

**Conversão de Energia Luminosa em
Eletricidade Utilizando
 TiO_2 /corante/Eletrólito Sólido
Polimérico**

Ana Flávia Nogueira

Dissertação de Mestrado

1100700
Orientador: Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli

1998

Aos meus avós: Guara, Laura,
Divanir e Antonio (*in memoriam*),
"doutores" pela experiência de vida

Agradecimentos

Aos meus pais, Flavio e Albinela, à minha irmã Ana Mara, por tudo.

Ao Marco, pela orientação, amizade e puxões de orelha.

À minha família “italiana”: tio Toninho, tia Cecília, tio Lauro, tia Chris, Mário, Fernanda, Carol, Alê, Dri e André, por me apoiarem sempre, nos estudos e na minha vida pessoal.

À minha mãe preta, Detinha, por nunca ter me dado bronca.

Ao Thales, pelas conversas e e-mails de sabedoria e espiritualidade.

Ao Mingo, pela carona musical, dicas e amizade.

À Profa. Dra. Annete Gorenstein, pelo uso do banco óptico de seu laboratório.

À Márcia pela amizade e quebra-galhos de sempre.

Ao Airton pela preparação do contra-eletrodo e pela paciência.

À Roselena, pela amizade sincera em todas as horas.

À Lili, pela amizade e ajuda nas medidas fotoeletroquímicas.

Ao Toy, Emerson e Dermeval sem a ansiedade, as “discussões” e as brincadeiras, não necessariamente nesta ordem, esse trabalho não chegaria ao fim.

Aos amigos do laboratório: Andréa, Camila, Carla, Daltamir, Dênisson, Dirnei, Eduardo, Fabiana, Lígia, Márcio, Milene, Milena, Oscar, Patrícia, Rafael, Sérgio, Silmara, Silvia, Tereza e Walter, pelo agradável convívio.

Aos amigos da USP, Profa. Neyde e Christian pela troca de informações e discussão de resultados, Profa. Márcia Temperini e Mônica pelos espectros Raman, e todos os amigos do B2-T pelos meus quatro anos de iniciação científica, em especial a Profa. Viktoria pela confiança e pelo conhecimento transmitido.

Aos funcionários do IQ- Unicamp

Aos técnicos que ajudaram na aquisição de dados: Lúcia, Claudia, Regina e Renata

À Fapesp, pela bolsa de mestrado concedida (96/7096-6)

Ao Grupo Rede, em especial ao futuro padrinho Osmar pelo apoio financeiro concedido para minha participação no IPS-12

Aos amigos não-químicos, pelas minhas horas de descontração: Cristina, Adriana e Guilherme.

Ao Minho, meu amor, por ter chegado a tempo de me ajudar na “conclusão” deste trabalho.

Índice

Resumo	7
Abstract	8
Abreviaturas	9
Curriculum Vitae	11

Capítulo 1

1. Introdução Geral	12
1.1. Células solares	12
1.1.1. aspectos gerais	12
1.1.2. origem e avanços	14
1.1.3. funcionamento e perspectivas futuras	16
1.2. A natureza da luz solar	21
1.3. Células fotoeletroquímicas	22
1.4. Sensibilização de semicondutores	26
1.4.1. o filme poroso nanocristalino	30
1.4.2. o corante	32
1.4.3. o contra-eletrodo e o eletrólito	36
1.4.4. perspectivas	37
2. Objetivos	39

Capítulo 2- Polímero Condutor

2.1. Introdução	40
2.2. Parte Experimental	44
2.2.1. Preparação e caracterização dos filmes de TiO_2	44
2.2.1.1. Preparação dos filmes de TiO_2	44
2.2.1.2. Microscopia eletrônica de varredura	45
2.2.1.3. Medidas de espessura	45
2.2.1.4. Difração de raios-X	45

	69
Capítulo 4- O Dispositivo Sólido	
4.1. Introdução	74
4.2. Parte Experimental	80
4.2.1. Preparação do eletrólito sólido polimérico	80
4.2.2. Preparação do contra-eletrodo	80
4.2.3. Montagem do dispositivo sólido	80
4.2.4. Caracterização fotoeletroquímica do dispositivo sólido	81
4.3. Resultados e Discussão	82
4.3.1. Dispositivo sólido:	
$\text{SnO}_2/\text{F} \text{TiO}_2 cis-[(dcbH_2)_2Ru(SCN)_2] ES Pt SnO_2/F$	82
4.3.2. Dispositivo sólido:	
$\text{SnO}_2/\text{F} \text{TiO}_2 PoAni-TSA ES Pt SnO_2/F$	
	88
Capítulo 5	
Conclusão	94
Bibliografia	96

2.2.2. Preparação e caracterização dos filmes de $\text{TiO}_2/\text{PoAni-TSA}$	46
2.2.2.1. Espectroscopia Raman	46
2.2.2.2. Voltametria cíclica	46
2.2.3. Estudo do comportamento fotoeletroquímico do sistema	
$\text{TiO}_2/\text{PoAni-TSA}$	47
2.2.3.1. Espectros de Absorção	47
2.2.3.2. Medidas fotoeletroquímicas	47
2.3. Resultados e Discussão	50
2.3.1. Caracterização do filme de TiO_2	50
2.3.2. Caracterização do filme de $\text{TiO}_2/\text{PoAni-TSA}$	53
2.3.3. Comportamento fotoeletroquímico do sistema	
$\text{TiO}_2/\text{PoAni-TSA}$	57
2.3.3.1. Efeito da concentração do par redox	57
2.3.3.2. Efeito da variação da frequência da luz	59
2.3.3.3. Resposta espectral do sistema $\text{TiO}_2/\text{PoAni-TSA}$	60

Capítulo 3- O Eletrólito Sólido Polimérico

3.1. Introdução	64
3.2. Parte Experimental	68
3.2.1. Preparação do eletrólito sólido polimérico	68
3.2.2. Caracterização do eletrólito sólido polimérico	68
3.2.2.1. Análise térmica	68
3.2.2.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica	69
3.3. Resultados e Discussão	

Resumo

Título: "Conversão de Energia Luminosa em Eletricidade Utilizando TiO_2 /Corante/Eletrólito Sólido Polimérico"

Autor: Ana Flávia Nogueira

Orientador: Prof.Dr. Marco-Aurelio De Paoli

Palavras-chave: Fotoeletroquímica, óxido de titânio, sensibilização de semicondutores, polímero condutor, eletrólito sólido polimérico

Neste trabalho verificou-se inicialmente, o efeito do polímero condutor, poli(*o*-metoxianilina), PoAni-TSA, na sensibilização de n-TiO_2 nanoparticulado empregando I_3^-/I^- em acetonitrila como eletrólito. O sistema apresentou tempo de resposta longo frente ao estímulo da luz, fotocorrente de $180 \mu\text{Acm}^{-2}$ irradiando o sistema na direção substrato-eletrodo (SE), sendo esta não limitada pela difusão do par redox dentro dos poros do semicondutor.

O eletrólito sólido polimérico baseado em um elastômero comercial, poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) carregado com NaI/I_2 foi preparado e caracterizado, apresentando condutividade iônica de $1,0 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ e excelente estabilidade térmica, permitindo sua utilização em dispositivos eletroquímicos.

Estudamos a aplicação deste eletrólito sólido no sistema $\text{TiO}_2|\text{corante}|\text{ES}$ (onde corante = *cis*- $[(\text{dcbH}_2)_2\text{Ru}(\text{SCN})_2]$ ou PoAni-TSA e ES = eletrólito sólido). O dispositivo com o polímero condutor apresentou i_{sc} , V_{oc} e ff iguais a $12,2 \mu\text{Acm}^{-2}$, 0,048 V e 0,32, respectivamente. Para o dispositivo com o corante de rutênio os valores acima são $0,46 \text{ mAcm}^{-2}$, 0,71 V e 0,67, respectivamente. A eficiência total de conversão de luz solar em eletricidade é de 0,22 %. Este dispositivo apresentou ff e V_{oc} comparáveis ao mesmo sistema em junção líquida e células solares de silício encontradas comercialmente. Sua eficiência é igual e/ou superior à sistemas análogos que utilizam de eletrólitos quase-sólidos com a finalidade de aumentar a durabilidade e permitir o *design* de dispositivos flexíveis e de baixo custo.

Abstract

Title: "Conversion of Light into Electricity using TiO₂/Dye/Solid-State Polymer Electrolyte"

Author: Ana Flávia Nogueira

Adviser: Prof.Dr. Marco-Aurelio De Paoli

Key words: Photoelectrochemistry, titanium dioxide, sensitized semiconductors, conducting polymer, solid-state polymer electrolyte

In this work, we analyzed the effect of a conducting polymer, poly(*o*-methoxyaniline), PoAni-TSA, as a dye in a photoelectrochemical cell based on its sensitization of n-TiO₂, using I₃⁻/I⁻ in acetonitrile as an electrolyte. The system exhibited photocurrent around 180 μAcm^{-2} through light-white irradiation from substrate-electrode (SE). The photocurrent showed being not limited by redox couple diffusion inside TiO₂ nanoparticles.

The solid-state electrolyte is based on a commercial rubber, poly(epichlorohydrin-co-ethylene oxide) filled with NaI and I₂, was prepared and characterized, showing an ionic conductivity of $1.0 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ and an excellent stability, being its application appropriated to electrochemical devices.

We studied the use of this solid-state electrolyte in a system such as TiO₂|dye|ES (where dye is *cis*-[(dcbH₂)₂Ru(SCN)₂] or PoAni-TSA and ES = solid-state electrolyte). The device with a conducting polymer showed an i_{sc} , V_{oc} e ff equal to 12.2 μAcm^{-2} , 0.048 V e 0.32, respectively. For the device with a ruthenium complex as a dye the values were 0.46 mAcm^{-2} , 0.71 V e 0.67, respectively. The overall conversion efficiency was 0.22 %. This assemblage has an ff e V_{oc} close to the same photoelectrochemical cell with a liquid junction and solar cells which exploit the photovoltaic effect on p-n junction. Its efficiency is similar to analogue systems that employ a quasi-solid electrolyte with a goal of increasing the durability and permit the design of flexible and low cost photovoltaic cells.

Abreviaturas

BC	banda de condução
BV	banda de valência
E_g	<i>band gap</i>
SC	semicondutor
MIS	junção metal-isolante-semicondutor
SIS	junção semicondutor-isolante-semicondutor
IV	infravermelho
UV	ultravioleta
ΔG	energia livre de Gibbs
S	corante
S^+	corante oxidado
S^*	corante no estado excitado
λ	comprimento de onda
$\epsilon_{\text{máx}}$	absortividade molar
ϵ	constante dielétrica
DMF	dimetilformamida
PAni	polianilina
PoAni	poli(<i>o</i> -metoxanilina)
TSA	ácido <i>p</i> -toluenosulfônico
DBSA	ácido dodecilbenzenosulfônico
PEO	poli(óxido de etileno)
PPO	poli(óxido de propileno)
j_0	densidade de corrente
k	constante de velocidade
T_g	temperatura de transição vítrea
h	constante de Planck
c	velocidade da luz
ν	frequência da luz
e	carga elementar do elétron

i_{sc}	corrente de curto-circuito
V_{oc}	potencial de circuito aberto
R_{int}	resistência interna
I_{inj}	número de elétrons injetados
n_s	número de elétrons no SC
$\eta_{m\acute{a}x}$	rendimento da célula solar
σ	condutividade
A	área do eletrodo de aço inoxidável
l	espessura do eletrólito
MEV	microscopia eletrônica de varredura
VC	voltametria cíclica
DRX	difração de raios-X
R_b	resistência do eletrólito
R	resistência elétrica
ff	fator de preenchimento
pp	ponto máximo
P_{max}	potência máxima
P_{th}	potência teórica
MLCT	transferência de carga metal-ligante
IPCE	<i>incident photon-to-current conversion efficiency</i>
Wp	watt de pico produzido

Curriculum Vitae

Formação Acadêmica

Bacharel em Química

Instituto de Química- Universidade de São Paulo, São Paulo, 1996.

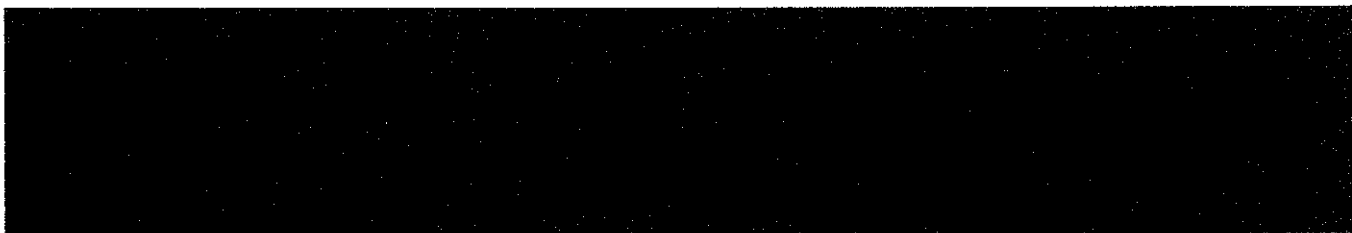
Participação em Reuniões Científicas

A.F.Nogueira e M.-A. De Paoli, "Fotoeletroquímica de TiO_2 sensibilizado por poli(*o*-metoxianilina)-Estudos preliminares", 20a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas/MG, (1997).

A.F.Nogueira e M.-A. De Paoli, "Fotoeletroquímica de TiO_2 sensibilizado por poli(*o*-metoxianilina)", XIII Congreso De La Sociedad Iberoamericana de Electroquímica, Viña Del Mar, Chile, (1998).

A.F.Nogueira, M.-A. De Paoli, C.G.Garcia e N.Y.Murakami Iha, "A Dye sensitized photoelectrochemical cell constructed with an elastomeric solid-state electrolyte", 12th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Berlim, Alemanha (1998).

-
-
-



Introdução Geral

"Deus disse: "faça-se a luz!" E a luz foi feita. Deus viu que a luz era boa..."

Gênesis, 1, 3-4



-
-
-
-
-
-
-

Capítulo 1

1. Introdução Geral

1.1. Células Solares

1.1.1. aspectos gerais

O interesse pela utilização da radiação solar como fonte de energia alternativa cresceu muito nas duas últimas décadas, por razões econômicas, principalmente após a crise do petróleo de 1973, quando os estudos nessa área receberam grande impulso nos Estados Unidos e Europa. Hoje, esse interesse está adquirindo maior dimensão, abrangendo não só o aproveitamento dessa radiação como fonte de energia limpa e renovável, mas também o conhecimento do clima e

de suas mudanças, uma questão crucial que envolve a própria manutenção a vida na Terra.

Hoje muitos países inclusive o Brasil, já buscam nas energias eólica e solar opções para o problema energético do próximo século: a demanda energética mundial depende quase totalmente (cerca de 80%) dos combustíveis fósseis (petróleo, carvão mineral e gás natural), recursos esgotáveis. Além disso, o uso de tais combustíveis está associado a riscos ambientais ainda não completamente avaliados mas preocupantes. Cerca de 30 bilhões de toneladas de CO₂, CO, SO₂ e NO_x, além de aerossóis (matéria sólida em suspensão), são injetados por ano na atmosfera pela queima de combustíveis fósseis para gerar energia elétrica, aquecimento, refrigeração etc.

A energia nuclear, outra alternativa para substituição das fontes convencionais, já mostrou suas limitações, sobretudo do ponto de vista ambiental¹.

A conversão de energia solar diretamente em eletricidade utilizando as propriedades fotovoltaicas de materiais adequados, é o processo mais elegante. Durante dezenas de anos foi apenas uma curiosidade de laboratório, nestas três últimas décadas a tecnologia das células solares tem se desenvolvido imensamente. Inicialmente as células solares tiveram aplicação como a mais importante fonte de energia de longa duração para satélites e veículos espaciais. Atualmente, aplicações dos módulos solares (conjunto de células solares conectadas em série para utilização eficiente) têm se estendido a sistemas terrestres, sendo que, a ampliação da potência é obtida pela simples adição de módulos. Os sistemas são frequentemente usados nas telecomunicações, como nas repetidoras de microondas. Nos países em desenvolvimento, as aplicações ideais encontram-se nas áreas isoladas ou distantes das redes de distribuição de energia elétrica: comunicações, bombeamento de água, processamento de alimentos, sistemas de refrigeração, sinalização automática ou eletrificação de cercas.

A geração de grandes potências, da ordem de dezenas de megawatts, tem sido empreendida com sucesso nos Estados Unidos. Na Europa e Japão, centrais

menores alimentam a rede comercial, permitindo economia de combustíveis fósseis^{2,3,4}.

A produção mundial de energia fotovoltaica cresceu de 4 MW em 1980 para mais de 60 MW em 1991. A partir da crise em 1973, o custo dos módulos de energia solar por watt de pico produzido (Wp) caiu de 10 vezes, atingindo hoje no mercado internacional valor inferior a US\$ 4 por Wp. Isso significa que cada kWh de energia produzido, incluindo outros custos, sai menos de US\$ 0,28. Espera-se que efeitos de produção em escala reduzam tais cifras, para valores competitivos de US\$ 1 por Wp ou 0,08 por kWh na próxima década. Para comparação, as energias convencionais custam hoje entre US\$ 0,06 a US\$ 0,12 por kWh, sem considerar custos de recuperação ambiental associados¹.

No Brasil tais sistemas estão sendo testados em diversas áreas, através de iniciativas nacionais como o Programa para o Desenvolvimento da Energia nos Estados e Municípios (Prodeem), do Ministério das Minas e Energia. É observada uma melhoria significativa na qualidade de vida de populações de baixa renda em regiões remotas, onde o custo da eletrificação pela rede convencional é proibitivo, em função da baixa demanda. O Centro de Pesquisas de Energia Elétrica (Cepel), empresa do sistema Eletrobras, vem avaliando desde 1994, o desempenho de mais de 900 sistemas nos estados do Ceará e Pernambuco. A intenção é estender estes projetos para outros estados do Norte e Nordeste. Já a Companhia Energética de Minas Gerais (Cemig) está instalando desde 1996, 700 sistemas de um ou dois painéis solares, pretendendo chegar a 4 mil instalações até o final de 1998¹.

1.1.2. origem e avanços

Por séculos, os cientistas têm o conhecimento que luz solar pode produzir eletricidade. Os principais materiais usados neste processo têm sido selênio e silício. Embora quase um século separe a utilização de selênio do uso de silício na obtenção de energia solar para eletricidade, ambos foram descobertos ao acaso⁵.

Células solares exploram o efeito fotovoltaico, que foi descoberto em 1839 por Becquerel. Ele estudou o comportamento de sólidos em soluções eletrolíticas e

observou que placas metálicas imersas em um eletrólito adequado, quando expostas à luz, produziam uma pequena voltagem e corrente elétrica. Hoje sabemos que a utilização da interface Cu|CuO por Becquerel é conhecida como uma célula solar de junção Schottky.

O primeiro material sólido que mostrou uma dependência significativa da voltagem em função da luz entre dois contatos foi o selênio em 1876 e mais tarde o óxido cuproso, sugerindo que os semicondutores seriam a classe mais promissora para a conversão de energia fotovoltaica. O desenvolvimento tecnológico iniciou-se com a descoberta da utilização de uma junção p-n de silício em 1954 por Calvin Fuller, Gordon Pearson e Darryl Chapin nos laboratórios da Bell Labs⁶. Imediatamente foi obtido 4% de eficiência de conversão da energia solar, cinco vezes o valor das células de selênio que foram primeiramente investigadas. Em 1954, o *New York Times* tornava pública a descoberta ao anunciar que “o vasto poder do Sol é obtido através da utilização de uma bateria cujo ingrediente é a areia”.

Coincidentemente ao mesmo tempo, Donald Reynolds revelou a descoberta de que sulfeto de cádmio, um pó amarelo comumente encontrado em pinturas, poderia converter luz solar diretamente em eletricidade⁷. Processado na sua forma cristalina, o dispositivo movia o ponteiro de um relógio, apesar de sua instabilidade.

Embora já atingida uma eficiência de conversão de 15% para as células solares de silício monocristalino, Chapin era cético ao afirmar que “a descoberta ainda permanece nos estágios de laboratório, é cara e há muita coisa a ser feita”.

Células solares de silício tiveram sua primeira aplicação terrestre em um sistema telefônico numa área rural do estado da Georgia, Estados Unidos. A exigência para uma fonte de energia confiável, de longa duração foi a maior razão para sua aplicação em um veículo espacial em 1958. Desde então, a necessidade de se levar energia a lugares isolados, aliada a corrida espacial, deram impulso ao desenvolvimento destes dispositivos. Os avanços tecnológicos provocaram o melhoramento crescente da sua eficiência juntamente com uma queda substancial do seu preço.

Um crescente interesse na utilização de células solares em aplicações terrestres ocorreu em meados dos anos 70, após a crise político-econômica no Oriente Médio e o embargo de petróleo, juntamente com a preocupação da exaustão dos combustíveis fósseis, como citado anteriormente. Foi observado um crescimento nas pesquisas que conduziram não só a um aumento na eficiência e redução dos custos, como também no desenvolvimento de novos materiais e dispositivos fotovoltaicos. No Brasil, os primeiros módulos fotovoltaicos começaram a ser produzidos em 1979, a partir de células importadas. Entre 1983 e 1984, substratos de silício para células solares e sistemas fotovoltaicos começaram a ser produzidos⁸.

A partir dos anos 80, novos materiais para a composição de células solares, bem como dispositivos inovadores têm evoluído para um estágio de produção em escala piloto. Hoje, um número muito grande de promissoras opções para desenvolvimentos futuros são disponíveis no mercado. Entretanto, a descoberta desta tecnologia como uma fonte de energia competitiva, ainda não foi alcançada, principalmente porque a eficiência requerida é obtida somente nos laboratórios. Parte da barreira que impede a difusão do uso desta tecnologia é proveniente da exploração barata da energia nuclear e dos combustíveis fósseis.

Embora a tecnologia de células solares ainda não tenha atingido o amadurecimento e as expectativas não superem mais do que 5 a 7% do consumo total de energia para as próximas duas décadas, ela oferece uma tecnologia real e promissora para o futuro.

1.1.3. funcionamento e perspectivas futuras

As células solares baseiam-se no efeito fotovoltaico que ocorre em junções $p-n$ do semicondutor. Dois processos ocorrem simultaneamente: absorção de luz e separação de portadores (elétrons e buracos). Na região do cristal (ou vidro) onde um semicondutor (SC) do tipo p e tipo n se encontram, existe uma descontinuidade na concentração eletrônica, pois o SC tipo n tem uma concentração maior de elétrons comparado ao SC tipo p . Para igualar esse gradiente, elétrons migram para o SC p ,

produzindo uma carga positiva no SC n e uma carga negativa no SC p . O campo elétrico resultante faz com que o elétron mova-se na direção oposta (para o SC n) até atingir o equilíbrio. Esta é a situação da célula solar no escuro que permite a passagem de corrente elétrica (ordem de microampéres) em uma única direção, funcionando como junção diodo ou retificador.

Quando a luz solar atinge uma célula, fótons com energia maior que o *band gap*, E_g , são absorvidos pela junção, ocorrendo a formação de portadores, pares elétron-buraco, onde os elétrons são promovidos para a *banda de condução* (BC) deixando um buraco (carga positiva) na *banda de valência* (BV). Devido ao entortamento das bandas na zona de depleção formada, os portadores movem-se em direções opostas: elétrons para o SC tipo n e buracos para SC tipo p . O elétron promovido e o buraco estão separados no espaço e os elétrons são coletados pelo circuito externo, gerando eletricidade (Figura 1). Uma junção $p-n$ iluminada age portanto como uma bateria⁹.

Os tipos mais comum de células solares encontrados no mercado são “wafers” de silício monocristalino do tipo p , onde átomos de fósforo são difundidos em sua superfície pelo aquecimento dos “wafers” em forno contendo fósforo gasoso, originando uma camada de silício tipo n . Este é um exemplo de célula fotovoltaica formada por *homojunção*. O emprego do silício se faz tanto na forma policristalina, de monocristal e recentemente na forma de filmes amorfsos. Quando as camadas p e n não são feitas do mesmo material, temos uma célula solar formada por uma *heterojunção*, entretanto operam da mesma forma que a anterior com algumas vantagens⁵. Exemplos de heterojunções incluem células solares de sulfeto cádmio/sulfeto cuproso (CdS/CuS) e com três camadas: sulfeto de cádmio/telureto de cádmio/telureto de zinco (CdS/CdTe/ZnTe). Neste caso a janela é o CdS tipo n , o absorvedor de luz é a fina camada de CdTe e a camada de ZnTe tipo p , é altamente condutora.

Junções de metal-semicondutor ou junção Schottky são formadas quando um metal é colocado em contato com um SC tipo p em substituição a um SC tipo n . As primeiras células solares de óxido cuproso e de selênio eram ambas formadas

pela junção Schottky. Junções do tipo metal-isolante-semicondutor (MIS), como CuO/Al₂O₃/Al e semicondutor-isolante-semicondutor (ISE) onde uma fina camada de um material isolante é disposta no meio da junção, têm sido investigadas e de um modo geral, todas as estruturas e configurações acima têm encontrado aplicações tanto na indústria de células solares como na microeletrônica, beneficiando-se do avanço na tecnologia de semicondutores. A Tabela 1 inclui algumas junções utilizadas na construção de dispositivos fotovoltaicos.

Tabela 1. Descrição de alguns sistemas fotovoltaicos e parâmetros¹⁰

<i>Descrição da célula</i>	V_{oc}^* , V	<i>Eficiência de conversão, % (AM1^{**})</i>
Homojunção de Si monocristalino	0,63	16,8
Si policristalino	0,57	9,5
Au/Si- junção MIS	0,55	9
Índio dopado com SnO ₂ /Si	0,51	12
Homojunção- monocristal GaAs p/n	0,97	20
Heterojunção- monocristal AlGaAs/GaAs	0,9	22
CdS evaporado, mergulhado em Cu ₂ S para formar junção Cu ₂ S/CdS	0,52	9,1
CVD CdS em InP para formar junção CdS/InP	0,79	15
CVD CdS em CdTe para formar junção CdS/CdTe	0,67	12
“Spray” pirólise ZnCdS em CdTe para formar junção ZnCdS/CdTe	0,82	6-8

* V_{oc} : Potencial em condições de circuito aberto

**AM1: tipo de radiação solar

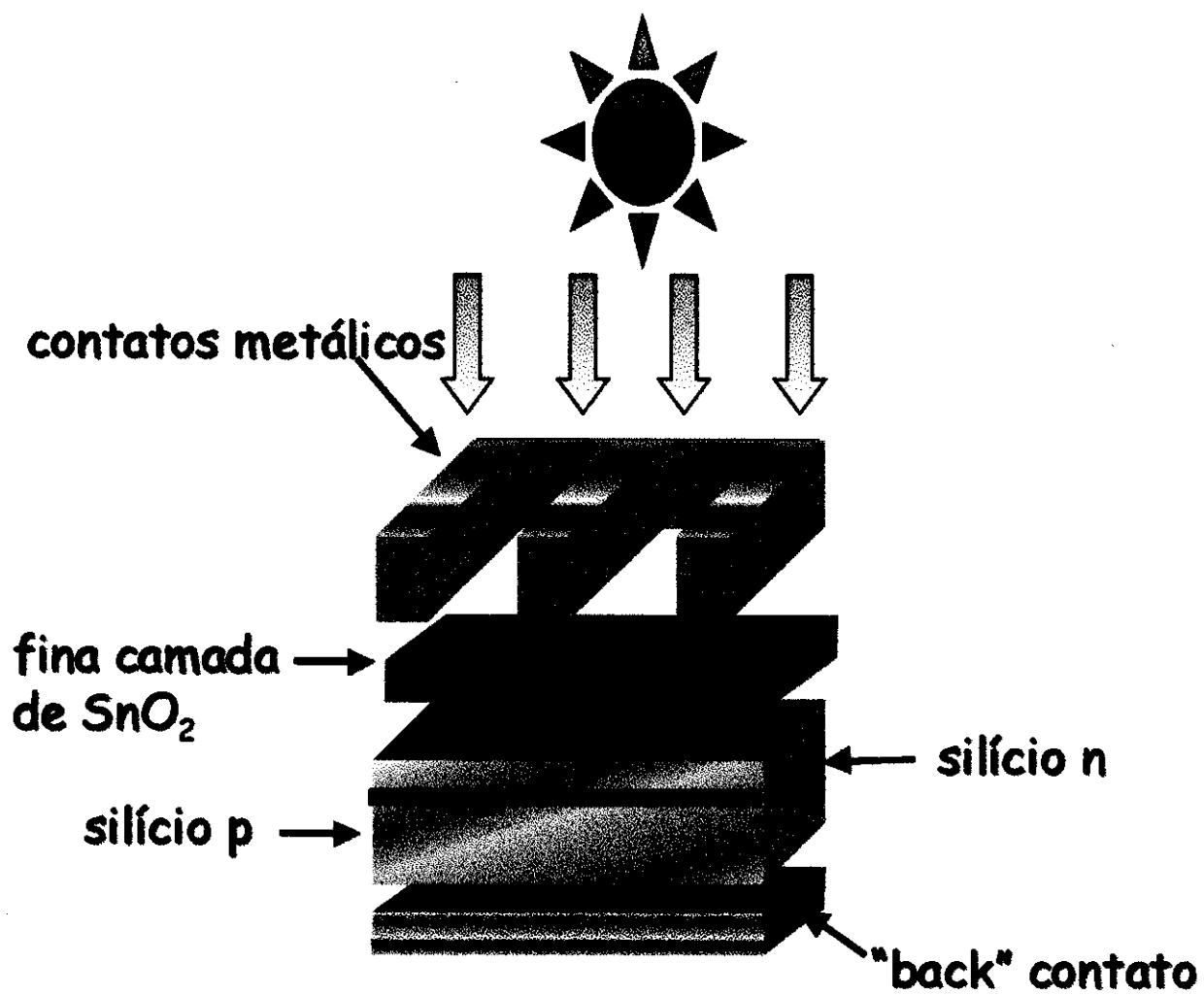


Figura 1. Corte transversal de uma célula solar de junção *p-n*, mostrando seus componentes.

De um modo geral, esforços têm sido realizados com a finalidade de aumentar a eficiência de conversão das células solares juntamente com a diminuição no custo da produção. O silício continua sendo o material mais estudado e foi o primeiro a ser utilizado comercialmente na forma de monocristal. A concentração de defeitos no sólido semiconductor deve ser muito pequena para que a eficiência do dispositivo seja mantida. A fim de atingir o grau de pureza necessário para aplicações eletrônicas, o silício passa por diversas etapas de processamento durante as quais seu preço salta de US\$ 2/kg para US\$ 900/Kg⁸.

Após 40 anos de pesquisa desde sua primeira aplicação, a eficiência de módulos solares de silício monocristalino atingiu valor da ordem de 23% em condições normais de iluminação¹¹. Eficiências desta ordem de grandeza são obtidas apenas em laboratórios e ainda existe uma barreira que as separa das células comerciais que operam com eficiência de 10 a 15%.

O alto custo da produção de silício monocristalino conduziu ao desenvolvimento de uma tecnologia que visa baixar o custo do material sem diminuir a eficiência do dispositivo. O emprego de “wafers” de silício policristalino, de baixa pureza levou à montagem de células com eficiência de 17%¹². Uma variedade de compostos semicondutores como GaAs, CdTe, InP, CdS que apresentam o *band gap* mais adequado ao espectro solar que o silício, vêm sendo estudados e células solares de GaAs têm demonstrado eficiências de aproximadamente 25%¹³.

A utilização de técnicas como a deposição de vapor químico (CVD), deposição de vapor de metal-orgânico (MOCVD) e epitaxia de feixe molecular (MBE) na produção de filmes finos semicondutores, abriu portas para a deposição de camadas em substratos como polímeros, vidro, aço, embora ainda seja uma tecnologia não-competitiva. O emprego de filmes de silício amorfo como forma de baratear o custo da produção tem originado a sua utilização em calculadoras de bolso e relógios. Entretanto a produção em larga escala encontra dois principais obstáculos: i) degradação fotoinduzida e ii) rendimento baixo quando aumenta-se a superfície ativa do módulo solar⁵.

Compostos ternários e quaternários vêm sendo explorados e o composto CuInSe_2 é o candidato mais promissor, por apresentar o maior coeficiente de absorção e mostrar excelentes propriedades fotovoltaicas na forma de filme fino policristalino, com eficiência em torno de 12%¹⁴.

Para adequar o espectro de absorção do dispositivo com o espectro solar, produziu-se recentemente células como a de GaAs-Si com uma eficiência recorde de 30%, pois cada semicondutor absorve luz em diferentes faixas de comprimento de onda.

1.2. A natureza da luz solar

Toda a luz, inclusive a luz solar, é uma forma de radiação eletromagnética similar às ondas de rádio e microondas. A energia solar deriva de uma reação de fusão nuclear que ocorre no interior do Sol. A cada segundo cerca de 6×10^{11} Kg de H_2 é convertido em He, com uma perda de massa de 4×10^3 Kg que, convertido em energia de acordo com a relação de Einstein ($E = mc^2$), é igual a 4×10^{20} J. Considerando hoje a massa do Sol igual a 2×10^{30} Kg, este é uma fonte de energia estável para os próximos 10 bilhões de anos¹⁵.

Aproximadamente metade da radiação eletromagnética emitida pelo Sol está na forma de luz ultravioleta próximo (UV) de alta energia, ou de luz visível. A outra metade consiste de luz de radiação de menor energia na região do infravermelho (IV). A camada de ozônio na atmosfera absorve ou filtra a maior parte da radiação UV. O vapor de água, dióxido de carbono e outras substâncias contidas na atmosfera absorvem parte da radiação IV.

A radiação emitida pelo Sol é denominada de massa de ar 0 (AM0) e a radiação que atinge a superfície da Terra é denominada de massa de ar 1 (AM1) cujo poder irradiante é de aproximadamente 1353 e 925 Wm^{-2} respectivamente. A diferença em ambos espectros é causada pela atmosfera. O espectro AM0 é relevante para aplicações em satélites e veículos espaciais. Condições AM1.5 (quando o sol está à 45° do horizonte) representa um

espectro adequado para aplicações em sistemas terrestres cujo poder irradiante total é cerca de 844 Wm^{-2} .

Para a geração de eletricidade é necessário saber muito sobre a distribuição da energia solar durante o ano em diferentes localidades, sendo que a primeira condição para um dispositivo solar prático é absorver e converter com um máximo de eficiência praticamente toda a radiação proveniente do espectro solar.

1.3. Células Fotoeletroquímicas

As células fotoeletroquímicas¹⁶ constituem uma outra maneira elegante de conversão de energia solar em eletricidade. São sistemas heterogêneos que exploram o efeito fotovoltaico que ocorre na interface semicondutor|eletrólito, diferenciado das células solares onde esse efeito ocorre na junção *p-n* do SC. Nas células fotoeletroquímicas quem absorve a luz são materiais semicondutores que se encontram em contato com uma solução contendo um par redox adequado.

Existem três tipos de células fotoeletroquímicas¹⁷. De um modo geral, a célula além do eletrodo semicondutor, contém eletrodos auxiliares e de referência que não são sensíveis à luz:

1. *Células fotovoltaicas*: envolvem a conversão direta da luz em corrente elétrica. A reação no eletrodo auxiliar é a inversa daquela no eletrodo SC. Em princípio, não há variação na composição do eletrólito com o tempo. Um exemplo pode ser:



Neste ocorre a oxidação de OH^- no n-TiO_2 e redução de oxigênio no eletrodo de platina.

2. *Células fotocatalíticas*: como em (1), a reação funciona no sentido $\Delta G < 0$ mas os fótons são usados para superar a barreira de energia de ativação. Estas células são usadas para converter substâncias, como a decomposição de ácido acético em etano, dióxido de carbono e hidrogênio:



3. *Células fotoeletrolíticas e fotogalvânicas*: estas células envolvem a conversão de energia solar em energia química para converter substâncias, mas ao contrário da situação em (2), $\Delta G > 0$. O potencial aplicado ao eletrodo ajuda a conversão.

– *células fotoeletrolíticas*: os compostos químicos são convertidos irreversivelmente. Os exemplos relevantes de importância industrial são a decomposição da água formando H_2 e O_2 gasosos, descoberta por Fujishima e Honda¹⁸ e a decomposição de sulfeto de hidrogênio produzindo H_2 e S. O substrato mais comum tem sido o $n-TiO_2$ e recentemente CdS por apresentar *gap* de menor energia.

– *células fotogalvânicas*¹⁹: a conversão de substâncias é usada como um modo de armazenar energia luminosa. Ao ligar o circuito externo, a célula fornece corrente regenerando os compostos químicos iniciais: semelhante a uma bateria. As substâncias usadas são geralmente corantes sulfonados, tais como a tionina.

Nas *células fotovoltaicas* tradicionais (Figura 2), a radiação absorvida pelo eletrodo SC resulta na migração de um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). Na BV, onde antes existia um elétron agora existe um buraco, carregado positivamente que pode ser descrito como uma partícula positiva. A corrente elétrica é produzida quando os pares elétron-buraco são separados na região próxima a interface semicondutor|eletrólito, com os elétrons dirigindo-se ao interior do SC (favorecido pelo entortamento das bandas na camada de depleção) enquanto os buracos migram em direção à interface (num semicondutor tipo *n*). Os buracos são reduzidos por um mediador, ou seja, um par redox cujo potencial eletroquímico permite a coleta de buracos. O inverso é obtido para um SC tipo *p*.

Os semicondutores economicamente viáveis para o uso nestes dispositivos são, por exemplo, ZnO , WO_3 , TiO_2 e SnO_2 . Entretanto, apresentam energia do *gap* na região do ultravioleta (que varia de 3,2 eV a 3,8 eV²⁰), utilizando apenas de 5% da energia solar e limitando a aplicação deste tipo de célula. A aplicação de semicondutores com pequena energia do *gap* é menos apropriada para estes

sistemas, pois geralmente, os semicondutores apresentam portadores minoritários (buracos em um SC tipo n e elétrons num SC tipo p), muito reativos, que provocam a fotocorrosão do eletrodo^{21,22}. Para aumentar a eficiência nas células fotoeletroquímicas tem se utilizado corantes como absorvedores de luz na região do visível.

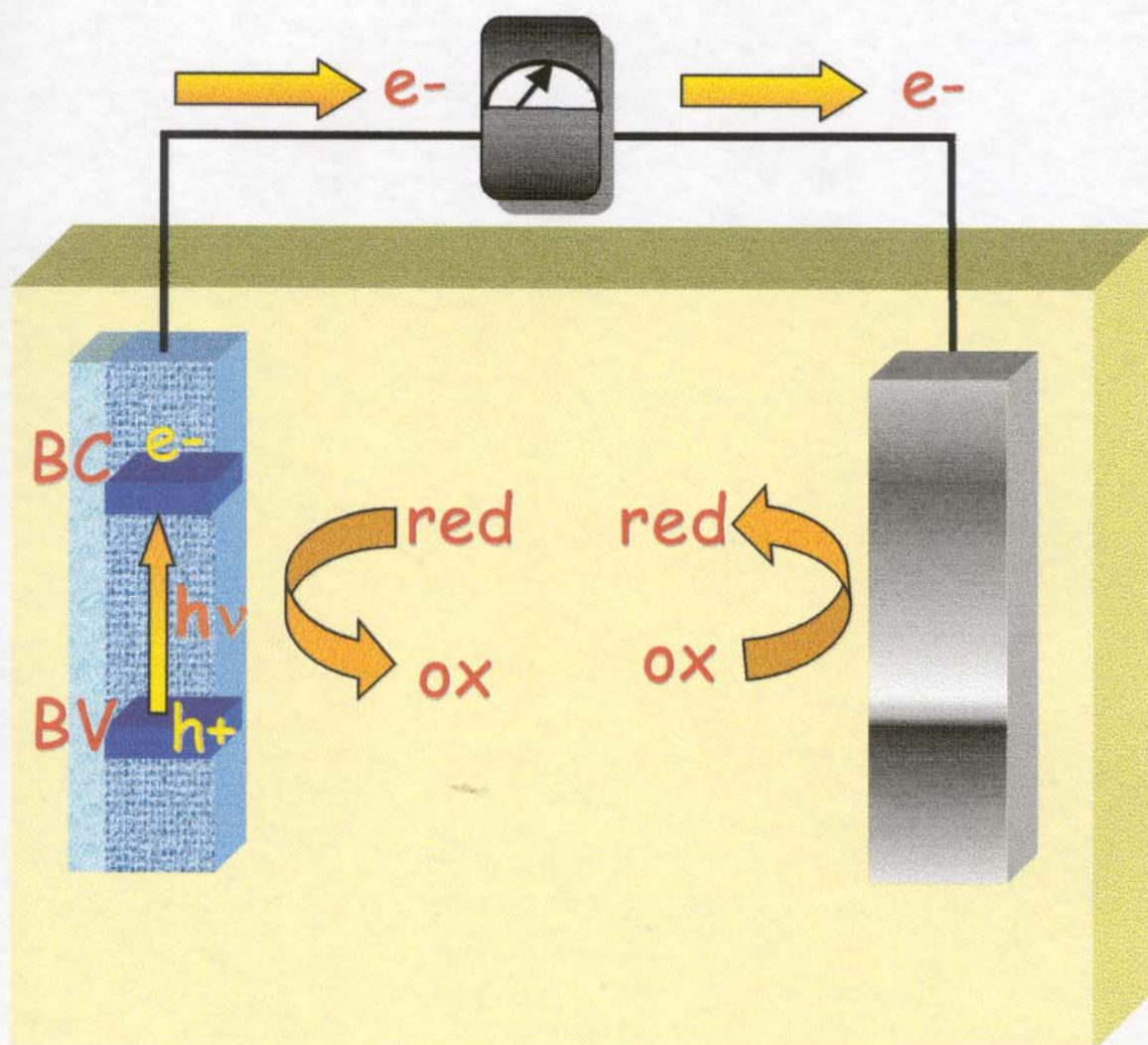


Figura 2. Representação esquemática dos processos envolvidos numa célula solar fotoeletroquímica regenerativa para um semicondutor tipo *n*. BC = banda de condução, BV = banda de valência, e^- = elétron, h^+ = buraco, red e ox são as formas reduzidas e oxidadas do par redox presente no eletrólito.

1.4. Sensibilização de Semicondutores

A sensibilização de semicondutores com energia do *gap* na região do ultravioleta é um estudo que vem despertando a atenção de diversos grupos de pesquisa. As células fotoeletroquímicas que utilizam um semicondutor sensibilizado por um corante, baseiam-se no princípio de que os processos de absorção de luz e separação de cargas ocorrem de uma maneira diferenciada. Devido à sua simplicidade, a construção destes dispositivos apresenta menor custo para futura produção em larga escala. A absorção de luz é feita por uma monocamada de um corante (S) adsorvido quimicamente na superfície do material semicondutor. Após ter sido excitado (S^*) por um fóton de luz, o corante está apto a transferir um elétron para a banda de condução do semicondutor. Este processo é chamado de injeção. O campo elétrico presente no seio do material permite a extração do elétron que fica separado do buraco pela interface semicondutor|corante. O par redox presente no eletrólito transfere elétron ao corante oxidado (S^+), sendo então reduzido no contra eletrodo pelo elétron que sofreu o processo de injeção, fechando o circuito. O máximo de potencial que este dispositivo poderia produzir, corresponde à diferença entre o potencial redox do mediador e o nível de Fermi do semicondutor (Figura 3).

Esse sistema apresenta uma vantagem fundamental em relação aos sistemas abordados anteriormente, nos quais os semicondutores são excitados diretamente. A excitação do corante, e por sua vez a injeção de elétrons na BC do semicondutor, é feita utilizando radiação na região do visível possibilitando um melhor aproveitamento do espectro solar.

A absorção de luz pela monocamada do corante é relativamente fraca, portanto é necessário utilizar um semicondutor poroso, de estrutura nanocristalina e alta rugosidade superficial²³. Quando a luz penetra no SC fotosensibilizado, ela cruza centenas de monocamadas do corante adsorvido. Esta estrutura permite o espalhamento da radiação. O resultado final é uma maior absorção de luz e maior eficiência de conversão em eletricidade. A utilização de multicamadas do corante na superfície do óxido não aumenta a absorção de luz, pois as camadas mais internas funcionam como isolante com respeito às mais externas²⁴.

Apesar da natureza particulada do material semicondutor, a difusão de elétrons no seio do material através do suporte condutor ocorre quase sem perda de energia. A recombinação entre o elétron que é injetado na banda de condução do SC e o buraco que permanece no corante oxidado é efetivamente muito baixa, comparada com a redução deste último pelo mediador na solução (a Figura 4 mostra as constantes de velocidade para os processos cinéticos envolvidos). Além do mais, a recombinação elétron-buraco não ocorre neste caso, devido ao fato de que não existe correspondente buraco na banda de valência para o elétron na banda de condução. Como resultado, a eficiência da célula não seria prejudicada pela iluminação fraca, como por exemplo em dias nublados, como acontece com os sistemas clássicos.

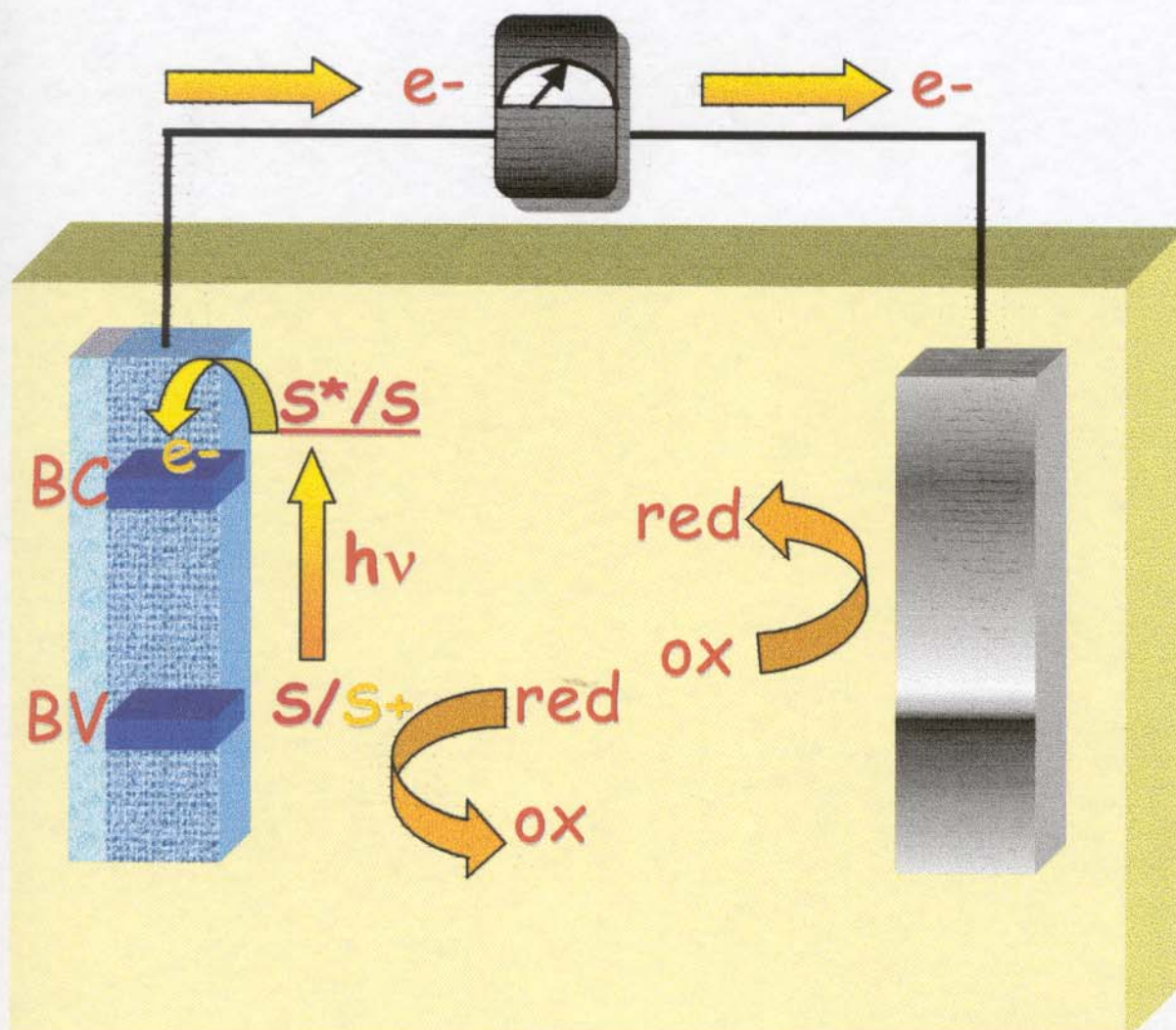


Figura 3. Representação esquemática dos processos envolvidos numa célula solar fotoeletroquímica regenerativa com semicondutor sensibilizado. BC = banda de condução, BV = banda de valência, e^- = elétron, h^+ = buraco, red e ox são as formas reduzidas e oxidadas do par redox presente no eletrólito, S = corante, S^* = corante no seu estado excitado, S^+ = corante oxidado.

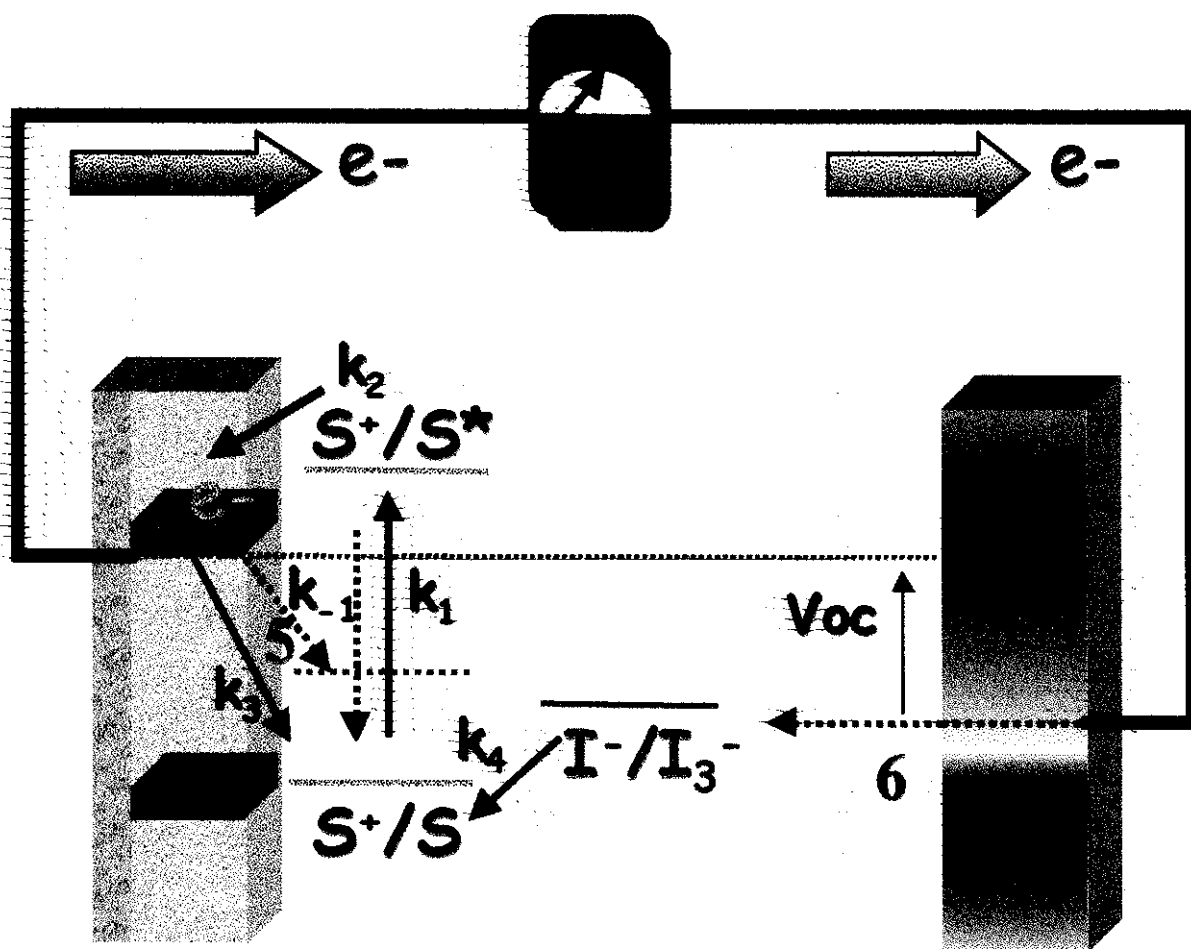


Figura 4. Esquema resumindo as constantes de velocidade das etapas associadas com a separação do par elétron-buraco e com a recombinação em eletrodos de TiO₂ nanocristalino sensibilizados por complexos de rutênio. Os valores para k₁, k₂, k₃ e k₄ são respectivamente 10¹²; 10¹⁰ – 10¹²; 10⁶ e 10⁸ s⁻¹. Os valores para a densidade de corrente (j₀) para o processo de redução do I₃⁻ presente no eletrólito por elétrons da BC do TiO₂ (5) e para o processo de redução do I₃⁻ pelo contra-eletrodo (6) são, respectivamente 10⁻¹¹ – 10⁻⁹ e (10⁻² – 2) 10⁻¹ Acm⁻² 20.

1.4.1. o filme poroso nanocristalino

Óxido de Titânio (TiO_2) é um semicondutor que apresenta propriedades únicas para ser usado na construção do fotoanodo. Este material nanoparticulado absorve luz na região do ultravioleta próximo, ocorrendo em 3 formas alotrópicas: anatase, rutilo e broquite. Embora a forma rutilo seja a fase termodinamicamente mais estável, prefere-se produzir filmes de anatase devido à energia do *gap* ($E_g = 3,2$ eV para anatase e $E_g = 3,0$ eV para rutilo, $\lambda_g = 400$ nm e $\lambda_g = 420$ nm, respectivamente)²⁵. Sendo assim a sua banda de condução permanece um pouco abaixo do nível de energia excitado do corante permitindo um processo de injeção eficiente do elétron. Sua alta constante dielétrica ($\epsilon = 80$ para anatase) fornece uma boa proteção eletrostática ao elétron injetado em relação ao corante oxidado adsorvido na superfície do óxido, impedindo sua recombinação antes da redução do mesmo pelo mediador. O alto índice de refração do TiO_2 ($\eta = 2,5$ para anatase) resulta em um eficiente espalhamento difuso da luz que incide nos poros do fotoanodo, resultando numa maior absorção desta. Este material tem mostrado ser muito estável como fotoanodo em células fotoeletroquímicas mesmo em condições extremas. Além disso o TiO_2 é barato e não tóxico sendo amplamente utilizado comercialmente como pigmento branco em tintas e papel, abrasivo em pastas de dente e componente básico de filtros solares.

A preparação do filme nanoporoso foi descrita em detalhes²⁶. Os eletrodos são preparados através de uma suspensão coloidal do óxido que é espalhada pelo substrato de vidro condutor, sendo posteriormente aquecido à 450 °C durante 0,5 h para garantir o contato eletrônico das partículas do óxido com o vidro condutor. Uma estrutura tipo “esponja” é obtida com cerca de 50% de porosidade. Os poros entre as partículas coloidais são interconectados e podem ser preenchidos com o eletrólito (Figura 5).

Outros filmes de óxidos nanocristalinos têm sido estudados com a finalidade de se obter maior diversidade, como ZnO ²⁷, nanocristais de SnO_2 ²⁸, Al_2O_3 ²⁹, zeólitas³⁰ e fulerenos³¹, entretanto o TiO_2 nanocristalino ainda é o substrato que produz melhores resultados.

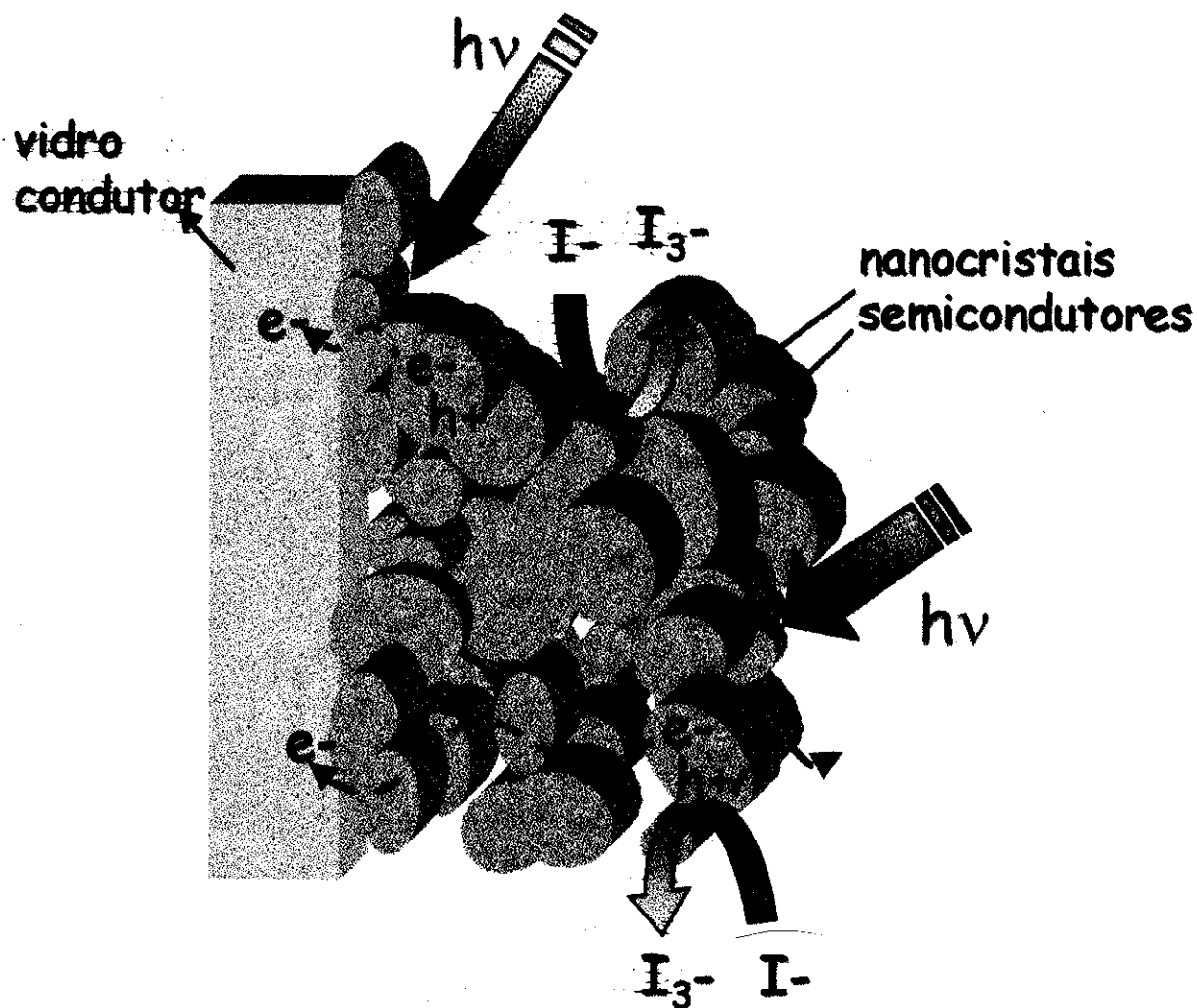


Figura 5. Modelo para a separação de carga fotoinduzida e para o transporte no filme nanocristalino. O eletrólito fica em contato com os nanocristais individualmente. Iluminação produz par elétron-buraco em um único cristal. O buraco move-se em direção ao eletrólito e o elétron move-se através de vários outros nanocristais antes de atingir o substrato. Nota-se que o elétron formado próximo ao substrato tem um caminho menor a percorrer comparado ao elétron que é gerado próximo da interface com o eletrólito. Neste último caso, as chances de recombinação são maiores.

1.4.2. o corante

O corante representa o elemento chave da célula. Ele deve ser capaz de: (i) absorver luz numa ampla faixa espectral, (ii) injetar elétrons na BC do semicondutor a partir do seu estado excitado e (iii) mostrar uma excelente estabilidade que permita a realização de dezenas (e até centenas) de milhares de ciclos de oxidação-redução, gerando um tempo de vida operacional de cerca de 20 anos.

Em 1912, Ciamician previu que eventuais corantes seriam capazes de absorver eficientemente a luz solar. A fotosensibilização de semicondutores com separação grande de bandas já vem sendo utilizada no estudo de reações fotoeletroquímicas desde o final dos anos 60. Gerischer deduziu o primeiro modelo teórico envolvendo a interface semicondutor|eletrólito, utilizando corantes orgânicos como fluoresceína e rosa de bengala na sensibilização de cristais de n-ZnO³². Trabalhos posteriores envolvendo clorofila, rodamina B e cianina como corantes resultaram nos primeiros espectros de ação com fotocorrentes da ordem de 10^{-7} Acm^{-2} ^{33,34}.

Em meados dos anos 70, complexos bipyridínicos de rutênio começaram a ser usados como corantes devido às suas propriedades espectrais e eletroquímicas adequadas. Apresentam absorção intensa na região do visível ($\epsilon_{\text{máx}} 1,4 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ em $\lambda \sim 455 \text{ nm}$), tempo de vida do estado excitado relativamente longo ($\sim 0,5 \text{ }\mu\text{s}$) e fotoestabilidade³⁵. Nos primeiros estudos, o complexo tris(bipyridina)rutênio(II) foi usado como corante na sensibilização de cristais de SnO₂³⁶ e TiO₂^{37,38} obtendo-se fotocorrentes da ordem de $10^{-10} \text{ mAcm}^{-2}$. Nestes estudos, a eficiência de conversão estava limitada à difusão da molécula corante em solução em direção à superfície do semicondutor. Assim o mesmo corante foi ligado covalentemente ao eletrodo através de um éster o que resultou em fotocorrentes 100 vezes maiores³⁹.

Entretanto, a eficiência de conversão de luz em eletricidade ainda era muito baixa, limitada pela área superficial restrita dos cristais do semicondutor. O avanço ocorreu na década seguinte quando o grupo do Prof. Michael Grätzel, da Universidade de Lausanne, Suíça desenvolveu filmes de TiO₂ nanocristalinos com

área superficial bastante alta²³. Novos ensaios efetuados com esses eletrodos resultaram em eficiências surpreendentes, quando comparadas às anteriores. Utilizando um derivado carboxilado da tris(bipiridina)rutênio(II) como corante, obteve-se uma eficiência de conversão de fóton incidente em corrente de até 73% com luz monocromática⁴⁰.

Complexos do tipo *cis*-[(dcbH₂)₂Ru(LL')]₂ (onde dcbH₂ = 4,4'-(CO₂H)₂-2,2'-bipiridina), foram investigados dando início a uma série de novos corantes⁴¹. Os dois sítios de coordenação L e L' podem ser ocupados por diversos ligantes e também por outras unidades cromofóricas, resultando em corantes com características espectrais e redox diferentes (Figura 6). Isso permite alterar a diferença de energia entre os estados fundamentais e excitados e, portanto, ajustar as bandas de absorção à vários comprimentos de onda aumentando a eficiência da célula³⁴.

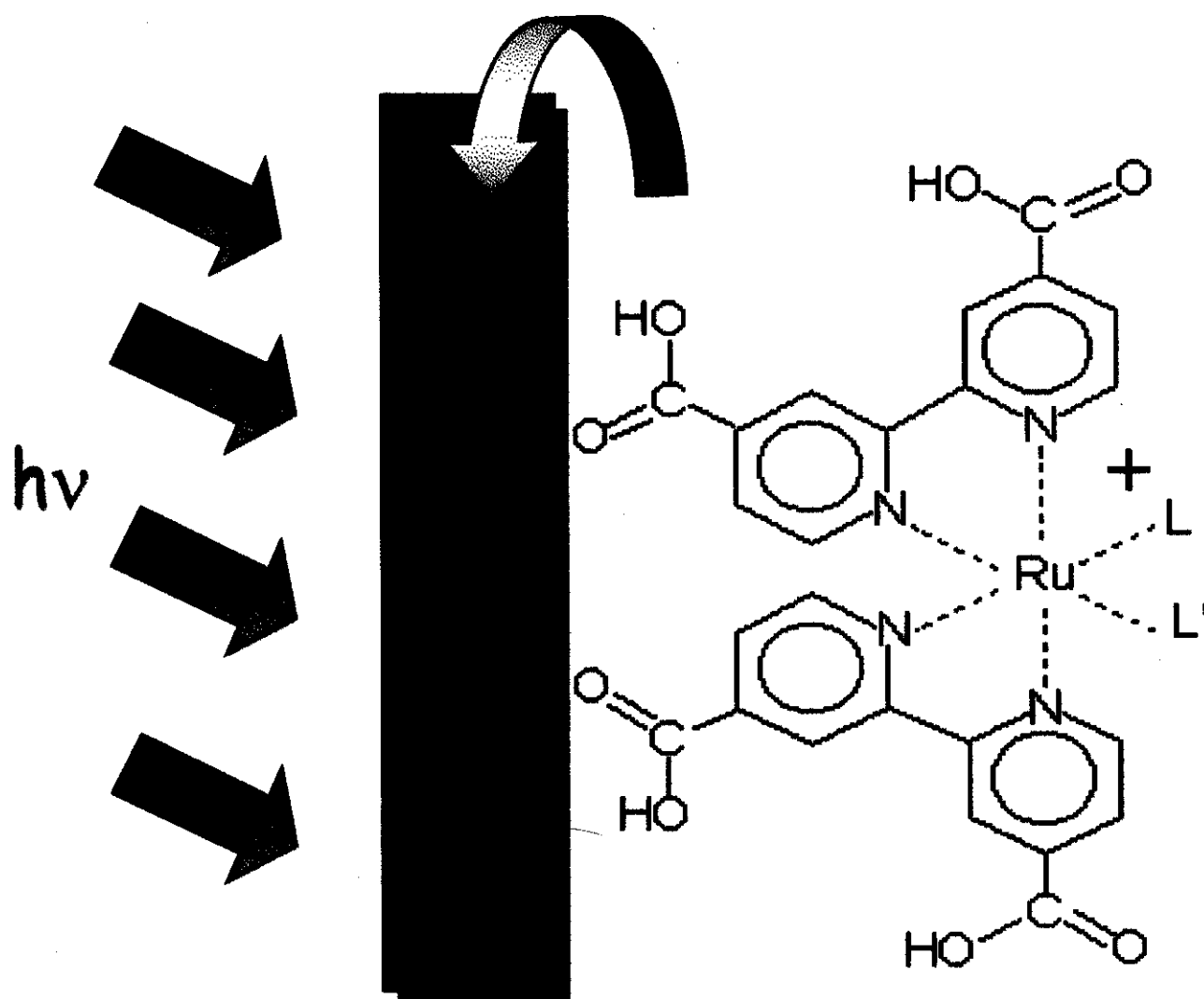


Figura 6. Modelo de interação entre os grupos carboxílico do ligante e a superfície do TiO₂. Os grupos estão diretamente coordenados aos íons Ti³⁺/Ti⁴⁺ da superfície, produzindo um contato eletrônico íntimo entre o orbital π^* do ligante e o semicondutor.

O corante *cis*-[(dcbH₂)₂Ru(SCN)₂], apresentou expressivo desempenho e os valores de conversão de fóton incidente-elétron excederam em 80% para comprimentos de onda entre 480 e 600 nm, atingindo um máximo de 85-90% entre 510 e 570 nm, apresentando uma eficiência total em torno de 10%, que é um valor que se aproxima das células fotovoltaicas clássicas²⁶. Recentemente sua estabilidade fotovoltaica foi comprovada, irradiando o dispositivo continuamente por 7000 h (cerca de 10⁷ ciclos de oxidação-redução) a uma intensidade de 100 mWcm⁻², correspondendo a aproximadamente 6 anos de iluminação natural na Europa Central⁴².

Materiais semicondutores formados por partículas-Q⁴³ (partículas que apresentam efeito de quantização devido ao tamanho), como PbS e CdS têm sido utilizados como corantes devido à facilidade de variação da energia do *gap*, de toda região visível até o infravermelho, pela escolha correta do tamanho da partícula (com a diminuição do tamanho aumenta a energia do *gap*)^{44,45}. Nestes dispositivos o TiO₂ poroso, de alta área superficial funciona como matriz onde partículas-Q são transferidas da solução, embebendo os poros do semicondutor. Estes sistemas abrem as portas para aplicações na óptica não linear, eletro-óptica e fotoeletroquímica.

Supramoléculas^{46,47,48,49} também estão sendo utilizadas como corantes. O uso de dispositivos moleculares do tipo sensibilizador-antena é uma estratégia para tentar aumentar a coleta de luz incidente. Nestes dispositivos, várias subunidades cromofóricas “antena”, covalentemente ligadas entre si, absorvem luz e transferem eficientemente a energia para um receptor final. Quando adsorvido à superfície do SC esse receptor assiste à injeção dos elétrons coletados na BC. Novos sistemas supramoleculares têm sido desenvolvidos, em especial a irradiação de “diads”, constituídos de um doador de elétrons ligado ao cromóforo resultando no transporte vetorial do buraco gerado no cromóforo para o doador⁵⁰. O resultado é a formação de espécies excitadas com separação de cargas e vida longa, reduzindo a recombinação entre o elétron e o buraco, aumentando a eficiência do sistema³⁴.

Outros corantes vêm sendo investigados com a finalidade de melhorar o desempenho final dos dispositivos. Podemos destacar ligantes derivados de polipiridinas fosfonadas⁵¹, terpiridinas carboxiladas⁵², derivados da clorofila⁵³, porfirinas⁵⁴, ftalocianinas⁵⁵, tanina⁵⁶, complexos de Cu(II) com fenantrolina⁵⁷, derivados carboxilados do antraceno⁵⁸, etc.

1.4.3. o contra-eletrodo e o eletrólito

O contra eletrodo é composto de vidro recoberto com uma camada de óxido condutor onde uma fina camada de platina ($5-10 \mu\text{gcm}^{-2}$) é depositada na superfície com a finalidade de catalisar a redução do mediador²⁶.

O par redox que tem sido amplamente empregado por apresentar os melhores resultados é o par I_2/I^- em acetonitrila: o iodeto é oxidado a triiodeto no filme de TiO_2 sensibilizado pelo corante e o triiodeto é então reduzido ao estado original no contra-eletrodo não iluminado conforme mostrado nas equações abaixo:



O mediador empregado desempenha um papel fundamental. Alguns estudos mostram que a ausência ou concentração insuficiente do par redox leva à degradação irreversível do corante^{29,59}.

Recentemente, muitos grupos de pesquisa têm se dedicado a otimização do eletrólito, visando sua substituição por materiais sólidos ou géis. Podemos citar a utilização de semicondutores do tipo p-CuI⁶⁰, géis poliméricos baseados em poli(acrilonitrila)⁶¹ e poli(oligoetileno glicol metacrilato)⁶², sais fundidos derivados de iodetos de imidazol e triflatos⁶³, eletrólito polimérico totalmente sólido baseado no elastômero poli(óxido de etileno)⁶⁴ e ainda polímeros condutores como o polipirrol⁶⁵ e polímeros orgânicos, como a dimetóxi-trifenilamina⁶⁶ no transporte de carga eletrônica. A vantagem da utilização destes eletrólitos é aumentar durabilidade do dispositivo, solucionando problemas de vazamento, bem como permitir a fabricação de dispositivos com formas diferentes e flexíveis.

1.4.4. perspectivas

A otimização não só do corante, mas também do substrato semicondutor, do eletrólito e dos demais componentes do sistema visa uma melhoria tanto no desempenho (o aumento da eficiência de conversão total) como também a diminuição da relação custo/benefício.

Com relação às perspectivas científicas, a extensão do espectro de absorção do corante para a região do IV é importante pois, mais da metade da luz solar que atinge a superfície da Terra é composta deste tipo de radiação. Os corantes atuais apresentam eficiência que tendem a zero acima de 800 nm. O máximo de voltagem produzida pelo sistema depende do potencial do par redox dissolvido no eletrólito. O par redox I_2/LiI , que apresenta o melhor desempenho, está longe de apresentar um potencial “ótimo”. Devem ser feitas investigações adicionais na cinética, natureza química e energética dos níveis de energia na região do *band gap* e *trapping* (armadilha) de elétrons. O mecanismo detalhado do transporte de carga através das partículas coloidais ainda não foi totalmente resolvido. Um mecanismo do tipo *hopping* foi sugerido⁵³ e a possibilidade de tunelamento através da barreira de potencial entre as partículas tem sido mencionado⁶⁷.

Na questão ambiental, o desenvolvimento deste tipo de célula, apresenta-se compatível com questões ambientais e aspectos humanos. O TiO_2 não é tóxico (ao contrário dos promissores sistemas de filmes finos baseados em $CdTe$ e $CuInSe_2$), ocorre naturalmente na natureza e, similarmente, o rutênio tem sido usado sem qualquer contra-indicação como aditivo no implante de ossos.

Em suma, as altas eficiências e estabilidade das células solares com TiO_2 sensibilizado podem ser explicadas pela cinética favorável para o transporte do elétron fotoexcitado. O transporte de carga através do TiO_2 coloidal é possivelmente melhorado pelo preenchimento de *traps* no semicondutor. A maior vantagem deste tipo de célula solar é a possibilidade de se produzir dispositivos transparentes, além de seus aspectos econômicos. Esta célula é preparada a partir de materiais de baixa e média pureza e processos de produção de baixo custo. Um estudo realizado pelo Research Triangle Institute of North Carolina, Estados Unidos prediz um custo de

US\$ 0,6/Wp para este tipo de dispositivo, cinco vezes menor se comparado com as células de silício que estão no mercado atual, cujo custo mínimo gira em torno de US\$ 3/Wp (1994). Esta diferença é explicada pela falta de obstáculos tecnológicos na produção destas células, juntamente com o baixo custo dos materiais de partida. Esses fatores encorajam a aplicação destes dispositivos em países do Terceiro Mundo. Esses possuem localizações que oferecem uma ampla exposição solar, além do crescimento em sua demanda energética para as próximas décadas: uma necessidade que somente fontes de energia renováveis podem preencher.

2. Objetivos

Embora o dispositivo desenvolvido na Universidade de Lausanne, apresente uma eficiência de conversão que excede 10 % compatível com os módulos de silício comerciais, a utilização do eletrólito líquido orgânico implica numa perfeita vedação do dispositivo dificilmente alcançada. Com a finalidade de se aumentar a durabilidade do dispositivo, diminuir restrições com relação ao *design* e ao manuseio do mesmo, adicionalmente à difícil preparação e consequentemente purificação dos complexos de rutênio, os objetivos deste trabalho consistem:

- i) estudo da sensibilização do TiO_2 nanocristalino por um polímero condutor, a poli(*o*-metoxianilina), (PoAni), dopada com um ácido funcionalizado, o *p*-toluenosulfônico, (TSA), em eletrólito líquido composto de I_3^-/T em acetonitrila;
- ii) preparação e caracterização do eletrólito sólido formado pelo elastômero poli(óxido de etileno -co- poliepicloridrina) carregado com NaI/I_2 ;
- iii) montagem, caracterização fotoeletroquímica e análise do desempenho dos dispositivos sólidos formado por $\text{TiO}_2/\text{corante}/\text{ES}$ (onde corante = PoAni/TSA e *cis*- $[(\text{dcbH}_2)_2\text{Ru}(\text{SCN})_2]$, ES = eletrólito sólido acima).

•
•
•



Polímero Condutor

"Life is a water mill: the effect produced by the falling water is achieved by the rays of the sun. Without the sun the wheel of life cannot be kept going. But we have to investigate more closely which circumstances and laws of Nature bring about this remarkable transformation of the sun rays into food..."

W. Ostwald, 1911



• • • • •

Capítulo 2

Polímero Condutor

2.1. Introdução

Os polímeros condutores são conhecidos desde a metade do século passado, mas só começaram a ser estudados detalhadamente a partir da década de setenta quando Shirakawa e cols.⁶⁸, descobriram que o tratamento do poliacetileno, isolante, com agentes dopantes atingia condutividade da ordem de 10^3 Scm^{-1} , comparável ao cobre metálico à temperatura ambiente.

De uma maneira geral são constituídos de ligações duplas $\text{C}=\text{C}$ conjugadas ou como parte de anéis heterocíclicos, apresentando condutividade eletrônica em uma faixa que varia desde valores característicos de semicondutores (10^{-6} Scm^{-1}) até valores comparados aos metais (10^6 Scm^{-1}). Entre os sistemas reconhecidamente condutores, os mais estudados são poliacetileno, polipirrol, polianilina e politiofeno⁶⁹. A característica mais

importante destes polímeros não é a sua condutividade intrínseca, mas a habilidade de poder variar seu estado, reversivelmente, de condutor para isolante por diferentes níveis de oxidação química ou eletroquímica.

O modelo de bandas é utilizado para explicar as propriedades eletrônicas do polímero. Assim podemos explicar a variação das propriedades ópticas e fotoeletroquímicas pela alteração da energia do *gap* do semicondutor e a criação de estados intermediários de menor energia no meio do *gap* como sugerido por Bredas e Street⁷⁰.

O grande interesse no estudo dos polímeros condutores provém das diversas aplicações que estes materiais podem ter, entre as quais se destacam: baterias⁷¹, sensores⁷², dispositivos eletrocromáticos⁷³, capacitores⁷³, células fotoeletroquímicas^{74,75}, diodos emissores de luz⁷⁶, agentes para a dissipação de eletricidade estática, blindagem contra radiação eletromagnética^{69,77}, músculos artificiais⁷⁸, etc.

A polianilina (PAni) e seus derivados têm sido amplamente estudados devido a alta condutividade elétrica (Monkman e cols.⁷⁹, descreveram a preparação de filmes de PAni com condutividade de 10^4 Scm^{-1}), estabilidade química de sua forma condutora e facilidade de síntese⁸⁰. As polianilinas representam uma classe de polímeros, cuja composição química na forma de base (não dopada) é dada pela fórmula geral, Figura 7, composta por y e $(1-y)$ unidades repetitivas das espécies reduzidas e oxidadas, respectivamente. O valor de y pode variar continuamente entre 1 e 0. Os diferentes graus de oxidação da polianilina são conhecidos como base leucoesmeraldina, base esmeraldina e base pernigranilina quando y for igual a 1; 0,5 e 0, respectivamente. A polianilina forma uma classe de polímeros condutores porque pode ser dopada por protonação, isto é, sem que ocorra alteração no número de elétrons (oxidação ou redução) associados à cadeia polimérica. Quando a base esmeraldina entra em contato com um ácido HA, alguns átomos de nitrogênio são protonados, criando cargas positivas que se deslocalizam pela cadeia polimérica, conhecida como sal esmeraldina. O sal esmeraldina é a

forma na qual após a dopagem, a PANi alcança os maiores valores de condutividade⁸¹. De maneira inversa, o sal esmeraldina é facilmente desprotonado, tornando-se isolante, quando em contato com uma base de Brönsted, Figura 8.

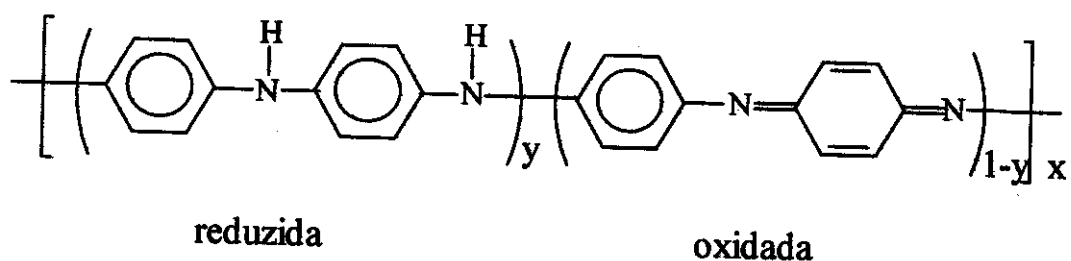


Figura 7. Fórmula geral das polianilinas

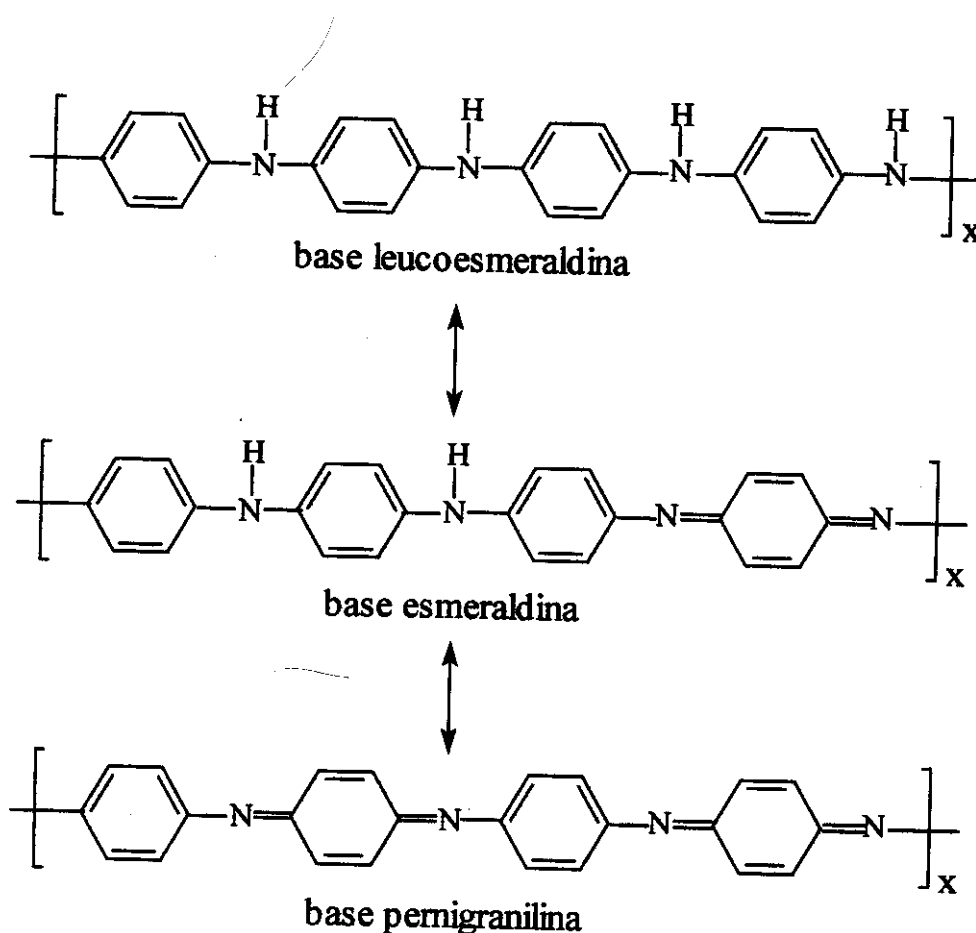


Figura 8. Principais formas de oxidação da polianilina.

Vários estudos têm sido realizados sobre a síntese de derivados da PAni com o objetivo de aumentar a solubilidade de sua forma protonada e manter as suas propriedades eletroquímicas e condutividade elétrica em níveis aceitáveis⁸¹. A insolubilidade da polianilina pode ser atribuída à rigidez da cadeia principal que ocorre devido à existência de um sistema de elétrons π fortemente conjugados. Grupos substituintes, elétron doadores nas posições 2 e 5 do anel, provocam distorções na cadeia principal, reduzindo sua conjugação e a tornando-a mais flexível.

A poli(*o*-metoxianilina), PoAni, com a presença do grupo metoxi na posição 2 dopada com ácidos funcionalizados como o dodecilbenzenosulfônico (DBSA) e *p*-toluenosulfônico (TSA), apresenta uma maior solubilidade em solventes orgânicos, como por exemplo a dimetilformamida (DMF), abrindo novas perspectivas de obtenção de filmes finos por evaporação do solvente. O método de síntese desenvolvido por Gazotti e De Paoli⁸² para este polímero dopado com ácidos funcionalizados, apresentou rendimentos próximos de 100% e produziu materiais com condutividade da ordem de 10 a 100 Scm^{-1} . As propriedades eletroquímicas, eletrocromáticas e fotoeletroquímicas da PoAni/TSA (Figura 9) também foram investigadas⁸³, sugerindo que o material pode apresentar aplicações em baterias, dispositivos eletrocromáticos e como fotoanodo em células fotoeletroquímicas.

A PoAni-TSA além de possuir transições eletrônicas de alta absorvidade molar na região do visível, permitindo uma melhor absorção da luz solar, sua condutividade pode diminuir o caráter isolante do substrato na qual é depositada.

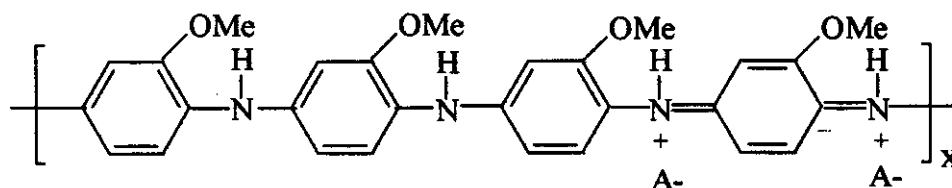


Figura 9. Estrutura da unidade repetitiva da poli(*o*-metoxianilina) na forma sal esmeraldina onde A = TSA.

2.2. Parte Experimental

2.2.1. Preparação e caracterização dos filmes de TiO_2

2.2.1.1. Preparação dos filmes de TiO_2

A preparação da suspensão coloidal de TiO_2 foi realizada de acordo com o procedimento usado no Hahn-Meitner Institut em Berlin, Alemanha.

Os reagentes utilizados foram:

- 6g de TiO_2 (P25 Degussa)
- 0,1 mL de Triton X100 (Fluka)
- 10 mL de água destilada
- 0,2 mL de acetilacetona (Vetec- para síntese)

Em um almofariz contendo o TiO_2 , adiciona-se 2,0 mL de água destilada juntamente com 0,2 mL de acetilacetona, este último para evitar a reagregação das partículas. Com o auxílio de um pistilo mistura-se o pó com a mistura dos solventes durante cerca de 40 min sem fazer muita pressão até se obter uma pasta levemente esverdeada. Posteriormente, adiciona-se 3 porções de 2,5 mL de água destilada, gota a gota, ao conteúdo pastoso do almofariz. Finalmente adiciona-se 0,5 mL de água e o detergente Triton X100 previamente misturados. Este último tem a finalidade de facilitar o espalhamento do material sobre o vidro condutor. A solução pronta de TiO_2 é então transferida para um recipiente bem fechado e guardada sob proteção de luz.

Anteriormente ao recobrimento do substrato de vidro condutor (em nosso caso, óxido de estanho dopado com flúor da Nippon Glass, $16 \Omega/\square$) com a suspensão, estes são limpos com detergente comum, isopropanol e metanol separadamente em banho de ultrassom durante 15 min. Entre cada etapa, os substratos são imersos em água destilada à 60°C durante 30 min.

O método empregado para o espalhamento do semicondutor é o método do bastão de vidro ou “painting”. O vidro condutor seco e limpo é pregado a uma superfície plana com o lado condutor para cima por duas fitas adesivas (espessura = $58 \mu\text{m}$) dispostas lateralmente com 1 cm de distância. Estas controlam a espessura do filme sobre o vidro condutor. Uma pequena quantidade da solução é colocada em uma

das extremidades e espalhada por todo o substrato com o bastão de vidro. As amostras são então cobertas para que sequem ao ar, sem qualquer depósito de poeira. Uma vez secas, remove-se a fita adesiva e os filmes são aquecidos a cerca de 450 °C durante 0,5 h. Finalmente os filmes são cortados para se ter uma superfície de 1 cm².

Para a caracterização da superfície e fratura dos filmes de TiO₂, bem como sua composição após a sinterização, empregou-se a microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X (DRX) e medidas de espessura.

2.2.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

As amostras foram primeiramente metalizadas com ouro pela técnica de “sputtering” em um metalizador Bal-Tec MED020 e as micrografias foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL modelo JSM-T300 com voltagem de aceleração de 30 kV e fotografadas em diversas ampliações.

2.2.1.3. Medidas de espessura

A espessura dos filmes de TiO₂ foi determinada utilizando-se um rugosímetro da marca Alpha-Step 200 (Tencor Instruments). É feito uma corte no filme de modo que seja formado um sulco, a medida consiste então na varredura linear deste filme por uma micro-agulha. O sistema é acoplado a um registrador x-y que permite a determinação do degrau entre o filme formado por óxido de titânio e o substrato que neste caso é um vidro recoberto com SnO₂/F.

2.2.1.4. Difração de raios-X

O substrato utilizado foi vidro recoberto com SnO₂/F e o filme do óxido semicondutor foi depositado como descrito na seção 2.2.1.1. Os difratogramas foram obtidos em um aparelho Shimadzu modelo XD-3A composto de um goniômetro modelo VG-108R e um tubo gerador de raios-X A-40Cu. A radiação utilizada foi CuK α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) com uma potência de 30 KV e corrente de 20 mA, com uma velocidade de varredura de 2 °min⁻¹ de 2 θ entre 5 e 50.

2.2.2. Preparação e caracterização dos filmes de $\text{TiO}_2/\text{PoAni-TSA}$

Filmes de $\text{TiO}_2/\text{PoAni-TSA}$ foram preparados pela imersão dos filmes de TiO_2 , em uma solução do polímero condutor em DMF (Quimis) de concentração 6 gL^{-1} , durante 18-24 h. O polímero condutor foi previamente preparado e caracterizado pela aluna de doutorado Patrícia S. Freitas. Os filmes foram caracterizados por espectroscopia Raman e voltametria cíclica (VC)

2.2.2.1. Espectroscopia Raman

Os espectros Raman de amostras de PoAni-TSA na forma de sal esmeraldina em pó, filmes de TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{PoAni-TSA}$ depositados em substrato condutor foram obtidos em um espectrofotômetro Renishaw Raman Imaging Microscope System 3000 equipado com detetor CCD Wright. A linha de excitação utilizada foi 632,8 nm proveniente de um laser de He-Ne, no Instituto de Química-USP. A incidência do laser nos filmes em vidro foi na direção filme-substrato. Tentou-se obter espectros na direção substrato-filme porém não obtivemos nenhuma resposta.

A resolução do aparelho nas condições de medida é melhor que $0,1 \text{ cm}^{-1}$ e os espectros foram medidos quatro vezes para confirmar a posição dos picos.

2.2.2.2. Voltametria Cíclica

Os filmes de TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{PoAni-TSA}$ foram caracterizados eletroquimicamente em uma célula de vidro com três eletrodos, eletrodo de trabalho: filme de TiO_2 e/ou $\text{TiO}_2/\text{PoAni-TSA}$; contra-eletrodo: fio de platina; eletrodo de referência: $\text{Ag}|\text{AgCl}$. Os eletrólitos empregados foram uma solução de CF_3COOH (Sardi) ($0,05 \text{ M}$)/ $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ (Aldrich) ($0,1 \text{ M}$) em acetonitrila (Merck) e solução de $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ (Aldrich) ($0,1 \text{ M}$) também em acetonitrila.

A célula eletroquímica foi conectada a um potenciostato EG&G PAR modelo 263, interfaceado a uma computador. Foram realizadas varreduras de

potencial vs. tempo com extremos em -400 e 800 mV (vs. Ag|AgCl) à velocidade de 21 mVs⁻¹.

2.2.3. Estudo do comportamento fotoeletroquímico do sistema TiO₂/PoAni-TSA

2.2.3.1. Espectros de Absorção

As medidas espectrofotométricas na região visível e ultravioleta foram obtidas num espectrofotômetro Beckman DU-70 ou Hewlett Packard HP 8452A, para todas as soluções eletrolíticas, empregando celas retangulares de quartzo com caminho óptico de 1,00 cm. Espectros de absorção para um filme de PoAni-TSA adsorvido em TiO₂, também foram obtidos.

Os aparelhos fazem leituras de absorbância e transmitância na região de comprimentos de onda entre 190 e 900 nm e 190 e 1100 nm, respectivamente.

2.2.3.2. Medidas fotoeletroquímicas

As medidas fotoeletroquímicas foram realizadas no Laboratório de Optoeletroquímica de Materiais do Instituto de Física da Unicamp. Para estas medidas, utilizou-se uma célula eletroquímica de vidro com tampa de PVC com 3 eletrodos, contra-eletródo: fio de platina; eletródo de trabalho: filme de TiO₂, TiO₂/PoAni-TSA e/ou TiO₂/*cis*-[(dcbH₂)₂Ru(SCN)₂]; eletródo de referência: Ag|AgCl, sendo estes dispostos conforme mostrado na Figura 10.

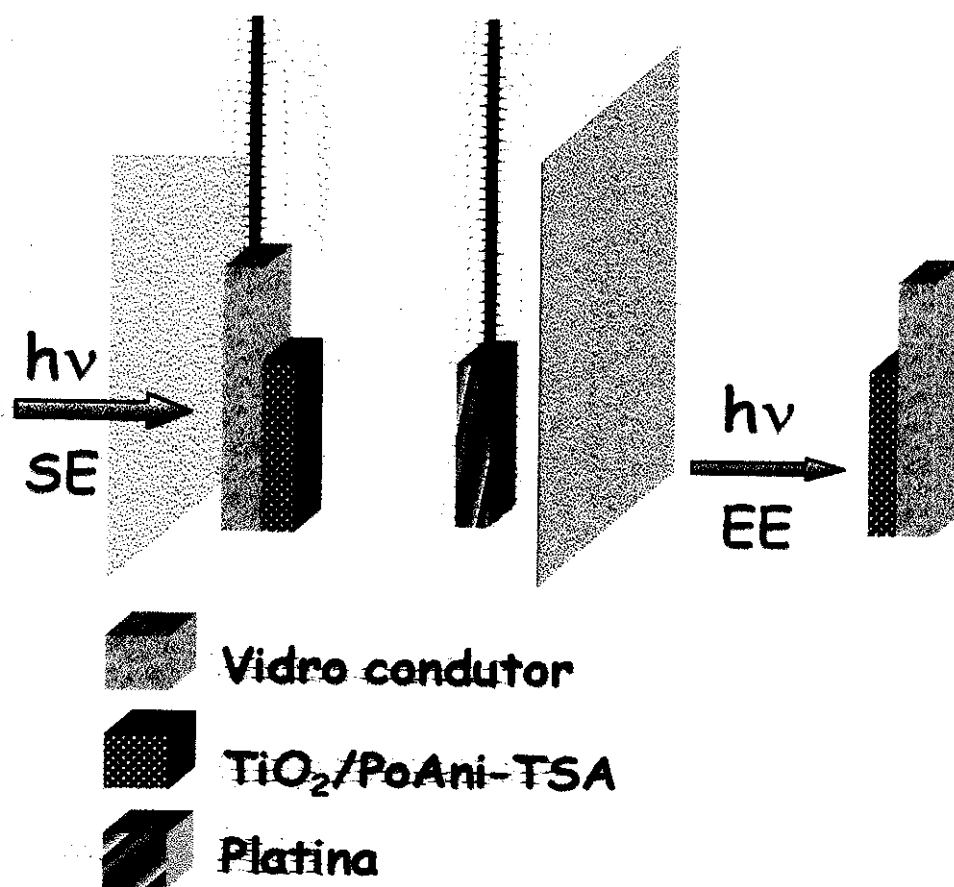


Figura 10. Esquema da célula eletroquímica utilizada nos experimentos fotoeletroquímicos, destacando o tipo de irradiação SE e EE (no detalhe).

A célula eletroquímica foi colocada num banco óptico e conectada a um potenciostato FAC modelo 200A, amplificador lock-in EG&G PAR modelo 5210 e registrador X/Y ECB modelo RB-400.

O banco óptico consiste de uma fonte de luz, uma lâmpada de Xe 150W-Oriel, obturador eletro-mecânico (*chopper*) PAR modelo 192 de frequência variável, monocromador Jarrel-Ash modelo 82-410. A lente utilizada para colimar o feixe de luz, apresenta distância focal de 40 mm (Oriel). Em seguida foi colocado um filtro de policarbonato que corta a radiação incidente abaixo de $\lambda = 395$ nm. A intensidade da luz policromática que atinge a célula eletroquímica, foi

medida com um Thermopile Voltmeter Applied Photophysics. A área iluminada foi de 1 cm^2 .

Como eletrólito utilizou-se o par redox I_2 (Vetec)/ LiI (Fluka) dissolvidos em solução $0,1\text{ M}$ de $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ em acetonitrila. Foi preparada uma solução estoque de concentração de I_2/I^- igual a $30\text{ mM}/300\text{ mM}$ respectivamente. A partir desta, foram preparadas por diluição soluções com concentrações de $10\text{ mM}/100\text{ mM}$; $5\text{ mM}/50\text{ mM}$; $2\text{ mM}/20\text{ mM}$ e $0,2\text{ mM}/2\text{ mM}$.

Todas as soluções foram previamente degaseadas com argônio durante 15 min e as medidas foram feitas sob N_2 saturado com acetonitrila para se evitar a evaporação da mesma, já que isso poderia comprometer os resultados.

Os resultados foram obtidos através de experimentos de fotocronoamperometria. Neste método de pulso, medidas de corrente em função do tempo são realizadas após um transiente de luz, tornando possível a determinação da fotocorrente em cada potencial investigado. Podemos observar a variação da corrente ocasionada pela irradiação do filme, num intervalo de tempo com potencial constante. A diferença entre os valores da corrente estabilizada no escuro e sob irradiação permitiu a determinação da fotocorrente. Em nosso trabalho todas as medidas de fotocronoamperometria foram realizadas em circuito aberto, ou seja, sem a aplicação de potencial externo.

Esta técnica permitiu a realização de :

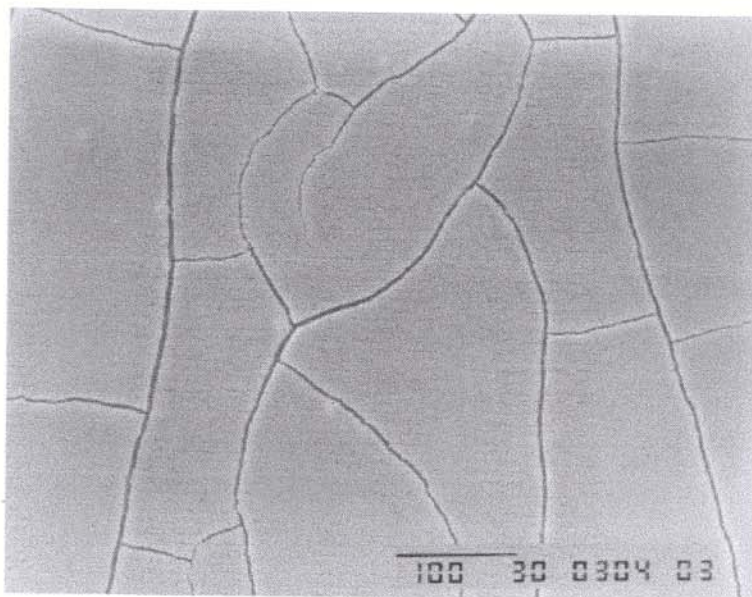
- ✓ espectros de fotocorrente;
- ✓ curva de fotocorrente vs. intensidade da luz;
- ✓ curva de fotocorrente vs. frequência do chopper;
- ✓ curva de fotocorrente vs. concentração do par redox.

Para comparação, foram realizadas medidas com o sistema $\text{TiO}_2/\text{cis}-[(\text{dcbH}_2)_2\text{Ru}(\text{SCN})_2]$ nas mesmas condições que o sistema com o polímero condutor. Estes filmes foram preparados pela imersão do filme de TiO_2 em solução $3 \times 10^{-4}\text{ M}$ do complexo $\text{cis}-[(\text{dcbH}_2)_2\text{Ru}(\text{SCN})_2]$ em etanol, fornecida pelo Laboratório de Fotoquímica Inorgânica e Conversão de Energia do Instituto de Química da USP.

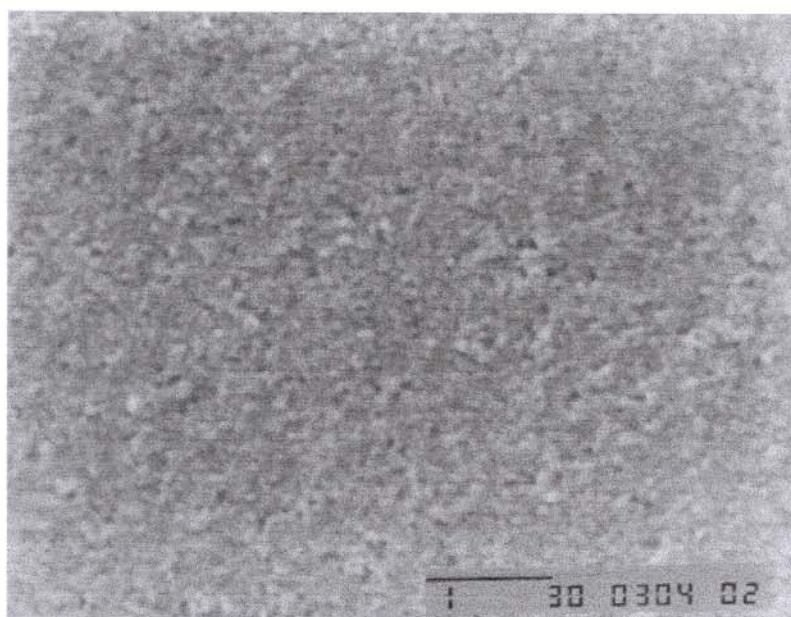
2.3. Resultados e Discussão

2.3.1. Caracterização do filme de TiO_2

A alta rugosidade e superfície interna do TiO_2 são uma das mais importantes propriedades para a construção de uma célula solar eficiente. Para verificar estas propriedades, micrografias da superfície e da fratura do filme de TiO_2 depositado em vidro condutor são mostradas na Figura 11. A micrografia 11a. tem um aspecto de “terra rachada”, possivelmente devido à alta temperatura de aquecimento. A estrutura nanoporosa do semiconductor é confirmada pela micrografia 11b. O tamanho das partículas variam de 1 a 100 nm, significativamente maior que as partículas não-sinterizadas, da ordem de 30 nm (P25 Degussa). Por essa razão, as camadas do filme semiconductor exibem um forte espalhamento da luz incidente. O feixe de luz, então passa pela amostra com um caminho ótico maior, resultando em uma maior densidade ótica das monocamadas recobertas pelo corante⁶⁶. A micrografia da fratura (11c) mostra a interface vidro condutor/ TiO_2 . O filme de TiO_2 em questão apresenta espessura igual a 14 μm .



(a)



(b)



(c)

Figura 11. Micrografias eletrônicas de varredura dos filmes de TiO_2 com diferentes ampliações, em substrato de vidro condutor: (a) 200 x (escala 100 μm); (b) 20.000 x (escala 1 μm) e (c) 3500 x (escala 10 μm).

Garcia³⁴, estudou os perfis de filmes de TiO₂ também depositados sobre vidro condutor, pelas técnicas de *painting* e *spin-coating* e observou que a superfície do filme obtida pela primeira, apresenta mais irregularidade do que aquele obtido pela segunda. A técnica de *painting* apresenta-se pouco reprodutível e não garante filmes homogêneos, sendo que a espessura média dos filmes de TiO₂ preparados por este método variam entre 15 e 20 µm.

Na Figura 12, o difratograma para o filme após o aquecimento apresenta os picos mais intensos em $2\theta = 24,9$ e $27,2$ que correspondem às formas alotrópicas do TiO₂ anatase (a) e rutilo (r)⁸⁴. Os mesmos valores são encontrados no difratograma da amostra P25 Degussa.

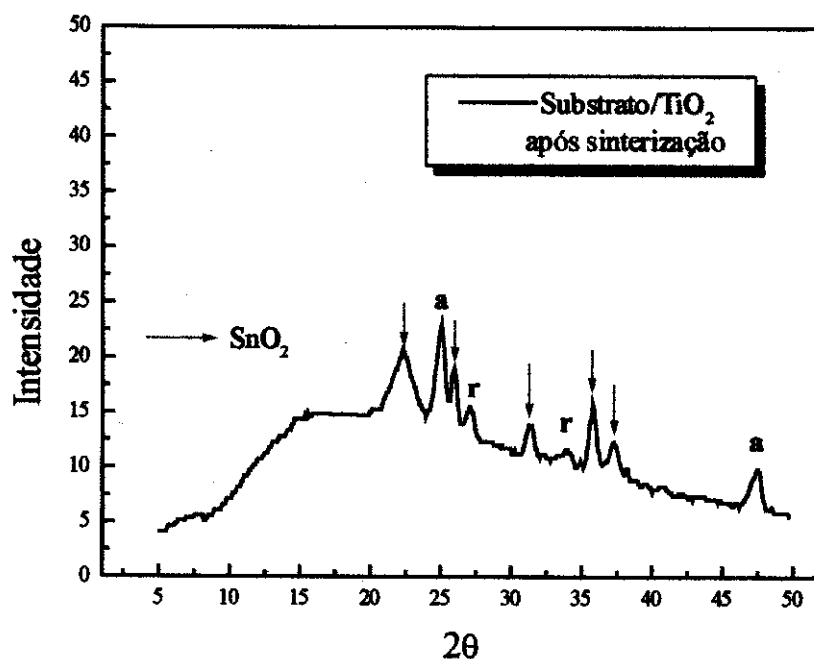


Figura 12. Difratograma de raios-X de um filme de TiO₂ depositado sobre vidro recoberto com SnO₂.

A partir da área sob os picos é possível calcular a razão entre essas duas formas. Tanto o filme quanto a amostra apresentam 64 e 36% de anatase e rutilo, respectivamente. Conclui-se que não ocorre alteração na constituição do filme quando este é submetido a um aquecimento à 450°C durante 0,5 h. Nota-se também que esses valores estão em acordo com a literatura, que sugere que o TiO₂ 25 fornecido pela Degussa apresenta 30% de rutilo e 70% de anatase²⁶.

2.3.2. Caracterização do filme de $\text{TiO}_2/\text{PoAni-TSA}$

As voltametrias cíclicas de ambos os filmes são mostradas a seguir. O primeiro eletrólito utilizado foi uma solução de CF_3COOH (0,05M)/ $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ (0,1M) em acetonitrila. A finalidade da obtenção destas medidas em eletrólito ácido se deve ao fato de que em experimentos de voltametria cíclica, o pH do eletrólito afeta consideravelmente os potenciais redox da PAni e PoAni preparadas eletroquimicamente⁸⁵. Esta é uma indicação de que os processos redox envolvem protonação e desprotonação. Gazotti e cols.⁸³ observaram que para a PoAni-TSA, os voltamogramas obtidos em pH = 1,0 mostram picos redox bem definidos. O eletrólito não apresenta nenhum processo redox nesta faixa de potencial.

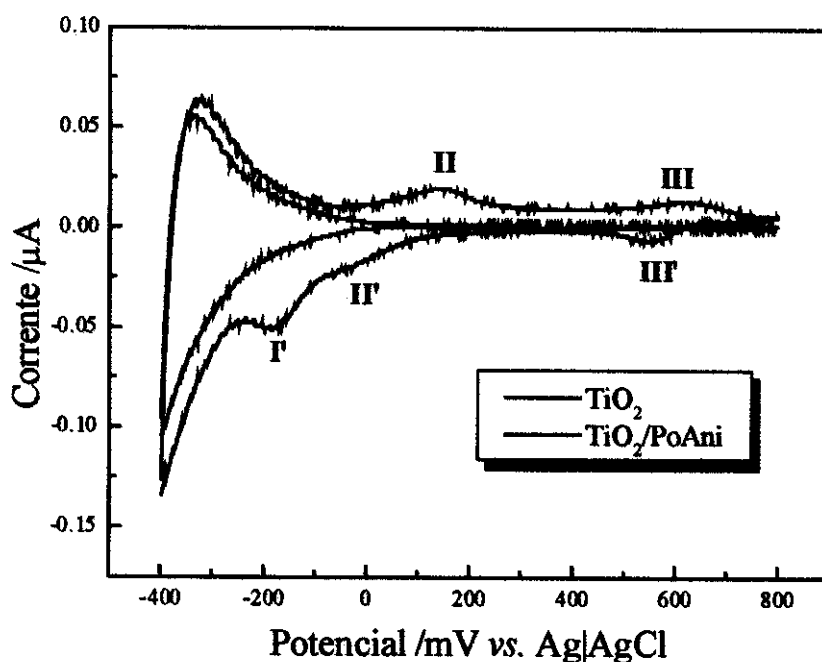


Figura 13. Voltametrias cíclicas dos filmes de TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{PoAni-TSA}$ em eletrólito ácido: CF_3COOH (0,05 M)/ $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ (0,1 M) em acetonitrila, velocidade de varredura 21 mVs^{-1} .

O filme de $\text{TiO}_2/\text{PoAni-TSA}$ apresenta dois pares redox reversíveis: (i) $E_{\text{II}} = 140$ e $E_{\text{II}'} = -33 \text{ mV}$ atribuído a reticulação do material, que geralmente ocorre quando o polímero condutor é preparado quimicamente, (ii) $E_{\text{III}} = 615$ e $E_{\text{III}'} =$

545mV corresponde à transformação esmeraldina-pernigranilina. Ocorre o aparecimento de um pico irreversível em $E_r = -200\text{mV}$ que corresponde à transformação leucoesmeraldina-esmeraldina.

Os picos redox encontrados em potencial abaixo de -235 mV em ambos os filmes são atribuídos a processos de oxidação e redução do TiO_2 ($\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$). A intensidade desses processos redox é influenciada pela espessura do filme. Em potencial menor que -300 mV , ocorre a formação da espécie electrocrômica Ti^{3+} deixando o filme semiconductor com uma coloração azul escuro.

Os valores estão deslocados para um potencial mais negativo em relação à literatura⁸⁵. Como o polímero condutor se encontra adsorvido na estrutura nanoporosa do semiconductor, os processos de transporte de massa são dificultados, diminuindo o coeficiente de difusão e deslocando os picos redox para potencias mais negativos. A posição dos picos também é afetada por outros fatores tais como pH, solvente, substrato, espessura e homogeneidade dos filmes.

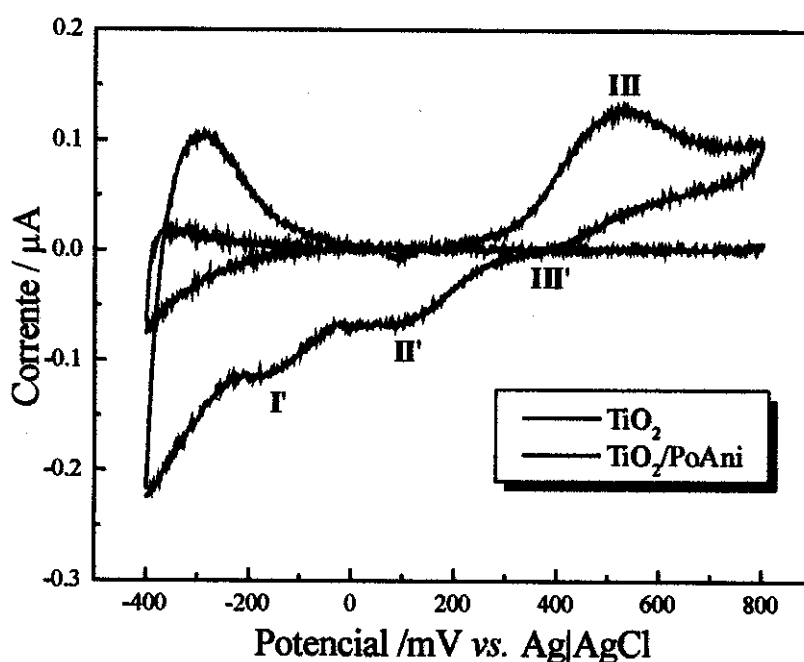


Figura 14. Voltametrias cíclicas dos filmes de TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{PoAni-TSA}$ em eletrólito neutro: $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ (0,1 M) em acetonitrila, velocidade de varredura 21 mVs^{-1} .

Em eletrólito neutro (Figura 14), não observamos os picos anódicos devido à conversão leucoesmeraldina-esmeraldina e devido à reticulação do material, observamos apenas os picos catódicos em $E_I = -160$ mV e $E_{II}' = 62$ mV, respectivamente. Entretanto observamos um par redox não reversível responsável pela conversão esmeraldina-vernigranilina ($E_{III} = 525$ mV e $E_{III'} = 394$ mV).

A diferença nas voltametrias cíclicas com eletrólitos diferentes mostra que o comportamento eletroquímico do polímero, mesmo adsorvido no semicondutor é suscetível à mudanças no meio eletrolítico. Utilizamos o eletrólito 0,1 M de $(C_4H_9)_4NBF_4$ em acetonitrila nas medidas fotoeletroquímicas, pois ocorre uma dissolução parcial do polímero no eletrólito ácido com o tempo.

A espectroscopia Raman é muito útil para caracterizar sólidos e superfícies modificadas. Nos últimos anos, desenvolveu-se a aplicação desta técnica também no estudo da orientação de moléculas quimicamente adsorvidas em determinados substratos, como Ag, Au ou Cu. Porém muito pouco é conhecido do efeito Raman de corantes depositados na superfícies de semicondutores. Alguns espectros de piridina em NiO e TiO_2 ⁸⁶ e complexos do tipo bis ou trispiridilrutênio (II)⁸⁷ em TiO_2 já foram reportados.

Baseado nessas investigações, espectros Raman de filmes de TiO_2 , PoAni-TSA em pó, na sua forma condutora e depositada em TiO_2 , foram obtidos com a finalidade de se caracterizar a interação existente entre o filme nanoporoso e o polímero condutor. A Figura 15 compara o espectro da PoAni-TSA em pó com o espectro da PoAni-TSA adsorvida no semicondutor.

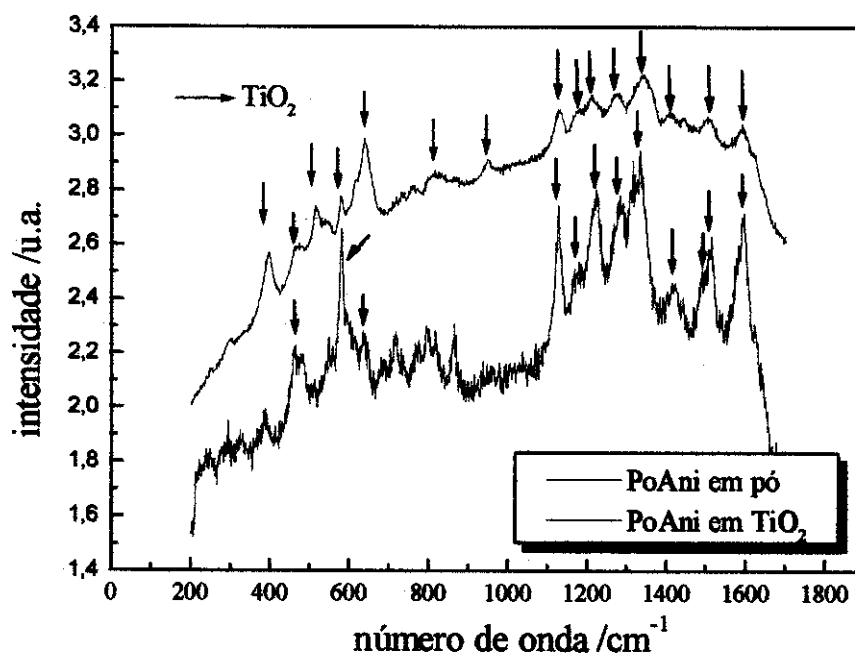


Figura 15. Espectros Raman da PoAni-TSA em pó e depositada em TiO_2 .

Comparando-se os espectros da Figura 15, observamos um deslocamento para números de onda menores em alguns modos de vibração. Alguns poucos modos se apresentaram invariáveis e o sinal em 948 cm^{-1} não apresenta um sinal correspondente no polímero em sua forma livre.

O deslocamento dos sinais para regiões de menor energia sugere uma interação entre o polímero e o semicondutor, pois esta interação enfraquece as ligações químicas em ambos compostos. Observa-se também que nenhuma ligação foi quebrada ou formada.

Segundo Falaras e cols.⁸⁷, quanto mais próxima encontra-se a unidade vibracional da superfície, maior é a intensidade Raman e as linhas mais intensas correspondem à estas unidades ligadas diretamente à superfície, que contém os átomos metálicos. Embora a atribuição das bandas vibracionais não seja o intuito desta investigação, de acordo com o deslocamento dos picos (entre 5 a 10 cm^{-1}) sugerimos uma interação do tipo ácido-base de Lewis, onde o TiO_2 age como base e o polímero na sua forma condutora dopada, como ácido.

Entretanto, este tipo de interação não fornece um acoplamento eletrônico entre a função de onda do estado excitado do corante e a BC do semiconductor, aumentando a recombinação elétron-buraco e diminuindo a eficiência de injeção de elétrons. De um modo geral compromete a resposta do sistema, ou seja, a fotocorrente.

Estudos mais elaborados são necessários para explicar as diferenças em intensidade e deslocamentos das linhas espectrais.

2.3.3. Comportamento fotoeletroquímico do sistema $\text{TiO}_2/\text{PoAni-TSA}$

A intensidade da luz policromática que atingia a célula eletroquímica de vidro, manteve-se na faixa de $115\text{-}120 \text{ mWcm}^{-2}$. Esta era medida ao início e ao final de cada experimento. O eletrodo de trabalho (fotoanodo) foi irradiado SE (substrato-eletrólito) e EE (eletrólito-eletrodo), como mostrado na Figura 10.

Em todas as medidas fotoeletroquímicas, com luz mono e policromática, as perdas devido a reflexão e absorção da luz incidente pelo substrato de vidro condutor (aproximadamente 10-15 %), bem como pela absorção da solução do eletrólito (com luz policromática), não foram descontadas.

2.3.3.1. Efeito da concentração do par redox

Inicialmente, variamos a concentração dos mediadores (par redox I_2/LiI) no eletrólito suporte, com a finalidade de aumentar a resposta de fotocorrente do sistema $\text{TiO}_2/\text{PoAni-TSA}$. Como comparação, o mesmo tipo de experimento foi montado para um sistema $\text{TiO}_2/\text{cis-}[(\text{dcbH}_2)_2\text{Ru}(\text{SCN})_2]$.

A Figura 16 mostra um aumento da fotocorrente até uma concentração de $5 \text{ mM I}_2/50 \text{ mM I}^-$ e posterior decaimento, em ambos os casos. Este comportamento já era esperado uma vez que, para esta solução a transmitância já é praticamente zero abaixo de 500 nm . Para as soluções com concentração do par redox ainda maior a transmitância é muito menor. O salto da fotocorrente de $26 \mu\text{Acm}^{-2}$ com uma solução $0,2 \text{ mM I}_2/2 \text{ mM I}^-$ para $180 \mu\text{Acm}^{-2}$ obtido com uma solução de 5

mMI₂/50 mM I⁻ para o sistema TiO₂/PoAni-TSA indica que a baixa concentração de mediadores no eletrólito, era o fator limitante do sistema. Esta fotocorrente seria ainda maior se o eletrólito empregado contendo o par redox fosse transparente ou se pudéssemos medir a intensidade de luz que chega até o fotoanodo, passando pela solução.

Grätzel e cols.²⁶ reportaram uma fotocorrente igual a 18,2 mAcm⁻² utilizando um simulador solar com intensidade de 96,4 mWcm⁻² para o sistema TiO₂/cis-[(dcbH₂)₂Ru(SCN)₂]. A fotocorrente por nós obtida para o mesmo sistema é igual a 0,6 mAcm⁻², com intensidade semelhante, porém 30 vezes menor. Utilizando a mesma montagem da literatura, o sistema TiO₂/PoAni-TSA poderia produzir, teoricamente, uma fotocorrente da ordem de 5,4 mAcm⁻². Futuramente, com as medidas utilizando o dispositivo sólido, o efeito de absorção do eletrólito será descartado.

Nas medidas seguintes, utilizamos a solução com o melhor resultado acima. Para a obtenção do espectro de fotocorrente, também empregamos a solução menos concentrada.

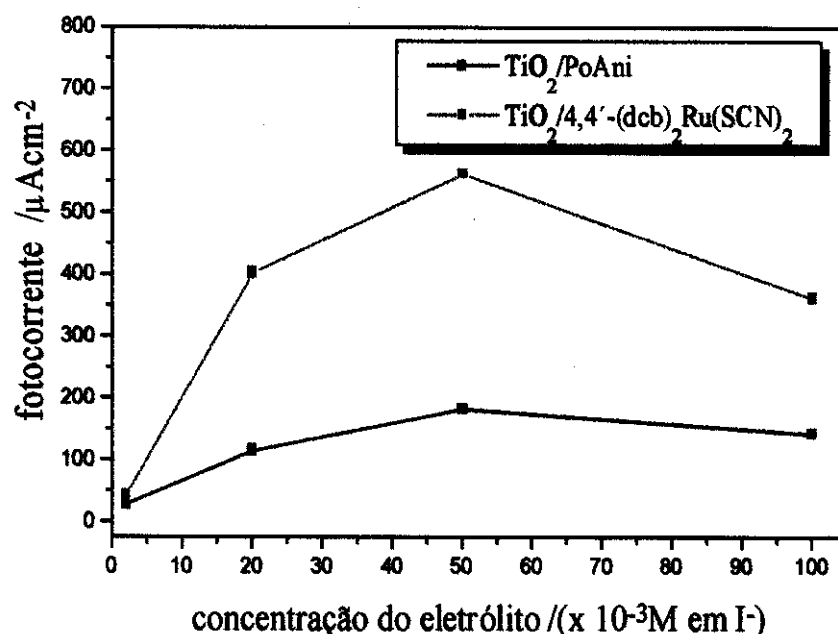


Figura 16. Fotocorrente em função da concentração do par redox presente no eletrólito para os sistemas TiO₂/PoAni-TSA e para o sistema TiO₂/cis-[(dcbH₂)₂Ru(SCN)₂].

2.3.3.2. Efeito da variação da frequência de modulação da luz

A dependência da fotocorrente com a frequência de modulação de incidência da luz fornece uma idéia do tempo de resposta do material em relação aos portadores de carga fotogerados. De um modo geral, um material com tempo de resposta curto apresenta um aumento de fotocorrente com o aumento da frequência, sendo que a cada ciclo, o máximo de fotocorrente ocorre no início do ciclo e, depois há um decaimento exponencial da mesma. Em um material com tempo de resposta longo, a fotocorrente diminui com o aumento da frequência, sendo que a cada ciclo, o máximo de fotocorrente ocorre no fim do ciclo.

A Figura 17 mostra a fotocorrente obtida com a variação da frequência do *chopper*, usando luz policromática. A PoAni-TSA apresenta um tempo de resposta longo em relação ao estímulo da irradiação.

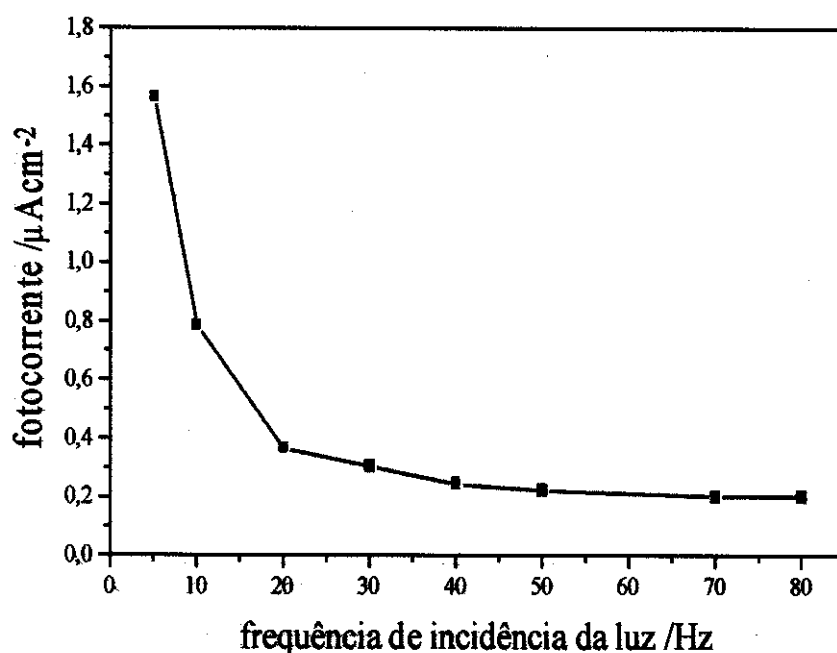


Figura 17. Fotocorrente em função da frequência de modulação da luz policromática.

Observou-se também o comportamento da fotocorrente em diversas intensidades de luz (gráfico não mostrado). A fotocorrente aumenta linearmente

com o aumento de intensidade da luz incidente. Esta linearidade sugere que a mesma não é limitada pela difusão do par redox dentro do filme nanocristalino.

2.3.3.3. Resposta espectral do sistema $\text{TiO}_2/\text{PoAni-TSA}$

Com a finalidade de investigar o comportamento fotoeletroquímico da PoAni-TSA depositada nos poros do TiO_2 , a resposta espectral da fotocorrente, relação entre a fotocorrente e o comprimento de onda (ou energia do fóton incidente), foi obtida para soluções do eletrólito igual a 0,2 mM/2 mM e 5 mM/50 mM de I_2/LiI , respectivamente.

A Figura 18 mostra os espectros de fotocorrente para o filme do semicondutor nanocristalino e do filme de $\text{TiO}_2/\text{PoAni-TSA}$ irradiado SE (substrato-eletrodo) e EE (eletrólito-eletrodo). Os termos iluminação do eletrodo pela frente e por trás também se referem às iluminações EE e SE, respectivamente. Todos os espectros foram corrigidos com o espectro da solução, obtendo-se espectros de fotocorrente corrigidos. Os espectros não foram normalizados pelo espectro da luz incidente.

A menor fotocorrente obtida com o fotoanodo irradiado EE é explicada pela recombinação dos portadores fotogerados durante o transporte de elétrons até o substrato, pois neste caso, os pares elétron-buraco são gerados próximos da interface semicondutor|eletrólito. O máximo observado na região de maior comprimento de onda é porque a luz penetra mais profundamente no filme coloidal e os elétrons gerados tem um menor caminho a percorrer. Isso foi confirmado por Hagfeldt e cols.⁸⁸, que observaram que o máximo de fotocorrente, irradiando EE, muda para regiões de maior comprimento de onda com o aumento da espessura do filme. Em um filme fino (espessura de 0,5 μm) a forma das curvas EE e SE coincide.

A irradiação SE dos filmes de TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{PoAni-TSA}$, produziu uma maior fotocorrente em toda a faixa de comprimento de onda investigado, com um máximo entre 400 e 430 nm devido principalmente ao *band gap* do TiO_2 (a forma rutilo que constitui 36%, em nosso caso, ocorre em 420 nm). O filtro de

policarbonato permite a passagem de radiação acima de $\lambda = 395$ nm, entretanto mostrou não filtrar toda a radiação necessária para evitar a excitação direta do semiconductor. A fotocorrente devido ao processo de injeção de elétrons na BC do semiconductor pelo polímero pode ser vista no restante de todo o espectro.

Esses resultados confirmam o que era esperado: a separação de carga mais eficiente ocorre próximo do contato com o substrato de vidro condutor e a separação do par elétron-buraco ocorre dentro de cada partícula isoladamente, já que o eletrólito penetra por todo o filme até o contato com o substrato. A mesma explicação é dada para o filme de TiO_2 sem corante irradiado SE. O filme de TiO_2 irradiado EE não apresentou fotocorrente.

Cabe destacar que a forma destes espectros é justamente a oposta dos espectros com filmes de TiO_2 policristalino, onde neste caso, a maior fotocorrente é esperada para a irradiação EE⁸⁹.

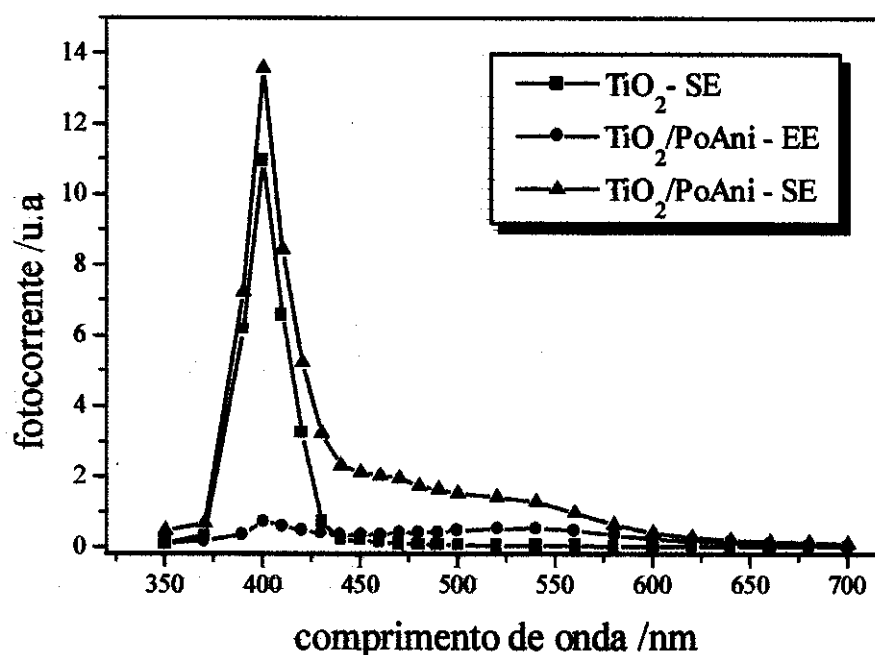


Figura 18. Espectro de fotocorrente normalizado pelo espectro de absorção da solução de 0,2 mM/2 mM de I_2/LiI , respectivamente. Os filmes de TiO_2 com e sem PoAni-TSA foram irradiados EE/SE e SE, respectivamente, com luz policromática intermitente ($\lambda > 395$ nm) à uma frequência de 5Hz.

O espectro de fotocorrente do filme de $\text{TiO}_2/\text{PoAni-TSA}$ em solução 5 $\text{mMI}_2/50 \text{ mMI}^-$, Figura 19, mostra um máximo de fotocorrente na região entre 400 e 650 nm, devido a um aumento na concentração dos mediadores como sugerido anteriormente no item 2.3.3.1. Assim o efeito da sensibilização do TiO_2 pelo polímero produz uma fotocorrente maior que a fotocorrente devido à absorção de luz pelo semiconductor sugerida na Figura 18.

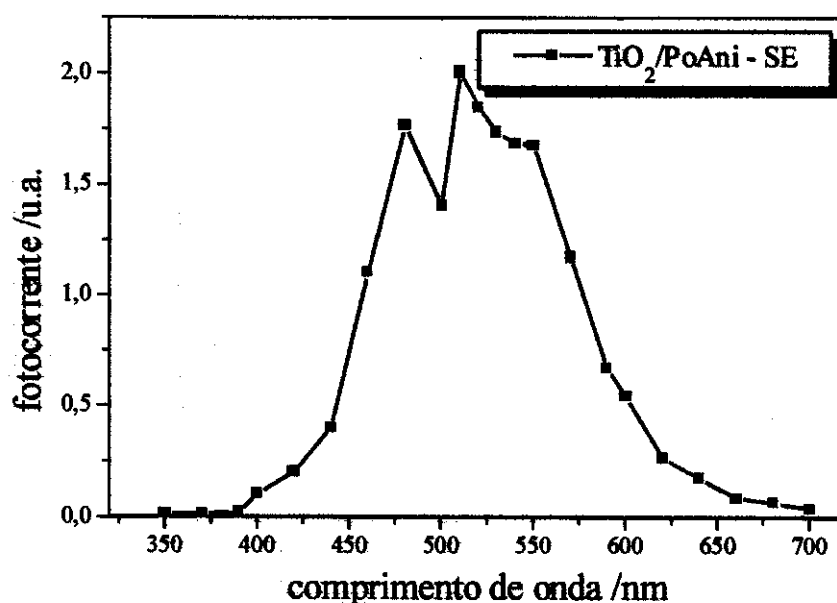
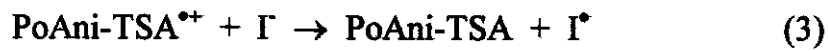


Figura 19. Espectro de fotocorrente normalizado pelo espectro de absorção da solução de 5 mM/50 mM de I_2/LiI , respectivamente. O filme de $\text{TiO}_2/\text{PoAni-TSA}$ foi irradiado SE com luz policromática intermitente ($\lambda > 395 \text{ nm}$) à uma frequência de 5Hz.

Em resumo, independente da espessura do filme do TiO_2 , a iluminação SE fornece a maior eficiência de conversão, devido ao fato de que os portadores de carga (buraco e elétron) que contribuem mais efetivamente para a fotocorrente, são aqueles gerados perto do contato com o substrato. O polímero condutor mostrou ser capaz de absorver de luz em uma ampla faixa espectral e injetar elétrons na BC do TiO_2 , sugerindo o mecanismo de fotosensibilização abaixo:



Para comprimentos de onda acima de 580 nm, os valores de fotocorrente são muito baixos devido a: (i) baixa intensidade da luz monocromática incidente; (ii) *trapping* de elétrons e a condutividade insuficiente do filme de TiO₂ nanocristalino (condutividade 1000 vezes menor que em um filme de rutilo cristalino⁹⁰). Esses fatores fazem com que grande parte dos portadores de carga gerados longe do substrato condutor se recombinem durante o transporte, diminuindo o valor da fotocorrente. O efeito de estados de superfície na eficiência total de conversão pelo óxido semiconductor, também reduz a fotocorrente como determinado por Lindquist e cols.⁸⁸. Estes sítios ativos contribuem para a diminuição da fotocorrente pois proporcionam o *trapping* dos portadores.



O Eletrólito Sólido

"Photocromic substances might be used very effectively... The dress of a lady, so prepared, would change its color according to the intensity of light: the last word fashion for the future."

Giacomo Ciamician, 1912

Capítulo 3

O Eletrólito Sólido

3.1. Introdução

Nos últimos anos os eletrólitos poliméricos baseados em sais de lítio^{91,92,93} (como LiClO_4 , LiSO_2CF_3 , etc) dissolvidos em matrizes poliméricas, têm recebido grande atenção devido ao seu potencial em aplicações em dispositivos eletroquímicos, como por exemplo, baterias recarregáveis de lítio, dispositivos eletrocromáticos, capacitores eletroquímicos e células solares. Os primeiros eletrólitos sólidos estudados foram os cristais inorgânicos como Li_3N e AgI ($\sigma \sim 200 \text{ Scm}^{-1}$) e a β -alumina ($\sigma \sim 10^{-3}$ a 10^0 Scm^{-1})⁹⁴. Estes eletrólitos foram utilizados no desenvolvimento de supercondutores iônicos e baterias⁹⁵, no entanto sua processabilidade é bastante complicada impedindo sua aplicação em larga escala.

Os eletrólitos sólidos poliméricos apresentam propriedades muito atraentes, como por exemplo: baixa massa molecular, possibilidade de

formação de filmes finos e flexíveis, contato físico com diferentes eletrodos, uma grande variedade de modificações físicas e baixo custo. O primeiro trabalho utilizando eletrólito sólido polimérico foi desenvolvido por P.V. Wright e cols.⁹⁶ em 1973. O material estudado foi o poli(óxido de etileno) contendo sais inorgânicos dissolvidos na matriz polimérica. Este novo material apresentava condutividade iônica de 10^{-8} a 10^{-9} Scm⁻¹ a temperatura ambiente e 10^{-4} Scm⁻¹ à 100°C.

A principal característica destes materiais é o poder de solvatação da matriz polimérica nos sais de metálicos alcalinos, através de interações do cátion com os pares de elétrons não compartilhados do heteroátomo (-O-, -S-, -N-, -P-) presentes no polímero. Esta interação ocorre via ácido-base de Lewis, o cátion atuando como ácido e o heteroátomo como base de Lewis. Esta habilidade particular de solvatar estes sais, dão a estes eletrólitos poliméricos valores de condutividade apreciáveis da ordem de 10^{-5} Scm⁻¹ a temperatura ambiente. A ordem de estabilidade para a coordenação de um íon de metal alcalino ou alcalino terroso em diferentes heteroátomos é:



No caso dos ânions, existem evidências que indicam que estes íons não são solvatados por solventes⁹⁷. Os ânions são geralmente grandes e maleáveis, possuem pequena energia de ligação, pouca propensão em formar pares de íons compactos e provavelmente participam das ligações íon-polímero devido a sua polarizabilidade. Os ânions mais utilizados nos eletrólitos poliméricos são o ClO₄⁻ e o BF₄⁻.

Para facilitar a dissociação de sais inorgânicos em matrizes poliméricas, a energia do retículo cristalino do sal deve ser baixa e a constante dielétrica (ϵ) do polímero deve ser alta. A maioria dos trabalhos realizados em eletrólitos poliméricos tem sido baseado nos poliéteres, como por exemplo: poli(óxido de etileno) (PEO) e no poli(óxido de propileno) (PPO), porém as condutividades iônicas de eletrólitos sólidos utilizando PPO são menores comparadas ao equivalente com PEO devido ao menor valor de ϵ e aos grupos metílicos que

impedem a complexação de Li^+ . Além destes, eletrólitos poliméricos formados pela polimerização de iminas ($\text{CH}_3\text{-CH}_3\text{=NH}$) resultando nas poliamidas ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$)_n; os poli(sulfetos de etileno) ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$)_n ; os poliésteres, a poli(vinilpirrolidona) (PVP), os poli(β -propiolactona) (PPL) e polissilanos têm sido estudados.

O sistema PEO apresenta natureza polifásica, isto é, o diagrama de fase deste complexo possui uma fase cristalina, rica em sal e uma fase amorfa contendo o sal dissolvido. Inicialmente foi assumido que os domínios cristalinos eram responsáveis pelo transporte iônico, com os íons movendo-se ao longo das hélices de PEO em um mecanismo primário. Entretanto, foi estabelecido que a fase amorfa sozinha origina o transporte iônico. Sendo assim, a condutividade iônica é devida ao transporte dos íons que ocorre na região amorfa e não devido a fase cristalina^{98,99}.

O mecanismo de transporte iônico neste eletrólitos foi inicialmente baseado no “hopping” ou saltos, de cátions nos sítios vazios do polímero regular, baseado no modelo de condução para condutores iônicos inorgânicos. No entanto simulações de dinâmica molecular sugerem que os íons Li^+ são complexados ao PEO através de aproximadamente 5 oxigênios da cadeia de PEO e a mobilidade destes é diminuída consideravelmente devido à complexação. Como a complexação polímero-sal ocorre nas regiões amorfas e não nas cristalinas, portanto a mobilidade dos cátions de Li é relacionada ao movimento segmental das cadeias poliméricas acima da temperatura de transição vítrea, T_g , do polímero (Figura 20).

Segundo Souquet e cols.¹⁰⁰, os complexos polímero-sal são eletrólitos fracos e a formação dos portadores de carga ocorre por uma mecanismo termicamente ativado. O mecanismo de volume livre pode descrever adequadamente a mobilidade destes portadores.

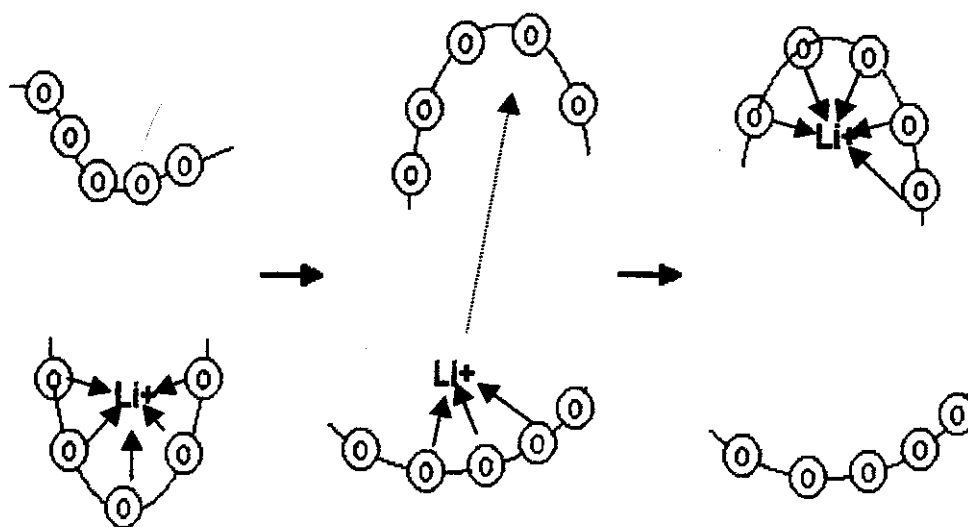


Figura 20. Esquema do movimento segmental assistido pela difusão de Li^+ na matriz de PEO. Os círculos representam os oxigênios etéreos do PEO.

Para que um eletrólito polimérico apresente um bom desempenho, a macromolécula deve possuir no mínimo três características essenciais:

- (i) átomos ou grupos, usualmente na cadeia principal, com suficiente poder de doar elétrons para coordenar-se com o cátion;
- (ii) uma distância aceitável entre os centros de coordenação para permitir a formação de ligações iônicas múltiplas intrapolímero;
- (iii) alta flexibilidade da cadeia polimérica para facilitar o movimento segmental (baixa temperatura de transição vítrea).

Os requisitos fundamentais para a aplicação dos eletrólitos poliméricos em dispositivos eletroquímicos são: janela de estabilidade eletroquímica larga ($\sim 4,0 \text{ V}$) que corresponde a faixa que o dispositivo eletroquímico pode trabalhar sem que ocorram reações paralelas ou degradação do eletrólito, alta condutividade iônica ($\sigma > 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$) e estabilidade térmica até pelo menos 100°C .

Atualmente novos materiais vêm sendo desenvolvidos na tentativa de se obter uma matriz polimérica com menor grau de cristalinidade. Isto pode ser obtido através da adição de plastificantes como por exemplo, carbonato de propileno, propileno glicol¹⁰¹, etc. A condução iônica neste caso, ocorre tanto na matriz polimérica como na fase líquida, pois o sal está dissolvido em ambas. Polímeros hospedeiros com cadeias longas, como o PEO, apresentam tendência em formar fases cristalinas. A obtenção de blendas e de copolímeros com o PEO também é de grande interesse pois visa tanto a diminuição da cristalinidade do material quanto aumentar a sua processabilidade originando uma possível produção em escala industrial.

3.2. Parte Experimental

3.2.1. Preparação do eletrólito sólido polimérico

O eletrólito sólido formado pelo elastômero comercial Hydrin-C® (Zeon Chemicals) e carregado com NaI (Riedel-De Haën) e I₂ (Vetec) é preparado pela dissolução de 500 mg de Hydrin-C® em 30 mL de tetrahidrofurano, THF (Synth). A esta solução adiciona-se 200 mg de NaI e 20 mg de I₂ ressublimado, agita-se até a completa dissolução dos mesmos.

3.2.2. Caracterização do eletrólito sólido polimérico

Filmes para a caracterização do eletrólito sólido polimérico foram preparados por evaporação da solução do eletrólito em suporte de Teflon e posteriormente destacados.

3.2.2.1 Análise térmica

Para análise térmica do eletrólito sólido, NaI, I₂ e do elastômero puro, empregou-se um Termoanalizador Du Pont modelo 9900 com módulos 910 para DSC e 2950 para TGA. No DSC a amostra foi aquecida de -100 a 100 °C a 10 °Cmin⁻¹ e

para o TGA a mesma foi aquecida até 900 °C a 10 °Cmin⁻¹. Em ambos os casos, as medidas foram realizadas sob fluxo de argônio.

3.2.2.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica

A condutividade iônica do filme polimérico foi analisada por medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica obtidas com um analisador de resposta de frequência, Solartron Schlumberger 1255HF, acoplado a um potenciostato EG&PAR 273A, ambos interfaceados a um computador. Perturbações senoidais de $\pm 0,01$ V foram aplicadas entre 10^{-1} a 10^5 Hz. A célula utilizada nesta caracterização está esquematizada na Figura 21. Todas as medidas foram realizadas ao ar.



Figura 21. Esquema da célula de dois eletrodos bloqueantes de aço inoxidável utilizada para a medida de condutividade iônica do eletrólito sólido polimérico.

3.3. Resultados e Discussão

A condutividade iônica do eletrólito sólido obtida pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, foi analisada através de um gráfico de Nyquist. A resistência do eletrólito foi obtida a partir deste gráfico por extrapolação do semicírculo

(obtido em altas frequências) ao eixo real (Z). A condutividade iônica, σ , foi calculada usando a Equação (4) onde l e A são a espessura e a área do eletrodo de aço inoxidável, respectivamente, mostrado na Figura 21.

$$\sigma = \frac{l(\text{cm})}{Z(\Omega) \times A (\text{cm}^2)} \quad (4)$$

A Figura 22 apresenta um espectro de impedância teórico para um eletrólito sólido polimérico. A característica do semicírculo e da linha reta pode ser relacionada a vários processos tais como: condutividade iônica, capacitância da dupla camada, resistência de transferência de carga e difusão de Warburg. Neste caso, como estamos estudando a condutividade iônica de um eletrólito sólido, utilizamos uma célula com eletrodos bloqueantes, isto é, eletrodos que não sofrem processos redox. O semicírculo observado em altas frequências é devido a capacitância do eletrólito e a interseção deste com o eixo x nos fornece a resistência do eletrólito R_b . Na região de baixas frequências encontra-se informações a respeito das reações eletroquímicas que ocorrem na interface eletrodo|eletrólito polimérico. No caso dos eletrodos idealmente bloqueantes, nesta faixa de frequência deveríamos observar uma linha reta com um ângulo de 90° . Isso raramente acontece uma vez que reações eletroquímicas inesperadas ou adsorção superficial podem variar este ângulo.

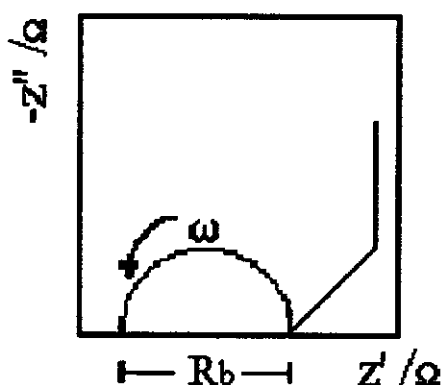


Figura 22. Espectro de impedância teórico para os eletrólitos poliméricos com eletrodos bloqueantes.

No gráfico de Nyquist para o eletrólito sólido formado pelo elastômero Hydrin-C®/NaI/I₂ (Figura 23), a resistência e a espessura do eletrólito são iguais a 666 Ωcm⁻² e 49 μm, respectivamente, a área do eletrodo de aço inoxidável é igual a 0,75 cm². Aplicando a Equação (4) a condutividade iônica do eletrólito é 1,0 x 10⁻⁵ Scm⁻¹. Esse resultado é análogo ao encontrado na literatura para o eletrólito sólido formado pelo elastômero Hydrin-T®/NaI¹⁰².

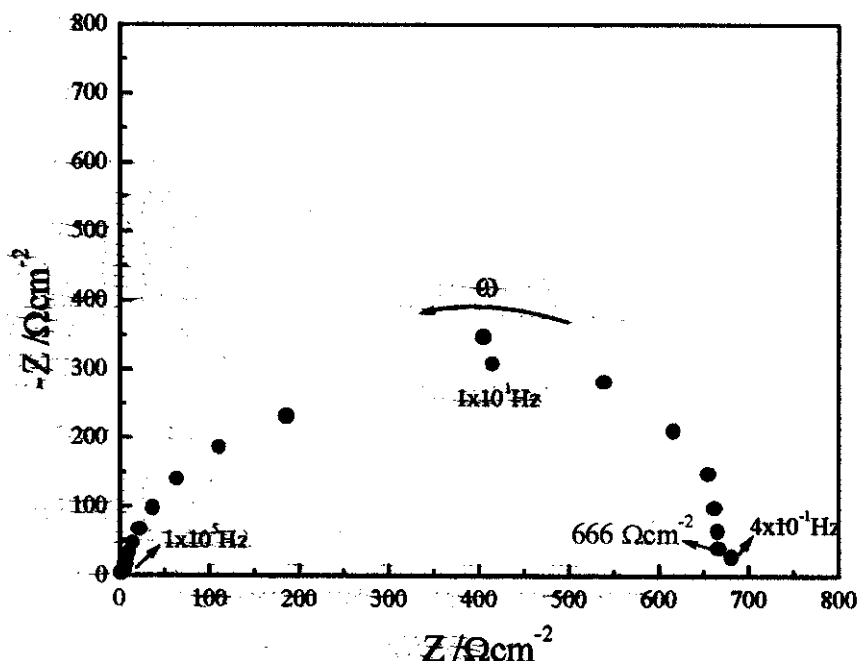


Figura 22. Gráfico de Nyquist para o cálculo da condutividade iônica do eletrólito sólido Hydrin-C®/NaI/I₂.

A análise térmica do eletrólito sólido foi comparada com a análise do elastômero puro, do sal NaI e I₂ cujas curvas de perda de massa em função da temperatura estão apresentadas na Figura 24. A perda inicial de massa do eletrólito sólido inicia-se em 60 °C até 238 °C podendo ser atribuída a evaporação de água e do solvente, neste caso THF, presente no eletrólito ainda úmido. A umidade presente nas amostras é devido a manipulação em atmosfera ambiente. Nesta faixa de temperatura também pode ocorrer a evaporação do I₂ presente no eletrólito sólido. Como a maioria dos sistemas eletroquímicos operam a uma temperatura menor que 120°C e o arranjo utilizado nos dispositivos sólidos permite uma vedação do eletrólito, a evaporação de I₂

bem como a diminuição na estabilidade térmica do mesmo comparado com o elastômero puro devido a adição do sal, não limitam sua utilização em sistemas fotoeletroquímicos. A perda inicial de massa do sal NaI é atribuída a água de hidratação presente no mesmo.

Na Tabela 2 estão resumidas informações sobre a temperatura inicial de perda de massa e temperatura de maior velocidade de perda de massa obtida a partir do pico da primeira derivada das curvas.

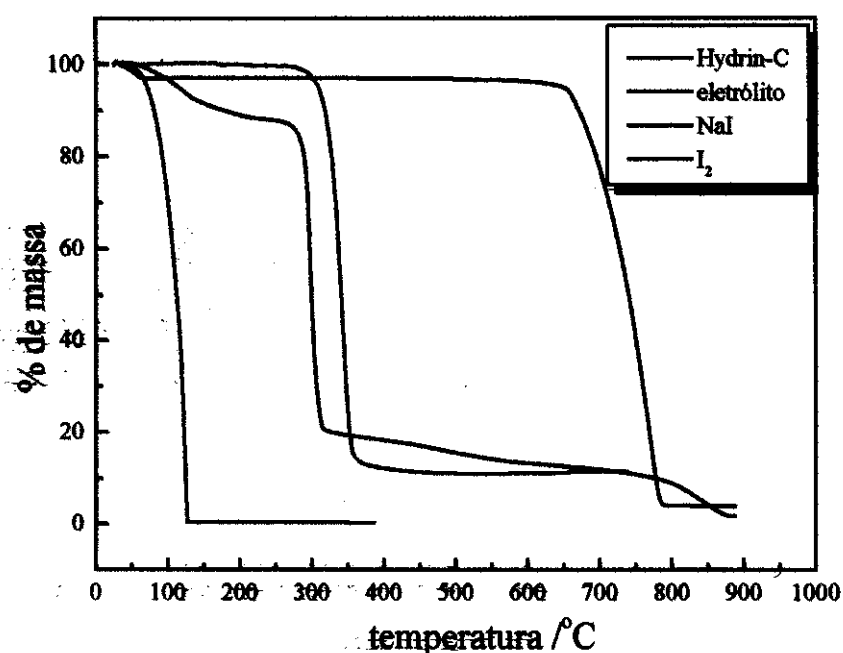


Figura 24. Curvas de perda de massa em função da temperatura para o eletrólito sólido, NaI, I₂ e o elastômero puro, em atmosfera de argônio e velocidade de 10 °Cmin⁻¹.

Tabela 2. Estabilidade térmica do Hydrin-C[®], NaI, I₂ e eletrólito sólido polimérico.

<i>Amostra</i>	<i>T inicial de perda de massa, (°C)</i>	<i>T de maior velocidade de perda de massa, (°C)</i>
<i>Hydrin-C[®] puro</i>	286	341
<i>Eletrólito Sólido</i>	256	296
<i>NaI</i>	632	766
<i>I₂</i>	50	124

Na curva DSC (Figura 25), o eletrólito sólido apresentou uma transição vítrea à temperatura de - 40 °C. A T_g pode aumentar com o aumento da concentração do sal, indicando uma maior rigidez da parte amorfa devido à interações íon-dipolo, entretanto ocorre um aumento pouco significativo se comparado com a T_g do elastômero puro, igual a - 42 °C⁹².

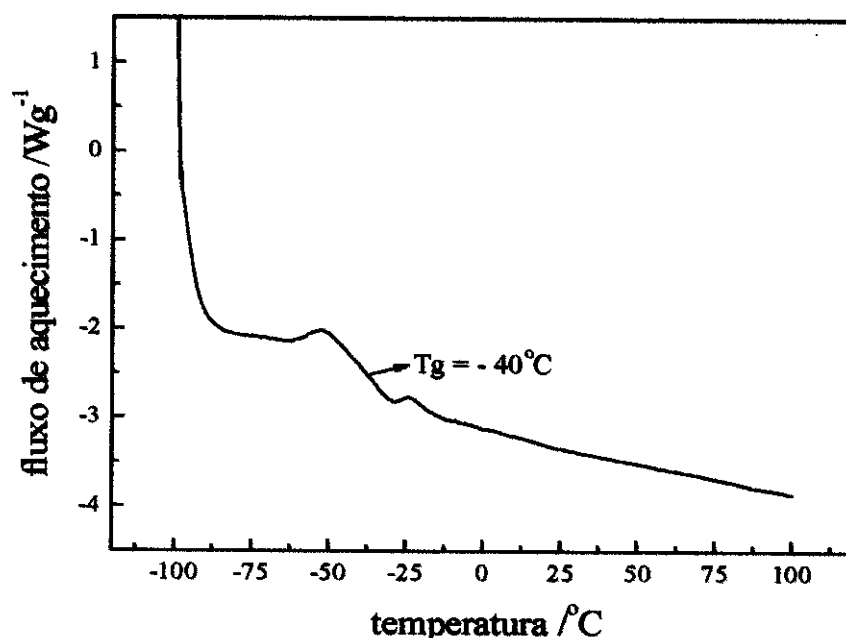
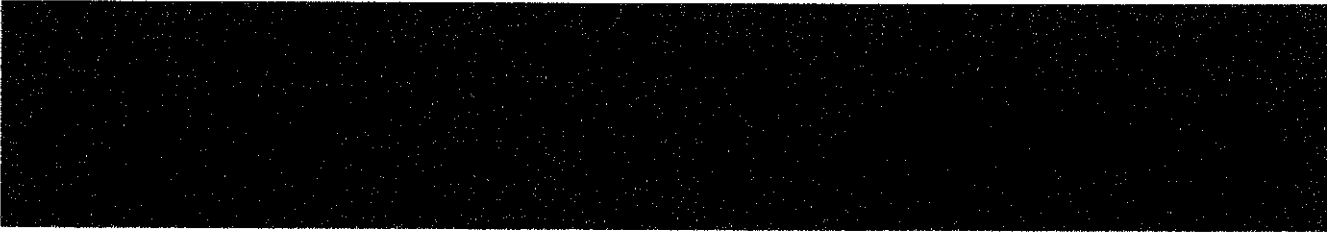


Figura 25. Curva DSC para o eletrólito sólido em fluxo de argônio e velocidade de 10°C/min.

-
-
-



O Dispositivo Sólido

"If our black and nervous civilization, based on coal, shall be followed by a quieter civilization based on the utilization of solar energy, that will not be harmful to the progress and to human happiness"

Giacomo Ciamician, 1912

Capítulo 4

O Dispositivo Sólido

4.1. Introdução

Com a finalidade de produzir uma célula regenerativa, o eletrodo de TiO_2 sensibilizado por um corante, é utilizado como fotoanodo em células fotovoltaicas. Um contra-eletrodo formado de um substrato condutor coberto com platina e uma solução, ou em nosso trabalho, um eletrólito sólido, são componentes necessários. Os dois eletrodos são dispostos em um arranjo do tipo sanduíche separado por uma fina camada composta pelo eletrólito, Figura 26. Contato ôhmico (contato que não impede o fluxo de elétrons para o semicondutor e a partir dele) é necessário em ambas extremidades do dispositivo.

Na maioria dos experimentos, a célula solar é posicionada de tal forma que a radiação incidente atinge primeiramente o fotoanodo de TiO_2 sensibilizado. A sequência de eventos observada, considerando um único fóton incidente é: excitação

pela luz do corante ancorado à superfície do TiO_2 , seguido pela injeção do elétron no nível acceptor do semiconductor. Competindo com a injeção do elétron estão o decaimento radioativo e não radioativo do corante em seu estado excitado. O elétron injetado pode recombinar com o corante oxidado ou pode recombinar-se com o acceptor de elétron, presente no eletrólito. Entretanto esse elétron é preferencialmente coletado no contato ôhmico para o semiconductor e a corrente é medida. O corante oxidado é reduzido pelo doador de elétron que é regenerado no contra-eletrodo de platina.

Esse tipo de célula solar é conhecida como conversor quântico, ou seja, um discreto número de fótons são convertidos diretamente em um número discreto de elétrons que são medidos como corrente elétrica, ou melhor, fotocorrente. Este é o contrário de um conversor térmico em que fótons que são absorvidos são convertidos em calor que é posteriormente extraído na realização de trabalho.

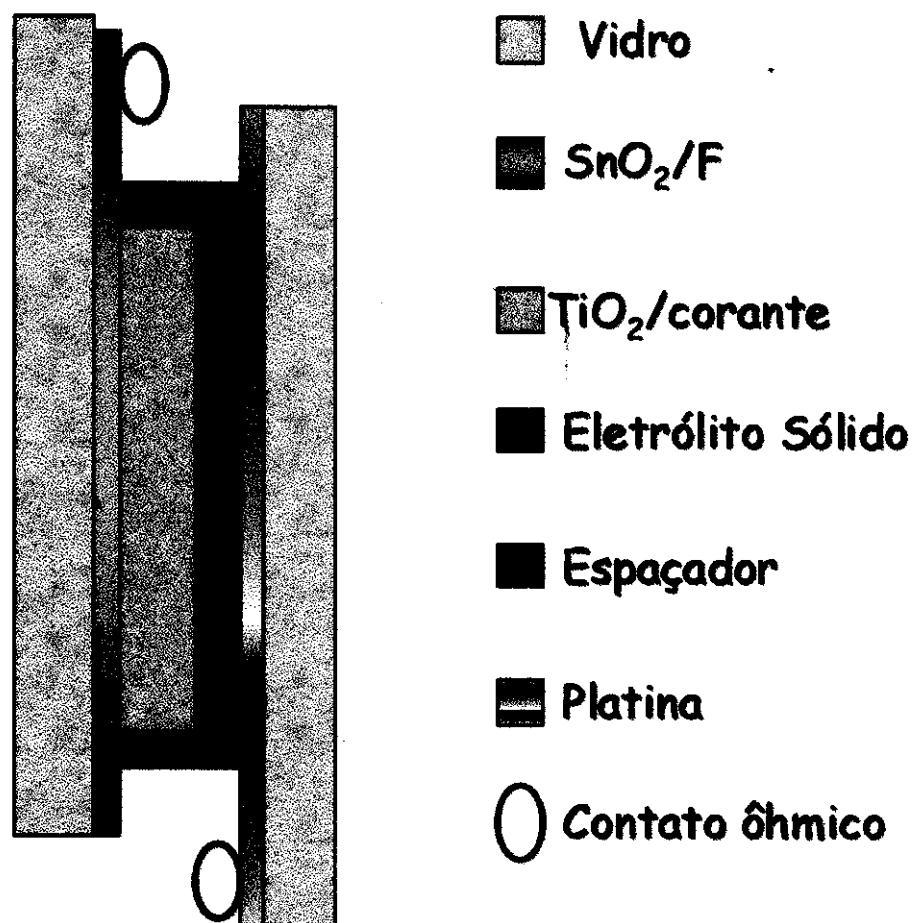


Figura 26. Esquema do dispositivo sólido baseado em um fotoanodo de TiO_2 sensibilizado por um corante, eletrólito sólido polimérico, contra-eletrodo de platina, que funciona com uma célula fotovoltaica regenerativa.

A *performance* da célula solar é portanto investigada através da resposta espectral do sistema, ou seja pela eficiência de conversão de fótons incidentes em corrente elétrica, curva IPCE (Incident Photon-to-current Conversion Efficiency) *versus* comprimento de onda, definida pela Equação 5.

$$\text{IPCE} = \frac{\text{elétrons coletados}}{\text{fótons incidentes}} = \frac{\text{fotocorrente (A)} \times 1/e}{\text{Irradiância (W)} / \text{energia do fóton (hc/\lambda)}} \quad (5)$$

Aqui, h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz, e é a carga elementar e λ é o comprimento da luz incidente. As constantes c , h e e podem ser combinadas em um único termo de conversão de energia. O resultado é mostrado na Equação 6.

$$\text{IPCE} = \frac{(1250 \text{ eV.nm}) \times \text{densidade de fotocorrente } (\mu\text{A/cm}^2)}{\text{Irradiância (W/m}^2\text{)} \times \text{comprimento de onda (nm)}} \quad (6)$$

A absorção de luz e reflexão pelo substrato de vidro condutor é significativa na região do visível, aproximadamente 10 a 20% dependendo do comprimento de onda. Isto reduz o número de fótons incidentes que atingem a área ativa da célula solar. Em alguns casos, a irradiância na Equação 6 é medida após colocar um pedaço de vidro condutor entre a fonte de luz e o detetor, a curva resultante é chamada de PCE.

Em uma típica medida de IPCE, o dispositivo em estudo é colocado perto da saída da fenda do monocromador. O comprimento de onda é variado por toda a região do visível, sendo a corrente medida com um eletrômetro sensível.

O gráfico IPCE *versus* comprimento de onda é conhecido como espectro de ação e assemelha-se muito ao espectro de absorção do corante na superfície do TiO_2 , com uma alta contribuição da excitação direta do TiO_2 em região de alta energia. O espectro de ação fornece uma fácil comparação entre os vários corantes utilizados, diferentes preparações de TiO_2 , condições de solvente e doadores de elétrons. O máximo desta curva fornece uma estimativa indireta de como os elétrons são efetivamente injetados no semicondutor e transportados através do seio do TiO_2 até o

contato ôhmico, evitando a recombinação através da luminescência e recombinação elétron-buraco. A sobreposição deste espectro com o espectro solar determina o desempenho da célula em condições de luminosidade.

Um outro parâmetro importante, relacionado com espectro de ação, é a corrente de curto circuito (i_{sc}), medida em condições de luz mono ou policromática. Esta corrente é limitada pela resistência interna (R_{int}) de acordo com a lei de Ohm. Um terceiro parâmetro que fornece informação essencial é o potencial de circuito aberto (V_{oc}). Enquanto que a termodinâmica prediz que o máximo de V_{oc} é simplesmente a diferença de energia entre o nível de Fermi do semiconductor e o potencial do mediador, V_{oc} medido experimentalmente é de fato uma propriedade cinética. O potencial de circuito aberto exibe uma dependência logarítmica com a razão do número de elétrons injetados no SC pelo número de elétrons que se recombina com as espécies oxidadas na superfície ou em solução eletrolítica. Isto é evidenciado pela Equação 7, em que I_{inj} é o fluxo de elétrons para o SC, n_s é o número de elétrons no SC, A representa o acceptor de elétrons e k_{et} é a velocidade de recombinação entre os dois¹⁰³.

$$V_{oc} = \frac{kT}{e} \ln \frac{I_{inj}}{n_s k_{et} [A]} \quad (7)$$

Medidas de V_{oc} também são úteis para estudar o desempenho de novos corantes, preparações de TiO_2 , e propriedades do eletrólito. Curvas corrente-potencial fornecem uma estimativa de como a célula solar pode-se comportar sob a ação de várias demandas de corrente. Um dos métodos para a obtenção destas medidas baseia-se na utilização de uma resistência variável colocada em série com o circuito descrito na Figura 27. Para construir a curva I-V, a célula solar é iluminada e a corrente e o potencial são medidos enquanto a resistência é variada da condição de curto circuito ($R = 0$) até a condição de circuito aberto ($R \rightarrow \infty$), onde não existe fluxo de elétrons.

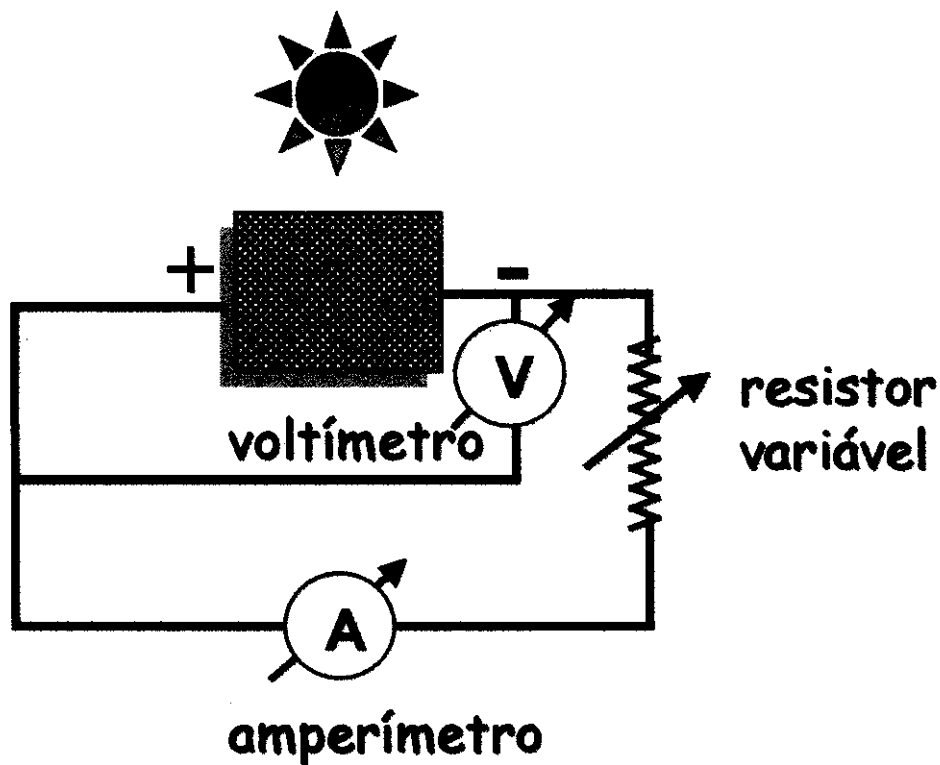


Figura 27. Circuito elétrico para as medidas das curvas corrente-potencial, formado por uma resistência variável, um voltímetro disposto em paralelo e um amperímetro disposto em série.

O máximo de energia produzido pela célula é determinado pelo produto máximo entre a fotocorrente e o potencial (potência, P), medido ao longo de toda curva I-V (*ponto de entortamento da curva*), que é definido como ponto máximo (*power point-pp*). Outras duas informações úteis para comprovar o desempenho do dispositivo são: fator de preenchimento (*fill factor-ff*) e eficiência de conversão de energia ($\eta_{\max}$), que são definidos em termos do ponto máximo⁵.

$$ff = \frac{i_{pp} \times V_{pp}}{i_{sc} \times V_{oc}} \quad (8)$$

$$\eta_{\max} = \frac{i_{pp} \times V_{pp}}{\text{irradiância absorvida (W)}} \quad (9)$$

4.2. Parte Experimental

4.2.1. Preparação do eletrólito sólido polimérico

O eletrólito sólido formado pelo elastômero comercial Hydrin-C® e carregado com NaI e I₂ foi preparado pela dissolução de 500 mg de Hydrin-C® em 30 mL de THF. A esta solução adicionou-se 200 mg de NaI e 20 mg de I₂ ressublimado, agitou-se até a completa dissolução dos mesmos. Um outro eletrólito sólido foi preparado analogamente utilizando um volume maior de THF, igual a 50 mL. A finalidade de se obter eletrólitos com viscosidades diferente será melhor detalhado na caracterização fotoeletroquímica, assim denominaremos Eletrólito Sólido1(ES 1), para o mais concentrado e Eletrólito Sólido 2 (ES 2), para o mais diluído.

4.2.2. Preparação do contra-eletrodo

O filme de platina sobre o substrato de SnO₂/F foi depositado pela técnica de *sputtering* assistido por rádio-frequência utilizando um sistema BAE 250 da Balzers a partir de um alvo metálico de platina (pureza 99,99% - Degussa). A potência utilizada foi de 200W, pressão de trabalho igual a 7×10^{-3} mbar e a distância alvo-substrato de 210 mm. O experimento foi realizado a temperatura ambiente. A taxa de deposição foi de 200 Åmin⁻¹ e obtivemos filmes de espessura de 400 Å com resistividade de 5 Ω/□. A medida de espessura foi realizada em um rugosímetro da marca Alpha-Step.

4.2.3. Montagem do dispositivo sólido

As preparações dos fotoanodos de TiO₂/corante (onde corante = PoAni/TSA ou *cis*-[(dcbH₂)₂Ru(SCN)₂]) foram previamente descritas nos itens 2.2.2 e 2.2.3, respectivamente. O eletrodo de TiO₂ recoberto com o corante é lavado com etanol seco ou DMF para posterior evaporação da solução do eletrólito sólido em atmosfera saturada de THF. A finalidade desta atmosfera saturada é a obtenção de filmes mais compactos.

O volume de solução contendo o eletrólito sólido foi suficiente para preencher o volume pré-determinado pelo espaçador utilizado e pela espessura do filme de TiO_2 (volume total $\sim 35\mu\text{m}$), igual a 500 mg do elastômero. Assim para o dispositivo montado com o ES 1 e ES 2 o volume da solução foi igual a 180 e 270 μL , respectivamente.

O eletrólito foi então deixado secar quase que completamente e o contra eletrodo de platina foi disposto em cima do fotoanodo, como esquematizado na Figura 28.



Figura 28. Fotografia do dispositivo sólido em suporte de acrílico com a seguinte configuração simplificada: $\text{TiO}_2/\text{corante}|\text{Eletrólito Sólido}|\text{Pt}$.

4.2.4. Caracterização fotoeletroquímica do dispositivo sólido

Para as medidas de caracterização fotoeletroquímica, os dispositivos sólidos $\text{TiO}_2/\text{corante}/\text{ES}$ (onde corante = PoAni/TSA ou *cis*- $[(\text{dcbH}_2)_2\text{Ru}(\text{SCN})_2]$ e ES = eletrólito sólido polimérico) foram fixados em um suporte de acrílico em um banco óptico similar àquele descrito para as medidas em eletrólito líquido (item 2.2.3), com algumas alterações: o banco óptico consiste de uma fonte de luz, uma lâmpada de Xe 150W-Oriel, monocromador Jarrel-Ash modelo 82-410. A lente utilizada para colimar o feixe de luz, apresenta distância focal de 40 mm (Oriel). Em seguida foi colocado um filtro de policarbonato que corta a radiação incidente abaixo de $\lambda = 395\text{ nm}$. A intensidade da luz policromática e monocromática que atinge o dispositivo

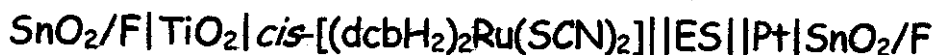
fotoeletroquímico foi medida com um aparelho Newport- Optical Power Meter modelo 1830-C com detetor de silício e atenuador. A área iluminada foi de 1 cm². Ainda foram utilizados um eletrômetro Keithley modelo 610C, multímetro, um conjunto de resistores e um conjunto de 12 filtros de densidade neutra (densidade óptica = 0.1 a 3.0) para a caracterização fotoeletroquímica de ambos dispositivos.

O espectro da lâmpada foi obtido ao final de cada experimento com o aparelho descrito acima.

Testes preliminares de estabilidade do dispositivo sólido com o polímero condutor foram obtidos em um simulador solar Applied Photophysics modelo 9500, cuja intensidade de luz incidente no suporte de acrílico igual a 100 mWcm⁻².

4.3. Resultados e Discussão

4.3.1. Dispositivo Sólido:



Todas as medidas de fotocorrente foram obtidas em condição de curto-circuito ($R = 0$) e a intensidade da luz incidente no suporte de acrílico foi tipicamente na faixa de 100-120 mWcm⁻². Os dispositivos sólidos foram iluminados através do substrato de vidro condutor (irradiação SE). Em todas as medidas fotoeletroquímicas, os resultados não foram corrigidos pela absorção e reflexão da luz pelo substrato de vidro condutor (cerca de 10-15%) e pelo suporte de acrílico (cerca de 6%).

A Figura 29 mostra os espectros de ação, curva IPCE *versus* comprimento de onda, para os dispositivos sólidos $\text{TiO}_2|cis-[(\text{dcbH}_2)_2\text{Ru}(\text{SCN})_2]||\text{ES1}$ e $\text{TiO}_2|cis-[(\text{dcbH}_2)_2\text{Ru}(\text{SCN})_2]||\text{ES2}$. Em ambos os casos o máximo de eficiência de conversão fóton incidente-elétron foi na faixa de 490 a 540 nm, com um máximo de 7,5 e 8,5 % em 520nm para os dispositivos formado com o Eletrólito Sólido 1 e Eletrólito Sólido 2, respectivamente, devido ao processo de injeção de elétrons na BC do semiconductor pelo corante.

O corante apresenta transições intraligantes $\pi \rightarrow \pi^*$ na região UV e de transferência de carga metal-ligante (MLCT), $d\pi \rightarrow \pi^*$ na região do visível típica dos

complexos de rutênio coordenados por bipyridina, sendo esta última responsável pela injeção de elétrons na BC do semiconductor observada no espectro de ação.

Ambos espectros também apresentam uma eficiência de 8,5 e 8,9 % na faixa de 390-400 nm, para os dispositivos com o ES 1 e ES 2, respectivamente, correspondente ao *band gap* do TiO₂. O dispositivo sólido onde a solução de preparação do eletrólito apresentava-se mais diluída, portanto com menor viscosidade, apresenta valores maiores de IPCE devido a uma maior penetração do eletrólito sólido nos poros do semiconductor.

Observou-se também que o corante de rutênio utilizado é solúvel em THF impossibilitando diluições maiores do eletrólito sólido, como pode ser observado na Figura 30, que mostra separadamente os componentes do dispositivo sólido. Após as medidas fotoeletroquímicas, o eletrólito sólido foi destacado e observou-se parcial dissolução do corante através do clareamento da superfície do semiconductor.

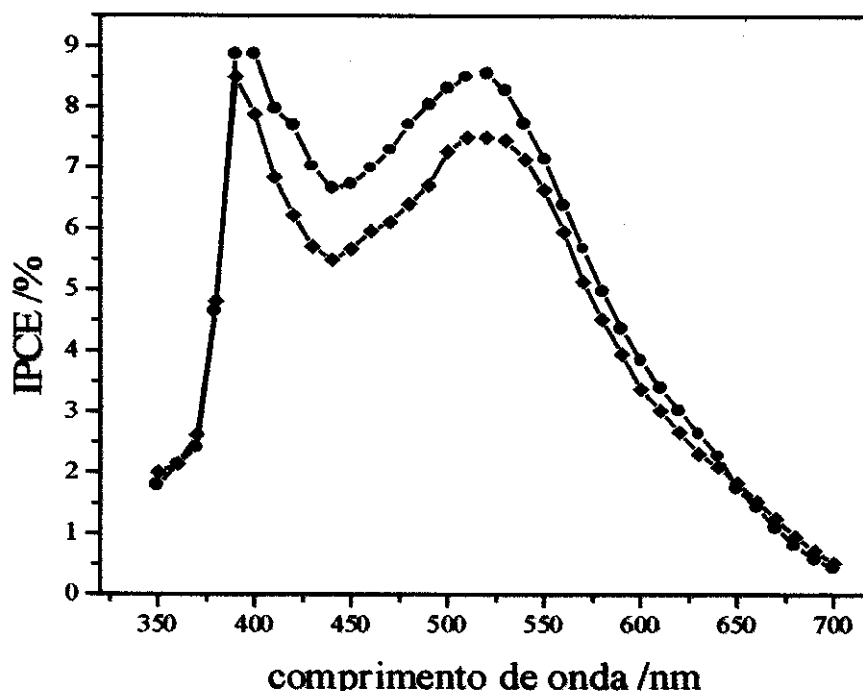


Figura 29. Espectro de ação para os dispositivos TiO₂|*cis*-[(dcbH₂)₂Ru(SCN)₂]|ES1 (—) e TiO₂|*cis*-[(dcbH₂)₂Ru(SCN)₂]|ES2 (—), (onde ES1 = Eletrólito Sólido 1 e ES2 = Eletrólito Sólido 2).

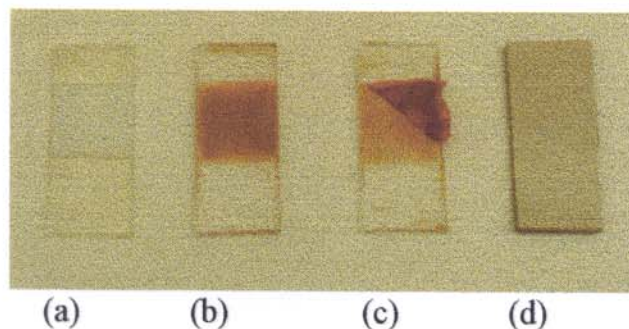


Figura 28. Fotografia dos componentes do dispositivo sólido: (a) vidro condutor/TiO₂; (b) vidro condutor/TiO₂/cis-[(dcbH₂)₂Ru(SCN)₂], antes da deposição do ES; (c) vidro condutor/TiO₂/cis-[(dcbH₂)₂Ru(SCN)₂]/Eletrólito Sólido, após medidas fotoeletroquímicas; (d) vidro condutor recoberto com platina.

Os espectros de ação se assemelham ao espectro obtido para a célula solar com junção líquida, utilizando como eletrólito uma solução de 0,03 M de I₂ e 0,3 M de LiI em acetonitrila²⁶, porém nosso dispositivo apresenta uma eficiência menor. A eficiência de conversão fóton incidente-elétron resultante para o dispositivo sólido, pode ser explicada pelo intumescimento incompleto dos poros do semiconductor pela solução do eletrólito, resultando em um contato elétrico apenas na interface semiconductor|eletrólito sólido polimérico e/ou pela condutividade iônica do mesmo se comparada com o eletrólito líquido orgânico⁶² ($\sim 1 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$), e ainda pela parcial dissolução do corante. A difícil penetração do eletrólito sólido na estrutura porosa do semiconductor devido à sua viscosidade tem sido o principal obstáculo na aplicação dos eletrólitos sólidos em células solares em substituição ao eletrólito líquido. Nestes dispositivos a absorção pelo corante resulta na injeção de elétrons na banda de condução do TiO₂; o corante oxidado é então reduzido pelo par redox na solução. Moléculas do corante que não estão em contato com o eletrólito não podem ser reduzidas pelo par redox resultando numa diminuição da eficiência do dispositivo. Além do mais, o transporte iônico do mediador até o contra-eletródo é dificultado pela resistência do eletrólito.

A Figura 31 mostra as curvas de corrente em função do potencial para ambos dispositivos. Os valores para a potência máxima (P_{max}), potência teórica (P_{th}), fator de preenchimento (ff), corrente de curto circuito (i_{sh}), potencial de circuito aberto (V_{oc}) e eficiência de conversão (η_{max}) estão esquematizados na Tabela 3.

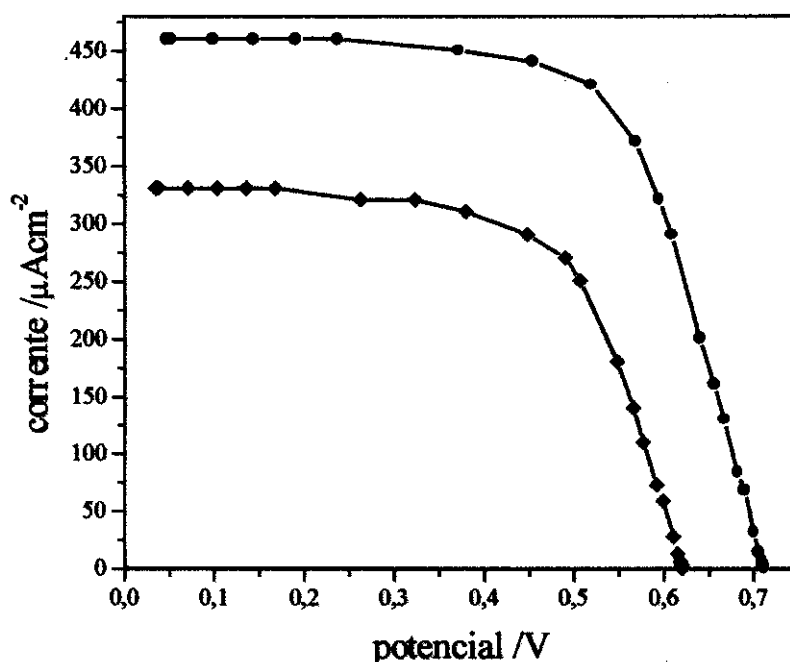


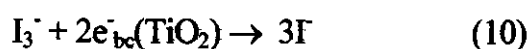
Figura 31. Curvas de corrente-potencial para os dispositivos $TiO_2|cis-[(dcbH_2)_2Ru(SCN)_2]|ES1$ (—) e $TiO_2|cis-[(dcbH_2)_2Ru(SCN)_2]|ES2$ (—), (onde ES1 = Eletrólito Sólido 1 e ES2 = Eletrólito Sólido 2).

Tabela 3. Resumo do desempenho do dispositivo sólido baseado no TiO_2 nanocristalino sensibilizado por $cis-[(dcbH_2)_2Ru(SCN)_2]$.

	i_{sh} , $mAcm^{-2}$	V_{oc} , V	ff	P_{max} , $mWcm^{-2}$	P_{th} , $mWcm^{-2}$	η_{max} , %
ES 1	0,33	0,620	0,644	0,132	0,205	0,13
ES 2	0,46	0,711	0,667	0,218	0,327	0,22

A diluição da solução utilizada na preparação do eletrólito aumentou a corrente de curto circuito bem como o potencial de circuito aberto. Como já discutido anteriormente na curva IPCE em função do comprimento de onda, o aumento de i_{sc} é

devido à melhor penetração do eletrólito sólido na estrutura porosa do TiO₂. Entretanto, i_{sc} ainda é baixo, compensado pela alta resistência do eletrólito sólido. O aumento do potencial de circuito aberto e do fator ff é devido à supressão da corrente de escuro na junção semicondutor|eletrólito pelo THF presente no eletrólito sólido. O THF devido à sua basicidade, ocupa os sítios ativos ácidos do TiO₂ que são intermediários na transferência de carga heterogênea, inibindo a reação de redução da espécie triiodeto I₃⁻ pelos elétrons na banda de condução, que ocorre quando estes sítios não estão bloqueados:



Estes sítios ativos são representados pelos íons Ti(IV) na superfície do TiO₂ que, por comportar-se como ácido de Lewis, estão prontos a interagir com o THF (base de Lewis).

Logo, a diminuição da velocidade de redução do triiodeto (k_{et}) leva a um aumento do potencial de circuito aberto da célula (ver Equação 7). A adsorção de 4-*terc*-butilpiridina na superfície de TiO₂ recoberto com o corante *cis*-[(dcbH₂)₂Ru(SCN)₂] na célula solar utilizando eletrólito líquido orgânico, aumentou o potencial de circuito aberto de 380 para 660 mV²⁶.

A importância dos estados de superfície como mediadores nos processos de transferência de carga na interface TiO₂|solução foi recentemente estabelecido através de estudos fotólise com laser e com TiO₂ coloidal¹⁰⁴.

Sugerimos que existe também uma competição pelos sítios ativos do TiO₂ entre o complexo de rutênio e o THF, evidenciado pela dissolução parcial do corante. Dessa forma, a presença do THF, suprimindo a corrente de escuro, aumenta V_{oc} e ff e diminui i_{sh} .

A Figura 32 mostra a dependência do máximo de fotocorrente com a intensidade da luz para o dispositivo sólido TiO₂/*cis*-[(dcbH₂)₂Ru(SCN)₂]/ES2. A intensidade foi variada utilizando filtros de densidade neutra. No dispositivo com eletrólito líquido, a fotocorrente não é limitada pela difusão do par redox nos poros do semicondutor. O mesmo é observado no dispositivo sólido para a fotocorrente medida em condições de curto-circuito ($R = 0$). Nas curvas onde mediu-se a fotocorrente em

um circuito com $R = 5 \text{ k}\Omega$, observamos que acima de 50 mWcm^{-2} , esta passa a ser totalmente limitada pela difusão do par redox, atingindo um valor constante que independe da quantidade de luz que atinge o dispositivo. Neste caso, a resistência é maior que a resistência de equilíbrio onde ocorre o máximo de potência para o dispositivo.

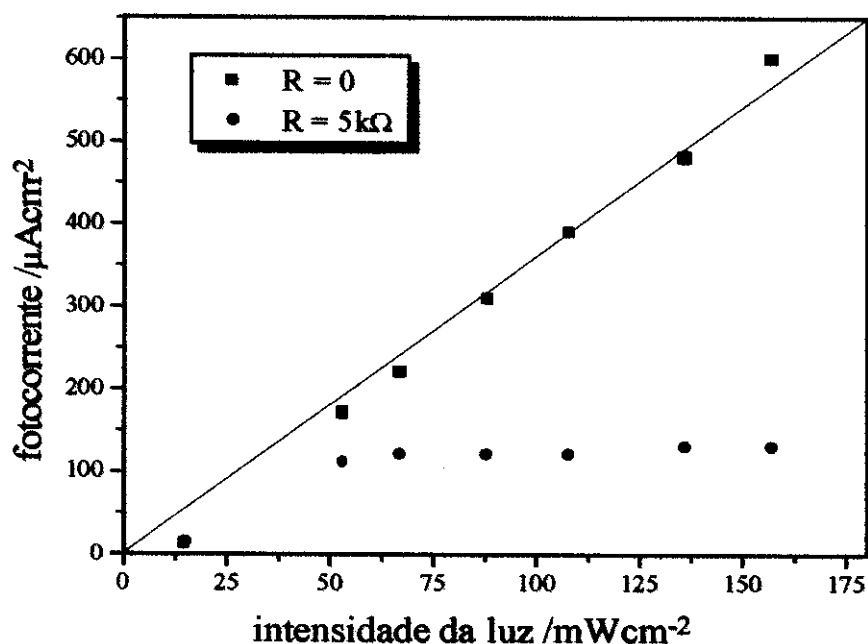


Figura 32. Comportamento da fotocorrente em função da intensidade de luz que atinge o dispositivo sólido em condições de curto circuito ($R = 0$) e em condições com $R = 5 \text{ k}\Omega$.

Embora a eficiência de conversão (η_{max}) e i_{sh} serem baixos, ff e V_{oc} são comparáveis com o mesmo sistema utilizando eletrólito líquido orgânico ($ff = 0,73$ e $V_{\text{oc}} = 0,720 \text{ V}$, sob irradiação de 96 mWcm^{-2}) e com as células solares construídas com silício¹⁻⁵ ($ff = 0,75$). O aumento da durabilidade do dispositivo que é obtida quando o eletrólito líquido é substituído por um eletrólito sólido é um fator que nos encoraja a otimizar tanto a interface TiO_2 |eletrólito sólido como a condutividade iônica do mesmo, procurando aumentar tanto a eficiência quanto a estabilidade do dispositivo.

O dispositivo fotoeletroquímico proposto neste trabalho e montado com um eletrólito sólido polimérico mostra um desempenho comparável e/ou superior a outros análogos que também envolvem o fotoanodo $\text{TiO}_2/\text{cis}-[(\text{dcbH}_2)_2\text{Ru}(\text{SCN})_2]$ com eletrólitos parcialmente sólidos, géis poliméricos e ainda eletrólitos baseados na condução eletrônica de alguns polímeros⁶⁰⁻⁶².

4.3.2. Dispositivo Sólido:



As medidas fotoeletroquímicas e as condições experimentais para os dispositivo sólido utilizando o polímero condutor como sensibilizador do TiO_2 , são análogas às medidas para o sistemas com $\text{TiO}_2/\text{cis}-[(\text{dcbH}_2)_2\text{Ru}(\text{SCN})_2]$. Entretanto utilizamos apenas o Eletrólito Sólido 2, cuja solução de preparação é a mais diluída, pois o polímero condutor não é solúvel no solvente utilizado, THF.

A Figura 33 mostra o espectro de ação e o espectro de absorção para o sistema $\text{TiO}_2/\text{PoAni-TSA}$. Observamos uma região entre 380-400 nm, com um máximo de eficiência de conversão de 2,4 % em 390 nm, correspondente ao *band gap* do TiO_2 . A partir de 410 nm a 600 nm, a eficiência de conversão decresce de 1,3 a 0,1 %, respectivamente. Nesta faixa de comprimento de onda podemos observar a injeção de elétrons na BC do TiO_2 pelo polímero condutor.

Os dois espectros se assemelham e uma melhor definição das transições eletrônicas do corante adsorvido no TiO_2 poderia ter sido obtida com um filme onde a espessura do mesmo fosse menor que 10 μm . De um modo, geral a PoAni-TSA apresenta uma intensa banda de absorção localizada em 336 nm correspondente à transição de orbitais ligantes localizados no topo da banda de valência π para orbitais anti-ligantes localizados no fundo da banda de condução π^* . Esta energia de transição corresponde portanto, ao *band gap* da PoAni. Uma banda em 410 nm, praticamente encoberta pela anterior é atribuída à absorção do cátion radical (pólaron) $\text{HN}-\text{NH}^+$ e responsável pela injeção de elétrons na BC do semicondutor. A transição em 810 nm devido aos estados pólaron e bipólaron,

HN-NH^{+} e HN=NH^{+105} poderia aumentar a eficiência do nosso dispositivo, entretanto o espectro de absorção foi obtido apenas até 700 nm.

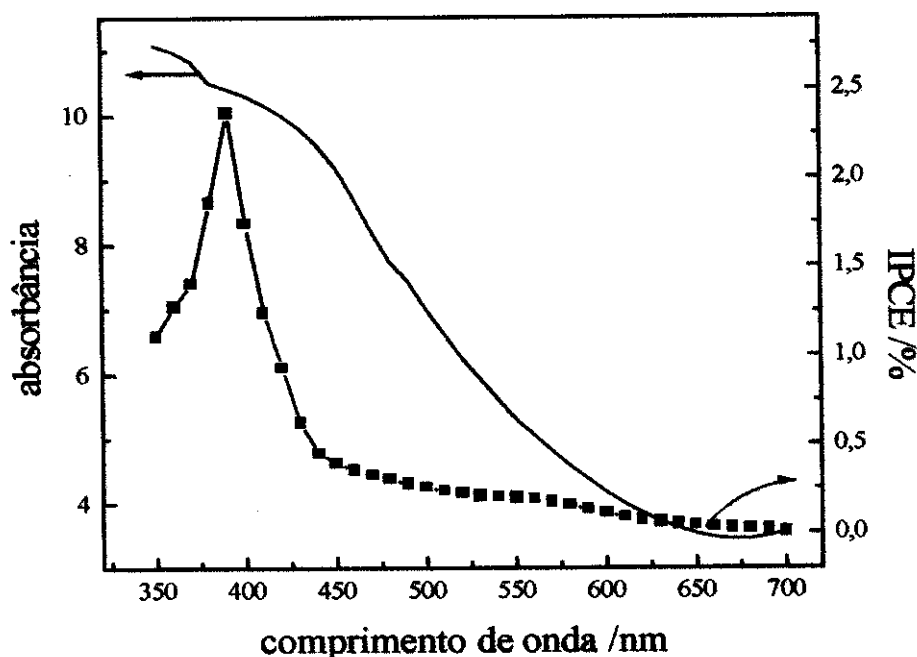


Figura 33. Espectro de ação ou IPCE (—) e espectro de absorção (—) para o dispositivo sólido com TiO_2 sensibilizado por um polímero condutor, PoAni-TSA.

A relação entre corrente e potencial para este sistema pode ser vista na Figura 32. Esta relação se comporta de maneira diferenciada comparada às curvas de corrente-potencial para as células de silício e para as células baseadas na sensibilização do TiO_2 por corantes derivados de compostos bipyridínicos de rutênio. Esse comportamento deve-se principalmente ao fato do polímero condutor apresentar uma dependência da estrutura eletrônica com o potencial aplicado. A corrente de curto-circuito (i_{sc}), potencial de circuito aberto (V_{oc}), fator de preenchimento (ff), potência teórica (P_{th}) e potência máxima (P_{max}) são iguais a $12,2 \mu\text{Acm}^{-2}$; $0,048 \text{ V}$; $0,324$; $0,586$ e $0,190 \mu\text{Wcm}^{-2}$, respectivamente.

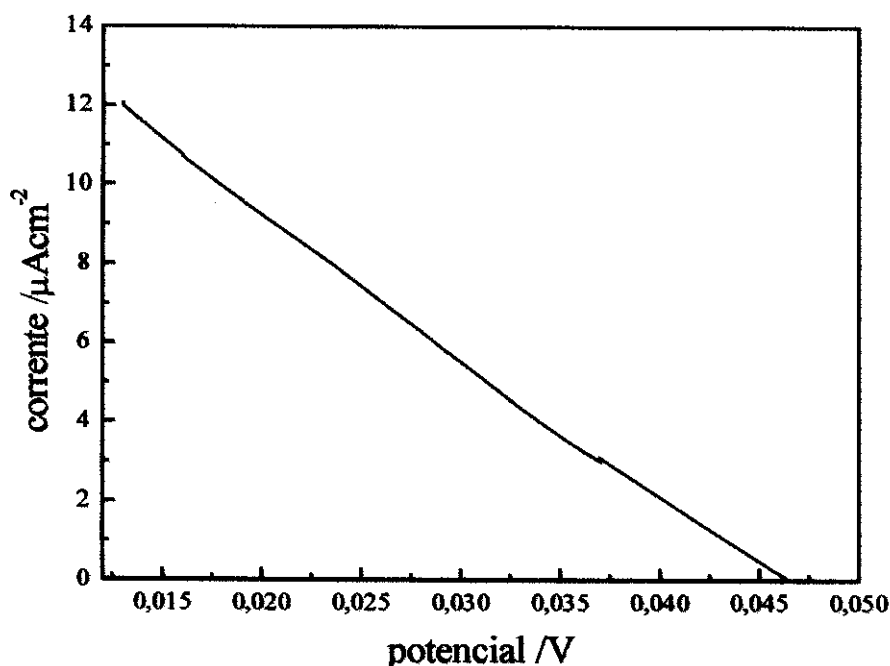


Figura 34. Relação entre corrente e potencial para o dispositivo sólido $\text{TiO}_2/\text{PoAni-TSA}/\text{Eletrólito Sólido 2}$.

A variação da fotocorrente com a intensidade da luz é linear tanto em condições de curto-circuito ($R = 0$) como em circuito com $R = 2 \text{ k}\Omega$, sugerindo que a fotocorrente não é limitada pela difusão do par redox nos poros do TiO_2 (Figura 35). A resistência utilizada corresponde exatamente ao máximo de potência do dispositivo.

O dispositivo sólido $\text{TiO}_2/\text{PoAni-TSA}$ foi sujeito à testes preliminares de estabilidade. Durante 50 horas o dispositivo foi irradiado em condições AM1.5 com intensidade da luz incidente em torno de 100 mWcm^{-2} . Foi observada um máximo de fotocorrente durante as primeiras 6,6 h igual a $167 \text{ }\mu\text{Acm}^{-2}$ e diminuição de aproximadamente 82 % após esse tempo.

A eficiência de conversão de fótons incidentes em elétrons para o dispositivo sólido $\text{TiO}_2/\text{PoAni-TSA}$, a estabilidade, bem como o comportamento encontrado para a curva corrente-potencial é explicada por um conjunto de fatores que contribuem para a

eficiência total do dispositivo, podendo ser analisados em dois grupos separadamente: corante e eletrólito sólido polimérico.

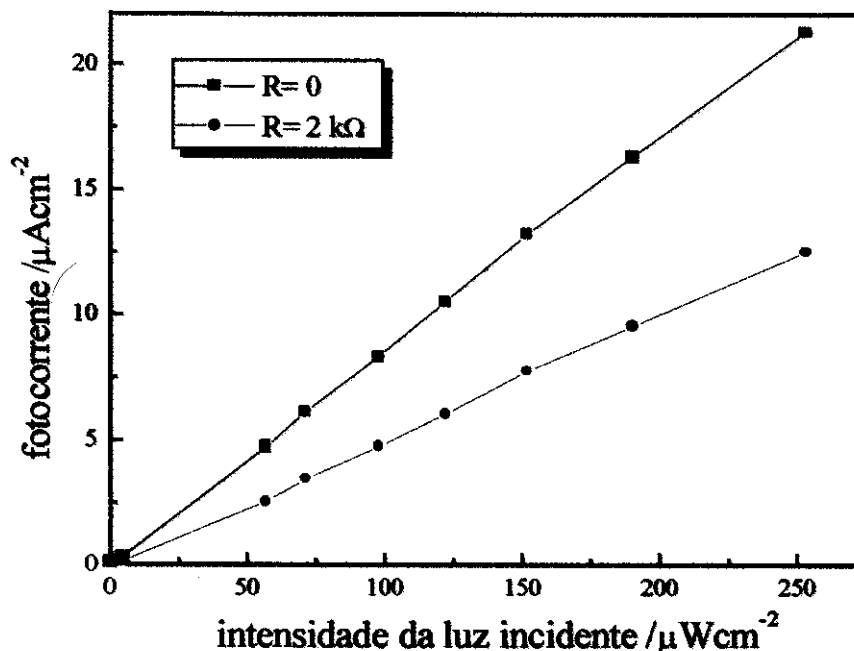


Figura 35. Variação da fotocorrente em função da intensidade da luz incidente, em condições de curto-circuito ($R = 0$) e em circuito com $R = 2\text{ k}\Omega$.

Com relação ao emprego do eletrólito sólido, encontramos no sistema $\text{TiO}_2/\text{PoAni-TSA}$, os mesmos problemas encontrados para o sistema $\text{TiO}_2/\text{cis-}[(\text{dcbH}_2)_2\text{Ru}(\text{SCN})_2]$:

(i) penetração insuficiente do eletrólito sólido na estrutura nanoporosa do semicondutor, devido à sua viscosidade, deixando parte das moléculas do corante fora de contato com o par redox, permitindo contato apenas na interface semicondutor|eletrólito;

(ii) baixa condutividade iônica do eletrólito sólido.

Embora o polímero condutor aja como sensibilizador do TiO_2 , os valores encontrados para o desempenho do dispositivo sólido, com relação ao corante, deve-se principalmente à:

(iii) presença de níveis de energia intermediários entre a banda de condução e a banda de valência, diminuindo o processo de injeção de elétrons a partir do estado excitado da PoAni-TSA (que possivelmente apresenta um tempo de vida curto) e aumentando a recombinação entre os portadores fotogerados. O polímero condutor também não apresenta transição eletrônica de transferência de carga metal-ligante (MLCT), um dos fatores responsáveis pela eficiência dos complexos de rutênio;

(iv) possível fotodegradação catalítica da PoAni-TSA pelo substrato de TiO_2 , uma vez que o filtro de policarbonato utilizado não filtra totalmente a radiação abaixo de 395 nm. A excitação direta do semicondutor leva à formação de pares elétron-buraco que podem se recombinar ou migrar para a superfície do SC, reagindo com espécies adsorvidas, dando seqüência às reações redox. Os buracos localizados na BV mostram potenciais bastante positivos na faixa de +2,0 a +3,5 V dependendo do SC e do pH. Do ponto de vista termodinâmico, praticamente qualquer composto orgânico pode ser oxidado quando exposto a esse potencial^{106,107,108};

(v) ausência de uma ligação química ou interação forte entre o substrato semicondutor e o corante adsorvido em sua superfície, fundamental para um acoplamento eletrônico que permita uma transferência de elétrons eficiente. A interação ácido-base de Lewis descrita no item 2.3.2, não é suficiente para promover esse acoplamento. Na maioria dos sistemas com corantes de rutênio a ligação é obtida através da interação entre os grupos hidroxílicos da superfície e os grupos carboxílicos do corante piridínico, promovendo um acoplamento eletrônico forte entre os orbitais π^* localizados no ligante bpy e os orbitais 3d da banda de condução do TiO_2 , embora ainda não confirmada^{109,110}.

Entretanto, o dispositivo sólido utilizando a PoAni-TSA como corante apresentou valores de IPCE comparáveis à outros dispositivos similares utilizando corantes orgânicos poliméricos e eletrólito líquido^{111,112}. A resposta espectral deste dispositivo cobre quase que todo o espectro solar em contraste com a maioria das células poliméricas, onde elevadas eficiências são obtidas apenas na faixa de comprimento de onda do máximo de absorção do material.

De um modo geral, a eficiência obtida está de acordo com as eficiências reportadas para células solares baseadas em compostos orgânicos, em torno de 1% em condições de irradiação AM1.5. Uma otimização das condições de operação, condutividade do eletrólito sólido, interface semicondutor sensibilizado|eletrólito, é necessária para uma melhora no desempenho e na eficiência total do dispositivo. Entretanto o emprego deste dispositivo demonstra ser praticável como material fotosensível em microeletrônica, copiadoras e sensores.

-
-
-



Conclusão & Bibliografia

"These terrestrians still use energy resources which are so old fashioned and environmentally unacceptable, such as thermo and hydropower! Not taking into account the old fashioned nuclear plants, which never worked properly. And, differently from us, they occupy a privileged position in relation to a strong, inexaurible and kostenloses energy source, the central star. They don't care to use it. What a shame for intelligent races of our planetary system!..."

Marco-Aurelio De Paoli , 1996



-
-
-
-
-
-
-

Capítulo 5

Conclusão

O polímero condutor, PoAni-TSA adsorvido na estrutura do TiO_2 , por uma interação ácido-base de Lewis, apresenta seu processos eletroquímicos deslocados para potenciais negativos. O seu comportamento fotoeletroquímico como corante foi investigado, mostrando ser eficiente na injeção de elétrons na BC do TiO_2 nanoporoso em eletrólito líquido. O tempo de resposta do corante ao estímulo da luz é lento e a fotocorrente não é limitada pela difusão do par redox. Em um arranjo de três eletrodos, obteve-se uma fotocorrente de $180 \mu\text{Acm}^{-2}$ em eletrólito 5 mM I_2 /50 mM I^- em acetonitrila.

O eletrólito sólido composto pelo elastômero comercial Hydrin-C[®] carregado com NaI/I_2 apresenta propriedades de estabilidade térmica e condutividade iônica ($\sigma \sim 1 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$) adequados para células eletrolíticas, baterias, capacitores e células solares. Uma otimização da condutividade e de seu poder de entumescimento em células solares, onde o fotoefeito ocorre em semicondutores de estrutura porosa, é requerido uma vez que a eficiência total nestes dispositivos está relacionada com o preenchimento dos poros do semicondutor pelo eletrólito contendo o mediador, onde

moléculas do corante estão adsorvidas. Entretanto a literatura é bastante escassa em estudos de substituição do eletrólito líquido por eletrólitos sólidos poliméricos, sendo este uma alternativa promissora em dispositivos práticos para a conversão de energia solar em energia elétrica. A utilização deste eletrólito sólido polimérico em uma célula solar com o complexo bipyridínico de rutênio como corante, apresentou um fator de preenchimento ($ff = 0,667$) e um potencial de circuito aberto ($V_{oc} = 0,711$ V) comparáveis à células solares de silício e dispositivos de mesmo arranjo utilizando eletrólito líquido. Uma eficiência total, (η_{max}), igual a 0,22% foi obtida, igualando-se com outros sistemas em estudo, onde agentes plastificantes são utilizados originando uma caráter quase-sólido ao dispositivo.

O dispositivo sólido utilizando o polímero condutor como corante apresentou um desempenho que não permite enquadrá-lo como uma célula solar regenerativa. Porém apresenta propriedades importantes para sua utilização como sensor fotoeletroquímico. Eficiências de conversão fóton incidente-elétron para determinados comprimentos de onda atingiram 0,2 %, superando a maioria dos dispositivos baseados em polímeros orgânicos. O dispositivo totalmente sólido montado com PoAni-TSA apresenta algumas vantagens sobre os demais sistemas similares: (i) a resposta fotoeletroquímica estende-se a praticamente toda faixa espectral, não limitando-se apenas às regiões de maior absorção do polímero e (ii) por apresentar-se com uma configuração de multicamadas, torna-se possível otimizar separadamente cada um dos componentes do dispositivo.

O estudo e aplicação de células solares regenerativas de camada delgada, vêm sendo conduzido de forma que em breve poderemos adquiri-las comercialmente. Entretanto por se tratar de um arranjo complexo, mecanismos de transporte, cinética e *trapping* de portadores, ainda não foram totalmente elucidados. Uma melhor adequação do par redox com a finalidade de aumentar V_{oc} , extensão de espectros de absorção de corantes para a região IV, bem como novos corantes, vidros condutores com melhor condutividade (sem perda de transparência), são alguns estudos que encorajam a continuidade desta pesquisa.

Bibliografia

- ¹ E.B.Pereira e S.Colle, *Ciência Hoje*, **22**(130), (1997) 24.
- ² R.Hill ed., *"Applications of Photovoltaics"*, IOP Publishing Ltd. (1989).
- ³ C.C.Swan, *"Suncell- Energy, Economy & Photovoltaics"*, Sierra Club Books, São Francisco (1986).
- ⁴ I.Chambouleyron, *Ciência Hoje*, **9**(54), (1989) 32.
- ⁵ R.J.Komp, *"Practical Photovoltaics, Electricity from Solar Cells"*, 3a. edição, aatec, Publications, Michigan (1995).
- ⁶ D.M.Chapin, C.S.Fuller e G.L.Pearson, *J.Appl.Phys.*, **25**, (1954) 676.
- ⁷ D.C.Raynolds, G.Leies, L.L.Antes e R.E.Marburger, *Phys. Rev.*, **96**, (1954) 533.
- ⁸ J.R.Moreira, "Programa Nacional para o Desenvolvimento da Energia Solar Fotovoltaica", III Encontro para o Desenvolvimento da Energia Solar, Eólica e de Biomassa no Brasil (1996).
- ⁹ L.Smart e E.Moore, *"Solid State Chemistry, an Introduction"*, 2a. edição, Chapman&Hall, London (1995).
- ¹⁰ A.L.Fahrenbruch e R.H.Bube, *"Fundamentals of Solar Cells"*, Academic Press, Nova Iorque (1983).
- ¹¹ A.W.Blakers, A Wang, A.M.Milne, J.Zhao e M.A.Green, *Appl.Phys.Letters*, **55**, (1989) 1363.
- ¹² M.A.Green, A.W. Blakers e S.R.Wenham, *Proc. 9th E. C. Photovolt. Solar Energy Conf.*, Dordrecht, Kluwer Academic Publ., (1989).
- ¹³ T.J.Coutts e M.Yamaguchi, *"Current Topics in Photovoltaics"*, vol 3, T.J.Coutts e J.D.Meakin, eds., Nova Iorque, Academic Press (1988).
- ¹⁴ D.Morel, *Solar Cells*, **24**, (1988) 157.
- ¹⁵ S.M.Sze, *"Physics of Semiconductor Devices"*, 2a. edição, John Wiley & Sons., Nova Iorque (1981).
- ¹⁶ A.J.Bard e L.R.Faulkner, *"Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications"*, John Wiley & Sons., Nova Iorque (1980).

-
- ¹⁷ A.M.O.Brett e C.M.A.Brett, “*Electroquímica, Princípios, Métodos, e Aplicações*”, Livraria Almedina, Coimbra (1996).
- ¹⁸ A.Fujishima e K.Honda, *Nature*, **238**, (1972) 37.
- ¹⁹ W.J.Albery, *Acc.Chem.Res.*, **15**, (1982) 142.
- ²⁰ A. Hagfeldt e M.Grätzel, *Chem.Rev.*, **95**, (1995) 49.
- ²¹ M.S.Wrighton, *J.Chem.Educ.*, **60**, (1983) 877.
- ²² J.T.McDevitt, *J.Chem.Educ.*, **61**, (1984) 217.
- ²³ B.O'Reagan e M.Grätzel, *Nature*, **353**, (1991) 737.
- ²² H.Gerischer, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem*, **77**, (1973) 771.
- ²³ A.Kay e M.Grätzel, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **44** (1996) 99.
- ²⁴ M.K.Nazeruddin, A.Kay, I.Rodicio, R.Humphry-Baker e M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc*, **115**, (1993) 6382.
- ²⁷ H.Rensmo, K.Keis, H.Lindström, S.Södergren, A.Solbrand, A.Hagfeldt, S.-E.Lindquist, L.N.Wang e M.Muhammed, *J.Phys.Chem.B.*, **101**, (1997) 2598.
- ²⁸ P.V.Kamat, I.Bedja, S.Hotchandani e K.Patterson, *J.Phys.Chem.*, **100**, (1996) 4900.
- ²⁹ K.Vinodgopal, X.Hua, R.L.Dahlgren, A.G.Lappin, L.K.Patterson e P.V.Kamat, *J.Phys.Chem.*, **99**, (1995) 10883.
- ³⁰ F.Binder, G.Calzaferri e N.Gfeller, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **38**, (1995) 175.
- ³¹ S.Licht, O.Khaselev, P.A.Ramakrishnan, D.Faiman, E.A.Katz, A.Shames e S.Goren, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **51**, (1998) 9.
- ³² H.Gerischer, M.E.Michel-Beyerle, F.Rebentrost e H.Tributsch, *Electrochim.Acta*, **13**, (1968) 1509.
- ³³ H.Gerischer, *Photochem.Photobiol.*, **16**, (1972) 243.
- ³⁴ C.G.Garcia, Tese de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo, (1998).
- ³⁵ B.Durham, J.V.Caspar, J.K.Nagle e T.J.Meyer, *J.Am.Chem.Soc.*, **104**, (1982) 4803.
- ³⁶ M.Gleria e R.Memming, *Z.Phys.Chem. (Frankfurt am Main)*, **98**, (1975) 303.
- ³⁷ W.D.K.Clark e N.Sutin, *J.Am.Chem.Soc.*, **99**, (1977) 4676.

-
- ³⁸ A.Hamnet, R.D.Wright, K.R.Seddon e J.B.Goodenough, *J.Phys.Chem.*, **25**, (1979) 3280.
- ³⁹ M.Fujihira e T.Osa, *Nature*, **264**, (1976) 349.
- ⁴⁰ N.Vlachopoulos, P.Liska, J.Augustynski e M.Grätzel, *J.Am.Chem.Soc.*, **110**, (1988) 1216.
- ⁴¹ M.K.Nazeruddin, A.Kay, I.Rodicio, R.Humphry-Baker e M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc*, **115**, (1993) 6382.
- ⁴² O.Kohle, M.Grätzel, A.F.Meyer e T.B.Meyer, *Adv.Mater.*, **9**(11), (1997) 904.
- ⁴³ H.Weller, *Adv.Mater.*, **5**, (1993) 88.
- ⁴⁴ R.Vogel, K.Pohl, H.Weller, *Chem. Phys. Lett.* **174**, (1990), 241.
- ⁴⁵ H.Weller, Ber.Bunsenges, *Phys. Chem*, **95**, (1991) 1361.
- ⁴⁶ C.A.Bignozzi, R.Argazzi, M.T.Indelli e F.Scandola, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **32** (1994) 229.
- ⁴⁷ C.A.Bignozzi, R.Argazzi, J.R. Schoonover, G.J.Meyer e F.Scandola, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **38** (1995) 187.
- ⁴⁸ V.Balzani, S.Campagna, G.Denti, A. Juris, S. Serroni e M. Venturi, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **38** (1995) 159.
- ⁴⁹ C.A.Bignozzi, R.Argazzi, C.G.Garcia, F.Scandola, J.R.Schoonover e T.J.Meyer, *J.Am.Chem.Soc.*, **114**, (1992) 8727.
- ⁵⁰ R.Argazzi, C.A.Bignozzi, T.A.Heimer, F.N.Castellano e G.J.Meyer, *J.Phys.Chem.B.*, **101**, (1997) 2591.
- ⁵¹ P.Bonhôte, J.E.Moser, N.Vlachopoulos, L.Walder, S.M.Zakeeruddin, R.Humphry-Baker e M.Grätzel, *J.C.S.Chem.Comm.*, (1996) 1163.
- ⁵² S.M.Zakeeruddin, P.Péchy e M.Grätzel, *J.C.S.Chem.Comm.*, **18**, (1997) 1705.
- ⁵³ A.Kay, R.Humphry-Baker e M.Grätzel, *J.Phys.Chem.*, **98**, (1994) 952.
- ⁵⁴ A.Kay e M.Grätzel, *J.Phys.Chem.*, **97**, (1993) 6272.
- ⁵⁵ Md. K.Nazeeruddin, R.Humphry-Baker e M.Grätzel, *J.C.S.Chem.Comm.*, no prelo.

- ⁵⁶ K.Tennakone, G.R.R.A.Kumara, K.G.U.Wijayantha, V.P.S.Perera e GM.L.P.Aponsu, *Semicond.Sci.Techno.*, **13**, (1998) 134.
- ⁵⁷ N.Alonso-Valente, J-F.Nierengarten e J-P.Sauvage, *J.Chem.Soc.Dalton Trans.*, (1994) 1649.
- ⁵⁸ P.V.Kamat, *J.Phys.Chem.*, **93**, (1989) 859.
- ⁵⁹ R.Grünwald e H.Tributsch, *J.Phys.Chem.B*, **101**, (1997) 2654.
- ⁶⁰ K.Tennakone, G.R.R.A.Kumara, K.G.U.Wijayantha, *Semicond.Sci.Techno.*, **11**, (1996) 1737.
- ⁶¹ F.Cao, G.Oskam e P.C.Searson, *J.Phys.Chem.*, **99**, (1995) 17071.
- ⁶² M.Matsumoto, H.Miyasaki, K.Matsuhiro, Y.Kumashiro e Y.Takaoka, *Solid State Ionics*, **89**, (1996) 263.
- ⁶³ P.Bonhote, A.Dias, N.Papageorgiou, K.Kalyanasundaram e M.Grätzel, *Inorg. Chem.*, **35**, (1996) 1168.
- ⁶⁴ T.Yohannes e O.Inganäs, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **51**, (1998) 193.
- ⁶⁵ K.Murakoshi, R.Kogure, Y.Wada e S.Yanagida, *Chem.Letters*, (1997) 471.
- ⁶⁶ J.Hagen, W.Schaffrath, P.Otschik, R.Fink, A.Bacher, H-A.Schmidt e D.Haarer, *Synth.Met.*, **89**, (1997) 215.
- ⁶⁷ P.Hoyer, R.Eichberger e H.Weller, *Ber.Bunsen-Ges Phys.Chem.*, **97**, (1993) 630.
- ⁶⁸ H.Shirakawa, E.J.Louis, A.G.Macdiarmid, C.K.Chiang, A.J.Heeger, *J.Chem.Soc.;Chem.Comm.*, (1977) 578.
- ⁶⁹ R.A.Zoppi e M-A.De Paoli, *Quím.Nova*, **16**, (1993) 15.
- ⁷⁰ J.L.Bredas e G.B.Street, *Acc.Chem.Res.*, **18**, (1985) 309.
- ⁷¹ N.L.D.Somarisi e A.G.Mac Diarmid, *J.Appl.Electrochem.*, **18**, (1988) 92.
- ⁷² P.N.Bartlet e P.R.Birkin, *Synth.Met.*, **61**, (1993) 15.
- ⁷³ C.Arbizzani, M.Mastragostino e B.Scrosati, "Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers", H.S.Nalwa ed., vol.4, John Wiley & Sons Ltd., Nova Iorque, (1997) Cap.11.
- ⁷⁴ S. das Neves e M.-A De Paoli, *Synth.Met.*, **96**, (1998) 49.
- ⁷⁵ L.Micaroni e M-A.De Paoli, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **43**, (1996) 79.

-
- ⁷⁶ J..Burroughes, D.D.C.Bradley, A.R.Brown, R.N.Marks, K.Mackay, R.H.Fried, P.L.Burn e A.B.Holmes, *Nature*, **347**, (1990) 539.
- ⁷⁷ J.R.Ellis, '*Handbook od Conducting Polymers*', T.A.Skotheim ed., Marcel Dekker Inc., vol 1, Nova Iorque, (1996) Cap. 13.
- ⁷⁸ J.M.Sansifena, V.Olazábal, T.F.Otero, C.N.Polo da Fonseca e M.-A De Paoli, *J.C.S.Chem.Comm.*, (1997) 2217.
- ⁷⁹ A.P.Monkman, P.N.Adams, P.N.Laughlin e E.R.Holland, *Synth.Met.*, **69**, (1995) 183.
- ⁸⁰ R.Bodalia, R.Stern, C.Batich, R.Duran, *J.Polym.Sci, Polym.Chem.*, **31**, (1993) 2123.
- ⁸¹ L.H.C.Mattoso, *Quím.Nova*, **19**(4), (1996) 388.
- ⁸² W.A.Gazotti,Jr. e M-A.De Paoli, *Synth.Met*, **80**, (1996) 263-269.
- ⁸³ W.A.Gazotti,Jr., R.Faez e M-A.De Paoli, *J.Electroanal.Chem.*, **415**, (1996) 107-113.
- ⁸⁴ R.J.H.Clark, *The Chemistry of Titanium e Vanadium*, Elsevier Publishing Company (1968) 267.
- ⁸⁵ D.Gonçalves, B.Matvienko e L.O.S.Bulhões, *Electrochim. Acta.*,**39**, (1994) 2271.
- ⁸⁶ H.Yamada e Y.Yamamoto, *Surf.Sci.*, **134**, (1983) 71
- ⁸⁷ P.Falaras, M.Grätzel, A.Hugot-Le Goff, M.Nazeerudin e E.Vrachnou, *J.Electrochem.Soc.*, **140**(6), (1993) L92-94.
- ⁸⁸ A.Hagfeldt, U.Björkstén e S-E.Lindquist, *Sol.Energy Mater.Sol.Cells*, **27**, (1992) 293.
- ⁸⁹ S-E.Lindquist, B.Finnström e L.Tegnér, *J.Electrochem.Soc.*, **130**, (1983) 351.
- ⁹⁰ B.O'Reagan, J.Moser, M.Anderson e M.Grätzel, *J.Phys.Chem.*, **94**, (1990) 8720.
- ⁹¹ L.M.Carvalho, P.Guegan, H.Cheradame e A.S.Gomes, *Eur.Polym.J.*, **33**(10-12), (1997) 1741.
- ⁹² G.G.Silva, N.H.T.Lemes, C.N.Polo da Fonseca, M.-A De Paoli, *Solid State Ionics*, **93** (1997) 105.

-
- ⁹³ A.E.Wolfenson, R.M.Torresi, T.J.Bonagamba, M.-A De Paoli e H.Panepucci, *Solid State Ionics*, **85**, (1996) 219.
- ⁹⁴ T.Takeota, H.Ohno e E.Tsuchida, "Polymers for Advanced Technologies" volume 4, John Willey and Sons., Chichester (1993).
- ⁹⁵ W.H.Meyer, *Adv. Mater.*, **10**(6), (1998) 439.
- ⁹⁶ D.E.Fenton, J.M.Parker e P.V.Wright, *Polymer*, **14**, (1973), 589.
- ⁹⁷ Y. Marcus, "Ion Solvation", John Willey and Sons., Chichester, (1985).
- ⁹⁸ C.Berthier, W.GoGorecki, M.Minier, M.B.Armand, J.M.Chabagno e P.Rigaud, *Solid State Ionics*, **11**, (1983) 91.
- ⁹⁹ J.S.Tonge e D.F. Shiver, "Polymers for Eletronic Applications", CRC Press, Boca Raton, (1989).
- ¹⁰⁰ J-L. Souquet, D.Duclot e M.Levy, *Solid State Ionics*, **85**, (1996), 149.
- ¹⁰¹ C.A. Vicente, *Progress in Solid State Chemistry*, **17**, (1987), 145.
- ¹⁰² A. P.de Almeida, G.G.Silva e M-A.De Paoli, *Polym. Eng. & Sci.*, (1998) no prelo.
- ¹⁰³ A.Kumar, P.G.Santangelo, N.S.Lewis, *J.Phys.Chem.*, **96**, (1992) 834.
- ¹⁰⁴ J.Moser, S.Punchihewa, P.P.Infelt e M.Grätzel, *Langmuir*, **7**, (1991) 3012.
- ¹⁰⁵ E.M.Geniès e M.Lapkowski, *J.Electroanal.Chem.*, **220**, (1987) 67-82.
- ¹⁰⁶ R.M.Alberici, Tese de Doutorado, Instituto de Química, Unicamp, (1996).
- ¹⁰⁷ A.Mills e S.Le Hunte, *J.Photochem.Photobiol.A:Chem.*, **108**, (1997) 1.
- ¹⁰⁸ A.Wahl, M.Ulmann, A.Carroy, M.Dolata, P.Kedzierzawski, C.Chstelian, A.Monnier e J.Augustynski, *J.Electroanal.Chem.*, **396**, (1995) 41.
- ¹⁰⁹ G.J.Meyer ed., *Prog.Inorg.Chem.*, **44**, (1997).
- ¹¹⁰ R.Argazzi, C.A.Bignozzi, T.A.Heimer, F.N.Castellano e G.J.Meyer, *Inorg.Chem.*, **33**, (1994) 5741.
- ¹¹¹ S.Das, C.S.Rajesh, C.H.Suresh, K.G.Thomas, A.Ajayaghosh, C.Nasr, P.V.Kamat e M.V.George, *Macromolecules*, **28**, (1995) 4249.
- ¹¹² I.Bedja, S.Hotchandani, P.V.Kamat, *J.Phys.Chem.*, **98**, (1994) 4133.