas).

Tabela 3. Caracterização em banco óptico das células fotoeletroquímicas montadas com filmes de TiO₂ depositados a partir de compósitos com diferentes porcentagens de copolímero: corrente de curto circuito (I_{sc}), potencial de circuito aberto (V_{oc}) e eficiência de conversão de energia (η).

% PEG 20000 (m/m)	Irradiação / mW cm ⁻²	I_{sc} / mA cm ⁻²	V_{oc} / V	η %
9	100	1,2	0,71	0,5 ± 0,1
	10	0,1	0,62	0,5 ± 0,1
17	100	1,6	0,72	0,6 ± 0,3
	10	0,2	0,63	0,7 ± 0,2
23	100	1,9	0,72	0,8 ± 0,1
	10	0,3	0,64	1,1 ± 0,4
29	100	2,4	0,76	0,9 ± 0,1
	10	0,2	0,66	1,0 ± 0,2
33	100	2,9	0,76	1,2 ± 0,2
	10	0,4	0,68	1,9 ± 0,2
40	100	2,4	0,74	0,9 ± 0,1
	10	0,3	0,67	1,3 ± 0,3

Observou-se que, de fato o aumento da porcentagem de surfactante na suspensão que é utilizada para preparar o filme de TiO₂ tem influência no desempenho final do dispositivo. A eficiência aumenta com o aumento da quantidade de surfactante até 33% (m/m). Para verificar se essa tendência é mantida, preparou-se um dispositivo com o filme de TiO₂ obtido a partir da suspensão com 40 % (m/m) de PEG 20000. Observou-se que para este caso há perda na eficiência. Supõe-se que a queda observada na eficiência dos dispositivos com o aumento de surfactante a partir de uma certa porcentagem se deve à obtenção de filmes cada vez mais irregulares, com rachaduras e que tendem a ter poucas conexões interpartículas, dificultando o acesso dos portadores de carga (elétrons) até o substrato condutor, conforme descrito na literatura.¹²⁹

De todas as células preparadas com os diferentes filmes de óxido, aquelas preparadas a partir da suspensão de TiO₂ contendo 33 % de PEG 20000

apresentaram os melhores resultados de fotocorrente e de eficiência de conversão de energia luminosa em eletricidade. Já que o objetivo inicial era determinar qual seria o melhor procedimento para obter bons filmes de TiO_2 para aplicação na confecção do módulo utilizando-se a suspensão de óxido HPW-25R, determinou-se que esta suspensão seria utilizada como padrão para a realização das próximas etapas deste projeto.

Capítulo 4

4. ELETRÓLITO POLIMÉRICO

4.1. Introdução

Em eletrólitos poliméricos, a matriz do polímero deve funcionar como um solvente para o sal, sendo capaz de dissociá-lo. A solubilização do sal acontece devido a capacidade de átomos com pares de elétrons livres (heteroátomos) coordenarem-se com os cátions, formando interações do tipo ácido-base de Lewis. O mecanismo de mobilidade iônica resulta de solvatações e desolvatações ao longo da cadeia polimérica, que ocorre predominantemente na região amorfa, onde as cadeias apresentam um movimento segmental, possibilitando a difusão dos cátions através do meio.¹³⁶ Esse modelo é válido para polímeros com baixo grau de cristalinidade, para temperaturas acima de sua temperatura de transição vítrea. O modelo para a condutividade iônica em eletrólito polimérico está representado esquematicamente na Figura 13.

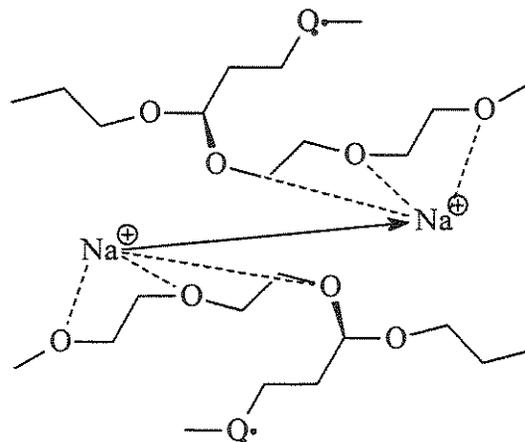


Figura 13. Esquema para representar a condutividade iônica em eletrólito sólido polimérico.

O parâmetro utilizado para expressar a relação entre os cátions e os heteroátomos das cadeias poliméricas é o η_T . Para o caso exemplificado no esquema da Figura 13, este parâmetro é calculado de acordo com a equação 10, onde [O] representa a concentração de átomos de oxigênio e [Na⁺] representa a concentração de cátions (sódio, no caso).

$$\eta_T = \frac{[O]}{[Na^+]} \quad (10)$$

Um material amplamente empregado em eletrólitos poliméricos é o poli(óxido de etileno), PEO, e seus co-polímeros. O PEO possui cadeias que são capazes de realizar movimentos helicoidais, favorecendo a interação e mobilidade dos cátions. No entanto, apesar de possuir uma temperatura de transição vítrea baixa ($T_g = -50\text{ °C}$), o PEO puro apresenta um grau de cristalinidade de aproximadamente 80 %, e sua temperatura de fusão está acima da temperatura ambiente ($T_f = 65\text{ °C}$). Assim, é necessário reduzir o grau de cristalinidade para permitir a aplicação deste polímero nas células solares à temperatura ambiente. Uma das possibilidades é a utilização de co-polímeros de PEO.

O LPCR tem se dedicado ao estudo de co-polímeros de poli(óxido de etileno-co-epicloridrina)_{n/m}, Figura 5. Estes copolímeros são produzidos pela Daiso Co, Ltd de Osaka, Japão, e fornecidos ao LPCR.

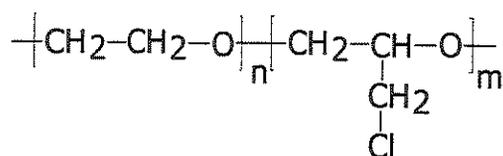


Figura 14. Estrutura do copolímero poli(óxido de etileno-co-epicloridrina)_{n/m}

Copolímeros derivados de poli(óxido de etileno) e epicloridrina foram aplicados nas células de Grätzel com sucesso.^{19,20,52,135} A condutividade iônica e a

estabilidade térmica dos copolímeros contendo os co-monômeros nas razões molares 50:50 e 86:14 (P50 e P16, respectivamente) já foram bastante estudadas.¹³⁷⁻¹³⁹ Evidências experimentais revelaram que, nos casos desses copolímeros, a complexação dos cátions ocorre somente com os oxigênios do óxido de etileno, sendo desprezível a contribuição dos oxigênios do grupo epicloridrina.¹³⁹ Assim, a condutividade iônica nesses sistemas não é função η_T , mas de η_{EO} . Este, pode ser expressado de acordo com a equação 11, onde $[O]_{EO}$ é a concentração de átomos de oxigênio nas unidades de óxido de etileno e $[Na^+]$ é a concentração de cátions dissolvidos na matriz polimérica.

$$\eta_{EO} = \frac{[O]_{EO}}{[Na^+]} \quad (11)$$

É possível perceber que a condutividade deste tipo de eletrólito varia com a concentração de sal. Para o copolímero P16, por exemplo, obteve-se uma curva da variação da condutividade iônica em função de diferentes concentrações de NaI, que apresentou o máximo para $\eta_{EO} = 24$, isto é, quando a quantidade de NaI é corresponde a 9 % m/m.¹³⁸ A partir deste ponto, o aumento da quantidade de sal acarreta a diminuição da condutividade pois causa uma pseudo reticulação do sistema. A condutividade iônica foi calculada a partir de dados de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

Recentemente iniciou-se a investigação do copolímero contendo os co-monômeros na razão molar 87:13, o P13. Como a mobilidade do cátion depende dos átomos de oxigênio do óxido de etileno, seria esperado que o eletrólito preparado com o copolímero P13 apresentasse a condutividade máxima para um teor de sal maior que o observado para copolímeros com maior teor da unidade epicloridrina, o que faria deste material um candidato promissor à aplicação nas células de Grätzel. Como esses sistemas polímero/sal apresentam-se no estado sólido, sua condutividade iônica é de cerca de $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$, *i.e.*, duas ordens de grandeza abaixo daquela observada para sistemas compostos por sais dissolvidos

em líquidos orgânicos ($10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$). Esse fator limita o transporte de espécies carregadas no seio do material, limitando a sua aplicação em dispositivos de grande interesse tecnológico, como baterias e células solares. Não obstante, os sistemas sólidos continuam sendo uma alternativa muito atraente à substituição dos eletrólitos líquidos, já que nestes últimos os riscos de vazamento são muito maiores.

Assim, na busca de uma associação ideal entre condutividade iônica e propriedades mecânicas adequadas, cientistas no mundo todo têm se dedicado ao estudo de sistemas compostos por eletrólitos plastificados, para os quais já foram obtidas condutividades iônicas da ordem daquela apresentada por eletrólitos líquidos. Nesse tipo de sistema, a porcentagem de plastificante empregada varia de 10 a 90 % em massa. Embora os autores dos trabalhos afirmem que as características de um sólido são essencialmente mantidas, pode-se questionar se o emprego da palavra plastificante é cabível em situações onde a quantidade do mesmo ultrapassa 50 % em massa, já que a fase predominante em tais matrizes deixa de ser o polímero e, portanto, a parte líquida não mais se comporta como uma aditivo, mas sim como fase principal.

Neste trabalho optou-se por empregar γ -butirolactona (GBL) como plastificante para o eletrólito composto pelo copolímero P13, NaI e I_2 . A fórmula estrutural desta lactona está representada na Figura 15.

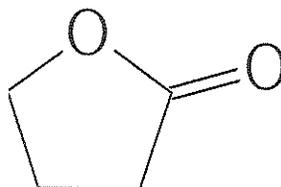


Figura 15. Representação da fórmula estrutural da γ -butirolactona (GBL).

A γ -butirolactona tem sido empregada com sucesso em eletrólitos preparados com PEO e derivados desse polímero e sais de lítio para aplicação em

baterias.^{22,99} Assim, optou-se por utilizar este material como plastificante, já que haviam evidências de que o mesmo seria compatível com o copolímero empregado neste trabalho.

4.2. Parte Experimental

4.2.1. Condutividade iônica

Para realizar este estudo foram preparados filmes de 100 μm de espessura a partir da evaporação de soluções de eletrólitos com a composição P13, NaI e I_2 (massa total $\sim 0,3$ g) dissolvidos em 5 mL de acetona. A concentração de sal variou entre 7 e 21 % (m/m) em relação à massa de polímero e a concentração de iodo foi relacionada com a concentração de sal, na proporção molar 1:10, respectivamente. O copolímero utilizado na preparação dos eletrólitos foi fornecido ao Laboratório de Polímeros Condutores e Reciclagem pela *Daiso Co. Ltd.*, Osaka, Japão, com massa molar média $0,9 \times 10^6$ g mol⁻¹, de acordo com as especificações do fabricante.

Os filmes foram obtidos de acordo com o procedimento descrito a seguir:

- a) Gotejamento de 2,5 mL da solução sobre discos de teflon com 4 cm de diâmetro.
- b) 24 h sob atmosfera saturada de acetona, seguidas por 24 h em dessecador semi-aberto com sílica.
- c) Remoção dos filmes do teflon com imersão em nitrogênio líquido e deposição entre papel siliconado, seguido por 5 h de vácuo.
- d) Deposição entre eletrodos bloqueantes de aço inoxidável (área superficial de 1,13 cm²) previamente polidos a espelho, seguida por 3h de vácuo.
- e) 72 h de vácuo em dessecador com P₂O₅.
- f) Montagem dos eletrodos em suporte de Nylon.

A Figura 16 mostra uma representação esquemática do sistema de medida.

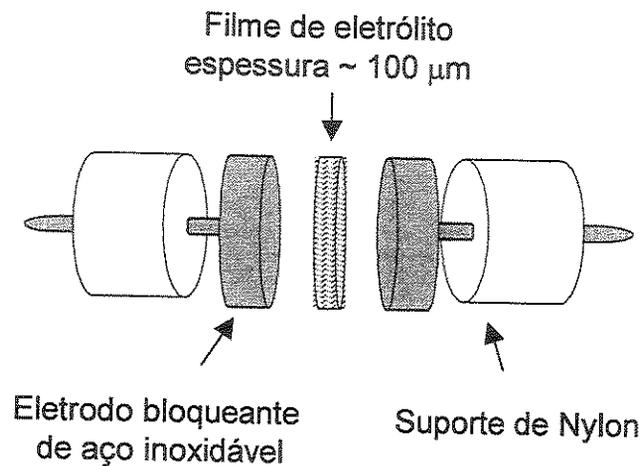


Figura 16. Representação esquemática do sistema utilizado para realizar as medidas de condutividade iônica dos eletrólitos poliméricos.

Para realizar as medidas os eletrodos foram mantidos dentro de uma câmara seca Mbraun com umidade relativa <1 ppm, sob atmosfera de argônio. Os sistemas foram condicionados sob atmosfera inerte por 30 min antes das medidas. A condutividade iônica pôde ser calculada a partir dos resultados obtidos com a técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) usando um potenciostato Eco Chimie-Autolab PGSTAT 10 com módulo FRA e interfaceado a um computador, aplicando-se amplitude de ± 10 mV sobre 0 V, na região de 10 a 10^6 Hz.

A condutividade iônica dos eletrólitos foi obtida nas condições descritas visando obter resultados comparáveis a outros resultados descritos na literatura. Os mesmos sistemas foram utilizados para medidas de condutividade realizadas fora da câmara seca, isto é, em ambiente de trabalho das células solares, para obter os valores de condutividade iônica mais próximos aos valores reais nas condições de emprego desejada para esses eletrólitos poliméricos.

4.2.2. Propriedades Térmicas

Foram obtidas curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) para todos os filmes de eletrólito preparados. As medidas foram obtidas em um aparelho TA Instruments Thermal Analyser 2100 acoplado a um TA 2100 Data Analysis System, sob fluxo contínuo de nitrogênio, de acordo com o procedimento descrito a seguir, onde o primeiro aquecimento é feito para eliminar a história térmica da amostra:

- a) Aquecimento a $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ da temperatura ambiente até $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e isoterma por 5 min.
- b) Resfriamento a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- c) Aquecimento a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Também foram realizadas análises termogravimétricas (TGA) no aparelho Thermogravimetric Analyser TGA 2950 da TA Instruments. Essas medidas foram realizadas sob fluxo contínuo de argônio (100 mL min^{-1}), sendo que as amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Tanto as medidas de DSC quanto as medidas de TGA foram realizadas após 30 dias de preparação dos filmes de eletrólitos poliméricos. Durante este tempo as amostras permaneceram guardadas em dessecador sob vácuo.

4.2.3. Caracterização eletroquímica do eletrólito polimérico com maior condutividade iônica

Para investigar o comportamento do eletrólito polimérico que apresentou a condutividade iônica mais elevada, realizaram-se estudos eletroquímicos pelas técnicas de voltametria cíclica (VC) e espectroscopia de impedância eletroquímica. Essas medidas foram realizadas com um potenciostato Eco Chimie-Autolab PGSTAT 10, em ambiente de trabalho similar ao utilizado para caracterizar as células solares, isto é, umidade relativa $\sim 50\%$ e temperatura $\sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Os

sistemas estudados consistiram da deposição de filmes do copolímero puro, copolímero com sal ou eletrólito completo com área ativa de 1 cm^2 e espessura de $40 \text{ }\mu\text{m}$ entre eletrodos de platina depositada em vidro recoberto com FTO, formando uma célula do tipo sanduíche. A área ativa e a espessura de dos filmes foram reguladas através de uma fita adesiva.

As medidas foram realizadas utilizando uma configuração de dois eletrodos: um dos eletrodos da célula foi conectado ao eletrodo de trabalho do potenciostato e o outro eletrodo da célula foi conectado ao contra-eletrodo em curto circuito com o eletrodo de referência do potenciostato. Realizaram-se medidas de voltametria cíclica com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , variando-se os potenciais inicial e final de $\pm 0,4$ a $\pm 1,4 \text{ V}$, em relação ao filme de platina. Para calcular o coeficiente de difusão aparente foi aplicada a técnica de EIS aos mesmos sistemas estudados por voltametria.

4.2.4. Caracterização do eletrólito de maior condutividade iônica contendo plastificante

Ao eletrólito cuja composição resultou na maior condutividade iônica adicionou-se um plastificante. A concentração de sal e de iodo permaneceu constante em relação à massa de copolímero, sendo adicionado o plastificante na proporção 1:1 (m/m) em relação ao copolímero P13. Foi utilizado como plastificante a γ -butirolactona (GBL), da *Aldrich*, 99 %. Este sistema foi caracterizado por EIS, TGA, DSC e VC, da mesma forma como descrito para o eletrólito preparado sem plastificante.

Os eletrólitos preparados com mesma porcentagem de sal em relação ao copolímero, com e sem plastificante, foram empregados em células solares com área ativa de 1 cm^2 . Para efeito de comparação foi preparada uma célula solar com um eletrólito contendo a mesma concentração de sal, com a matriz composta exclusivamente por GBL. As células solares foram caracterizadas seguindo o mesmo procedimento descrito no capítulo anterior.

4.3. Resultados e Discussões

4.3.1. Eletrólito polimérico baseado em P13 + NaI + I₂

4.3.1.1. Condutividade iônica

A Figura 17 mostra um esquema representativo de um diagrama de Nyquist esperado para as medidas por espectroscopia de impedância eletroquímica. Na região de alta frequência espera-se observar a formação de um semicírculo que corresponde à capacitância do eletrólito, já que os eletrodos do sistema não sofrem reações de redução e oxidação. O valor da intercessão do final do semicírculo com o eixo das abscissas (eixo real Z') corresponde ao valor da resistência do eletrólito (R_b). Na região de baixa frequência é observada uma reta, correspondendo às interações eletroquímicas na interface do filme de eletrólito com os eletrodos bloqueantes. Num caso ideal essa reta teria inclinação de 90° em relação ao eixo das abscissas, no entanto, geralmente o ângulo observado é menor, já que ocorrem interações inesperadas ou adsorções superficiais na interface eletrólito/eletrodo.¹⁴⁰

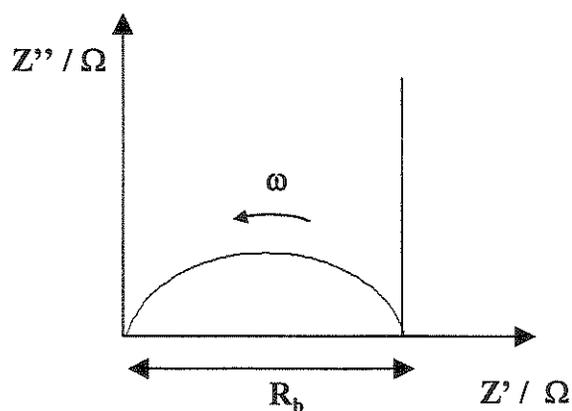


Figura 17. Esquema representativo de um gráfico de Nyquist esperado para um filme de eletrólito polimérico entre eletrodos bloqueantes. O eixo das abscissas representa a impedância real (Z') e o eixo das ordenadas representa a impedância imaginária (Z''); R_b é a resistência do eletrólito e ω é a frequência angular.

Na Figura 18 estão apresentados os diagramas de Nyquist obtidos experimentalmente para filmes de eletrólitos poliméricos com diferentes composições. O aumento da condutividade dos filmes ocasiona uma diminuição do raio do semicírculo de capacitância e aparece deslocado para menores valores de impedância.

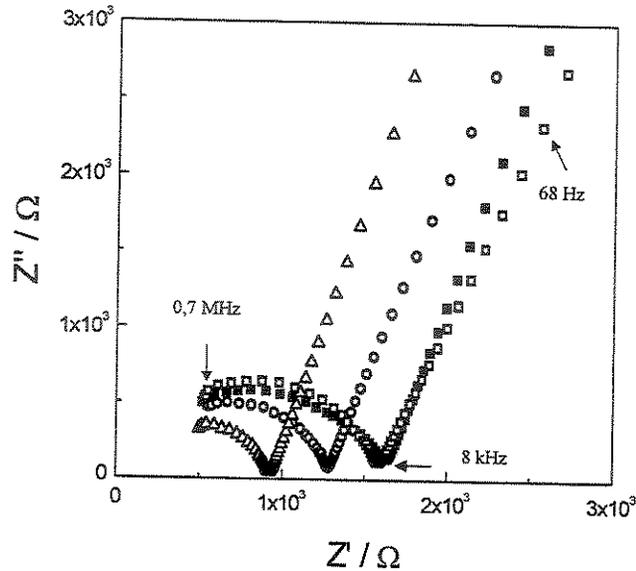


Figura 18. Diagramas de Nyquist de filmes de eletrólitos poliméricos preparados com diferentes concentrações de sal e depositados entre eletrodos bloqueantes de aço: (■) η_{EO} 34, (○) η_{EO} 20, (Δ) η_{EO} 15 e (□) η_{EO} 10

Através dos Diagramas de Nyquist foi possível estimar a condutividade iônica do material utilizando o valor do parâmetro R_b , de acordo com a equação 12, onde σ = condutividade iônica, l = espessura do filme polimérico e A = área superficial do eletrodo bloqueante de aço.

$$\sigma = \frac{l(\text{cm})}{R_b(\Omega) \times A(\text{cm}^2)} \quad (12)$$

Na Figura 19 são apresentados os resultados de condutividade iônica do eletrólito obtidos através da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS), como descrito anteriormente. Utilizaram-se filmes de eletrólito com aproximadamente 100 μm de espessura, depositados entre eletrodos bloqueantes de aço inoxidável com 1,13 cm de diâmetro. Os filmes foram compostos por P13, NaI e I_2 . A quantidade de sal adicionada variou entre 7 e 21 % (m/m) em relação à massa de polímero. Esses valores foram escolhidos de acordo com a curva de variação de condutividade iônica em função da concentração de NaI anteriormente obtida para eletrólitos preparados com o copolímero P16, isto é, o Poli(óxido de etileno-co-epicloridrina) contendo os cô-monomeros na proporção molar 84:16.¹³⁸

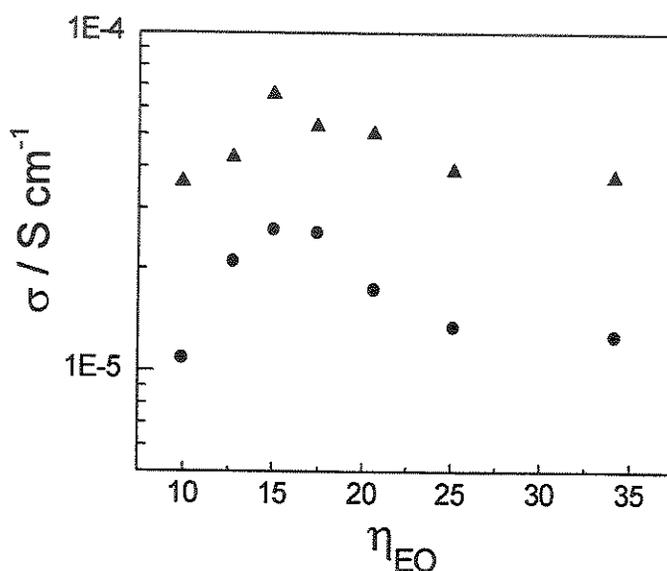


Figura 19. Variação da condutividade iônica dos eletrólitos poliméricos compostos por P13, NaI e I_2 , em função de η_{EO} ; (●) $ur < 0,0001 \%$, 1º dia e (▲) $ur = 56 \%$, 4º dia.

As curvas apresentadas na Figura 19 correspondem a uma medida obtida dentro de câmara seca com umidade e temperatura controladas e atmosfera de argônio, e outra obtida com os eletrodos condicionados ao ambiente de trabalho das células fotoeletroquímicas. Esses resultados são referentes a um único ensaio experimental. A curva obtida em ambiente controlado é importante para permitir

uma comparação entre os dados obtidos e aqueles publicados na literatura. Esta curva foi obtida após condicionar as amostras dentro da câmara seca por 1 h. Após 24 h nesta condição, as amostras foram retiradas da câmara e mantidas no ambiente de trabalho das células por outras 24 h e só então medidas. Assim, a curva obtida para a condutividade iônica no ambiente de trabalho das células é importante, já que se aproxima mais da condutividade real do eletrólito no interior do dispositivo durante a aplicação desejada e foi obtida no terceiro dia após a montagem dos sistemas de medidas, sob umidade relativa de aproximadamente 52 % e temperatura 24 °C.

Conforme se acreditava inicialmente, o valor máximo de condutividade para o eletrólito preparado com o P13 ocorreu para uma porcentagem de sal maior do que aquela observada para o copolímero anteriormente utilizado com menor porcentagem de PEO. Para o eletrólito preparado com P16, por exemplo, o máximo de condutividade ($\sigma_{\text{máx}} = 1,5 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$) ocorreu quando $\eta_{\text{EO}} = 24$, correspondendo à concentração de sal de 9 % (m/m), nas condições de umidade < 1 ppm e 30 °C, sob atmosfera inerte.¹³⁸ Nessas mesmas condições o máximo de condutividade para o eletrólito com P13 ocorreu quando $\eta_{\text{EO}} = 15$, correspondendo a concentração de NaI foi de 15 % (m/m), com $\sigma_{\text{máx}} = 2,7 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$. O aumento da concentração de sal acima deste valor acarreta a diminuição da condutividade iônica.

De modo geral, σ aumenta com o número de portadores de carga. Porém, uma alta concentração de sal pode reduzir a movimentação segmental das cadeias poliméricas devido a interações íon-dipolo, inter ou intra-cadeias, introduzidas pela presença dos cátions, ou devido à baixa solubilidade do sal na matriz, o que levaria à formação de pares iônicos e agregados, que a seguir formam domínios microcristalinos.¹⁴¹ Conseqüentemente, ocorre uma diminuição da condutividade iônica. Por esta razão, cada eletrólito polimérico apresenta uma concentração ideal de sal na qual se obtém a condutividade máxima para o sistema.

Foi possível observar que, embora tanto os valores da condutividade iônica quanto o perfil das curvas sofrem algumas alterações com pequenas mudanças

na temperatura e umidade relativa, o máximo se manteve quando $\eta_{EO} = 15$ em todos os ensaios realizados.

4.3.1.2. Propriedades Térmicas

A condutividade iônica de eletrólitos poliméricos é fortemente influenciada pelo comportamento térmico desses sistemas. Deste modo, torna-se importante o conhecimento das transições térmicas nesses materiais.

As curvas obtidas por DSC para os eletrólitos com diferentes proporções de NaI apresentaram um processo de cristalização, observado como um pico exotérmico durante o segundo aquecimento (Figura 20). Após a cristalização observou-se um pico de fusão relacionado à fase cristalina do polímero. Esse comportamento só não foi observado para o eletrólito com 21 % de sal ($\eta_{EO} = 10$), sendo que este sistema somente apresentou uma transição de segunda ordem (T_g) durante o segundo aquecimento. Os valores calculados estão apresentados na Tabela 4.

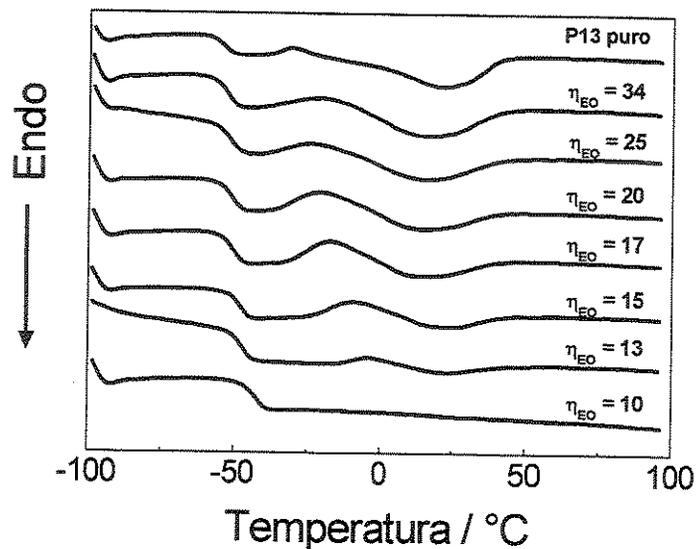


Figura 20. Curvas de DSC para o segundo aquecimento de filmes de eletrólitos poliméricos baseados em P13, NaI e I₂ contendo diferentes porcentagens de sal.

A pequena variação da temperatura de fusão pode ser considerada uma boa indicação de que a interação dos cátions ocorre preferencialmente na fase amorfa da matriz polimérica. Para a temperatura de transição vítrea verificou-se que não há mudanças significativas nesta propriedade até 13 % de sal ($\eta_{EO} = 17$). Após essa concentração, há um aumento da temperatura da T_g com o aumento da concentração de sal. Esse fator revela uma certa perda de mobilidade das cadeias, que deve ser causada pelas interações íon-dipolo inter ou intra-cadeias, ou pela formação de pares iônicos e agregados, conforme descrito anteriormente. No entanto, o aumento da concentração do sal contribui para diminuir o grau de cristalinidade do copolímero, o que é evidenciado pela diminuição na entalpia de fusão.

Para eletrólitos poliméricos a condutividade iônica depende do grau de cristalinidade e da flexibilidade das cadeias. Assim, já era esperado que o eletrólito que apresentou o maior valor de condutividade tenha um baixo grau de cristalinidade e uma temperatura de transição vítrea próxima àquela do copolímero puro (sistema com 15 % de NaI e $\eta_{EO} = 15$).

Tabela 4. Temperatura de transição vítrea (T_g) e de fusão (T_f), entalpias de cristalização (ΔH_c) e de fusão (ΔH_f) calculadas a partir das curvas DSC para eletrólitos compostos por P13, NaI e I₂.

η_{EO}	% NaI (m/m)	T _g (± 2 °C)	T _f (± 2 °C)	ΔH_f (J g ⁻¹)	ΔH_c (J g ⁻¹)
-	0	-54	21	32	2
34	7	-53	16	20	5
25	9	-52	16	20	7
20	11	-51	16	16	11
17	13	-51	18	10	11
15	15	-48	24	8	8
13	17	-48	23	5	3
10	21	-43	-	-	-

A Figura 21 mostra os termogramas obtidos e a primeira derivada de perda de massa em função da temperatura. Através das curvas foi possível obter a temperatura onde ocorre o início de perda de massa ($T_{dec\ 2\%}$) e temperatura onde a velocidade de perda de massa é máxima, obtida a partir do pico da primeira derivada (T_{dec}). Esses valores estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Degradação dos eletrólitos poliméricos preparados com diferentes porcentagens de sal: temperatura onde a degradação é de 2 % em massa ($T_{dec\ 2\%}$); temperatura de maior velocidade de perda de massa (T_{dec}) e a porcentagem de massa residual após a temperatura de 670 °C ser atingida.

% NaI no eletrólito (m/m)	$T_{dec\ 2\%}$ ($\pm 2\ ^\circ\text{C}$)	T_{dec} ($\pm 2\ ^\circ\text{C}$)	massa residual em 670 °C (%)
0	262	347	1,5
7	250	318	3,6
9	251	315	4,5
11	250	310	5,6
13	244	306	6,7
15	241	302	6,0
17	237	298	7,4
21	230	290	8,1

Observou-se que, para a maior concentração de sal, a temperatura em que a decomposição do copolímero se inicia é reduzida em cerca de 30 °C. Em geral, o sal contribui para diminuir a estabilidade de um polímero, catalisando o processo de degradação.¹⁴² Além disso, embora o procedimento de secagem dos filmes tenha sido cuidadosamente aplicado, em todos os termogramas observou-se uma perda de massa da ordem de 2,5 % na região de temperaturas abaixo de 100 °C, que foi atribuída a resíduos de solvente ou água.

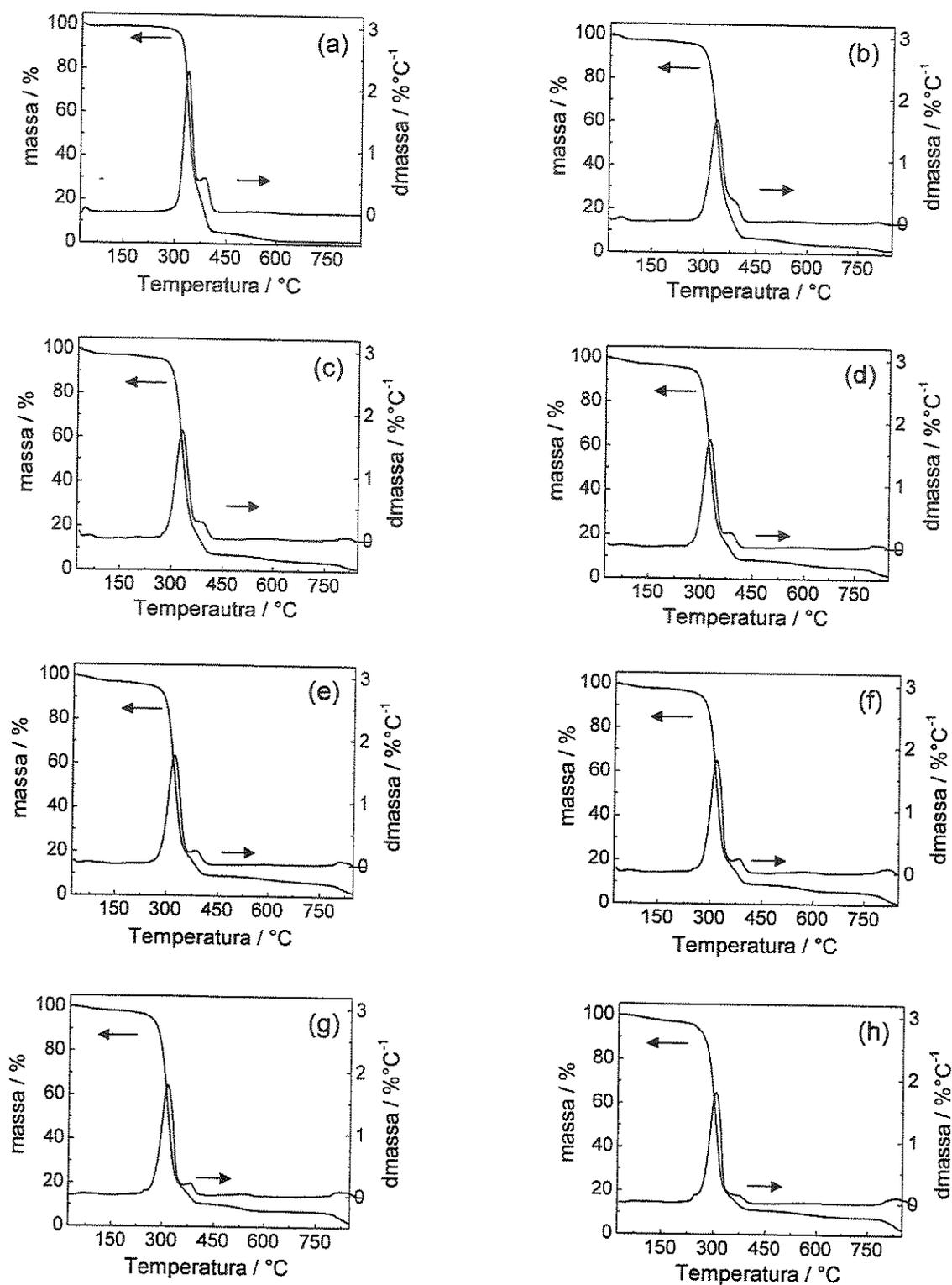


Figura 21. Termogramas dos filmes de (a) copolímero P13 puro e de eletrólitos poliméricos baseados em P13, NaI e I₂ contendo: (b) 7 %, (c) 9 %, (d) 11 %, (e) 13 %, (f) 15 %, (g) 17 % e (h) 21 % (m/m) de sal.

Através das curvas da primeira derivada podemos observar a existência de dois picos entre 200 e 500 °C. Esses picos correspondem à degradação térmica do copolímero em duas etapas que podem ser associadas à perda de radicais cloro do grupo metilênico com formação de HCl, em analogia à degradação térmica do poli(cloreto de vinila)¹⁴³ e do polietileno clorado.¹⁴⁴

Na Tabela 5 está relacionada a porcentagem de massa residual acima de 670 °C, isto é, acima da fusão do NaI em 651 °C. Seria esperado que a porcentagem de massa residual correspondesse à soma da porcentagem de sal adicionada à cada eletrólito com o resíduo obtido após a pirólise do copolímero, que é de 1,5 % (m/m) para o copolímero puro. No entanto, é possível observar que, em todos os casos, esse resíduo é inferior à quantidade de sal, porém segue uma tendência, *i.e.*, é maior quanto maior a porcentagem de sal no eletrólito. Assim, sugere-se que houve a formação de espécies voláteis que levaram à perda de uma parte do sal adicionado aos sistemas.

4.3.2. Eletrólito polimérico preparado com e sem plastificante

4.3.2.1. Propriedades térmicas

O eletrólito preparado com matriz de P13 e GBL também foi analisado por DSC, e foi comparado com o eletrólito preparado sem plastificante. As curvas do resfriamento e do segundo aquecimento são apresentadas nas Figuras 22 (a) e 22 (b), respectivamente. Não foram observados deslocamentos na temperatura de transição vítrea para menores temperaturas, conforme seria esperado que ocorresse pela ação de um plastificante. Contudo, a interpretação das curvas de DSC tornou-se complexa, pois a γ -butirolactona apresenta temperatura de fusão em - 45 °C,^{145,146} ao passo que o copolímero apresenta transição vítrea em - 54

°C, o que faz com que os dois eventos possam estar sobrepostos, dificultando a análise.

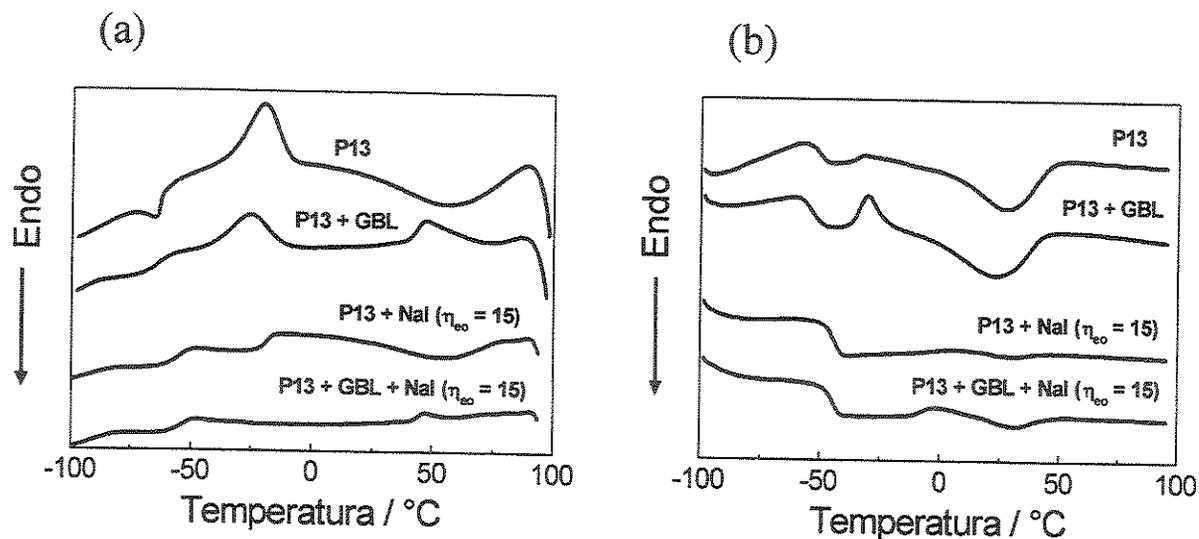


Figura 22. Curvas de DSC para (a) o resfriamento e (b) o segundo aquecimento de filmes contendo o copolímero P13 puro ou com GBL, e eletrólitos poliméricos baseados em P13, 15 % (m/m) de NaI e I_2 , com e sem GBL.

Na Tabela 6 estão apresentados os valores calculados para as transições observadas nas curvas de DSC da Figura 22 (b). Nesta Tabela fica evidente que não há mudanças significativas na temperatura de transição vítrea de amostras do copolímero P13 puro ou com GBL, tanto para o eletrólito completo quanto para as matrizes somente. No entanto, a diferença na entalpia de fusão entre os filmes de copolímero e aqueles contendo sal e iodo evidenciam novamente o efeito do NaI nas propriedades térmicas do eletrólito.

Tabela 6. Temperatura de transição vítrea (T_g) e de fusão (T_f), entalpias de cristalização (ΔH_c) e de fusão (ΔH_f) calculadas a partir das curvas DSC para eletrólitos compostos por P13, NaI e I_2 .

Matriz	% NaI (m/m)	T_g (± 2 °C)	T_f (± 2 °C)	ΔH_f (J g ⁻¹)	ΔH_c (J g ⁻¹)
P13	0	- 51	28	27	2
P13 + GBL	0	- 54	23	31	6
P13	15	- 45	28	1	1
P13 + GBL	15	- 45	32	4	4

Choi *et al.* realizaram um trabalho com sistemas contendo GBL e carbonato de etileno em uma matriz de PEO. Para o sistema composto pela mistura binária PEO e GBL foram observadas duas transições na curva de DSC, atribuídas à fusão da lactona (em $- 45$ °C) e do polímero (em 65 °C). Já para o sistema ternário, observaram apenas uma transição, em 33 °C, que foi atribuída à fusão de uma mistura eutética dos três componentes.¹⁴⁶ Com base nesses resultados, seria possível questionar se a diferença na temperatura de fusão dos sistemas com e sem GBL se deve à formação de uma mistura eutética dos dois componentes. No entanto, considerando-se a incerteza do método, essa diferença é praticamente insignificante e, portanto, nada pode ser concluído a partir desses resultados.

Embora não sejam verificadas diferenças muito significativas nas curvas de DSC obtidas para o segundo aquecimento do eletrólito preparado com a GBL, a curva do resfriamento apresentou algumas diferenças. Na Figura 22 (a) é possível observar que os sistemas que contêm a lactona apresentam um pico de cristalização em 47 °C, que não é observado para aqueles preparados sem este material. É pouco provável que esta transição seja devido à cristalização da lactona, uma vez que ocorre em uma temperatura elevada. Portanto, pode-se sugerir que a cristalização do copolímero ocorra de uma maneira diferente quando

a GBL é adicionada. Isso poderia ser uma evidência de que este material está de fato agindo como um plastificante para as cadeias poliméricas.

4.3.2.2. Caracterização eletroquímica

A condutividade iônica do eletrólito polimérico plastificado obtida em ambiente controlado (29 °C e umidade relativa < 1,0 ppm) foi maior do que aquela observada para o eletrólito preparado com 15 % de sal e P13 sem plastificante, conforme apresentado na Tabela 7. Nesta mesma Tabela foi incluído o maior valor de condutividade iônica obtido para eletrólitos preparados com o copolímero P16, NaI e I₂.¹³⁸

Tabela 7. Valores da condutividade iônica máxima de eletrólitos poliméricos preparados com NaI, I₂ com diferentes matrizes.

Matriz do eletrólito	η_{EO}	% NaI (m/m)	$\sigma / S \text{ cm}^{-1}$
P16	24	9	$1,5 \times 10^{-5} *$
P13	15	15	3×10^{-5}
P13 + GBL	15	7,5	$0,9 \times 10^{-4}$

* Do trabalho de Nogueira *et al.*¹³⁸

As propriedades eletroquímicas dos eletrólitos poliméricos com $\eta_{EO} = 15$, com e sem plastificante foram investigadas por medidas de Voltametria Cíclica. Na metodologia para realização das medidas, adaptou-se o procedimento utilizado por Papageorgiou *et al.* para investigar eletrólitos de sais fundidos de I₃⁻/I⁻ para aplicação em células solares.^{114,147} Em tais estudos, a solução do eletrólito foi investigada em uma célula tipo sanduíche de 2 eletrodos planares de FTO-vidro revestido com um filme de Pt. Assim, os potenciais foram expressos em relação ao

sistema $\text{Pt}/\text{I}_3^-/\text{I}^-$, que é equivalente ao cátodo de uma célula solar de $\text{TiO}_2/\text{corante}$.^{114, 147}

Este estudo foi realizado para filmes de 40 μm de espessura depositado entre dois eletrodos de filme de Pt em FTO-vidro, com 1,0 cm^2 de área. Os voltamogramas obtidos com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} estão apresentados na Figura 23.

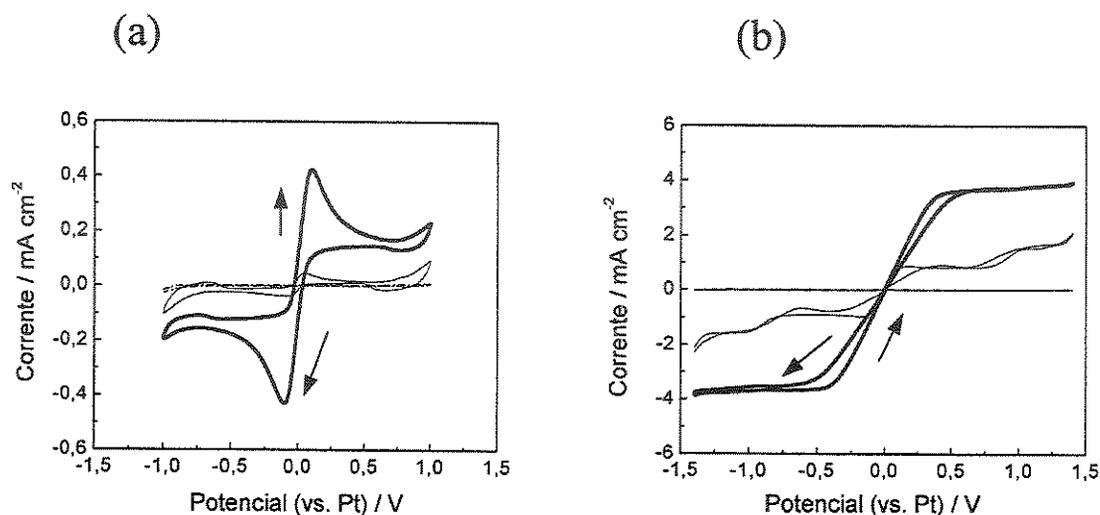


Figura 23. Voltamogramas cíclicos de filmes depositados entre eletrodos de platina, obtidos a 10 mV s^{-1} : (---) copolímero puro ou plastificado, (—) copolímero puro ou plastificado + NaI e (—) copolímero puro ou plastificado + NaI + I_2 . Sistemas preparados com (a) copolímero P13 e (b) P13 plastificado com GBL.

Através dos voltamogramas verificou-se que o copolímero puro ou plastificado não apresenta propriedades redox significativas na faixa de potencial observada. Com a adição de NaI, observam-se picos de oxidação e redução que correspondem à atividade eletroquímica do par I^-/I_3^- . Para eletrólitos preparados com adição de NaI e I_2 observaram-se correntes de pico anódico e catódico com maior intensidade quando comparadas àquela dos eletrólitos preparados sem a adição de I_2 . Isso se deve ao fato de que no caso onde só foi adicionado o sal também há a formação do ânion triiodeto, porém em menor concentração.

Os valores obtidos para os picos de oxidação e redução e janela eletroquímica de potencial são apresentados na Tabela 8. Para determinar a janela de potencial estabeleceu-se como limite os potenciais em que iniciava-se outras reações redox que não eram atribuídas ao par I^-/I_3^- .

Tabela 8. Corrente de pico anódico (I_A) e catódico (I_C), potencial de pico anódico (E_p^A) e catódico (E_p^C), e janela de potencial para eletrólitos com NaI, I_2 e P13, com e sem plastificante.

Matriz do Eletrólito	Janela de Potencial / V	E_p^A / V *	E_p^C / V *	I_A / mA	I_C / mA
P13	2,0	0,10	-0,10	0,55	-0,56
P13 + GBL	2,8	0,45 **	-0,45 **	7,2 **	-7,0 **

* Valores de potencial medidos em relação ao eletrodo de Pt

** Os valores apresentados para corrente e potencial do sistema plastificado correspondem aos estados estacionários no voltamograma da Figura 23 (b).

Através dos valores relacionados na Tabela 8 observou-se que, em uma análise qualitativa, o formato geral do voltamograma e a separação dos picos catódico e anódico verificada para o eletrólito polimérico sem plastificante (Figura 23 (a)) não foi muito distinta dos resultados relatados na literatura. Em um voltamograma apresentado para sais fundidos de I_3^-/I^- o pico catódico pode ser observado em cerca de $-0,1$ V e o pico anódico em aproximadamente $0,08$ V (vs Pt).²⁶ Em um estudo sobre 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^- , o voltamograma cíclico obtido para o par redox I_3^-/I^- apresentou $E_p^C = 0$ V e E_p^A em aproximadamente $0,12$ V (vs I_3^-/I^-).¹¹⁴ Tais estudos não discutem, porém, maiores detalhes a respeito das reações de óxido redução nestes eletrólitos.^{26,114} No trabalho publicado mais recentemente por Kebede e Lindquist relata-se que, em eletrodo de Pt, o potencial para a reação 13, redução

de I_2 a I_3^- , corresponde a $E^0 = 0,32$ V e, para a reação de redução de I_3^- a I^- , $E^0 = -0,16$ V (em relação a Ag/AgNO₃).¹⁴⁸ Outros trabalhos consultados na literatura também não apresentam informações dos potenciais de óxido-redução destas espécies em meio orgânico, dificultando a análise dos resultados obtidos.

Na literatura, relata-se que, em solventes apróticos, a mistura de iodeto e iodo leva à formação de triiodeto ou poliiodetos.¹⁴⁸ Em um artigo publicado em 1969, Macagno *et al.* investigaram as reações eletroquímicas de soluções de acetonitrila com diferentes valores de concentração relativa de iodo e iodeto, utilizando eletrodo de disco rotatório de Pt. As espécies que participam das reações eletroquímicas estão relacionadas pelo equilíbrio (13) e a constante de equilíbrio desta reação é de aproximadamente 10^7 a 25 °C.¹⁴⁹



Em condições nas quais há excesso de iodeto, os voltamogramas apresentam duas ondas anódicas e apenas uma onda catódica, que foram atribuídas às reações (14), (15) e (16)

Anódicas:



Catódica:



Este artigo não apresenta os potenciais para estas reações.¹⁴⁹ Da análise das figuras de curvas corrente/potencial apresentadas, com potencial relativo ao eletrodo de referência Ag/AgI, é possível estimar os potenciais para as duas reações anódicas em aproximadamente 0,15 V e 0,65 V, e o potencial para a reação catódica em -0,2 V.

Através dos voltamogramas apresentados pode-se verificar que, para o sistema preparado com eletrólito sem GBL, observa-se a histerese causada pelo

processo de transporte de massa difusional, com picos de corrente bem definidos. Já para o sistema com eletrólito plastificado há pouca histerese, indicando que há uma maior mobilidade das espécies redox. Esse formato se assemelha àqueles obtidos para sistemas que se comportam como ultramicroeletrodos.^{150,151} Nestes últimos, os processos redox acontecem de forma pontual, isto é, em regiões específicas que formam microdomínios. Nesses sistemas, a velocidade de difusão é bastante elevada, resultando em maior transporte de massa e, portanto, a contribuição capacitiva é reduzida.^{150,151}

De fato, para o eletrólito preparado com plastificante observam-se correntes dez vezes maiores, fenômeno condizente com o aumento observado na condutividade iônica. Na literatura já foi relatado que, em eletrólitos preparados com polímeros derivados de PEO e GBL, esta última tem poder de solvatar íons Li^+ e diferentes ânions, como o BF_4^- e $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$.¹⁰⁵ Considerando esse fato poderia-se supor que a GBL teria capacidade de solvatar os ânions I^- e I_3^- no sistemas estudado neste trabalho, aumentando a mobilidade dessas espécies e, portanto, causando um aumento na corrente e na condutividade iônica.

Embora na Tabela 8 estejam apresentados os valores de potenciais e de corrente dos picos de oxidação e redução para o eletrólito polimérico plastificado, na realidade esses valores correspondem ao ponto em que é atingido o estado estacionário (Figura 23 (b)). Neste caso, como este eletrólito se comporta com divergência do eletrólito sem plastificante, não é possível estabelecer uma relação direta a respeito da reversibilidade dos sistemas. Isto é, levando-se em conta a diferença dos potenciais de oxidação e redução não é possível afirmar qual dos sistemas apresenta um comportamento mais reversível. Considerando-se que, provavelmente, as equações que governam ambos os sistemas são diferentes, os voltamogramas obtidos apresentam formatos diferenciados, dificultando a comparação direta entre eles.

De acordo com trabalhos realizados no LPCR, estudos mais aprofundados utilizando a técnica de VC para esses eletrólitos poliméricos geralmente são pouco informativos. Isso se deve ao fato de que nem sempre é possível determinar com

segurança a concentração das espécies eletroativas, uma vez que o iodo pode formar diferentes poliiodetos.

Para auxiliar na compreensão do comportamento dos sistemas estudados optou-se por aplicar ao sistema a técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. Assim, os mesmos sistemas estudados por voltametria cíclica foram investigados por EIS. Os diagramas de Nyquist obtidos estão apresentados na Figura 24.

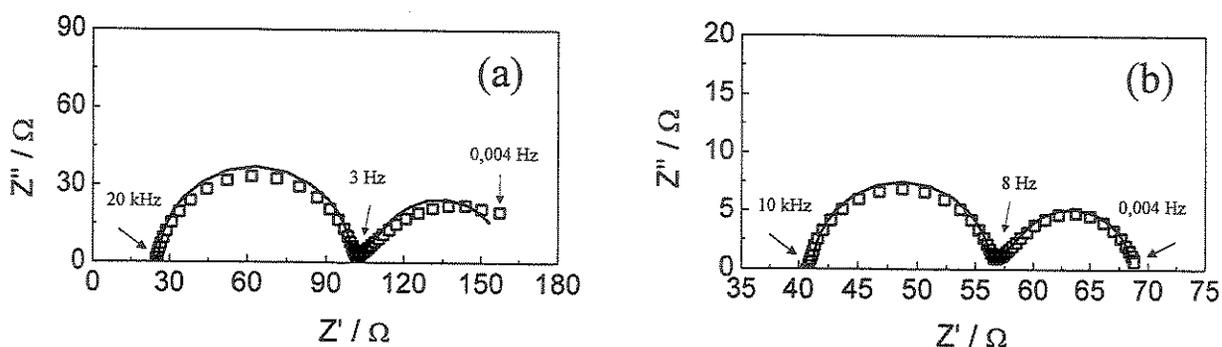


Figura 24. Diagramas de Nyquist de filmes de eletrólito polimérico depositado entre eletrodos de platina: (a) eletrólito sem plastificante e (b) eletrólito plastificado. Os símbolos representam os dados experimentais e as linhas representam o ajuste utilizando o circuito equivalente proposto.

De acordo com estudos anteriormente realizados no LPCR, sistemas do tipo Pt || eletrólito polimérico || Pt apresentam uma resposta associada à interface contra-eletrólito | eletrólito na região de alta frequência e uma resposta associada ao processo de difusão das espécies eletroativas na região de baixa frequência. Quando o processo de difusão ocorre em comprimento infinito, os diagramas de Nyquist obtidos apresentam uma reta com ângulo de 45° em relação ao eixo das abscissas na região de baixa frequência. No entanto, a difusão também pode ocorrer em comprimento finito, em função da separação entre os eletrodos e da cinética dos processos envolvidos no sistema. Neste caso, os diagramas de

Nyquist podem apresentar um semicírculo em regiões de baixa frequência, como foi observado para os sistemas investigados neste trabalho (Figura 24).

Os espectros de EIS obtidos foram analisados utilizando o programa de Boukamp.¹⁵² O ajuste foi feito utilizando-se um circuito elétrico equivalente do tipo R(R(CO)), conforme esquematizado na Figura 25, empregado em estudos anteriores pelo Grupo, onde R= resistência, C= capacitor e O= refere-se ao elemento de difusão de Warburg em comprimento finito (Z_{dif}).¹⁹

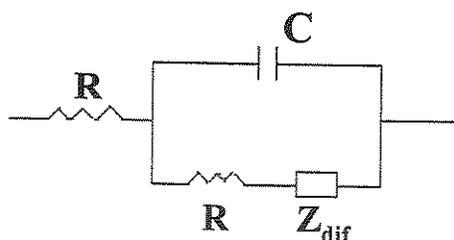


Figura 25. Esquema do circuito elétrico equivalente utilizado para ajustar os dados obtidos por EIS para filmes de eletrólito depositados entre eletrodos de platina.

O ajuste realizado com o circuito proposto utilizando o programa Boukamp apresentou-se bastante coerente com os resultados experimentais, conforme apresentado na Figura 24. Com os dados obtidos estimou-se o coeficiente de difusão aparente das espécies redox no seio do eletrólito (Tabela 9). A resistência difusional e o coeficiente de difusão aparente foram calculados de acordo com as equações 17 e 18, respectivamente, onde l é a espessura do filme polimérico, B e Y_o são parâmetros fornecidos pelo ajuste dos diagramas de Nyquist.

$$R_{dif} = \frac{B}{Y_o} \quad (17)$$

$$D_{ap} = \frac{l^2}{B^2} \quad (18)$$

Tabela 9. Variação do coeficiente de difusão aparente (D_{ap}) e da resistência difusional (R_{dif}) para eletrólitos poliméricos preparados com e sem o plastificante GBL.

Eletrólito	R_{dif} / Ω	$D_{ap} / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
P13 + NaI + I ₂	60	5×10^{-7}
P13 + GBL + NaI + I ₂	12	3×10^{-6}

É importante observar que o coeficiente de difusão aparente aumenta em uma ordem de grandeza quando o eletrólito é preparado com plastificante, o que é um indicativo de que o transporte de massa ocorre de maneira mais rápida neste sistema. O valor obtido é comparável ao coeficiente de difusão das espécies iônicas I⁻/I₃⁻ em géis poliméricos ($3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)¹⁰⁷ e em líquidos iônicos gelificados ($1,4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$),⁹⁵ embora ainda seja cerca de uma ordem de grandeza inferior àquele obtido em eletrólitos líquidos ($\sim 2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ em acetonitrila).¹⁰⁹

4.3.3. Células solares

Três conjuntos contendo três células solares com área ativa de 1,0 cm² cada foram preparados de maneira semelhante, partindo-se de eletrólitos com diferentes matrizes:

- P13 + 15 % (m/m) NaI + I₂ ($\eta_{EO} = 15$)
- P13 + GBL 1:1 (m/m) + 7,5 % (m/m) NaI + I₂ ($\eta_{EO} = 15$)
- GBL + 15 % (m/m) NaI + I₂

A preparação dos eletrólitos foi realizada de forma a manter constante a porcentagem de sal em relação à massa do copolímero. Para efeito de comparação, preparou-se uma célula cujo eletrólito era composto somente de GBL, NaI e I₂.

Na Figura 26 estão apresentadas as curvas I-V de um conjunto de células, irradiadas a 100 e a 10 mW cm⁻² de intensidade. Através dessas curvas é possível verificar que a adição da γ -butirolactona gera um aumento na fotocorrente, o que está de acordo com o aumento do coeficiente de difusão aparente das espécies redox no eletrólito plastificado.

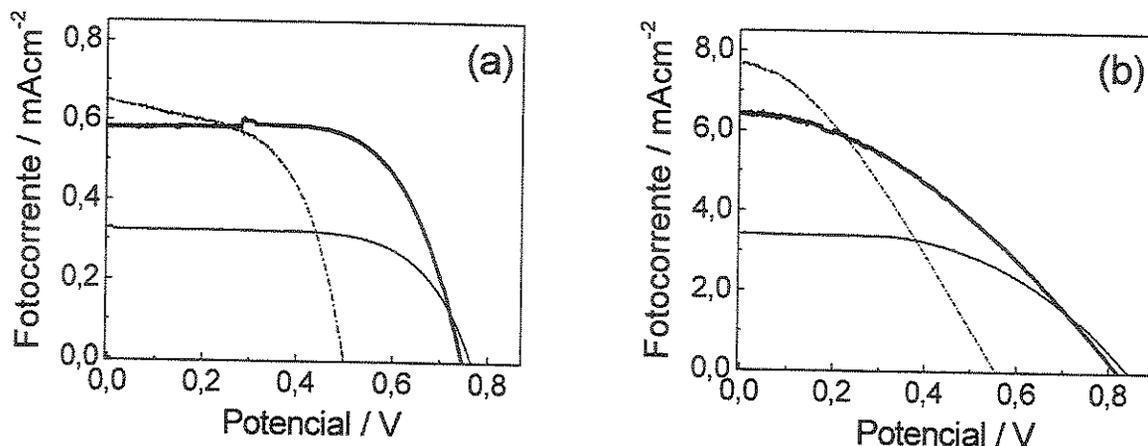


Figura 26. Curvas I-V obtidas sob (a) 10 e (b) 100 mW cm⁻² de irradiação para células solares preparadas com eletrólitos contendo NaI e I₂ dissolvidos em diferentes matrizes: (—) copolímero P13, (---) mistura 1:1 (m/m) de P13 e GBL, (· · ·) GBL.

Para o dispositivo preparado com o eletrólito onde o par redox foi dissolvido em GBL, observa-se que a corrente de curto circuito gerada é maior, porém o potencial de circuito aberto é muito inferior àquele obtido para os outros dois sistemas, ocasionando uma perda na eficiência de conversão de energia do dispositivo. Os parâmetros obtidos a partir das curvas I-V estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10. Caracterização de células solares com área ativa de 1,0 cm² preparadas com eletrólitos compostos por diferentes matrizes: copolímero P13 puro, plastificante GBL puro e uma mistura 1:1 (m/m) de P13 e GBL. Os parâmetros que caracterizam as células são: corrente de curto circuito (I_{sc}), potencial de circuito aberto (V_{oc}), fator de preenchimento (ff) e eficiência de conversão de energia (η), e correspondem à média de triplicatas.

Matriz do eletrólito	Irradiância / mW cm ⁻²	I_{sc} / mA cm ⁻²	V_{oc} / V	ff / %	η / %
P13	100	4,2	0,83	40	1,3 ± 0,2
	10	0,4	0,76	62	1,9 ± 0,2
P13 + GBL	100	6,1	0,78	35	1,7 ± 0,3
	10	0,6	0,72	64	2,8 ± 0,2
GBL	100	7,4	0,57	35	1,4 ± 0,2
	10	0,7	0,45	52	1,6 ± 0,3

De um modo geral, observou-se que a adição do plastificante acarretou em uma pequena diminuição do potencial de circuito aberto. Em geral, resultam da interação do copolímero com as partículas de TiO₂, os altos valores de V_{oc} observados para dispositivos preparados com eletrólitos baseados em copolímeros de poli(óxido de etileno-co-epicloridrina).^{52,132} Muito provavelmente, a GBL não interage da mesma maneira com o óxido e, por esta razão, as células preparadas com o copolímero e GBL apresentam valores de V_{oc} menores. Considerando-se o grande aumento de corrente para as células preparadas com GBL em relação àquelas sem este componente, apesar da diminuição no potencial de circuito aberto, pode-se concluir que houve grande diminuição da resistência interna das células preparadas com o eletrólito plastificado.

Através dos estudos realizados não foi possível definir se a γ -butirolactona age como um plastificante tradicional, como os usados em escala industrial. De fato, a sua adição tem um efeito positivo no sistema, aumentando a mobilidade iônica e condutividade iônica, o que aumenta a fotocorrente e, conseqüentemente, melhora a eficiência dos dispositivos. Contudo, a análise das curvas de DSC não permitiu identificar um efeito plastificante sobre o copolímero (mudança na

temperatura de transição vítrea). Portanto, a partir dos estudos realizados não é possível definir se o efeito positivo da lactona sobre o eletrólito polimérico deve-se à ocorrência de uma plastificação ou por um efeito de solvatação dos íons.

Na Tabela 11 são apresentados os resultados obtidos em um único ensaio realizado para células solares preparadas com as mesmas composições daquelas apresentadas na Tabela 10, porém com área ativa menor ($0,25 \text{ cm}^2$).

Tabela 11. Caracterização de células solares com área ativa de $0,25 \text{ cm}^2$ preparadas com eletrólitos compostos por diferentes matrizes: copolímero P13 puro, plastificante GBL puro e uma mistura 1:1 (m/m) de P13 e GBL. Parâmetros: corrente de curto circuito (I_{sc}), potencial de circuito aberto (V_{oc}), e eficiência de conversão de energia (η).

Matriz do eletrólito	Irradiância / mW cm^{-2}	I_{sc} / mA	I_{sc} / mA cm^{-2}	V_{oc} / V	η / %
P13	100	1,9	7,7	0,55	2,7
	10	0,2	0,9	0,45	4,2
P13 + GBL	100	2,3	9,0	0,76	3,0
	10	0,4	1,5	0,69	5,6
GBL	100	2,8	11,2	0,71	2,9
	10	0,3	1,0	0,65	3,0

Através dos resultados apresentados na Tabela 11 é possível verificar que células altamente eficientes podem ser preparadas a partir da redução da área ativa dos dispositivos. Muito provavelmente este efeito está relacionado à resistividade das células, que decresce com a diminuição da área ativa, melhorando as propriedades dos dispositivos. Este efeito é observado também para a célula preparada com o eletrólito líquido (GBL) e, portanto, deve estar relacionado à outros fatores além da resistência interna do eletrólito polimérico, como a condutividade do substrato de FTO, por exemplo.

Esse resultado mostra que é preciso ter cautela ao analisar os dados da literatura, uma vez que não existe um tamanho padrão para a área das células e que muitos trabalhos omitem o valor deste parâmetro.

Capítulo 5

5. MÓDULO SOLAR

5.1. Introdução

De acordo com a literatura, um módulo solar seria um arranjo composto por diversas células solares conectadas em série. Nessas circunstâncias, a corrente gerada pelo módulo corresponde ao valor da corrente de uma única célula e o potencial resultante corresponde à soma dos potenciais dos elementos individuais. Para conseguir gerar potências energéticas suficientemente altas para aplicações de interesse tecnológico, diversos módulos devem ser conectados em paralelo, formando um painel solar. Nesse caso, a corrente gerada pelo painel corresponderá à soma das correntes geradas por cada módulo, enquanto o potencial corresponderá à média do potencial gerado por cada módulo.¹⁵³

Certamente, esses arranjos constituem-se numa convenção, ao que parece, antiga, e bastante aplicada às células de silício. Para esse tipo de célula solar, um módulo comum é organizado para gerar 12 V. Já os painéis são constituídos pela quantidade necessária de módulos para produzir a potência da aplicação de interesse.¹⁵³

Tanto os módulos, quanto os painéis solares constituídos por células de TiO_2 /corante são mais recentes, datando da década de 90. Mesmo estando no início, esta tecnologia já foi produzida por diversos grupos de pesquisa, com diferentes materiais e em diferentes formatos geométricos. Já foram produzidos com sucesso módulos nos quais as células solares foram conectadas em paralelo,¹²⁴ e alguns trabalhos até mesmo exploram as diferenças obtidas da confecção de módulos com dispositivos dispostos em maneiras distintas.¹⁵⁴

Contudo, parece ser ainda um consenso que a forma de ligação em série seja a mais adequada para a fabricação de módulos solares, mesmo para as células de Grätzel.^{124,154}

O Laboratório de Polímeros Condutores e Reciclagem teve de maio de 2002 a junho de 2003 um convênio de pesquisas com a empresa Unicoba Imp. Exp. S.A., que previa a montagem de módulos solares de 9 V usando células de TiO₂/corante com eletrólito polimérico. Para facilitar a escolha dos parâmetros geométricos, determinou-se que o módulo seria composto por células conectadas em série, seguindo o padrão tradicional. O contrato do convênio previa a construção de um protótipo para testes.

5.2. Parte Experimental

5.2.1. Tratamento do substrato condutor

Na preparação das células dos módulos foram utilizados substratos condutores de FTO-vidro, EKO-EM1, da *Saint Gobain* (10,5-14,5 $\Omega \square$; 78% de transmitância, espessura da camada condutora 440 nm, espessura do vidro 0,4 cm). Para melhorar a adesão do filme de partículas de TiO₂ realizou-se um tratamento para aumentar a rugosidade dos substratos. Os substratos foram previamente tratados por imersão em uma solução aquosa de HF 1:1 (v/v) com diferentes tempos de permanência: 15 s, 30 s, 1 min, 2 min, 10 min e 20 min. Após o tratamento, os eletrodos foram enxaguados com água destilada em banho de ultrassom por 10 min, trocando-se a água de lavagem 3 vezes, a fim de remover resíduos de íons fluoreto. A condutividade eletrônica, a rugosidade e a transmitância dos substratos tratados foram monitoradas para otimizar o tempo de imersão. As medidas da condutividade eletrônica foram realizadas com uma sonda 4 pontas C4S-64 da Cascade MicrotechTH. A rugosidade superficial foi obtida através de um rugosímetro Alpha Step 200 da Tecnor Instruments e a transmitância foi medida em um espectrofotômetro da Hewlett Packard modelo 8453 acoplado a um computador.

5.2.2. Montagem das células fotoeletroquímicas

A montagem das células fotoeletroquímicas com área ativa de 4,5 cm² foi realizada seguindo o mesmo procedimento utilizado na montagem das células solares com área ativa de 1 cm², descrito no terceiro capítulo deste trabalho. Foram empregados os substratos de FTO-vidro tratados por imersão em solução de HF. O filme de TiO₂ foi depositado a partir da suspensão do óxido contendo 33 % (m/m) de PEG 20000 e foi sensibilizado pelo corante N3 da Solaronix. Como eletrólito foram empregados aqueles preparados com $\eta_{EO} = 15$, com e sem plastificante. Os contra-eletrodos foram obtidos por deposição de um filme de Pt através de dois procedimentos diferentes, empregando os substratos de FTO-vidro previamente tratados em HF. Contra-eletrodos espelhados foram obtidos pela deposição por *sputtering* de filmes de platina com 400 Å de espessura. O outro procedimento, que resultou em contra-eletrodos semitransparentes, consistiu no espalhamento de uma solução 0,05 mol L⁻¹ de H₂Pt^{IV}Cl₆.xH₂O (Acros Organics) em isopropanol, seguido por aquecimento a 20 °C min⁻¹ até 350 °C com isoterma de 20 min para decompor o sal e formar o filme metálico.

5.2.3. Caracterização fotoeletroquímica das células

As células com 4,5 cm² utilizadas para a montagem do primeiro módulo (preparado com eletrólito sem plastificante) não puderam ser caracterizadas individualmente sob irradiação solar devido às condições da meteorologia, *i.e.*, a chuva ininterrupta que atingiu o estado de São Paulo na 3ª semana de Janeiro de 2004. Essas células foram então caracterizadas sob irradiação de uma lâmpada fluorescente comercial de 50 W, a uma distância de 30 cm, através de medidas da corrente de curto circuito e do potencial de circuito aberto.

As células preparadas com eletrólito polimérico plastificado foram utilizadas na montagem do segundo módulo. Essas células foram caracterizadas diretamente sob o Sol, através de medidas de curvas de corrente em função do potencial (I-V). As medidas de corrente e de potencial foram realizadas com um

amperímetro conectado em série e um voltímetro em paralelo, utilizando um conjunto de resistências variáveis. Uma célula foi escolhida aleatoriamente e o seu desempenho foi acompanhado em função do tempo, através da obtenção das curvas I-V em diferentes dias. Todas as curvas I-V foram obtidas entre 12 e 14 h, durante os meses de Dezembro (2004) e Janeiro (2005), em Campinas, São Paulo.

5.2.4. Montagem dos módulos

Foram construídos dois módulos, ambos utilizando um suporte no qual 16 células solares com $4,5 \text{ cm}^2$ foram ordenadas em série, dispostas em 4 colunas com 4 dispositivos cada.

Nas células preparadas para montagem do Módulo I (preparadas com eletrólito sem plastificante), depositou-se, nas extremidades de cada célula, um filme de prata coloidal para melhorar o contato elétrico. Nas células utilizadas na montagem do Módulo II (preparadas com eletrólito plastificado), aplicou-se uma camada de uma cola condutora de grafite coloidal sobre fios de cobre em contato com o substrato de FTO, recobrimo-os, a seguir, com papel alumínio. Esses fios de cobre foram utilizados para fazer o contato entre os dispositivos.

No Módulo I, o contato elétrico entre os dispositivos adjacentes foi obtido a partir da utilização de pequenas chapas de cobre metálico, que eram pressionadas contra as faces condutoras de cada dispositivo utilizando-se um bloco de PVC parafusado sobre o suporte. Essa pressão pode ter diminuído o tempo de vida das células solares, conforme será descrito posteriormente. Assim, para o Módulo II, o contato elétrico entre os dispositivos adjacentes foi obtido através do emprego dos fios de cobre. Os fios conectados ao fotoeletrodo de um dispositivo foram amarrados e soldados com solda de estanho aos fios conectados ao contra-eletrodo do dispositivo adjacente. Dessa maneira foi possível dispensar o emprego das peças parafusadas de PVC.

5.2.5. Caracterização dos módulos

Inicialmente, o Módulo I foi caracterizado sob uma lâmpada de 50 W, devido às condições meteorológicas desfavoráveis. A partir do 10º dia após a montagem, este módulo foi caracterizado diretamente sob irradiação solar. Todos os dias o módulo foi exposto à iluminação no período de 9:00 às 16:00 h, sendo que por volta do meio-dia eram medidos os valores de corrente de curto-circuito e potencial de circuito aberto. Essa caracterização procedeu-se até o 30º dia após a montagem do módulo.

O módulo montado com células solares contendo o plastificante (Módulo II) foi caracterizado logo no terceiro dia após a montagem. O sistema foi instalado no telhado e dois cabos de baixa tensão com 25 m cada foram estendidos dos terminais do módulo e foram conectados a um potenciostato localizado dentro do laboratório de pesquisa. Foram medidas as curva I-V durante um dia, aproximadamente a cada 1h, no período das 7:00 h às 20:00 h.

5.3. Resultados e Discussões

5.3.1. Tratamento do substrato condutor

Com o objetivo de minimizar os custos, os módulos solares foram preparados com um substrato condutor de FTO-vidro (EKO-EM1) da *Saint Gobain*. Este vidro é produzido em larga escala e tem aplicação comercial em portas de geladeiras de sorvetes. Por esse motivo, apresenta um custo menor comparado aos substratos do mesmo tipo de outras marcas que, em sua maioria são produzidos para aplicações em pesquisas e/ou tecnologias mais refinadas. Além disso, o FTO apresenta a vantagem de manter a condutividade constante após aquecimento a 450 °C, o que não acontece para substratos de ITO em vidro.

No entanto, o substrato de FTO-vidro da *Saint Gobain* possui rugosidade superficial inferior àquela presente nos eletrodos fabricados para aplicações em dispositivos eletroquímicos. Esse fator dificultou a adesão do filme de TiO₂ no

substrato, principalmente para as células com maior área ativa ($4,5 \text{ cm}^2$). A baixa rugosidade do substrato também dificultou a confecção dos contra-eletrodos de platina. Tanto os eletrodos preparados através da deposição de platina por *sputtering* como aqueles obtidos pela decomposição térmica de H_2PtCl_6 apresentaram baixa aderência do metal ao substrato. Por esta razão, obtiveram-se contra-eletrodos com alta resistividade, além de serem “descartáveis”, pois quase toda a platina descolava após serem utilizados em uma célula solar.

Para obter uma estimativa da diferença entre a rugosidade superficial do substrato da *Saint Gobain* e o de outra marca amplamente empregado na fabricação de células solares (Hartford glass Co, Inc, Indiana, USA, $8-12 \Omega \square$), foram realizadas medidas em um rugosímetro. Através dessa análise verificou-se que a rugosidade média da superfície do FTO-vidro EKO-EM1 da Saint Gobain é de 45 \AA , enquanto para o outro substrato a rugosidade média é de 100 \AA , ou seja, praticamente o dobro. Considerando essa informação, realizou-se um tratamento para aumentar a rugosidade do substrato através da imersão dos eletrodos em HF, que ataca tanto o FTO como o vidro. A duração do tratamento foi definida considerando um compromisso em aumentar a rugosidade sem, contudo, diminuir a condutividade eletrônica do eletrodo, o que seria um efeito indesejado.^a

Foram preparadas amostras variando o tempo de imersão entre 15 s e 20 min. A seguir, realizaram-se tanto as medidas da rugosidade da superfície como também medidas da condutividade eletrônica com uma sonda 4 pontas. Verificou-se então que não houve nenhuma alteração significativa na condutividade eletrônica para nenhuma das amostras preparadas. Verificou-se ainda que, o tempo de imersão de 15 s já é suficiente para elevar a rugosidade superficial em aproximadamente 10 vezes, isto é, de 45 \AA para $300 - 400 \text{ \AA}$. Para tempos de imersão maiores, o aumento da rugosidade não é significativo, variando entre 200 e 530 \AA , com média em 490 \AA . Além disso, a partir de 1 min de imersão observa-se a formação de buracos, isto é, pontos de corrosão no vidro, com cerca de $7 \mu\text{m}$ de profundidade e que podem atingir até $60 \mu\text{m}$ de profundidade para 20 min de imersão. Na Figura 27 são apresentadas fotos dos perfis obtidos para a superfície

^a Agradecemos ao Dr. Aírton Lourenço, funcionário do IFGW da Unicamp, por ter sugerido este tratamento.

do substrato de FTO-vidro EKO-EM1 antes e após o tratamento por 15 s de imersão em HF, evidenciando o aumento da rugosidade superficial.

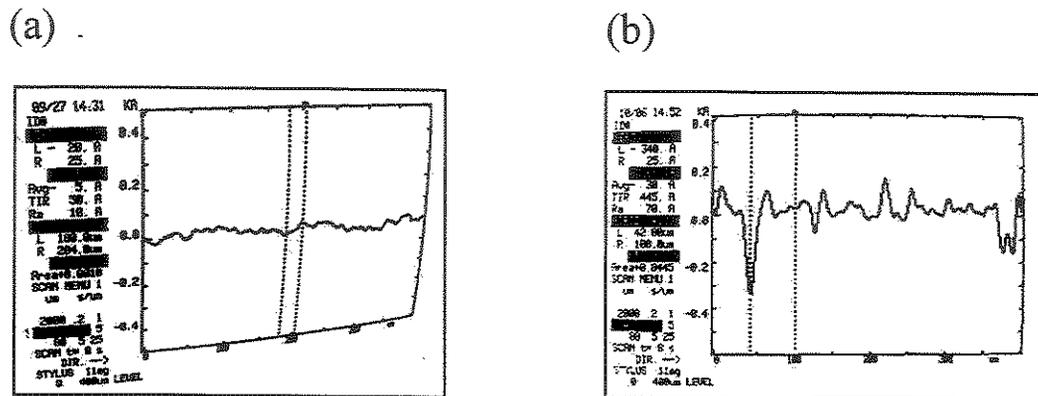


Figura 27. Medidas da rugosidade da superfície de eletrodos de FTO-vidro EKO-EM1 produzidos pela Saint Gobain (a) antes e (b) após tratamento por imersão em solução aquosa de HF por 15 s.

Numa última etapa, realizaram-se medidas por espectrofotometria na região do UV-Vis (Figura 28). Os espectros de absorção obtidos revelaram que o tratamento com HF não altera significativamente a transmitância do substrato na região de interesse, podendo assim ser aplicado sem que haja perdas na eficiência dos dispositivos.

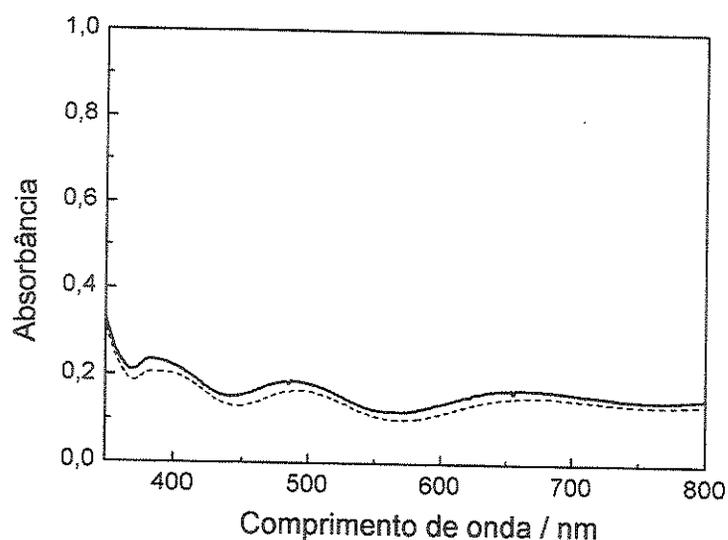


Figura 28. Espectroscopia no UV-Vis para substratos de FTO-vidro EKO-EM1 da Saint Gobain: (---) antes e (—) após o tratamento por 15 s de imersão em solução aquosa de HF.

5.3.2. Módulo I

Este módulo foi preparado com células constituídas pelo eletrólito otimizado sem plastificante. Para as 16 células solares preparadas realizaram-se medidas de I_{sc} e V_{oc} sob irradiação de uma lâmpada de 50 W (intensidade de irradiação $\sim 10 \text{ mW cm}^{-2}$) Nestas condições, das 16 células solares, 2 apresentaram I_{sc} entre 1,6 e 1,7 mA; para outras 6 células, a corrente variou entre 0,8 e 1,1 mA; 4 células apresentaram I_{sc} entre 0,5 e 0,6 mA; e, para as 4 células restantes, os valores de I_{sc} variaram de 0,05 a 0,08 mA. Esses dispositivos foram organizados em grupos conforme o valor de corrente de curto circuito. O gráfico na Figura 29 pode ser considerado uma demonstração da baixa reprodutibilidade dos dispositivos. Esta falta de reprodutibilidade observada com o aumento da área ativa da célula, segundo a literatura, está principalmente relacionada com o filme de TiO_2 . Módulos confeccionados em linhas semi-automatizadas, com a deposição do filme de óxido por *screen-printing* (método menos artesanal que o método do bastão

utilizado neste trabalho) também apresentam baixa reprodutibilidade de desempenho dos dispositivos.¹¹⁹ Os valores de V_{OC} apresentados pelas células são mais coerentes entre si, e variaram entre 0,4 e 0,6 V.

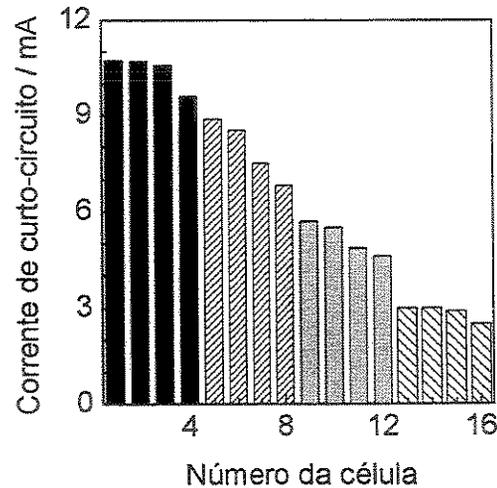


Figura 29. Corrente de curto circuito de 16 células solares com área ativa de $4,5 \text{ cm}^2$. As medidas foram realizadas sob uma lâmpada de 50 W ($\sim 10 \text{ mW cm}^{-2}$).

As 16 células foram conectadas em série no módulo, tendo sido dispostas em quatro colunas, cada uma contendo 4 células, de forma a possibilitar a medida de cada coluna separadamente. Esse arranjo é importante, uma vez que facilita a identificação de alguma célula que possa estar prejudicando o funcionamento do sistema. O fotoeletrodo da célula que apresentou maior fotocorrente foi conectada em uma das saídas do módulo, e as demais células foram dispostas em série, considerando os valores apresentados de fotocorrente em ordem decrescente, até que a outra saída do módulo foi conectada no contra-eletrodo da célula de menor fotocorrente. Sob iluminação da lâmpada de 50 W, o módulo apresentou $I_{SC} = 0,284 \text{ mA}$ e $V_{OC} = 6,87 \text{ V}$. De um modo geral, o potencial de circuito aberto apresentado pelo módulo corresponde à soma dos potenciais de cada célula, enquanto a corrente obtida apresenta um valor médio entre os valores de fotocorrente das células conectadas em série.

O módulo foi caracterizado durante 20 dias sob irradiação solar durante o mês de Janeiro de 2004, em Campinas, SP. Diariamente o módulo foi exposto à radiação solar no período compreendido entre 9:30 e 16:00 h e, de modo geral, as medidas de fotocorrente e potencial de circuito aberto foram efetuadas entre 12 e 13:00 h. Durante os intervalos das medidas o módulo foi mantido em curto-circuito, com uma resistência de 1 k Ω conectada em série.

A variação da corrente de curto circuito e do potencial de circuito aberto ao longo dos dias está apresentada na Figura 30. Estudos realizados anteriormente para células solares de área ativa 1 cm² mostraram que a eficiência dos dispositivos decai nos primeiros dias após a montagem da célula, permanecendo então constante durante meses.^{20,132} Trabalhos recentes sugerem que este efeito possa ser atribuído a resíduos do solvente (acetona) que, num primeiro momento, permanecem retidos no eletrólito e, ao longo dos dias, evaporam-se. A quantidade de solvente presente logo após a montagem das células pode variar e, portanto, também deve estar relacionada à reprodutibilidade dos dispositivos, já que resíduos de acetona agem como um plastificante para a matriz polimérica do eletrólito, causando um aumento na condutividade iônica e na fotocorrente.

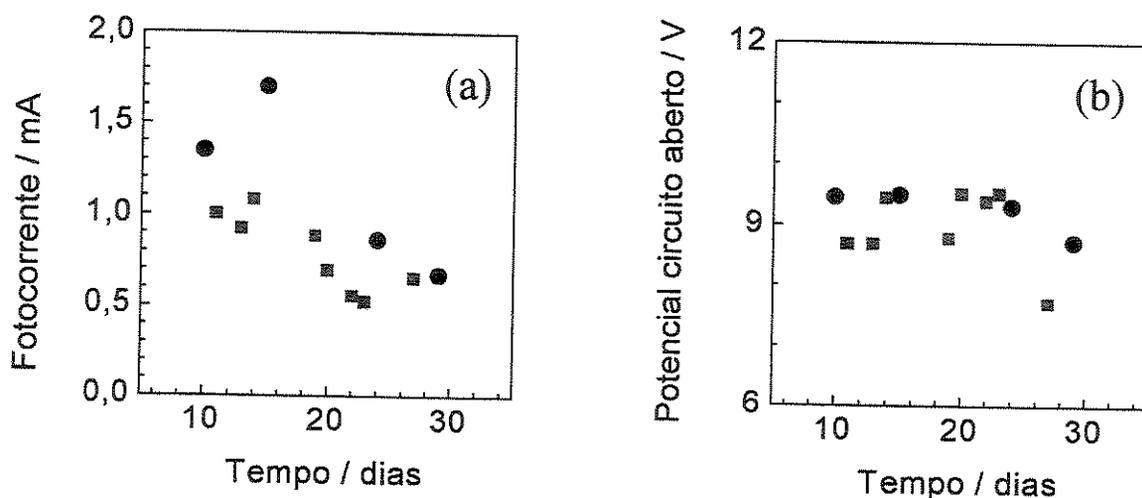


Figura 30. Variação (a) da corrente de curto circuito e (b) do potencial de circuito aberto no decorrer do tempo para o módulo de 16 células solares conectadas em série. Medidas realizadas entre 12 e 13 h, em dias de sol aberto (●) ou dias nublados (◻).

Na Figura 31 está apresentada uma foto do Módulo I sob iluminação solar em um dia nublado. Nesta ocasião, o potencial de circuito aberto apresentado foi de 7,32 V.

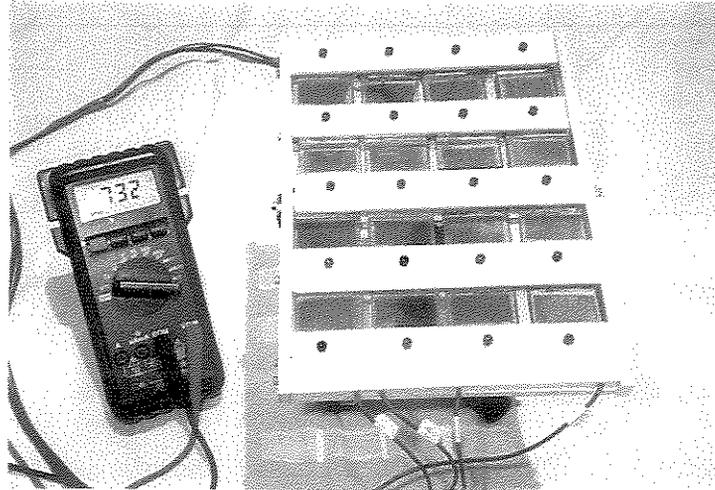


Figura 31. Fotografia do Módulo I sob irradiação em um dia nublado. O multímetro mostra o valor de V_{oc} .

5.3.3. Módulo II

Este módulo foi preparado com células constituídas pelo eletrólito com plastificante. As 16 células solares preparadas foram caracterizadas diretamente sob o Sol, às 12 h (intensidade $\sim 100 \text{ mW cm}^{-2}$). Observou-se uma boa reprodutibilidade nos resultados de corrente de curto circuito e de potencial de circuito aberto, conforme apresentado na Figura 32. A média e o desvio padrão dos valores obtidos para os parâmetros que caracterizam as células estão apresentados na Tabela 12. Para o cálculo da eficiência de conversão de energia não foram consideradas as perdas por absorção de luz do substrato de FTO-vidro.

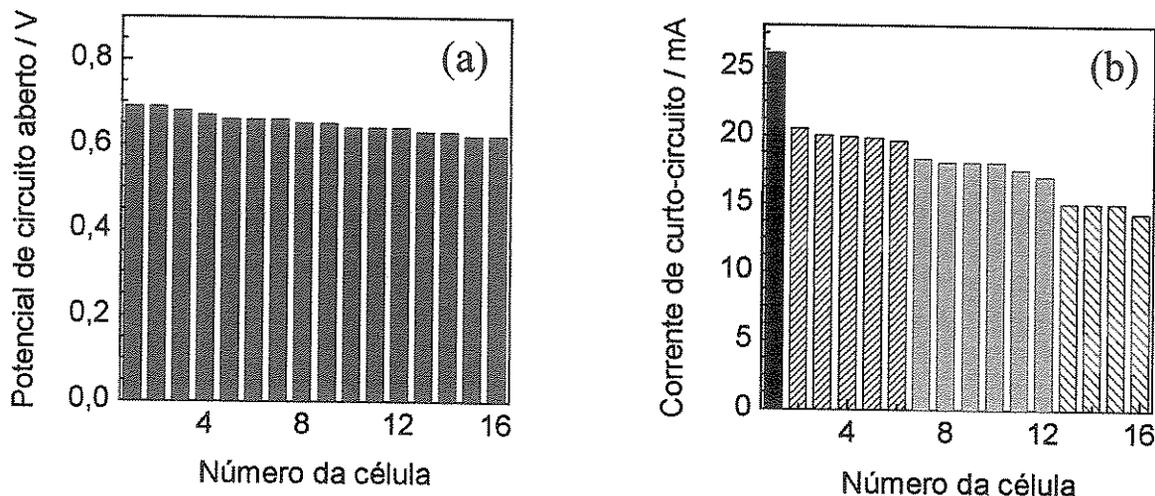


Figura 32. Medidas de (a) potencial de circuito aberto e (b) corrente de curto circuito de 16 células solares com área ativa de $4,5 \text{ cm}^2$ e eletrólito polimérico plastificado. Medidas obtidas sob irradiação solar, ao meio-dia ($\sim 100 \text{ mW cm}^{-2}$), Janeiro de 2005, em Campinas, SP .

É possível verificar que estes dispositivos apresentaram uma reprodutibilidade superior àqueles preparados para o primeiro módulo, *i.e.*, com eletrólito sem GBL. Isso poderia ser uma indicação de que estava correta a hipótese sugerida para a baixa reprodutibilidade das células preparadas com eletrólito sem plastificante, ou seja, era devido a diferentes porcentagens de acetona residual no meio. É importante lembrar que, além da diferença na composição do eletrólito, houve uma diferença no método de deposição desta camada nos dispositivos preparados para o Módulo II. Neste caso, a deposição foi realizada por evaporação, conforme descrito anteriormente, mas este procedimento foi aprimorado, substituindo-se a atmosfera saturada de acetona por um aquecimento a $\sim 50 \text{ }^\circ\text{C}$. Resultados obtidos por outros pesquisadores do LPCR mostraram que este procedimento contribui para diminuir o teor de acetona residual na camada de eletrólito polimérico em $\sim 90 \%$.¹⁵⁵

Tabela 12. Média e desvio padrão dos parâmetros obtidos para 16 células solares preparadas com eletrólito polimérico plastificado para: corrente de curto circuito (I_{sc}), potencial de circuito aberto (V_{oc}), potência máxima (P_{max}) e eficiência de conversão de energia (η).

I_{sc} / mA	V_{oc} / V	P_{max} / mW	$\eta / \%$
18 ± 2	$0,66 \pm 0,02$	$3,5 \pm 0,5$	$0,9 \pm 0,1$

Para melhor visualizar o efeito da adição de γ -butirolactona ao eletrólito, duas células foram montadas e caracterizadas em um mesmo dia: uma foi preparada seguindo os moldes das células usadas no Módulo I e a outra, nos moldes daquelas empregadas no Módulo II. Na Figura 33 estão apresentadas as curvas I-V obtidas diretamente sob o Sol, para os dois dispositivos, sob uma irradiação de $\sim 90 \text{ mW cm}^{-2}$. Através da comparação das curvas fica evidente que a célula preparada com o eletrólito plastificado apresenta desempenho superior, através do aumento da fotocorrente e da potência máxima gerada. Embora o perfil das curvas (a) e (b) sejam diferentes, a estimativa da resistência em série dos dispositivos calculada através das curvas não apresenta grandes diferenças (47 e 44Ω , respectivamente).

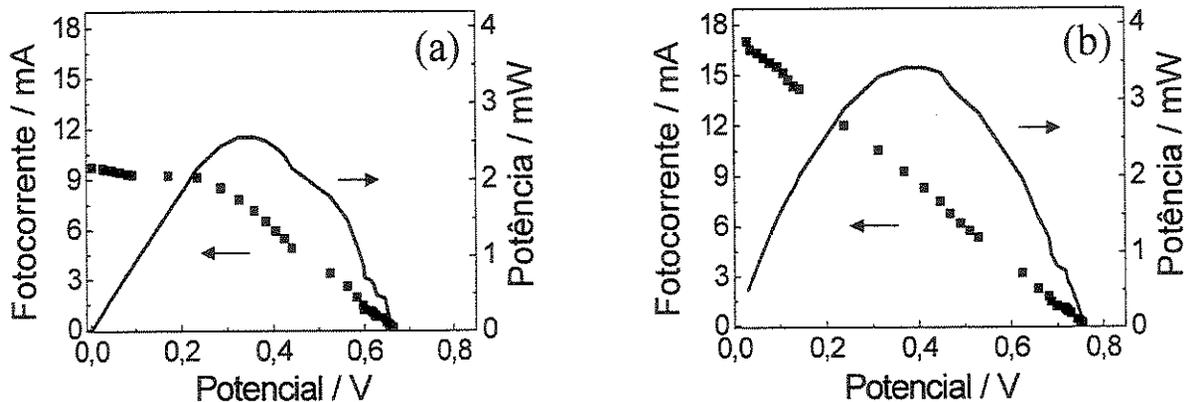


Figura 33. Curvas I-V e de Potência gerada para dois dispositivos (área ativa $4,5 \text{ cm}^2$) caracterizados diretamente sob o sol (intensidade $\sim 90 \text{ mW}$): (a) dispositivo preparado com eletrólito sem plastificante; (b) dispositivo preparado com eletrólito plastificado.

A variação do comportamento de uma célula de $4,5 \text{ cm}^2$ escolhida de forma aleatória entre as 16 células preparadas com eletrólito plastificado foi acompanhada ao longo do tempo. As curvas I-V foram obtidas em diferentes dias, sob irradiação solar e sempre por volta do meio-dia (irradiação $\sim 100 \text{ mW cm}^{-2}$), no decorrer do tempo. A variação da corrente de curto circuito, potencial de circuito aberto, potência máxima gerada e eficiência de conversão de energia estão apresentadas na Figura 34. É importante ressaltar que, para efetuar o cálculo da eficiência não foram consideradas as perdas de intensidade de irradiação por absorção do substrato de vidro, embora esta seja relativamente alta (cerca de 30 %). Assim, a eficiência real do dispositivo é maior do que aquela apresentada na Figura 34. Para efeitos comparativos esta perda não é importante porque é constante ao longo do tempo.

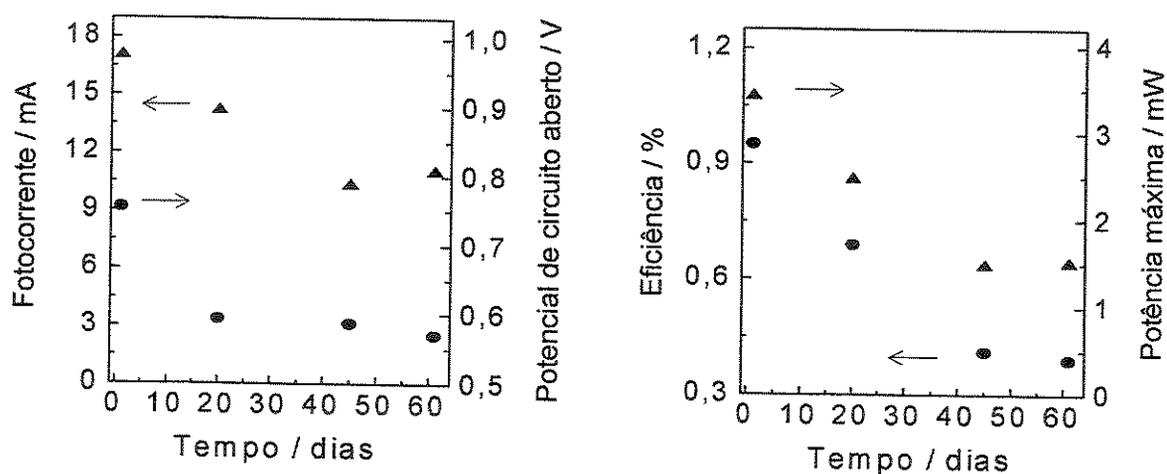


Figura 34. Variação do desempenho de uma célula solar com $4,5 \text{ cm}^2$ de área ativa e eletrólito polimérico plastificado em função do tempo. As medidas dos parâmetros foram obtidas diretamente sob o Sol, ao meio-dia ($\sim 100 \text{ mWcm}^{-2}$).

É possível observar que a corrente, a potência e a eficiência de conversão de energia da célula solar apresentam o mesmo tipo de decaimento nos primeiros dias e se estabilizam após ~ 40 dias. Já o potencial apresenta uma queda mais

pronunciada nos primeiros 20 dias e a seguir permanece constante. Esse perfil é semelhante àquele observado no teste de estabilidade do Módulo I, e já foi observado para células de Grätzel preparadas com outro eletrólito polimérico. Longo *et al.* observaram este mesmo comportamento para células com área ativa de 1 cm^2 , compostas por TiO_2 , corante N3, eletrólito polimérico baseado em P16, NaI e I_2 e contra-eletródo de platina, preparadas em substratos rígidos ou flexíveis (ITO-vidro ou ITO-PET).²⁰ Neste estudo, os dispositivos foram irradiados diariamente a 100 mW cm^{-2} e foi observado que, após a queda inicial, a performance da célula permaneceu constante do 20º ao 50º dia.²⁰ Em um estudo realizado por Nogueira, onde dispositivos com área ativa de 1 cm^2 preparados com substratos rígidos foram mantidos sob irradiação ininterrupta a 100 mW cm^{-2} , também foi observada uma queda acentuada na performance da célula solar nos primeiros dias, seguido por um comportamento constante do 25º ao 70º dia.¹³² Logo, é possível concluir que a queda inicial no desempenho é independente do tamanho do dispositivo (área ativa) e da irradiação luminosa a qual o sistema é submetido, isto é, se a irradiação é de forma ininterrupta ou não, e se é proveniente do Sol ou de uma Lâmpada de Xe.

Na Figura 35 está apresentada uma fotografia do Módulo II, confeccionado sobre o mesmo suporte utilizado na montagem do Módulo I. Esta imagem foi obtida irradiando-se o módulo a 40 cm de distância de uma lâmpada de 50 W, o que fornece uma irradiação pouco uniforme. Para esta situação, o sistema apresentou um potencial de circuito aberto de 7,8 V, conforme apresentado na Figura 35. A princípio o módulo foi montado com as 16 células previamente caracterizadas. No segundo dia após a montagem caracterizou-se o módulo sob o Sol. Foram obtidos os seguintes valores: $I_{sc} = 2,5 \text{ mA}$ e $V_{oc} = 9,3 \text{ V}$ sob irradiação $\sim 10 \text{ mW cm}^{-2}$ e $I_{sc} = 8,5 \text{ mA}$ e $V_{oc} = 10,55 \text{ V}$ sob irradiação $\sim 80 \text{ mW cm}^{-2}$. Logo após, três células solares entraram em curto circuito. Provavelmente esse curto circuito foi causado pela difusão da tinta de carbono utilizada para melhorar os contatos elétricos, que passou através da resina epóxi usada para vedar o dispositivo, e entrou em contato com o eletrólito. As células em curto apresentam I_{sc} e V_{oc} próximos de zero e, portanto poderiam prejudicar o funcionamento

global do sistema, diminuindo a corrente que poderia circular no circuito. Assim, optou-se por retirar essas células do módulo, antes que este fosse colocado sob exposição solar, mesmo que sem essas células não fosse possível obter os desejados 9 V de potencial. Não foi possível refazer as três células, pois já havia sido marcado um horário para que o módulo fosse instalado sobre o telhado do prédio B do Instituto de Química da Unicamp, o qual envolvia serviços de terceiros e, portanto, não estava sujeito a adiamentos.

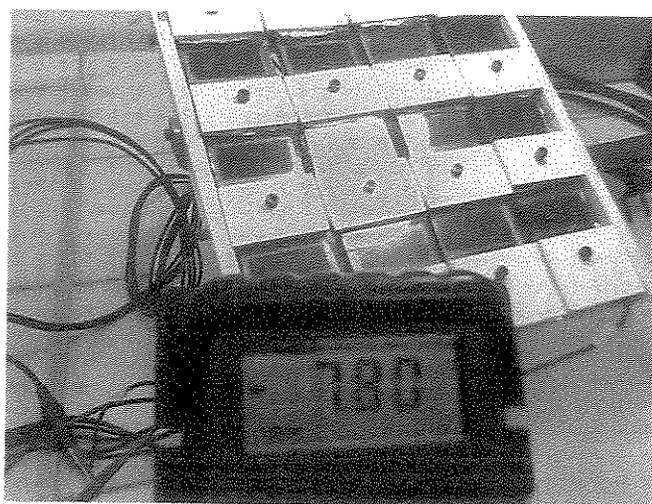


Figura 35. Fotografia do Módulo II, obtida sob irradiação a 40 cm de uma lâmpada de 50 W. Nesta situação de irradiação pouco uniforme, o módulo forneceu um potencial de circuito aberto de 7,8 V, conforme mostrado no visor do multímetro.

Após ser colocado em exposição solar contínua no telhado, o módulo composto por 13 células conectadas em série teve seu desempenho avaliado no decorrer de um dia. À cada hora, aproximadamente, foram obtidas curvas I-V, no período das 7:00 às 20:00 horas, em um dia ensolarado do mês de Janeiro, em Campinas, SP. A variação da corrente de curto circuito, do potencial de circuito

aberto e da potência máxima gerada pelo módulo ao longo do dia está apresentada na Figura 36.

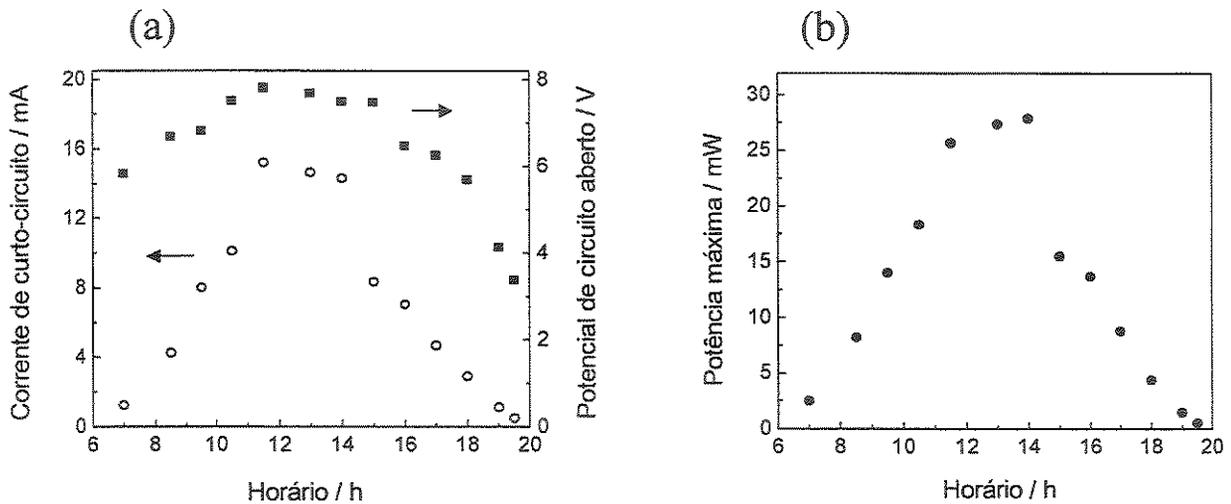


Figura 36. Desempenho do módulo preparado com 13 células solares conectadas em série ao longo de um dia de irradiação sob exposição solar direta: (a) variação da fotocorrente e do potencial e (b) variação da potência máxima gerada pelo sistema. O horário corresponde ao Horário de Verão.

De modo geral, observou-se que a corrente de curto circuito do módulo correspondeu à média dos valores de corrente de cada célula que compunha o sistema. Para o potencial, o valor apresentado pelo módulo corresponde praticamente à soma dos potenciais de cada componente. Esse resultado está de acordo com aquele observado para o Módulo I, além de ser o esperado para um circuito elétrico com elementos conectados em série.

A potência máxima fornecida pelo sistema foi de aproximadamente 28 mW, por volta das 14 horas. Nesse horário, a intensidade de irradiação medida foi igual a $\sim 96 \text{ mW cm}^{-2}$, lembrando que a caracterização do módulo foi obtida durante o mês de janeiro, em período de Horário de Verão nacional. Assim, a irradiação luminosa corresponde, na realidade, à iluminação de 13 h. A potência gerada pelo

sistema durante todo o período de medidas, *i.e.*, das 7 às 20 h num dia de verão, foi calculada através da medida da área sob a curva apresentada na Figura 36 (b) e apresentou um valor de 183 mW. Esse valor, embora possa parecer baixo em uma primeira análise, superou as expectativas.

No trabalho de Toyoda *et al.*, 4 módulos com área ativa de 6400 cm² cada foram utilizados para abastecer energeticamente um prédio na fábrica da Toyota em Aichi, Japão. A potência gerada por cada módulo ao longo de um dia foi de cerca de 30 W.¹²² A princípio, poder-se-ia pensar que o módulo construído neste trabalho apresentou uma potência 200 vezes mais baixa, o que tornaria o resultado obtido pouco promissor. Contudo, faz-se necessário levar em consideração a área ativa de ambos os módulos, já que, embora o potencial não dependa da área do dispositivo, a fotocorrente depende deste parâmetro, e é maior quanto maior for a área ativa. Assim, considerando que o módulo preparado neste trabalho apresentou uma área ativa de 58,5 cm² (soma da área ativa de 13 células solares), que é aproximadamente 100 vezes menor que a área do módulo preparado no Japão, é possível acreditar que o resultado obtido foi muito bom. Permitindo-se fazer uma extrapolação dos resultados, isto é, utilizando-se os valores de área ativa e potência gerada pelo módulo japonês e recalculando-os para uma área ativa 100 vezes menor, seria obtido uma potência de 300 mW. Este valor é inferior ao dobro da potência obtida pelo módulo construído neste trabalho. Levando-se em consideração que a condutividade iônica nas células preparadas com eletrólito plastificado é ainda 10 vezes inferior àquela observada para eletrólitos líquidos, o que dificulta o transporte das espécies redox no meio e aumenta a resistência em série dos dispositivos, pode-se afirmar que o resultado obtido para o Módulo II é excelente e verdadeiramente promissor.

É importante considerar que não há literatura sobre módulos de células de Grätzel produzidos com eletrólito polimérico, e, portanto, o desenvolvimento deste tipo de módulo está apenas iniciando.

É necessário considerar ainda que muito se discute sobre a limitação da condutividade eletrônica dos substratos de FTO com o aumento da área ativa. Nos módulos produzidos com células de Grätzel, têm sido aplicados metais coletores

de corrente, assim como é feito corriqueiramente em módulos solares de silício monocristalino. Para células de TiO_2 /corante preparado com eletrólito líquido sem o emprego dos coletores de corrente, foi obtida uma eficiência de apenas 0,31 % em uma área total de 100 cm^2 , revelando o quanto este fator é dependente da condutividade dos substratos.¹²³ Considerando-se que a montagem deste módulo foi realizada sem os coletores de corrente metálicos, os méritos dos resultados obtidos são novamente ressaltados.

Outro ponto de relevância consiste na observação de que os objetivos deste trabalho foram focados na preparação de um módulo solar. Conforme descrito anteriormente, numa aplicação real diversos módulos são conectados formando painéis solares, para que com estes sejam obtidas potências significativas. Assim, se o módulo for composto por dispositivos ligados em série, como é o caso em questão, resultando na obtenção de valores elevados de potencial, os painéis solares seriam compostos por n módulos conectados em paralelo, de forma a obter uma soma da fotocorrente e, dessa forma, gerar uma potência elevada.

5.3.4. Degradação

Um ponto importante a ser destacado consiste na estabilidade dos módulos produzidos. Conforme dito anteriormente, tanto as células com área ativa de 1,0 ou $4,5 \text{ cm}^2$ quanto o primeiro módulo preparado (eletrólito sem plastificante) apresentam o mesmo tipo de decaimento no decorrer do tempo, *i.e.*, rápida diminuição de corrente, potencial e eficiência de conversão de energia nos primeiros 20 a 30 dias, seguido por uma estabilização por mais de 2 meses (Figuras 7 e 8; referências 18 e 20). Inicialmente, contrastando esses resultados com aqueles anteriormente obtidos e com outras investigações correntes no Laboratório de Polímeros Condutores e Reciclagem, foi sugerido que a queda inicial fosse causada pela evaporação de resíduos de acetona que permaneceram no filme de eletrólito após o processo de deposição. No entanto, se essa fosse a

única causa responsável pela modificação no desempenho das células no decorrer do tempo, então os dispositivos preparados com plastificante não deveriam apresentar o mesmo perfil de desempenho, ou pelo menos apresentar quedas em quantidades menos significativas. Para esses dispositivos, o procedimento de deposição do filme de eletrólito foi otimizado, utilizando o aquecimento em uma chapa durante o processo de evaporação do solvente. Deve-se ainda considerar que a utilização do plastificante deveria dar maior mobilidade para as cadeias poliméricas, de forma que estas pudessem re-arranjar-se após a saída da acetona, eliminando os possíveis espaços vazios formados. De fato, a formação de bolhas (ou regiões de ausência de material sólido) ocorre com menos frequência para as células preparadas com eletrólito plastificado, o que endossa a última suposição. Contudo, o perfil de queda do desempenho dos dispositivos com ou sem plastificante parece ser o mesmo. Isso pode levar à formação de uma hipótese de que este tipo de “degradação” consiste em algum mecanismo intrínseco das células de Grätzel preparadas com eletrólito polimérico, que não necessariamente envolve a simples perda de solvente residual e que, conforme presente em diferentes relatos, é independente da forma de irradiação (contínua ou não) a qual as células são submetidas e ocorre mesmo à temperatura ambiente.

De qualquer forma, embora o plastificante não tenha eliminado a queda inicial no desempenho das células solares, certamente contribuiu no sentido de permitir a obtenção de fotocorrentes com valores mais elevados após ser atingido o patamar de estabilidade, aumentando a aplicabilidade desses sistemas. Ou seja, a queda inicial pura e simplesmente não deve ser considerada como um fator prejudicial, já que os módulos compostos por células solares de silício (já comercializados) também apresentam uma queda inicial do desempenho. Assim, a principal barreira consistia nos baixos valores de corrente e de potência que eram obtidos após o desempenho das células de TiO_2 /corante com eletrólito polimérico tornar-se constante e isso, ao que parece, poderá ser resolvido com o emprego de plastificantes no eletrólito polimérico.

À parte desta discussão, é preciso relatar que um outro tipo de degradação foi observado. Esta degradação não só se refletiu no desempenho dos dispositivos, de forma a torná-lo próximo de zero, como também pôde ser detectada visualmente. Na Figura 37 estão apresentadas as fotos de dois dispositivos, um para cada módulo construído (com e sem plastificante), após o tempo em que eles foram deixados sob exposição solar contínua sobre o telhado do Instituto de Química da Unicamp, Campinas, SP.

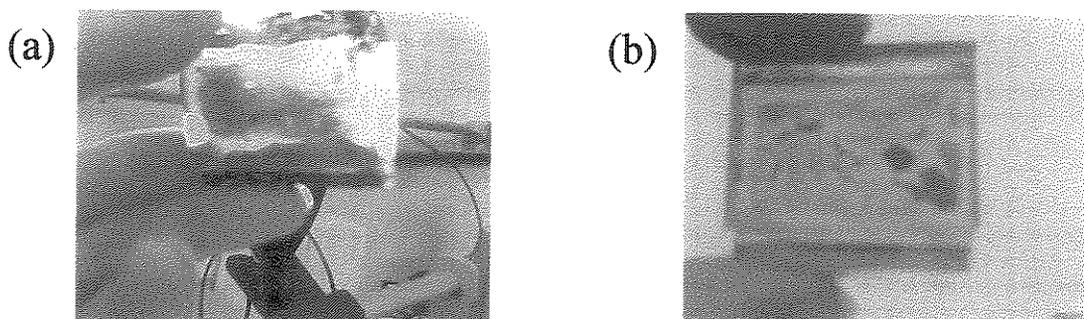


Figura 37. Fotografia de células solares após a exposição dos módulos no telhado: (a) Módulo II e (b) Módulo I.

Observando as fotos na Figura 37 é possível distinguir que houve o total descoloramento de grande parte da área ativa das células solares, somado a um acúmulo de um líquido de coloração marrom em um dos cantos do dispositivo. Uma inspeção cautelosa dos dispositivos revelou que, em muitos casos, além da perda da coloração avermelhada dada pelo corante adsorvido no óxido, ocorreu o descolamento da platina do contra-eletrodo e do próprio filme de TiO_2 . Além disso, nos dois tipos de dispositivos verificou-se a presença de uma substância bastante volátil com odor desagradável que se desprendia assim que as células eram abertas. Esse odor não foi reconhecido como característico de nenhuma das substâncias de partida utilizadas na construção dos módulos.

Somando-se os seguintes aspectos: (1) perda da coloração dada pelo corante, (2) formação de uma substância pouco viscosa que não manteve as

características mecânicas do elastômero empregado no eletrólito e (3) liberação de um produto volátil com odor desconhecido, é possível afirmar que houve algum tipo inesperado de degradação. Este tipo de degradação foi observado somente para os dois módulos, e somente após a exposição ininterrupta destes ao Sol. É bem provável que este efeito se deva à elevada temperatura, ou a uma combinação da temperatura com algum componente do ar que possa ter se infiltrado nas células durante o tempo de exposição no telhado. Essa hipótese é sugerida visto que em nenhum outro estudo foi observado este tipo de degradação. Mesmo para células solares com tempo de vida superior a 3 anos, submetidas a exaustivos períodos de irradiação em banco óptico, não foi observado este fenômeno. Para as células estudadas sob irradiação solar, mas que não foram irradiadas ininterruptamente (para as quais a temperatura máxima atingiu cerca de 65 °C), tampouco foi observada a degradação em questão.

Diante de tais exposições, poder-se-ia argumentar que a degradação nos módulos foi gerada pelo excesso de irradiação ultravioleta e/ou infravermelha que atingiu esses sistemas durante exposição total no telhado. De acordo com a literatura, a irradiação UV causa degradação em células de Grätzel constituídas por eletrólito líquido e, portanto, os módulos produzidos devem ser protegidos com um filtro UV.^{120,156} Todavia, o próprio substrato utilizado (FTO-vidro) já serve como uma espécie de filtro para este tipo de radiação, considerando-se que o vidro utilizado nos módulos desenvolvidos neste trabalho é bastante espesso (cerca de 4 mm) e absorve grande parte da radiação com comprimento de onda inferior a 350 nm. Assim, é possível que a radiação IV tenha sido mais prejudicial, através de elevação da temperatura local para valores nos quais a estabilidade do corante N3 (Solaronix) já é discutível.⁷² Nessas ocasiões de exposição ininterrupta em condições ambientes, a temperatura do módulo ultrapassou 85 °C.

Até mesmo para células de TiO₂/corante preparadas com eletrólito líquido e que são muito bem vedadas, para as quais observou-se uma alta estabilidade do dispositivo em testes de laboratório, já foi relatado que a temperatura elevada e irradiação contínua aceleram a degradação.⁷⁷ Muitos trabalhos na literatura

acusam como fator limitante a falta de estabilidade dos corantes dipiridínicos de Ru, inclusive dos corantes comerciais N3 e N 719 em condições severas.^{72,77,78}

Além dos aspectos abordados, é preciso considerar que a interação de copolímeros baseados em poli(óxido de etileno-co-epicloridrina) com as partículas de TiO₂ é bastante forte. Isso poderia causar ou acelerar reações inesperadas de troca/deslocamento do corante adsorvido no óxido. É interessante ainda considerar que o TiO₂ anatase é um material amplamente usado na degradação de poluentes orgânicos. Assim, se há uma dessorção de corante na superfície deste material, o TiO₂ poderia ser diretamente excitado pela luz e, dessa forma, agir como um fotocatalisador na degradação do copolímero presente no eletrólito. Ou seja, uma possível degradação no corante poderia desencadear uma cadeia de degradações, as quais comprometeriam por completo o funcionamento do dispositivo.

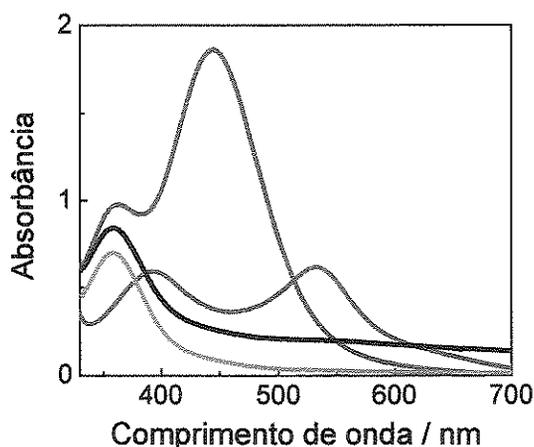


Figura 38. Espectro de absorvância para soluções etanólicas de : (—) corante N3, (—) I₂, (—) resíduo extraído de células solares do Módulo I, (—) resíduo extraído de células solares do Módulo II.

Para iniciar as investigações sobre a degradação ocorrida, foram retirados os resíduos do interior de células solares dos dois módulos. Após uma extração dos resíduos com etanol observou-se a formação de duas fases, uma que solubilizou, dando uma coloração marrom à fase líquida e uma fase sólida de cor

preta. Na Figura 38 estão apresentados os espectros de absorção na região do visível obtidos para a fase líquida de cada extração, em etanol.

Comparando-se com os espectros obtidos para soluções etanólicas do corante N3 e iodo é possível verificar que os resíduos dos módulos não apresentaram a presença de nenhum desses componentes na fase extraída. O pico de absorção em 360 nm foi atribuído à existência de espécies derivadas de iodo (triiodeto, por exemplo), já que também está presente nos espectros de absorção obtidos para soluções etanólicas preparadas com o par redox I^-/I_3^- . Este pico aparece nos espectros dos resíduos dos módulos e, considerando-se que todo o iodo adicionado ao eletrólito é convertido em triiodeto, isso pode ser um indicativo de que não houve perda do iodo por sublimação, ou que esta perda se deu em quantidade pequenas. No entanto não é possível prever se houve a formação de outros poliiodetos, além do I_3^- . Esses poliiodetos podem apresentar diferentes cinéticas de transferência de carga, o que poderia dificultar a regeneração do corante e, portanto, acelerar sua degradação.

É importante observar que não foi detectada a presença de corante nos resíduos das células. A princípio seria esperado que não houvesse a presença de corante no eletrólito já que grande parte dessas moléculas deveriam permanecer ligadas à superfície do TiO_2 . No entanto é necessário lembrar que nos casos em questão foram observados desprendimentos do filme de óxido da superfície do eletrodo, além do descoloramento de algumas áreas. Assim, tornou-se esperado encontrar indícios da presença do corante no material coletado.

A discussão sobre a presença de corante é bastante intrigante. Na literatura já foram relatados diversos testes de estabilidade para corantes de rutênio com ligantes piridínicos e isocianatos, inclusive para o N3 da Solaronix. De maneira geral, foi observado que esses corantes perdem facilmente o grupo SCN. Essa perda é induzida pela presença de água, temperatura elevada, e pelo I_3^- presente no eletrólito.^{77,78} Em alguns casos foi sugerido que a perda deste ligante poderia ser reversível em ciclos de irradiação e escuro, porém a perda foi considerada irreversível e uma severa degradação ocorreu para células solares trabalhando sob iluminação e temperatura de 85 °C.⁷⁸ De qualquer forma, muitos

pesquisadores parecem estar de acordo que a estabilidade destes complexos limita a estabilidade dos dispositivos e, conseqüentemente, novos corantes devem ser produzidos para que a almejada comercialização das células de Grätzel se torne mais viável.

Uma próxima etapa da investigação sobre a degradação ocorrida consistiria na análise da fração sólida do material extraído. Neste resíduo seria esperado encontrar partículas de platina e de TiO_2 que tenham migrado para o eletrólito durante o funcionamento dos dispositivos, além do copolímero P13, que é insolúvel em etanol. A informação sobre a integridade do P13 nestes resíduos é particularmente importante. A partir da análise da fração extraída com etanol sugeriu-se que houve a degradação do corante e, portanto, a presença de uma degradação do copolímero sustentaria a hipótese de que o TiO_2 agiu como catalisador para degradação após a dessorção do N3. Contudo, a investigação para elucidar os possíveis mecanismos de degradação das células de Grätzel seria bastante intrigante e complexa e, portanto, deverá ter continuidade em outros trabalhos desenvolvidos no LPCR.

Apesar da degradação ser responsável pela obtenção de correntes próximas à zero (completa destruição da performance dos dispositivos), muito provavelmente este problema poderá ser eliminado através da utilização de filtros para radiação UV e IV, como proteção para módulos confeccionados para aplicações em ambientes expostos diretamente à luz solar (*outdoor*).

Capítulo 6

6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

6.1. Conclusões

Filmes de TiO_2 para aplicação em células solares foram obtidos a partir da otimização de uma suspensão comercial do óxido. O filme que apresentou melhor resultado nos dispositivos consistiu na modificação da suspensão comercial a partir da concentração da mesma e da adição de PEG 20000, sendo obtida uma suspensão aquosa com $0,45 \text{ g mL}^{-1}$ de TiO_2 e 33 % (m/m) de surfactante.

O eletrólito polimérico baseado no copolímero P13, NaI e I_2 foi otimizado em relação à concentração do sal. Observou-se o máximo de condutividade iônica quando o teor de sal na matriz foi de 15 % (m/m), sendo igual a $2,6 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$.

Após a adição de γ -butirolactona ao eletrólito otimizado, a condutividade iônica para o mesmo teor de sal em relação à massa de copolímero foi elevada. Através de técnicas eletroquímicas determinou-se que o coeficiente de difusão aparente das espécies eletroativas no eletrólito preparado com a lactona é cerca de uma ordem de grandeza maior do que o observado para o eletrólito preparado sem esse material. Embora tenha sido demonstrado o efeito positivo da lactona sobre o eletrólito polimérico, ainda não é possível afirmar se este material age realmente como um plastificante para as cadeias poliméricas ou se contribuiu na solvatação dos íons no seio do eletrólito.

Dois módulos foram preparados a partir da conexão em série de células solares com área ativa de $4,5 \text{ cm}^2$, constituídas por eletrólitos poliméricos sem plastificante (Módulo I) ou com esta substância (Módulo II). Em ambos os casos, quando o sistema foi constituído por 16 células solares foram obtidos os 9 V de

potencial, conforme o objetivo inicial. Verificou-se que, embora o plastificante melhore as propriedades dos dispositivos, os dois tipos de sistemas apresentaram um desempenho similar ao longo do tempo, *i.e.*, uma rápida queda das propriedades nos primeiros 20 dias, seguido por um longo período de estabilização. Este resultado estava de acordo com a literatura para células de Grätzel com eletrólitos poliméricos e área ativa de $1,0 \text{ cm}^2$.

A potência gerada pelo Módulo II ao longo de um dia de irradiação solar foi de 183 mW, o que é um resultado bastante promissor considerando-se o emprego de eletrólitos quase-sólidos. No entanto, em condições de aplicação *outdoor*, observou-se para os dois módulos um tipo inesperado de degradação, provavelmente induzido (ou acelerado) pela irradiação ultravioleta e/ou infravermelha. Especula-se que a degradação observada seja decorrente de uma possível degradação do corante empregado nas células solares. Os testes para melhor caracterizar o tipo de degradação ocorrida nas células dos módulos deverão ser realizados no LPCR, em trabalhos futuros.

Conclui-se que é viável montar módulos solares com células de Grätzel usando eletrólito polimérico plastificado. O principal obstáculo para a sua aplicação em larga escala em situações *outdoor* é a sua estabilidade, ainda comprometida pela degradação do corante.

6.2. Perspectivas

Como perspectivas para a continuidade deste trabalho sugere-se:

- Continuar as investigações sobre as propriedades do eletrólito polimérico plastificado. É interessante investigar o tipo de interação entre os cátions, o copolímero e o plastificante. A técnica de ressonância magnética nuclear seria uma ferramenta importante para elucidar a ação da γ -butirolactona no eletrólito polimérico.
- Variar a composição do eletrólito polimérico plastificado. Possivelmente a adição de γ -butirolactona permite que mais sal seja adicionado ao sistema

sem que ocorra a reticulação do copolímero. Isso é importante, uma vez que a quantidade de sal empregada nas células preparadas com eletrólitos poliméricos é inferior àquela empregada em células com eletrólitos líquidos. Além disso, pode-se investigar o emprego de sais de lítio neste eletrólito, como o LiI, que seria interessante para aplicação nas células solares e o LiClO₄, para a aplicação em baterias.

- Investigar detalhadamente o processo de degradação sofrido pelas células solares que são mantidas expostas à irradiação solar contínua.
- Desenvolver módulos utilizando geometrias variadas. Pode-se, por exemplo, investigar módulos preparados a partir da conexão das células solares em paralelo. Para módulos compostos por células com eletrólitos líquidos determinou-se que este tipo de conexão gera módulos mais eficientes, porém de mais difícil produção. Como o processo de produção é um pouco diferenciado para as células preparadas com eletrólito polimérico, esta pode ser uma alternativa promissora.
- Adicionar coletores de corrente metálicos aos substratos das células preparadas para compor os módulos, para diminuir a resistividade elétrica dos mesmos.
- Preparar células solares com eletrólito polimérico plastificado para a aplicação em ambientes internos (*indoor*), uma vez que é esperado que a estabilidade dos dispositivos seja maior neste tipo de ambiente.
- Testar o emprego das células solares preparadas com eletrólito plastificado em sistemas para diferentes aplicações, como detectores de radiação, dispositivos eletrocromáticos, em sistemas para geração de hidrogênio e em sistemas de fotocatalise assistida.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. <http://www.energiasolaris.hpg.com.br>, 16/12/2002, 10:00 h
2. Licht, S.; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1995**, *38*, 305; Smestad, G.P.; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1998**, *55*, 157.
3. Grätzel, M.; *Nature* **2001**, *414*, 338.
4. http://www.shell.com/home/Framework?siteId=shellsolar&FC2=/shellsolar/html/iwgen/leftnavs/zzz_lhn1_0_0.html&FC3=/shellsolar/html/iwgen/welcome.html, 03/08/2004, 14:00 h.
5. Gazeta Mercantil, 06/05/2003, página A-11.
6. <http://www.fe.up.pt/~nier/solar/txt-introducao.htm>, 17/02/2003, 14:00 h
7. Licht, S, *The Electrochemical Society Interface* **1997**, *fall*, 34
8. Wenham, S. R., Green, M. A., *Progr. Photovolt.*, **1996**, *4*, 3.
9. Chapin, D. M., Fuller, C. S., Pearson, G. L., *J. Appl. Phys.* **1954**, *25*, 676.
10. Tribble, F. C., “*Generating Electricity from the Sun*”, **1991**, Pergamon Press, Oxford, Cap. 3.
11. Clark, W.D.K., Sutin, N.; *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4676.
12. Hammett, A., Wright, R.D., Seddon, K.R., Goodenough, J.B.; *J. Phys. Chem.* **1979**, *25*, 3280.
13. Fujihira, M., Osa, T.; *Nature* **1991**, *353*, 737.
14. Yan, S.G; Lyon, L.A.; Lemon, B.I.; Preiskorn, J.S.; Hupp, J.T.; *J. Chem. Educ.* **1997**, *74*, 657.
15. Kalyanasundaram, K; Grätzel, M.; *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *177*, 347.
16. O'Reagan, B.; Grätzel, M.; *Nature* **1991**, *353*, 737.
17. Grätzel, M.; *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Reviews* **2003**, *4*, 145; Grätzel M.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2004**, *164*, 3.
18. Longo, C.; De Paoli, M.-A.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2003**, *14*, 889.
19. Longo, C.; Nogueira, A. F.; De Paoli, M.-A.; Cachet, H.; *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 5925.
20. Longo, C.; Freitas, J.; De Paoli, M.-A.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2003**, *159*, 33.
21. Boschloo, G.; Lindström, H.; Magnusson, E.; Holmberg, A.; Hagfeldt, A.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2002**, *148*, 11.
22. Haque, S. A.; Palomares, E.; Upadhyaya, H. M., Otley, L.; Potter, R. J.; Holmes, A. B.; Durrant, J. R.; *Chem. Commun.* **2003**, 3008.
23. Turrión, M.; Bisquert, J.; Salvador, P.; *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 9897.

24. Rühle, S.; Cahen, D.; *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 17946.
25. Lagemaat, J.V.; Benkstein, K.D.; Frank, A.J.; *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 12433.
26. Papageorgiou, N.; Barbé, C.; Grätzel, M.; *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 4156.
27. Grätzel, M.; *Curr. Op. Coll. Interface Sci* **1999**, 4, 314.
28. Zanden, B.V.; Goossens, A.; *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 7171.
29. Benkstein, K. D.; Kopidakis, N.; van de Lagemaat, J.; Frank, A. J.; *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 7759.
30. Cachet, H.; Keddou, M.; Takenouti, H.; Antaño-Lopez, R.; Stergiopoulos, T.; Falaras, P.; *Electrochim. Acta* **2004**, 49, 2541.
31. Nelson, J.; *Phys. Rev. B* **1999**, 59, 15374; Nelson, J.; Chandler, R.E.; *Coor. Chem. Rev.* **2004**, 248, 1181.
32. Lagemaat, J.V.; Park, N.G.; Frank, A.F.; *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 2044.
33. Saito, Y.; Kambe, S.; Kitamura, T.; Wada, Y.; Yanagida, S.; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2004**, 83, 1.
34. Nakade, S.; Matsuda, M.; Kambe, S.; Saito, Y.; Kitamura, T.; Sakata, T.; Wada, Y.; Mori, H.; Yanagida, S.; *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 10004.
35. Takeshita, K.; Sasaki, Y.; Kobashi, M.; Tanaka, Y.; Maeda, S.; Yamakata, A.; Ishibashi, T.; Onishi, H.; *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 2963.
36. Jung, K.-H.; Hong, J. S.; Vittal, R.; Kim, K.; *Chem. Lett.* **2002**, 864.
37. Diamant, Y.; Chen, S. G.; Melamed, O.; Zaban, A.; *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 1977.
38. Okada, N.; Karuppuchamy, S.; Kurihara, M.; *Chem. Lett.* **2005**, 34, 16.
39. Kopidakis, N.; Benkstein, K. D.; van de Lagemaat, J.; Frank, A. J.; *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 11307.
40. Hao, S.; Wu, J.; Fan, L.; Huang, Y.; Lin, J.; Wei, Y.; *Sol. Energy* **2004**, 76, 745.
41. Barbé, C.J.; Arendse, F.; Comte, P.; Jirousek, M.; Lenzenmann, F.; Shklover, V.; Grätzel, M.; *J. Am. Ceram. Soc.* **1997**, 80, 3157.
42. Kartini, I.; Meredith, P.; Zhao, X.S.; da Costa, J.C.D.; Lu, G.Q.; *J. Nanosci. Nanotech.* **2004**, 4, 270.
43. Zhang, D.S.; Yoshida, T.; Minoura, H.; *Chem. Lett.* **2002**, 9, 874.
44. Lao, C.F.; Chuai, Y.T.; Su, L.; Liu, X.; Huang, L.; Cheng, H.M.; Zou, D.C.; *Sol. Energy Mater. Sol Cells* **2005**, 85, 457.
45. Jung, H.S.; Lee, S.W.; Kim, J.Y.; Hong, K.S.; Lee, Y.C.; Koh, K.H.; *J. Colloid Interface Sci* **2004**, 279, 479.
46. Ito, S.; Kitamura, T.; Wada, Y.; Yanagida, S.; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2003**, 76, 3.
47. Caruso, R. A.; Schattka, J.H. *Adv. Mater.* **2000**, 24, 1921.

48. Nonô, R.S.; "Preparação de filmes de TiO₂ para aplicação em células solares de corante" Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, **2005**.
49. Ngamsinlapasathian, S.; Sreethawong, T.; Suzuki, Y.; Yoshikawa, S.; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2005**, 86, 269.
50. Nazeeruddin, M.K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphry-Baker, R.; Müller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Grätzel, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6382.
51. Benkö, G.; Skårman, B.; Wallenberg, R.; Hagfeldt, A.; Sundström, V.; Yartsev, A.P.; *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 1370.
52. Nogueira, A. F.; Durrante, J. R.; De Paoli, M.-A.; *Adv. Mater.* **2001**, 13, 826.
53. Bao, N.Z.; Yanagisawa, K.; Lu, X. H.; Feng, X.; *Chem. Lett.* **2004**, 33, 346.
54. Ma, T.; Kida, T.; Akiyama, M. ; Inoue, K.; Tsunematsu, S.; Yao, K.; Noma, H.; Abe, E.; *Electrochem. Commun.* **2003**, 5, 369.
55. Gomez, M. M.; Beermann, N.; Lu, J.; Olsson, E.; Hagfeldt, A.; Niklasson, G. A.; Granqvist, C. G.; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2003**, 76, 37.
56. Kiema, G.K.; Colgan, M.J.; Brett, M.J.; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2005**, 85, 3, 321.
57. Peng, B.; Jungmann, G.; Jager, C.; Haarer, D.; Schmidt, H.W.; Thelakkat, M.; *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 1479.
58. Park, N. G.; Kang, M. G.; Kim, K. M.; Ryu, K. S.; Chang, S. H.; Kim, D. K.; van de Lagemaat, J.; Benkstein, K. D.; Frank, A. J.; *Langmuir* **2004**, 20, 4246.
59. Zeng, L.Y.; Dai, S.Y.; Wang, K.J.; Shi, C.W.; Kong, F.T.; Hu, L.H.; Pan, X.; *Acta Physica Sinica* **2005**, 54, 53.
60. Bergeron, B.V.; Marton, A.; Oskam, G.; Meyer, G.J.; *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 937.
61. Liao, J.Y.; Ho, K.C.; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2005**, 86, 229.
62. Naazeruddin, M. K.; Pechy, P.; Renouard, T.; Zakeeruddin, S. M.; Hunphry-Baker, R.; Comte, P.; Liska, P.; Cevey, L.; Costa, E.; Shklover, V.; Spiccia, L.; Deacon, G. B; Bignozzi, C. A.; Grätzel, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 1613.
63. Nazeeruddin, M. K.; Humphry-Baker, R.; Liska, P.; Grätzel, M.; *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 8981.
64. Hara, K.; Kurashigo, M.; Dan-oh, Y.; Kasasa, C.; Ogha, Y.; Shinpo, A.; Suga, S.; Sayama, K.; Arakawa, H.; *New J. Chem.* **2003**, 27, 783.
65. Garcia, C.G.; Polo, A.S.; Iha, N.Y.M.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2003**, 160, 87.
66. Plass, R.; Pelet, S.; Krüger, J.; Grätzel, M.; Bach, U.; *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 7578.
67. Yanagida, S.; Senadeera, G.K.R.; nakamura, K.; Kitamura, T.; Wada, Y.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2004**, 166, 75.

68. Islam, A.; Sugihara, H.; Arakawa, H.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2003**, 158, 131.
69. Shi, F.; Li, H.Y.; Peng, X.J.; Zhang, R.; Chen, X.Q.; Fan, J.L.; Sun, L.C.; *Chin. Chem. Lett.* **2004**, 15, 1407.
70. Geary, E.A.M.; Yellowlewes, L.J.; Jack, L.A.; Oswald, I.D.H.; Parson, S.; Hirata, N.; Durrant, J.R.; Robsertson, N.; *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 242.
71. Matsui, M.; Hashimoto, Y.; Funabiki, K.; Jin, J.Y.; Yoshida, T.; Minoura, H.; *Synth. Met.* **2005**, 148, 147.
72. Grünwald, R.; Tributsch, H.; *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 2564.
73. Kohle, O.; Grätzel, M.; Meyer, A.F.; Meyer, T.B.; *Adv. Mater.* **1997**, 9, 904.
74. Anderson, N.A.; Ai X.; Lian, T.Q.; *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 14414.
75. Wang, Z.S.; Kawauchi, H.; Kashima, T.; Arakawa, H.; *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 1381.
76. Agrell, H.G.; Lindgren, J.; Hagfeldt, A.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2004**, 164, 23.
77. Sommeling, P.M.; Späth, M.; Smit, H.J.P.; Bakker, N.J.; Kroon, J.M.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2004**, 164, 137.
78. Agrell, H.G.; Lindgren, J.; Hagfeldt, A.; *Sol. Energy* **2003**, 75, 169.
79. Wang, P.; Zakeeruddin, S.M.; Moser, J.E.; Nazeeruddin, M.K.; Sekiguchi, T.; Grätzel, M.; *Nature Mat.* **2003**, 2, 402.
80. Wang, P.; Zakeeruddin, S.M.; Moser, J.E.; Humphry-Baker, R.; Comte, P.; Aranyos, V.; Hagfeldt, A.; Nazeeruddin, M.K.; Grätzel, M.; *Adv. Mater.* **2004**, 16, 1806.
81. Yoshioka, Y.; Tsujimoto, M.; Koshino, M.; Nemoto, T.; Ogawa, T.; Kurata, H.; Isoda, S.; *Mol. Crystals Liquid Crystals* **2004**, 424, 95.
82. Kusama, H.; Arakawa, H.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2004**, 165,157.
83. Hara, K.; Nishikawa, T.; Kurashige, M.; Kawauchi, H.; Kashima, T.; Sayama, K.; Alka, K.; Arakawa, H.; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2005**, 85, 21.
84. Hinsch, A., Kroon, J. M., Kern, R., Uhlendorf, I., Holzbock, J., Meyer, A., Ferber, J.; *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **2001**, 9, 425.
85. Kruger, J.; Plass, R.; Grätzel, M.; Matthieu, H. J.; *App. Phys. Lett.* **2002**, 81, 367.
86. Kumara, G. R. A.; konno, A.; Shiratsuchi, K.; Tsukahara, J.; Tennakone, K.; *Chem. Mater.* **2002**, 14, 954.
87. Gebeyehu, D.; Brabec, C. J.; Padinger, F.; Fromherz, T.; Spiekermann, S.; Vachopoulos, N.; Kienberger, F.; Schindler, H.; Sariciftci, N. S.; *Synth. Met.* **2001**,121,1549.
88. Tan, S.; Zhai, J.; Wan, M.; Meng, Q.; Li, Y.; Jiang, L.; Zhu, D.; *J. Phys. Chem. B* **2004** 108, 18693.

89. Saito, Y.; Fukuri, N.; Senadeera, R.; Kitamura, T.; Wada, Y.; Yanagida, S.; *Electrochem. Commun.* **2004**, 6, 71.
90. Tokuda, H.; Tabata, S.; Susan, M.A.B.H.; Hayamizu, K.; Watanabe, M.; *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 1995.
91. Kim, Y.J.; Kim, J.H.; Kang, M.-S.; Lee, M.J.; Won, J.; Lee, J.C.; Kang, Y.K.; *Adv. Mater.* **2004**, 16, 1753.
92. Stergiopoulos, T.; Arabatzis, I. M.; Katsaros, G.; Falaras, P.; *Nano Lett.* **2002**, 2, 1259.
93. Katsaros, G.; Stergiopoulos, T.; Arabatzis, I. M.; Papadokostaki, K. G.; Falaras, P.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem* **2002**, 149, 191.
94. Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Moser, J.-E.; Grätzel, M.; *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 13280.
95. Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Comte, P.; Exnar, I.; Grätzel, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 1166.
96. Kubo, W.; Kambe, S.; Nakade, S.; Kitamura, T.; Hanabusa, K.; Wada, Y.; Yanagida, S.; *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 4347.
97. Sakaguchi, S.; Ueki, H.; Kato, T.; Shiratuchi, R.; Takashima, W.; Kaneto, K.; Hayase, S.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2004**, 164, 117.
98. Zhang, C.N.; Wang, M.; Zhou, X.M.; Lin, Y.; Fang, S.B.; Li, X.P.; Xiao, X.R.; Cen, K.; *Chin. Sci. Bull.* **2004**, 49, 2033.
99. Labrèche, C.; Prud'homme, J.; *J. Power Sources* **1999**, 81-82, 130.
100. Silva, M.M.; Barros, S.C.; Smith, M.J.; MacCallum, J.R.; *J. Power Sources* **2002**, 111, 52.
101. Kang, J.; Li, W.; Wang, X.; Lin, Y.; Xiao, X.; Fang, S.; *Electrochim. Acta* **2003**, 48, 2487.
102. Ren, Y.; Zhang, Z.; Fang, S.; Yang, M.; Cai, S.; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2001**, 71, 253.
103. Matsuda, Y.; Fukushima, T.; Katoh, Y.; Ishiko, E.; Nishiura, M.; Kikuta, M.; Kono, M.; *J. Power Sources* **2003**, 119-121, 473.
104. Hou, X.; Siow, K.S.; *Solid State Ionics* **2002**, 147, 391.
105. Hayamizu, K.; Aihara, Y.; Arai, S.; Price, W.; *Electrochim. Acta* **2000**, 45, 1313.
106. Komiya, R.; Han, L. Y.; Yamanaka, R.; Islam, A.; Mitate, T.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2004**, 164, 123.
107. Durr, M.; Kron, G.; Rau, U.; Werner, J.H.; Yasuda, A.; Nelles, G.; *J. Chem. Phys.* **2004**, 121, 11374.
108. Nusbaumer, H.; Zakeeruddin, S.M.; Moser, J.E.; Grätzel, M.; *Chem. –A Eur. J.* **2003**, 9, 3756.
109. Oskam, G.; Bergeron, B.V.; Meyer, G.J.; Searson, P.C.; *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 6867.

110. Bergeron, B.V.; Marton, A.; Oskam, G.; Meyer, G.J.; *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 937.
111. Kusama, H.; Kurashige, M.; Arakawa, H.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2005**, 169, 169.
112. Kusama, H.; Arakawa, H.; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2005**, 85, 333.
113. Haque, S.A.; Tashibana, Y.; Willis, R.L.; Moser, J.E.; Grätzel, M.; Klug, D.R.; Durrant, J.R.; *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 538.
114. Papageorgiou, N.; Maier, W. F.; Grätzel, M.; *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144, 876.
115. Papageorgiou, N.; *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 1421.
116. Fang, X.M.; Ma, T.L.; Guan, G.Q.; Akiyama, M.; Kida, T.; Abe, E.; *J. Electroanal. Chem.* **2004**, 570, 257.
117. Ma, T.L.; Fang, X.M.; Akiyama, M.; Inogue, K.; Noma, H.; Abe, E.; *J. Electroanal. Chem.* **2004**, 574, 77.
118. Kay, A., Grätzel, M.; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1996**, 44, 99.
119. Späth, M.; Sommeling, P. M.; van Roosmalen, J. A. M.; Smit, H. J. P.; van der Burg, N. P. G.; Mahieu, D. R.; Bakker, N. J.; Kroon, J. M.; *Prog. Photovolt.: Res. Appl.* **2003**, 11, 207.
120. Pettersson, H.; Gruskecki, T.; Johansson, L.-H.; Johander, P.; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2003**, 77, 405.
121. Kang, M. G.; Park, N.-G.; Park, Y. J.; Ryu, K. S.; Chang, S. H.; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2003**, 75, 475.
122. Toyoda, T.; Sano, T.; Nakajima, J.; Doi, S.; Fukumoto, S.; Ito, A.; Tohyama, T.; Yoshida, M.; Kanagawa, T.; Motohiro, T.; Shiga, T.; Higuchi, K.; Tanaka, H.; Takeda, Y.; Fukano, T.; Katoh, N.; Takeichi, A.; Takechi, K.; Shiozawa, M.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2004**, 164, 203.
123. Okada, K.; Matsui, H.; Kawashima, T.; Ezure, T.; Tanabe, N.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2004**, 164, 193.
124. Dai, S.; Weng, J.; Sui, Y.; Shi, C.; Huang, Y.; Chen, S.; Pan, Xu.; Fang, X.; Hu, L.; Kong, F.; Wang, K.; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2004**, 84, 125.
125. Dai, S.; Wang, K.; Weng, J.; Sui, Y.; Huang, Y.; Xiao, S.; Chen, S.; Hu, L.; Kong, F.; Pan, X.; Shi, C.; Guo, Li.; *Solar Energy Mater. Sol. Cells* **2005**, 85, 447.
126. <http://www.solaronix.com/products/Chemicals/Ti-Nanoxide%20T.htm>, 11/04/2005, 15:40 h.
127. Calleja, G.; Serrano, D. P.; Sanz, R.; Pizarro, P.; Garcia, A.; *Ind. Engineer. Chem. Res.* **2004**, 43, 10, 2485.
128. Shen, Q.; Toyoda, T.; *Thin Solid Films* **2003**, 438, 167.
129. Srikanth, K.; Rahman, Md. M.; Tanaka, H.; Krishna, K. M.; Soga, T.; Mishra, M. K.; Jimbo, T.; Umeno, M.; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2001**, 65, 171.

130. Nogueira, A.F.; De Paoli, M.-A.; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2000** 61, 135.
131. Nogueira, A.F.; “*Conversão de energia luminosa em eletricidade utilizando TiO₂/corante/eletrólito sólido polimérico*” Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, **1998**.
132. Nogueira, A.F.; “*Células solares de "Grätzel" com eletrólito polimérico*” Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, **2001**.
133. Micaroni, L.; Dini, D.; Decker, F.; De Paoli, M.-A.; *Electrochim. Acta* **1998**, 44, 753.
134. Muto, J.; Suzuki, M.; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2003**, 79, 265.
135. Nogueira, A. F., De Paoli, M.-A., Montanari, I., Monkhouse, R., Nelson, J., Durrant, J. R.; *J. Phys. Chem. B.* **2001**, 105, 7517.
136. Owen, J. in “*Comprehensive Polymer Science*”, Booth, C. e Price, C., eds. Vol. 2, **1989**, Pergamon Press, Oxford.
137. Soto-Oviedo, M. A., De Paoli, M.-A.; *Polym. Degrad. Stab.* **2002**, 76, 219.
138. Nogueira, A.F.; Spinacé, M.A.S.; Gazotti, W.A.; Giroto, E.M.; De Paoli, M.-A.; *Solid State Ionics* **2001**, 140, 327.
139. Gazotti, W.A.; Spinace, M.A.S.; Giroto, EM; De Paoli, M.-A.; *Solid State Ionics* **2000**, 130, 3-4, 281.
140. Watanabe, M. e Ogada, N. in “*Polymer Electrolyte Reviews-1*” MacCallum, J.R. e Vincent, C.A, eds. **1987** (Elsevier, Essex, Inglaterra).
141. MacCallum, J.R. e Vincent, C.A. in “*Polymer Electrolyte Reviews-1*” MacCallum, J.R. e Vincent, C.A, **1998**, Elsevier, Essex.
142. Kaminska, A.; Kaczmarek, H.; Kowaloniak, J.; *Polym.* **1999**, 40, 5781.
143. Pan, W.-P.; Whitley, M.J.; Serageldin, M.A., Cai, G.; *Thermochim. Acta* **1990**, 173, 85.
144. Sotoeva, St.; Gjurova, K.; Zagorcheva, M.; *Polym. Degrad. Stab.* **2000**, 67, 117.
145. Budavari, S.; O’Neil, M.J.; Smith, A.; Heckelman, P.E.; Kinneary, J.F.; “*The Merck Index*”, 12^a edição, **1996** (Merck & CO., Inc, USA), 262.
146. Choi, B.K.; Kim, Y.W.; Shin, H.K.; *Electrochim. Acta* **2000**, 45, 1371.
147. Papageorgiou, N.; Athanassov, Y.; Armand, M.; Bonhôte, P.; Petterson, H.; Azam, A.; Grätzel, M.; *J. Electrochem. Soc.* **1996**, 143, 3099.
148. Kebede, Z.; Lindquist, S.-E.; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1999**, 57, 259.
149. Macagno, V.A.; Giordano, M.C.; Arvia, A.J.; *Electrochim. Acta*, **1969**, 14, 357.
150. Kulesza, P.J.; Cox, J.A., *Electroanal.* **1998**, 10, 73.
151. Brett, A.M.O. e Brett, C.M.A.; “*Electroquímica – princípios, métodos, e aplicações*”, **1993**, Oxford University Press, Oxford, p. 102 e 207.

152. Boukamp, B.A., *EQUIVCRT*, version 4.51, University of Twente, Netherlands, **1995**.
153. Koomp, R.J.; “*Practical Photovoltaics – electricity from solar cells*”, 3ª edição, **1995**, Aatec, Michigan, Cap. 3.
154. Tulloch, G.E.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2004**, 164, 209.
155. Nogueira, V.C.; “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, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, **2005**.
156. Pettersson, H.; Gruszecki, T.; *Sol Energy Mater. Sol. Cells* **2001**, 70, 203.