

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**DESENVOLVIMENTO DE ELETRÓLITO GEL POLIMÉRICO À BASE DE
XANTANA PARA APLICAÇÃO EM CÉLULA SOLAR SENSIBILIZADA POR
CORANTE DE ESTADO QUASE SÓLIDO**

Fabiele Collovini Tavares

Tese de Doutorado

Porto Alegre, maio de 2019.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**DESENVOLVIMENTO DE ELETRÓLITO GEL POLIMÉRICO À BASE DE
XANTANA PARA APLICAÇÃO EM CÉLULA SOLAR SENSIBILIZADA POR
CORANTE DE ESTADO QUASE SÓLIDO**

Fabiele Collovini Tavares

Tese realizada sob a orientação do Prof. Dr. Marcos José Leite Santos e coorientação do Prof. Dr. César Oropesa Avellaneda, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, maio de 2019.

*Dedico este trabalho
aos meus pais, Paulo e Eliane.*

Agradecimentos

Primeiramente, quero agradecer as pessoas que fizeram e fazem ser possíveis todos os meus sonhos e projetos, que me apoiam mesmo sem entender meus motivos e que me ensinaram que o estudo é a nossa maior riqueza. Pai e mãe obrigada por tudo! Sem vocês nada seria possível.

À minha irmã Franciele por me escutar, me aconselhar e me apoiar sempre. Aos meus sobrinhos Rafaella e Arthur que me encham de orgulho e me dão a recarga de alegria diária.

Ao meu namorado Bruno por estar ao meu lado em mais este desafio e que sempre entendeu minha ausência, obrigada por tua compreensão e amor.

Ao meu orientador, o professor Marcos Leite, pelo apoio, o incentivo, os ensinamentos e a compreensão durante este trabalho.

Ao meu coorientador, o professor César Avellaneda, que mesmo a distância sempre me auxiliou e me aconselhou, muito obrigada pela sua amizade e apoio.

Ao professor Sherdil Khan pelo esclarecimento das minhas inúmeras dúvidas sobre impedância.

Aos meus colegas do Laboratório de Materiais Aplicados e Interfaces, muito obrigada pelos ensinamentos diários, obrigada pelos muitos litros de café compartilhados e pelos pastéis com cerveja na Elo, tenho certeza que sentirei falta disto.

Aos colegas que se mostraram grandes amigos durante estes 4 anos: Lílian, Emerson, Tatiane e Matheus. Sei que os dias se tornaram mais leves por causa da companhia de vocês. Obrigada por me escutarem nos dias “estranhos”, pelo apoio e pelos inúmeros conselhos.

Quero agradecer novamente ao Emerson e ao Matheus pela imensa ajuda na montagem e caracterização das células solares, que me acompanharam durante finais de semana e muitas vezes deixaram de fazer suas atividades para me auxiliar na concretização deste trabalho.

À Luana por ser a melhor *housemate* que tive durante esses 10 anos morando longe de casa, obrigada por ser essa amiga incrível que eu pude contar em todos os momentos.

As minhas “amigas de Pelotas”: Jordana, Dóris, Bruna e Lara. Obrigada por serem as melhores amigas que eu poderia ter, que mesmo a distância me escutam e aconselham muitas vezes. Principalmente a Jordana, por ter me ensinado muitas coisas nos primeiros

anos de vivência em Porto Alegre, sinto e sentirei muitas saudades dos nossos “dias de bolsa”.

A todos os colegas e professores que direta ou indiretamente contribuíram para execução e elaboração deste trabalho, seja com esclarecimento de dúvidas ou pelo empréstimo de equipamentos.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais pela assistência.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela infraestrutura e a oportunidade.

Aos órgãos de fomento: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) (Processo 141930/2018-7) pela bolsa de doutorado.

Sumário

1.	INTRODUÇÃO.....	1
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1	ELETRÓLITO POLIMÉRICO	3
2.1.1	Classificação dos eletrólitos poliméricos	5
2.2	XANTANA.....	7
2.3	CÉLULAS SOLARES.....	9
2.3.1	Contexto histórico	9
2.3.2	Funcionamento e tipos de célula fotovoltaica	10
2.4	CÉLULA SOLAR SENSIBILIZADA POR CORANTE.....	11
2.5	ELETRÓLITO EM CÉLULA SOLAR SENSIBILIZADA POR CORANTE ..	15
2.5.1	Aditivos em eletrólitos.....	17
2.5.1.1	Compostos contendo nitrogênio	18
2.5.1.1.1	Líquidos iônicos	19
2.5.1.2	Plastificantes	19
3.	OBJETIVOS.....	21
3.1	OBJETIVO GERAL.....	21
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
4.	PARTE EXPERIMENTAL.....	22
4.1	MATERIAIS.....	22
4.2	PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRÓLITOS GEL POLIMÉRICOS	23
4.2.1	Estudo da adição de diferentes aditivos.....	23
4.2.2	Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	25
4.2.3	Determinação da viscosidade por reologia.....	27
4.2.4	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	27
4.2.5	Análise termogravimétrica (TGA).....	28

4.2.6 Voltametria cíclica.....	28
4.2.7 Espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis)	28
4.3 MONTAGEM DA CÉLULA SOLAR SENSIBILIZADA POR CORANTE ...	28
4.3.1 Processo de limpeza do vidro condutor	28
4.3.2 Eletrodo (ânodo)	29
4.3.3 Contra eletrodo (cátodo).....	29
4.3.4 Selagem	29
4.4 CARACTERIZAÇÃO DA CÉLULA SOLAR SENSIBILIZADA POR CORANTE	30
4.4.1 Curvas <i>IV</i>	30
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
5.1 CONDUTIVIDADE IÔNICA	31
5.1.1 Estudo da presença do aditivo GuSCN	31
5.1.2 Estudo da presença de aditivos com heterocíclicos nitrogenados	35
5.1.3 Estudo do efeito da concentração do plastificante gama butirrolactona.....	39
5.1.4 Mecanismo de transporte iônico.....	41
5.1.4.1 Estudo da presença de aditivos contendo nitrogênio.....	42
5.1.4.2 Efeito da concentração do plastificante gama butirrolactona	44
5.2 PROPRIEDADES REOLÓGICAS E TÉRMICAS.....	45
5.2.1 Determinação da viscosidade	45
5.2.2 Determinação da temperatura de transição vítrea (T_g)	50
5.2.3 Análise termogravimétrica	52
5.3 REVERSIBILIDADE ELETROQUÍMICA	55
5.4 DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO	61
5.5 ESTABILIDADE ELETROQUÍMICA.....	70
5.6 ANÁLISE ÓPTICA DOS ELETRÓLITOS	75
5.7 CARACTERIZAÇÃO DA DSSC DE ESTADO QUASE SÓLIDO	76

5.7.1 Estudo da presença de aditivos com heterocíclicos nitrogenados	77
5.7.2 Efeito da concentração do plastificante gama butirrolactona	80
6. CONCLUSÕES	83
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84

Lista de Figuras

Figura 1. Mecanismo de condução iônica: (a) cátion se movendo dentro de uma cadeia polimérica, (b) cátion se movendo entre cadeias adjacentes, (c) e (d) formação de agregados iônicos, que interagem dentro da própria cadeia e com íons adjacentes, respectivamente. (Adaptado) ¹⁷	4
Figura 2. Estrutura química da xantana.	8
Figura 3. Representação esquemática do funcionamento de uma DSSC. (Adaptado) ..	13
Figura 4. Diagrama de energia da DSSC, valores estimados vs. NHE (Eletrodo-padrão de hidrogênio (NHE- do inglês <i>Normal Hydrogen Electrode</i>)). (Adaptado) ⁹⁰	15
Figura 5. Estrutura química dos aditivos: (a) tiocianato de guanidina, (b) 4- <i>tert</i> -butilpiridina, (c) 1,2-dimetil imidazol, (d) 2-metil imidazol, (e) γ -butirolactona (GBL); os líquidos iônicos: (f) iodeto de butil-3-metil imidazol (BMMI.I) e (g) iodeto de 3-etil-1,2-dimetil imidazol (EMMI.I).	23
Figura 6. Representação esquemática do suporte utilizado para medidas eletroquímicas.	26
Figura 7. Gráficos de Nyquist dos eletrólitos contendo (a) I/I ₃ , (b) (I/I ₃)/ GuSCN à temperatura ambiente e (c) circuito equivalente para I/I ₃	33
Figura 8. (a) Gráficos de Nyquist dos eletrólitos contendo (I/I ₃), GuSCN e diferentes aditivos heterocíclicos nitrogenados à temperatura ambiente e (b) circuito equivalente para o eletrólito contendo o (I/I ₃)/ GuSCN/ 4tBP.	36
Figura 9. Gráficos de Nyquist dos eletrólitos contendo (I/I ₃), GuSCN e BMMI.I ou EMMI.I.	38
Figura 10. (a) Gráfico de Nyquist dos eletrólitos contendo (I/I ₃)/ GuSCN e diferentes concentrações de GBL à temperatura ambiente e (b) circuito equivalente para o eletrólito contendo I/I ₃ , GuSCN e 0,5 M GBL.	40
Figura 11. Gráfico de condutividade em função da temperatura para um ajuste de acordo com a equação de VTF (linhas tracejadas): (a) I/I ₃ e (I/I ₃)/ GuSCN e (b) (I/I ₃)/ GuSCN e aditivos com heterocíclicos nitrogenados.	43
Figura 12. Gráfico de condutividade em função da temperatura para um ajuste de acordo com a equação de VTF (linhas tracejadas) para os eletrólitos com (I/I ₃)/ GuSCN e BMMI.I ou EMMI.I.	44

Figura 13. Gráfico de condutividade em função da temperatura para um ajuste de acordo com a equação de VTF (linhas tracejadas) para os eletrólitos com $(I/I_3)/ GuSCN$ e diferentes concentrações de GBL.	45
Figura 14. Viscosidade em função da temperatura para o eletrólito somente com o I/I_3 e com a adição de $(I/I_3)/ GuSCN$	47
Figura 15. Viscosidade em função da temperatura para os eletrólitos com diferentes aditivos com heterocíclicos nitrogenados.	48
Figura 16. Viscosidade em função da temperatura para os eletrólitos com $(I/I_3)/ GuSCN$ e BMMLI ou EMMLI.	49
Figura 17. Viscosidade em função da temperatura medidas para os eletrólitos com diferentes concentrações de GBL.	50
Figura 18. Termograma para os eletrólitos com adição: (a) I/I_3 , (b) $(I/I_3)/GuSCN$, (c) $(I/I_3)/ GuSCN/ 4tBP$, (d) $(I/I_3)/ GuSCN/ 1,2-D-Im$ e (e) $(I/I_3)/ GuSCN/ 2-M-Im$	53
Figura 19. Termograma para os eletrólitos com $(I/I_3)/ GuSCN$ e com a adição de líquidos iônicos: (a) BMMLI e (b) EMMLI.	54
Figura 20. Termograma para os eletrólitos com $(I/I_3)/ GuSCN$ e diferentes concentrações de GBL: (a) 0,08 M, (b) 0,5 M e (c) 1 M.	55
Figura 21. Voltamogramas cíclicos para os eletrólitos contendo: (a) I/I_3 e $(I/I_3)/ GuSCN$, (b) $(I/I_3)/ GuSCN$ e os diferentes aditivos com heterocíclicos nitrogenados com velocidade de varredura de $100 mV.s^{-1}$	57
Figura 22. Voltamogramas cíclicos para os eletrólitos com $(I/I_3)/ GuSCN$ e BMMLI ou EMMLI com velocidade de varredura de $100 mV.s^{-1}$	59
Figura 23. Voltamogramas dos eletrólitos contendo $(I/I_3)/ GuSCN$ e diferentes concentrações de GBL, com velocidade de varredura de $100 mV.s^{-1}$	60
Figura 24. Voltamogramas com diferentes velocidades de varredura e $\log(I_p)$ versus $\log(v)$ dos eletrólitos contendo xantana etilenoglicol e: (a) I/I_3 , (b) $(I/I_3)/ GuSCN$, (c) $(I/I_3)/ GuSCN/ 4tBP$, (d) $(I/I_3)/ GuSCN/ 1,2-D-Im$ e (e) $(I/I_3)/ GuSCN/ 2-M-Im$	63
Figura 25. Voltamograma com diferentes velocidades de varredura e $\log(I_p)$ versus $\log(v)$ para os eletrólitos com $(I/I_3)/ GuSCN$ e diferentes líquidos iônicos: (a) BMMLI e (b) EMMLI.	64

Figura 26. Voltamogramas com diferentes velocidades de varredura e $\log(I_p)$ versus $\log(v)$ obtidos dos eletrólitos contendo $(I/I_3)/GuSCN$ e diferentes concentrações de GBL: (a) 0,08 M, (b) 0,5 M e (c) 1 M.	65
Figura 27. Gráfico de I_p versus $v^{1/2}$ para os eletrólitos com: (a) I/I_3 , (b) $(I/I_3)/GuSCN$, (c) $(I/I_3)/GuSCN/4tBP$, (d) $(I/I_3)/GuSCN/1,2-D-Im$ e (e) $(I/I_3)/GuSCN/2-M-Im$	67
Figura 28. Gráfico de I_p versus $v^{1/2}$ para os eletrólitos com $(I/I_3)/GuSCN$ e diferentes líquidos iônicos: (a) BMMI.I e (b) EMMI.I.	68
Figura 29. Gráfico de I_p versus $v^{1/2}$ para os eletrólitos contendo $(I/I_3)/GuSCN$ e diferentes concentrações de GBL: (a) 0,08 M (b) 0,5 M e (c) 1 M.	68
Figura 30. 50 ciclos voltamétricos obtidos com velocidade de varredura de $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ para os eletrólitos contendo diferentes aditivos: (a) I/I_3 , (b) $(I/I_3)/GuSCN$, (c) $(I/I_3)/GuSCN/4tBP$, (d) $(I/I_3)/GuSCN/1,2-D-Im$ e (e) $(I/I_3)/GuSCN/2-M-Im$	72
Figura 31. 50 ciclos voltamétricos com velocidade de varredura de $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ para os eletrólitos contendo $(I/I_3)/GuSCN$ e diferentes líquidos iônicos: (a) BMMI.I e (b) EMMI.I.	73
Figura 32. 50 ciclos voltamétricos com velocidade de $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ para os eletrólitos contendo $(I/I_3)/GuSCN$ e diferentes concentrações de GBL: (a) 0,08 M, (b) 0,5 M e (c) 1 M.	74
Figura 33. Espectros de absorção na região do UV-Vis normalizados para os eletrólitos contendo xantana, etilenoglicol e I/I_3 e com: diferentes aditivos nitrogenados, com os líquidos iônicos (BMMI.I e EMMI.I) e com diferentes concentrações de GBL.	76
Figura 34. Curvas de corrente versus potencial das DSSCs montadas com os eletrólitos poliméricos contendo o I/I_3 e com a adição $GuSCN$	77
Figura 35. Curvas de corrente versus potencial das DSSCs dos eletrólitos com a adição dos diferentes aditivos contendo heterocíclicos nitrogenados.	78
Figura 36. Curvas de corrente versus potencial das DSSCs contendo os eletrólitos com a adição de diferentes líquidos iônicos.	80
Figura 37. Curvas de corrente versus potencial das DSSCs preparadas com os eletrólitos com a adição de diferentes concentrações de GBL.	81

Lista de Tabelas

Tabela 1. Composição dos eletrólitos com diferentes aditivos.	25
Tabela 2. Parâmetros obtidos pelo ajuste dos dados experimentais com o circuito equivalente para os eletrólitos I/I ₃ e (I/I ₃)/ GuSCN.	34
Tabela 3. Condutividade iônica (σ) medida a 25 °C e a 80 °C para o eletrólito somente com o I/I ₃ e com a adição de (I/I ₃)/ GuSCN.....	35
Tabela 4. Parâmetros obtidos pelo ajuste dos dados experimentais com o circuito equivalente para os eletrólitos com diferentes aditivos heterocíclicos nitrogenados.	37
Tabela 5. Condutividade iônica (σ) medida a 25 °C e a 80 °C para o eletrólito contendo (I/I ₃), GuSCN e diferentes aditivos nitrogenados.	37
Tabela 6. Parâmetros obtidos pelo ajuste dos dados experimentais com o circuito equivalente para os eletrólitos contendo (I/I ₃)/ GuSCN e diferentes líquidos iônicos.	39
Tabela 7. Condutividade iônica (σ) medida a 25 °C e a 80 °C para os eletrólitos contendo (I/I ₃), GuSCN e os líquidos iônicos BMMLI e EMMLI.....	39
Tabela 8. Parâmetros obtidos pelo ajuste dos dados experimentais com o circuito equivalente para os eletrólitos contendo (I/I ₃)/ GuSCN e diferentes concentrações de GBL.	41
Tabela 9. Condutividade iônica (σ) medida a 25 °C e a 80 °C para os eletrólitos com a adição de (I/I ₃)/ GuSCN e diferentes concentrações de GBL.....	41
Tabela 10. Viscosidade (η) medida a 25 °C e a 80 °C para os eletrólitos contendo (I/I ₃) e GuSCN.	47
Tabela 11. Viscosidade (η) medida a 25 °C e a 80 °C para os eletrólitos com a adição de (I/I ₃)/ GuSCN e diferentes aditivos com heterocíclicos nitrogenados.	48
Tabela 12. Viscosidade (η) medida a 25 °C e a 80 °C para os eletrólitos com a adição de (I/I ₃)/ GuSCN e BMMLI ou EMMLI.	49
Tabela 13. Viscosidade (η) medida a 25 °C e a 80 °C para os eletrólitos com a adição de (I/I ₃)/ GuSCN e diferentes concentrações de GBL.	50
Tabela 14. Temperatura de transição vítrea (T_g) dos eletrólitos gel poliméricos à base de xantana.....	52
Tabela 15. Parâmetros obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos para os eletrólitos com diferentes aditivos nitrogenados para uma velocidade de varredura de 100 mV.s ⁻¹	58

Tabela 16. Parâmetros obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos para os eletrólitos com (I/I ₃)/ GuSCN e BMMI.I ou EMMI.I para uma velocidade de varredura de 100 mV.s ⁻¹	59
Tabela 17. Parâmetros obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos para os eletrólitos com (I/I ₃)/ GuSCN e com diferentes concentrações de GBL para uma velocidade de varredura de 100 mV.s ⁻¹	60
Tabela 18. Coeficiente de difusão dos íons triiodeto para os eletrólitos contendo diferentes aditivos nitrogenados, líquidos iônicos e plastificantes.	70
Tabela 19. Valores de E _{pa} e I _{pa} no primeiro e no quinquagésimo ciclo de varredura, e a variação que ocorreu destes parâmetros nos ciclos mencionados para os eletrólitos com diferentes aditivos nitrogenados.	73
Tabela 20. Valores de E _{pa} e I _{pa} no primeiro e no quinquagésimo ciclo de varredura, e a variação que ocorreu destes parâmetros nos ciclos mencionados para os eletrólitos com (I/I ₃)/ GuSCN e diferentes concentrações de GBL.	75
Tabela 21. Parâmetros elétricos das DSSCs preparadas com os eletrólitos contendo (I/I ₃)/ GuSCN e os diferentes aditivos nitrogenados.	79
Tabela 22. Parâmetros elétricos das DSSCs preparadas com os eletrólitos contendo (I/I ₃)/ GuSCN e os diferentes líquidos iônicos.	80
Tabela 23. Parâmetros elétricos das DSSCs preparadas com os eletrólitos contendo (I/I ₃)/ GuSCN e diferentes concentrações de GBL.	82

Lista de abreviaturas e siglas

1,2-D-Im: 1,2-dimetil imidazol

2-M-Im: 2-metil imidazol

4tBP: 4-*tert*-butilpiridina

BC: Banda de condução

BV: Banda de valência

BMMLI: Iodeto de butil-3-metil imidazol

DSC: Calorimetria exploratória diferencial

DSSC: Célula solar sensibilizada por corante (do inglês: *Dye Sensitized Solar Cell*)

EMMI.I: Iodeto de 3-etil-1,2-dimetil imidazol

E_{pa} : Potencial de pico anódico

E_{pc} : Potencial de pico catódico

FF: Fator de preenchimento (do inglês: *Fill Factor*)

FTO: Óxido de estanho dopado com flúor (do inglês: *Fluorine-doped Tin Oxide*)

GBL: γ -butirolactona

GuSCN: Tiocianato de guanidina

HOMO: Orbital molecular ocupado de maior energia (do inglês: *Highest Occupied Molecular Orbital*)

I_{max} : Fotocorrente máxima

I_{pa} : Corrente de pico anódico

I_{pc} : Corrente de pico catódico

I_{sc} : Corrente de curto circuito (do inglês: *short circuit current*)

l : espessura

LUMO: Orbital molecular desocupado de menor energia (do inglês: *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*)

N719: Di-tetrabutyl amônio cis-bis(isotiocianato) bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilato) rutênio (II)

NHE: Eletrodo-padrão de hidrogênio (do inglês: *Normal Hydrogen Electrode*)

PEO: Poli (óxido de etileno)

P_{max} : Potência gerada no ponto máximo

P_{th} : Potência teórica

R_b : Resistência do eletrólito (do inglês: *bulk electrolyte resistance*)

R_s : Resistência ôhmica

R_{TC} : Resistência a transferência de carga

T_g : Temperatura de transição vítrea

UV-VIS: Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível

V_m : Potencial máximo

V_{oc} : Potencial de circuito aberto (do inglês: *open circuit potential*)

VTF: Vogel-Tamman-Fulcher

η : Eficiência de conversão de energia

σ : Condutividade iônica.

Resumo

Título: Desenvolvimento de eletrólito gel polimérico à base de xantana para aplicação em célula solar sensibilizada por corante de estado quase sólido

Autor: Fabiele Collovini Tavares

Orientador: Prof. Marcos José Leite Santos

Coorientador: Prof. César Oropesa Avellaneda

Um dos maiores desafios na montagem de células solares sensibilizadas por corante (DSSC) que sejam eficientes e estáveis, é evitar vazamento do eletrólito durante a selagem e funcionamento do dispositivo. O principal objetivo deste trabalho é a obtenção de eletrólitos gel poliméricos à base de xantana, que é um polímero natural de origem microbiana e de fácil obtenção, que promove a gelificação do eletrólito. Também foram preparados eletrólitos poliméricos com a presença de diferentes aditivos: compostos nitrogenados (incluindo líquidos iônicos) e com diferentes concentrações de plastificante. Foram avaliadas as propriedades eletroquímicas, ópticas e térmicas dos eletrólitos e como esses aditivos iriam influenciar nos parâmetros elétricos e na eficiência de DSSCs. Todos os eletrólitos apresentaram alta condutividade iônica (10^{-4} a 10^{-3} S.cm⁻¹ a 25 °C) com condução majoritariamente via mecanismo de Vogel-Tamman-Fulcher (VTF). Os eletrólitos apresentaram um comportamento eletroquímico característico de sistema quase-reversível, boa estabilidade térmica e eletroquímica e não apresentaram absorção na região do visível. Entre os aditivos nitrogenados, a 4-*tert*-butilpiridina resultou nos melhores resultados em termos de aumento de V_{oc} . Embora a presença de plastificantes resultou em menores valores de V_{oc} , o aumento de fotocorrente foi superior resultando nas DSSCs mais eficientes montadas neste trabalho. Os resultados obtidos mostram que a xantana é um bom material para montagem de DSSC de estado quase sólido e com a adição de 4-*tert*-butilpiridina ou o plastificante é possível obter células solares com boa eficiência.

Palavras-chave: eletrólitos gel poliméricos; célula solar sensibilizada por corante; xantana.

Abstract

Title: Development of xanthan-based gel electrolyte for application in quasi-solid dye-sensitized solar cell

Author: Fabiele Collovini Tavares

Advisor: Prof. Marcos José Leite Santos

Co-advisor: Prof. César Oropesa Avellaneda

One of the biggest challenges is the assembly of efficient and stable dye sensitized solar cells (DSSCs) is avoiding leakage of the electrolyte during the sealing and operation. The main goal of the present study is to obtain gel polymer electrolytes based on xanthan, which is an easily obtained natural polymer of microbial origin that promotes gelation of the electrolyte. Polymeric electrolytes were also prepared with the presence of different additives: nitrogen compounds (including ionic liquids) and with different concentrations of plasticizer. Evaluating the electrochemical, optical and thermal properties of the electrolytes and how these additives would influence the electrical parameters and the efficiency of the prepared DSSCs. All electrolytes present a high ionic conductivity (10^{-4} to 10^{-3} S.cm⁻¹ at 25° C) with conduction predominantly via Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) mechanism. The electrolytes presented an electrochemical behavior characteristic of a quasi-reversible system, good thermal and electrochemical stability and no absorption mode in the visible region. Among the nitrogenous additives, 4-*tert*-butylpyridine resulted in the best results in terms of increase of V_{oc} . Although the presence of plasticizers resulted in lower values of V_{oc} , the increase of photocurrent was higher resulting in the more efficient DSSCs obtained in this study. The results obtained show that xanthan is a good material for assembly of quasi-solid DSSC and with the addition of 4-*tert*-butylpyridine or the plasticizer it is possible to obtain solar cells with good efficiency.

Keywords: gel polymer electrolytes; dye sensitized solar cell; xanthan.

1. INTRODUÇÃO

Durante o século 20, a maioria dos estudos envolvendo polímeros convencionais foram destinados a obtenção de materiais estruturais ou aplicação como isolantes elétricos. A primeira utilização de polímeros para obtenção de eletrólitos sólidos foi relatada em 1973 por Wright e colaboradores, que combinaram poli (óxido de etileno) (PEO) com sais de sódio e potássio. Foi observado neste estudo que a condução dos íons se dava por um processo de coordenação entre os heteroátomos do polímero e o cátion do sal, e que os valores de condutividade iônica aumentavam com a redução do grau de cristalinidade do sistema.¹ Neste período os eletrólitos sólidos eram constituídos de compostos inorgânicos como Li_3N , AgI e β -alumina, que embora apresentassem altos valores de condutividade iônica, a alta energia despendida para o seu processamento tornava inviável sua aplicação em escala industrial. A utilização de eletrólitos poliméricos como um potencial material para aplicações eletroquímicas foi realizado por Armand em 1978.^{2,3} Desde então, esta classe de eletrólitos tem sido explorada em muitas áreas que envolvem necessidades atuais como o armazenamento e conversão de energia em capacitores,⁴ dispositivos eletrocromáticos,⁵ células combustíveis⁶ e células solares sensibilizadas por corante.⁷

O grande esforço dedicado à pesquisa em células solares sensibilizadas por corante (DSSC- do inglês *dye sensitized solar cell*) nos últimos 25 anos resultou em um melhor entendimento do funcionamento do dispositivo, que refletiu no desenvolvimento de novos materiais e arquiteturas, sempre com objetivo de melhorar eficiência e estabilidade. Uma das alternativas que tem sido explorada para melhorar a estabilidade dos dispositivos é a substituição do eletrólito líquido por eletrólitos gel, que possibilita a selagem do dispositivo de forma simples e eficiente; evitando a perda de eficiência dos dispositivos resultante dos vazamentos e evaporação do solvente. No âmbito do desenvolvimento sustentável a utilização de polímeros naturais, como polissacarídeos e proteínas, para desenvolver eletrólitos poliméricos vem se tornando uma alternativa de grande interesse em diversas áreas.⁸⁻¹¹ Dentre os polímeros naturais a xantana tem extrema importância comercial, sendo o polímero natural mais utilizado industrialmente no mundo. A xantana é não tóxica, com baixo preço quando sintetizado em laboratório e estável em diferentes condições de pH e temperatura.¹² Considerando diversos estudos sobre a caracterização da xantana e a ausência da aplicação deste polímero como eletrólito polimérico para DSSC, o objetivo principal do presente trabalho foi obter eletrólitos gel poliméricos à base de xantana, montar DSSCs com estes eletrólitos e

testar a versatilidade deste eletrólito em permitir a inclusão de diferentes aditivos descritos na literatura com efeitos positivos na eficiência das DSSCs.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ELETRÓLITO POLIMÉRICO

Eletrólitos poliméricos são sistemas formados por polímeros que apresentam heteroátomos (como o oxigênio, enxofre e nitrogênio) em sua cadeia, atuando como solvente para dissociação de diversos sais.¹³ Quando um sal é introduzido em um polímero e a energia de solvatação dos íons no polímero hospedeiro for maior que a energia de ionização do sal, os íons iram se separar e se ligar aos heteroátomos do polímero através de ligações coordenadas. Essa ligação ocorre devido a presença de pares de elétrons isolados nos heteroátomos.¹⁴ Sendo esta a característica principal que distingue os eletrólitos poliméricos de outros condutores iônicos.^{15,16}

O mecanismo de condução iônica em eletrólitos poliméricos é atribuído majoritariamente ao movimento dos cátions, entre os sítios de coordenação situados na cadeia polimérica ou entre cadeias adjacentes. A Figura 1 mostra um esquema para esses mecanismos: na Figura 1(a) o cátion se move entre os sítios de coordenação situados na mesma cadeia polimérica, na Figura 1(b) o cátion se move entre sítios de coordenação de cadeias vizinhas. Nas Figura 1(c) e (d) são mostradas a condução iônica por meio de interações íon-íon, que pode ocorrer devido a formação de aglomerados iônicos, no primeiro caso o aglomerado se dissocia parcialmente pela interação com a cadeia polimérica e no segundo caso a dissociação se dá com a interação entre os aglomerados. Este tipo de condução iônica é limitado pela concentração de íons no interior do polímero hospedeiro.¹⁷ Assim, a escolha do polímero depende de vários fatores, por exemplo, a presença de grupos funcionais com características de doador de elétrons que possam coordenar os cátions do sal, baixo impedimento estérico e baixa tendência a formação de domínios cristalinos.

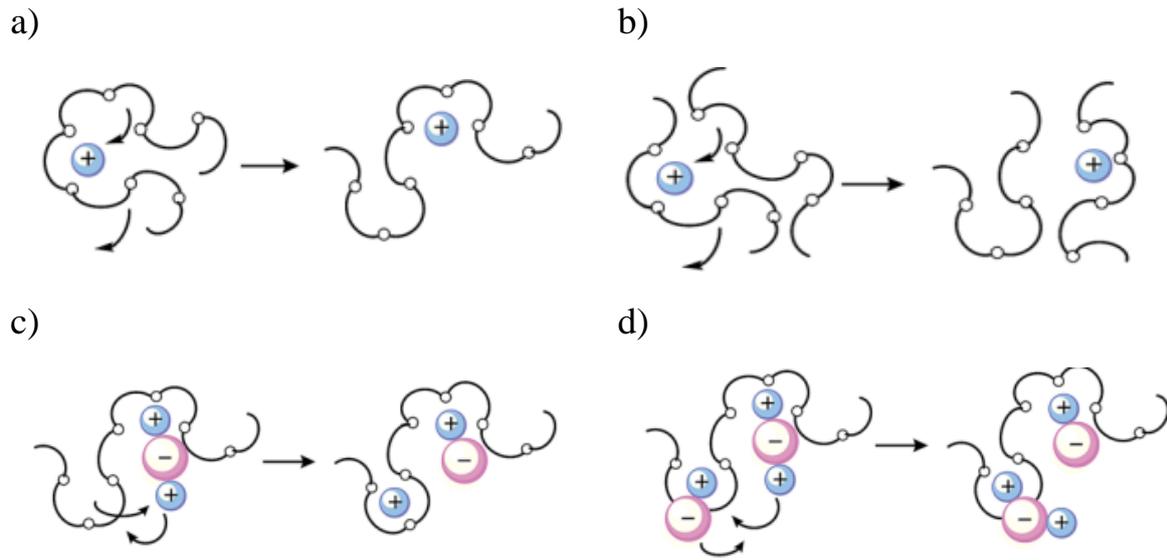


Figura 1. Mecanismo de condução iônica: (a) cátion se movendo dentro de uma cadeia polimérica, (b) cátion se movendo entre cadeias adjacentes, (c) e (d) formação de agregados iônicos, que interagem dentro da própria cadeia e com íons adjacentes, respectivamente. (Adaptado)¹⁷

A movimentação iônica dentro de uma mesma cadeia ou entre cadeias adjacentes pode ocorrer de duas formas: i) através dos saltos dos cátions entre os sítios de coordenação e ii) através da movimentação da cadeia polimérica que auxilia no contato dos heteroátomos com os cátions. A condução iônica é um processo termicamente ativado, ou seja, com o aumento da temperatura há um aumento da energia cinética das moléculas, acelerando assim os processos de coordenação entre heteroátomos e cátions. Assim, assume-se que o mecanismo de transporte das espécies iônicas pode ser determinado pela dependência da condutividade iônica do eletrólito com a temperatura, e pode ser discutido por dois modelos principais: o modelo de Arrhenius ou o modelo de Vogel-Tamman-Fulcher (VTF).¹⁸⁻²²

A equação de Arrhenius é utilizada para descrever um mecanismo de condutividade iônica por ativação térmica, em que a mobilidade das cargas acontece por saltos entre os sítios de coordenação energeticamente favoráveis na rede polimérica, e é independente da participação do movimento das cadeias poliméricas. A Equação 1 descreve o modelo de Arrhenius, em que σ é a condutividade iônica, A é um fator pré-exponencial proporcional ao número de íons, E_a é a energia de ativação do sistema, k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura do sistema.²³ Sempre que a relação entre condutividade iônica e a temperatura

obedecerem a equação de Arrhenius a representação em um gráfico de $\log(\sigma)$ versus $1/T$ (K) apresenta uma relação de linearidade.²⁴

$$\sigma = A \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \quad \text{Equação 1}$$

No modelo de VTF a condutividade é interpretada como sendo um fenômeno em que o transporte das cargas acontece através do movimento de segmentos da cadeia polimérica, que ocorre acima de uma temperatura crítica, T_0 , na qual o volume livre é zero e T_0 é considerada igual a temperatura de transição vítrea (T_g). A Equação 2 descreve o modelo, em que o parâmetro A é associado ao número de portadores de carga efetivos do sistema, B corresponde a pseudo-energia de ativação necessária para a redistribuição do volume livre e R a constante dos gases ideais.¹⁸ Para a verificação desse modelo espera-se uma relação de linearidade de um gráfico de $\log(T^{1/2} \cdot \sigma)$ versus $1000/(T-T_0)$ (K).

$$\sigma(T) = AT^{-1/2} \exp\left(\frac{-B}{R(T-T_0)}\right) \quad \text{Equação 2}$$

Em eletrólitos gel poliméricos, existem apenas poucos e pequenos domínios cristalinos e a porção amorfa é majoritariamente dominante, portanto há um grande volume livre no sistema, o que facilita o movimento de segmentos da cadeia polimérica.²⁵ Assim como ocorre em eletrólitos poliméricos sólidos em temperaturas acima da T_g , o movimento iônico em um eletrólito gel pode ocorrer através de saltos de um sítio de coordenação para outro e através do movimento de segmentos da cadeia polimérica.^{23,25}

2.1.1 Classificação dos eletrólitos poliméricos

Os eletrólitos poliméricos são considerados promissores para aplicação em dispositivos eletroquímicos desde 1973 quando PEO foi utilizado para essa aplicação.¹ Desde então, vários grupos de pesquisa têm se dedicado a desenvolver eletrólitos poliméricos com alta condutividade iônica e com boa estabilidade eletroquímica, visando principalmente a aplicação em conversão e armazenamento de energia.²⁶ Com base nas várias rotas de preparação descritas na literatura, bem como as características físicas pretendidas e o tipo de polímero utilizado, os eletrólitos poliméricos podem ser divididos em três categorias: i) eletrólito polimérico sólido, ii) eletrólito polimérico composto e iii) eletrólito gel polimérico ou eletrólito polimérico plastificado.²⁶

i) *Eletrólito polimérico sólido* é obtido dissolvendo-se sais inorgânicos em um polímero com grupos funcionais polares, adicionalmente se faz o uso de um solvente para dissolução do sal e/ou do polímero, que posteriormente é evaporado, obtendo assim um filme polimérico sólido. Quando é necessário boa estabilidade mecânica para aplicações específicas são adicionados outros compostos em baixas concentrações que auxiliam na formação e estabilização do filme sólido como agentes reticulantes e plastificantes.²⁷

ii) *Eletrólito polimérico composto* é obtido pela inserção de materiais inorgânicos ou orgânicos com tamanho nanométricos, como argilas, óxidos metálicos, nanotubos de carbono, nitretos metálicos, carbonetos metálicos, sulfetos metálicos e materiais carbonatos.²⁸⁻³⁰ Cada tipo de material tem sua finalidade específica, que pode ser aumentar a estabilização dos íons através do aumento da constante dielétrica, diminuir a cristalinidade ou promover um caminho alternativo de condução iônica.³¹

iii) *Eletrólito gel polimérico ou eletrólito polimérico plastificado* (alguns autores dividem esse tipo de eletrólito em duas classificações) é obtido na forma de gel pela adição de um polímero que gelifica o eletrólito na presença de grandes quantidades de solvente ou plastificante. Os plastificantes aumentam o volume livre pela diminuição das atrações intermoleculares entre as cadeias poliméricas adjacentes, acarretando a mobilidade destas e adicionalmente reduzem a formação de aglomerados de sal, devido à alta constante dielétrica.^{18,27,32}

A maioria dos estudos encontrados na literatura baseiam se na utilização de polímeros sintéticos para obtenção de eletrólitos gel poliméricos como a poliacrilonitrila (PAN),³³⁻³⁵ polimetilmetacrilato (PMMA),^{36,37} PEO,^{38,39} poli (ácido acrílico) (PAA)^{40, 41} e poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF).^{42,43} Contudo, polímeros naturais têm surgido como uma opção muito interessante e viável para o desenvolvimento de eletrólitos gel poliméricos. Estes biopolímeros são encontrados em abundância na natureza ou podem ser de origem microbiana podendo ser reproduzidos em laboratório com baixos custos. A substituição dos polímeros sintéticos pelos naturais também é realizada visando à redução da energia consumida e a emissão dos gases nocivos na natureza, que são liberados durante a produção de polímeros sintéticos. Além disso, visa minimizar os efeitos causados ao meio ambiente pela degradação a longo prazo dos polímeros sintéticos, uma vez que os biopolímeros são biodegradáveis e estão no ciclo orgânico do carbono fornecendo nutrientes ao solo através do processo de decomposição.⁴⁴ Há uma ampla variedade de estudos com finalidades diversas que fazem o uso de biopolímeros para a

utilização em eletrólitos poliméricos,⁸ como a celulose,^{9,45} agarose,^{46,47}, quitosana,^{10,48} carragenina,^{49,50} pectina^{51,52} e o amido.^{11,53}

2.2 XANTANA

A xantana é um polissacarídeo ramificado de origem microbiana, classificado como goma por formar soluções viscosas mesmo em baixas concentrações quando dispersa em água. É um polímero sintetizado por bactérias fitopatogênicas do gênero *Xanthomonas*, que foi descoberto em 1950 no Departamento de Agricultura dos Estados Unidos, por pesquisadores do *Northern Regional Research Laboratory* (NRRL). Em 1969 seu uso foi aprovado pelo FDA (*Food and Drug Administration*) para fins alimentícios e farmacêuticos, por ser classificado como um polímero sem toxicidade associada. Foi o segundo polissacarídeo de origem microbiana comercializado industrialmente (o primeiro foi o dextrano no início da década de 1940).⁵⁴⁻⁵⁷

Comercialmente a xantana é sintetizada através do cultivo de bactérias Gram-negativas também do gênero *Xanthomonas*, que pode ter origem de diferentes cepas. A mais utilizada é a *Xanthomonas campestris*, que tem maior eficiência de produção da goma durante um processo de fermentação aeróbica.⁵⁴ A xantana produzida pela bactéria *Xanthomonas campestris* apresenta uma estrutura primária composta de repetidas unidades pentassacarídicas, similarmente a outros polissacarídeos. Na Figura 2 é mostrada a estrutura química da xantana: a cadeia principal é constituída por unidades β -D-glicose que se ligam na posição C-1 e C-4; e na posição C-3 de cada resíduo de glicose alternada há uma cadeia lateral trissacarídica contendo uma unidade de D-ácido glicurônico ligado entre duas D-manose, uma delas com um grupamento acetila está ligada diretamente a cadeia principal e a D-manose terminal contém um grupamento piruvato. Tanto o grau de acetilação do resíduo ligado, quanto a substituição do grupo piruvato e a distribuição do peso molecular (com variação de 2×10^6 a 20×10^6 g.mol⁻¹) dependem das condições de fermentação.^{58,59} Adicionalmente a presença abundante de grupos hidroxila na estrutura faz com que a cadeia polimérica forme uma rede tridimensional.⁶⁰

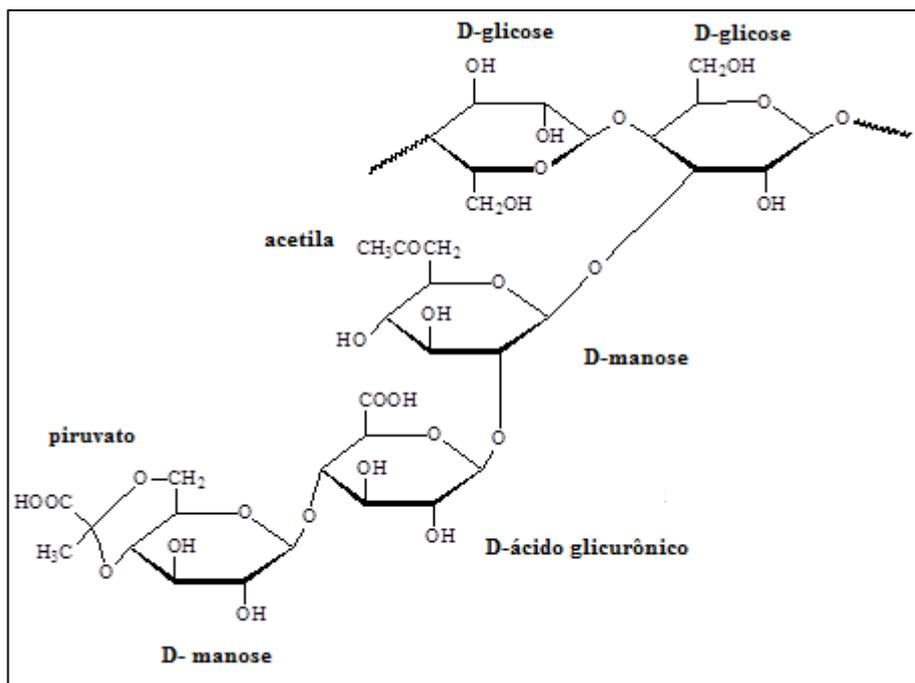


Figura 2. Estrutura química da xantana.⁶¹

A xantana tem uma extrema importância comercial, atualmente é o polissacarídeo de origem microbiana mais utilizado na indústria alimentícia mundial. Também tem grande utilidade na indústria farmacêutica, de produtos agrícolas, de tintas e na perfuração e exploração petrolífera. A demanda por xantana está em constante crescimento e de acordo com um estudo conduzido pela *Grand View Research Inc.* no ano de 2020 o mercado global atingirá US\$ 987,7 milhões.^{62,63} A ampla utilização está associada com a não toxicidade, as propriedades reológicas e pseudoplásticas, a estabilidade em ampla faixa de pH e em ampla faixa de temperatura (10 °C a 90 °C). Essas propriedades garantem sua eficácia como agente dispersante, estabilizante de emulsões e suspensões, espessante de soluções aquosas e agente de gelificação. Devida à alta viscosidade das soluções, resistência à degradação térmica e a estabilidade em meios que contém sais, a xantana é empregada na indústria petrolífera como fluído de perfuração de poços e na recuperação secundária e terciária do petróleo.^{12,59}

Na literatura é relatado o uso da xantana como eletrólito sólido em dispositivos eletrocromáticos, apresentando uma boa condutividade iônica ($\sim 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$) e alta estabilidade térmica em condições definidas.⁶¹ Para a mesma finalidade, também é utilizada na forma de blenda com o polímero sintético álcool polivinílico (PVA), com condutividade iônica semelhante a temperatura ambiente ($\sim 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$).⁶⁴

Uma das aplicações em que há crescente uso de eletrólitos poliméricos a partir de polímeros naturais são em DSSCs.^{9,46,47,49} É relatada que a alta viscosidade de eletrólitos polimérico dificulta a penetração do eletrólito na rede mesoporosa do dióxido de titânio (TiO₂) inibindo a regeneração do corante, conseqüentemente há uma redução significativa na eficiência de conversão.⁶⁵ Uma alternativa seria o uso de polímeros que em solução apresentam tixotropia, ou seja, a diminuição contínua da viscosidade com o tempo quando uma agitação ou aquecimento são aplicados e o retorno ao estado inicial de viscosidade quando é cessado a perturbação.⁶⁶ Propriedade observada em soluções de xantana em trabalhos na literatura para diferentes finalidades.^{60,67}

2.3 CÉLULAS SOLARES

2.3.1 Contexto histórico

Uma célula solar é um dispositivo que converte a energia da luz em eletricidade pelo efeito fotovoltaico. A primeira observação científica desse efeito foi realizada em 1839 por Edmond Becquerel, que ao iluminar soluções contendo um eletrólito de haleto de prata observou a produção de corrente elétrica entre dois eletrodos de platina.⁶⁸ Com o grande desenvolvimento científico da primeira metade do século XX, que incluiu o entendimento do efeito fotoelétrico por Albert Einstein em 1905, o advento da mecânica quântica com a teoria de bandas de energia e a física dos semicondutores, houve uma grande evolução no entendimento da produção de energia solar fotovoltaica.⁶⁹ Após mais de 100 anos da primeira observação do efeito fotovoltaico, Chapin e colaboradores da *Bell Laboratories*, em 1954 demonstraram a primeira célula fotovoltaica de silício cristalino com junção p-n (junção entre portadores de cargas positivas e negativas) que apresentou uma eficiência de ca. 6%.⁷⁰ Em 1958 a eficiência de conversão da célula solar de silício monocristalino atingiu os 15% e foi utilizada em um sistema telefônico em uma região isolada da Geórgia, nos Estados Unidos. No mesmo ano pela primeira vez painéis solares foram utilizados em satélites para a exploração espacial.^{69,71}

Por um longo período a aplicação de células solares estava restrita ao uso espacial, devido ao alto custo de produção do silício com propriedades adequadas. Contudo, com a crise do petróleo nos anos 70, houve um grande investimento em programas de pesquisa que tivessem o potencial de minimizar o uso do petróleo e um destes programas tinha o objetivo de reduzir

os custos de fabricação das células solares e aumentar sua eficiência. No entanto, apenas na década de 90 que houve o desenvolvimento acelerado da indústria fotovoltaica financiada por programas governamentais de diferentes países, com o estudo e utilização de novos materiais que reduziram cerca de dez vezes o preço da energia solar. O objetivo era demonstrar a viabilidade técnica e comercial da energia solar fotovoltaica em projetos de eletrificação rural, principalmente nos países em desenvolvimento.⁷²

No contexto brasileiro a geração de energia fotovoltaica era quase nula antes de 2010, e somente em 2015 houve um crescimento ainda modesto, impulsionado por vários fatores como a diminuição dos custos das tecnologias renováveis, iniciativas de políticas públicas específicas, melhor acesso a financiamento e as preocupações ambientais e de segurança energética. Consequentemente, novos mercados para energia renovável estão surgindo em todas as regiões do país, mudando o perfil de brasileiros que deixam de ser somente consumidores de energia e agora podem produzir sua própria energia elétrica.⁷³

2.3.2 Funcionamento e tipos de célula fotovoltaica

A conversão de energia fotovoltaica é baseada no uso de semicondutores como componentes ativos, que podem ser cristalinos, policristalino ou amorfos, podem ser inorgânicos (como o silício) ou orgânicos.¹⁴ Idealmente cada fóton que atinge a célula, com energia suficiente, aquela igual ou superior a banda proibida ou *bandgap* do material, é absorvido e interage com o elétron da banda de valência (BV) do semicondutor, promovendo-o para a banda de condução (BC) e deixando o buraco (ou vacância) na BV. Muitos destes elétrons e buracos se recombinam após um certo tempo, que varia de 10^{-2} a 10^{-8} s, quando isso acontece estes portadores dissipam sua energia na forma de calor. Outros atingem a junção antes desse tempo e são separados efetivamente pelo campo elétrico resultando em uma voltagem direta através da barreira. O campo elétrico é devido à dupla camada encontrada na junção de dois materiais com diferentes propriedades.⁷¹

As células fotovoltaicas são baseadas em diferentes tecnologias e podem ser classificadas como de primeira, segunda ou terceira geração. As células de primeira geração são baseadas em silício e são as mais eficientes disponíveis no mercado atualmente, correspondendo cerca de 90 % dos dispositivos comercializados. Este tipo de célula é classificado dependendo da estrutura do silício utilizado, podendo ser silício cristalino (monocristalino e policristalino), silício amorfo e silício híbrido. As células solares de silício

têm tipicamente duas camadas: uma camada positiva (tipo p) e uma camada negativa (tipo n). A camada positiva é geralmente obtida pela dopagem de silício com boro para criar buracos extras na estrutura de silício, enquanto a camada negativa é geralmente feita por dopagem do silício com fósforo para ter elétrons extras disponíveis na rede de silício, gerando um campo elétrico na junção p-n. Apesar do silício ser um dos elementos mais abundantes na superfície terrestre, a grande desvantagem do seu uso é o alto custo de produção devido a pureza do silício utilizado.⁷⁴

As células solares de segunda geração são conhecidas como células solares de filmes finos, em comparação com as células obtidas a partir de silício cristalino, são preparadas com camadas que apresentam espessura micrométrica. Como por exemplo, as de cobre-índio- gálio e selênio (CIGS) e as de telureto de cádmio (CdTe), apresentam eficiências mais baixas do que as células solares de primeira geração, mas por ser de espessura micrométrica fornecem algumas flexibilidades em termos de arquitetura. Além disso, a produção deste tipo de célula solar requer menos materiais e, portanto, custa menos em termos de fabricação. No entanto, o processo de produção ainda envolve alto vácuo e grandes temperaturas. E deve se considerar a natureza tóxica e a escassez dos materiais que limitam a produção em massa deste tipo de célula solar.⁷⁵

Considerando o alto custo das células de primeira geração e a alta toxicidade das de segunda geração, uma nova geração de célula solar está em desenvolvimento, as células solares de terceira geração que são eficientes na geração de fótons e apresentam um menor custo de produção. Essa classe emergente de dispositivos incluem as células solares sensibilizadas por pontos quânticos, as células solares de perovskita e as células solares sensibilizadas por corante.^{14,76}

2.4 CÉLULA SOLAR SENSIBILIZADA POR CORANTE

Em 1991 Grätzel e O'regan introduziram um novo tipo de célula fotoeletroquímica, que desde então tem atraído grande interesse do meio científico devido à alta eficiência, baixo custo e simples montagem. Esta célula é denominada célula de Grätzel ou célula solar sensibilizada por corante (DSSC- do inglês *dye sensitized solar cell*), que consiste basicamente em um filme de material semicondutor (que absorve luz na região do ultravioleta) e é sensibilizado por um corante (que apresenta máxima absorção na região do visível do espectro solar), para que a luz seja utilizada de maneira eficiente em um amplo espectro.^{77,78}

A utilização de semicondutores sensibilizados já era conhecida antes do trabalho de Grätzel, contudo a geração de fotocorrente é residual devido a mínima interface sensibilizador/semicondutor, resultando em uma pequena densidade de elétrons fotogerados.⁷⁹ A grande contribuição do trabalho desenvolvido por Grätzel foi a utilização de um filme mesoporoso de TiO₂ nanocristalino, que aumentou enormemente a área superficial do semicondutor, permitindo a sensibilização por maior quantidade de corante. Com o aumento no caminho óptico da camada de sensibilizador houve o aumento na densidade de portadores de carga resultando em células solares com alta eficiência de geração de fotocorrente.⁸⁰

A DSSC é composta por dois eletrodos transparentes obtidos pela deposição de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) sobre uma lâmina de vidro ou sobre um filme de polímero. Um dos eletrodos, chamado de fotoanodo é preparado depositando-se um filme de nanopartículas do semicondutor nanocristalino (geralmente dióxido de titânio, TiO₂) que é mergulhado em uma solução de sensibilizador, que se ancora ao semicondutor (tipicamente complexos de rutênio). No contra eletrodo o substrato transparente é revestido com um catalisador (comumente a platina). Os dois eletrodos são mantidos afastados por um anel espaçador (geralmente um polímero termoplástico) e um eletrólito que contém um par redox (usualmente o par iodeto/triiodeto) é injetado no espaço entre os eletrodos.⁸¹

O funcionamento da DSSC envolve a luz ser absorvida por um corante que está ancorado na superfície de um semicondutor, realizando a geração de carga na interface corante/semicondutor e a separação de cargas é realizada na interface semicondutor/eletrólito.⁸² Desse modo, a otimização das propriedades espectrais podem ser feitas modificando somente o corante, enquanto melhorias no transporte de carga podem ser realizadas pela manipulação do semicondutor e/ou a composição do eletrólito.⁸³ Uma representação esquemática de célula solar de TiO₂ nanocristalino com corante sensibilizador e os processos que ocorrem durante seu funcionamento são mostrados na Figura 3 e nas Equações de 3-8.

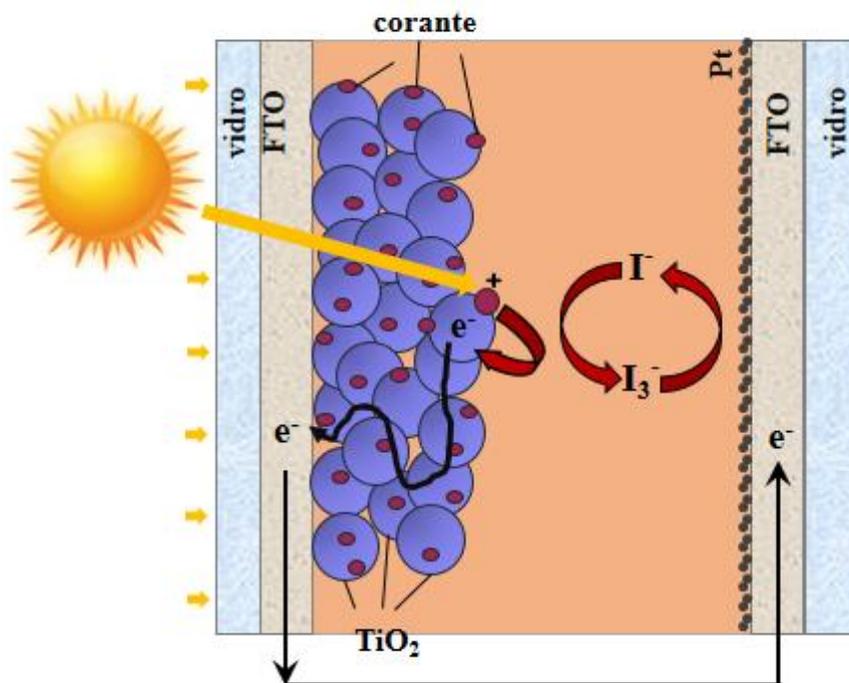


Figura 3. Representação esquemática do funcionamento de uma DSSC. (Adaptado)⁸⁴

Fotoexcitação:	$\text{TiO}_2 \text{C} + h\nu \rightarrow \text{TiO}_2 \text{C}^*$	Equação 3
Injeção de e^- :	$\text{TiO}_2 \text{C}^* \rightarrow \text{TiO}_2 \text{C}^+ + e^-_{(bc)}$	Equação 4
Regeneração do corante:	$\text{TiO}_2 2\text{C}^+ + 3\text{I}^- \rightarrow \text{TiO}_2 2\text{C} + \text{I}_3^-$	Equação 5
Regeneração do par redox:	$\text{I}_3^- + 2e^-_{(Pt)} \rightarrow 3\text{I}^-$	Equação 6
Reações de recombinação:	$\text{TiO}_2 \text{C}^+ + e^-_{(bc)} \rightarrow \text{TiO}_2 \text{C}$	Equação 7
“Corrente no escuro”:	$\text{I}_3^- + 2e^-_{(bc)} \rightarrow 3\text{I}^-$	Equação 8

Quando a luz solar atinge a superfície da DSSC, as moléculas do corante absorvem fótons gerando elétrons fotoexcitados que são promovidos do estado fundamental (C) no orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO - do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*) para o estado excitado (C*) no orbital molecular desocupado de menor energia (LUMO - do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). Estes elétrons fotoexcitados são injetados na banda de condução (BC) do semiconductor e são transportados por difusão da BC do semiconductor para o eletrodo coletor (FTO no substrato de vidro) e em seguida para o circuito externo resultando um fluxo de corrente (Equação 4). O corante oxidado (C⁺) é então

restaurado para seu estado fundamental através de espécies I^- presentes no eletrólito (Equação 5) gerando espécies I_3^- que são reduzidas no contra eletrodo de platina (Equação 6).⁸⁵

Para permitir a operação eficiente da célula, a velocidade da injeção de elétrons no semicondutor deve ser mais rápida do que o decaimento dos elétrons fotoexcitados no corante para seu estado fundamental. Além disso, para o funcionamento ideal da DSSC a regeneração do corante por espécies I^- (Equação 5) deve ser mais rápida que a recombinação dos elétrons injetados na BC do semicondutor com o corante oxidado (Equação 7) e que a reação dos elétrons injetados na BC do semicondutor com os íons I_3^- presentes no eletrólito, também conhecida como "corrente de escuro" pois gera uma corrente em direção oposta a fotocorrente (Equação 8). Finalmente a velocidade da reação no contra eletrodo deve também garantir a rápida regeneração do par redox (Equação 6) ou esta reação poderá tornar-se a etapa determinante no desempenho total da célula.^{86, 87}

Os níveis de energia da DSSC são geralmente discutidos em termos da posição relativa das energias da BC do TiO_2 , da energia do HOMO/LUMO do corante e da "energia redox" do par I^-/I_3^- , como mostrado na Figura 4. A fotocorrente gerada por uma DSSC é determinada pela diferença de energia entre os níveis HOMO e LUMO do corante. Para uma sensibilização efetiva e uma injeção eficiente de elétrons no semicondutor, o nível LUMO do corante deve ser mais negativo em relação à BC do TiO_2 , enquanto a energia do par redox deve ser mais negativa que o nível HOMO para permitir que o corante seja regenerado a partir do seu estado oxidado. O valor máximo de potencial de circuito aberto (V_{oc} - do inglês *open circuit potential*) sob iluminação, é a força motriz para que os processos de transferência de elétrons ocorram. Nestas células corresponde à diferença entre o potencial de redução padrão do par redox (V_{red}) e o nível *quasi-Fermi* (V_f) do semicondutor, que está localizado próximo de sua banda de condução.^{88,89}

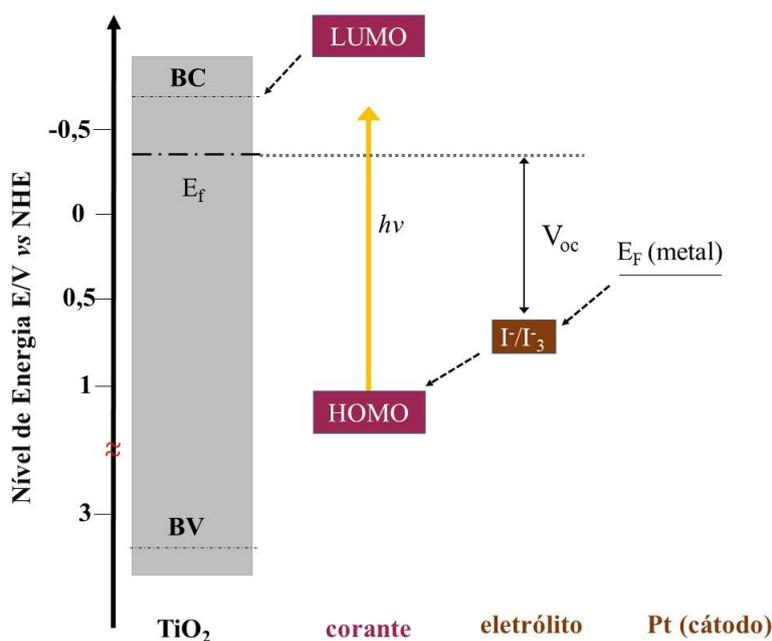


Figura 4. Diagrama de energia da DSSC, valores estimados vs. NHE (Eletrodo-padrão de hidrogênio (NHE- do inglês *Normal Hydrogen Electrode*)). (Adaptado)⁸⁹

Dentre os parâmetros que determinam a eficiência de uma DSSC, a fotocorrente ou corrente de curto-circuito (I_{sc} - do inglês *short circuit current*), o V_{oc} e o fator de preenchimento (FF - do inglês *fill factor*) são afetados significativamente pela composição do eletrólito e pela sua interação com a interface do eletrodo.⁹⁰ Por exemplo a I_{sc} pode ser afetada pelo transporte dos componentes do par redox no eletrólito (condutividade iônica). O FF pode ser afetado pela difusão dos portadores de carga no eletrólito e pela resistência a transferência de carga na interface eletrólito/eletrodo. O V_{oc} pode ser significativamente afetado pelo potencial redox do eletrólito.⁸⁷

2.5 ELETRÓLITO EM CÉLULA SOLAR SENSIBILIZADA POR CORANTE

Em uma DSSC o eletrólito é um dos principais componentes, por ser responsável pelo transporte interno de cargas entre os eletrodos e pela regeneração contínua do corante durante a operação da célula. Portanto, o eletrólito tem grande influência na conversão de luz em eletricidade e na estabilidade ao longo prazo do dispositivo.⁹¹

Muitos aspectos são essenciais para que o eletrólito possa ser aplicado em uma DSSC:

- i. Garantir a rápida difusão dos portadores de carga entre o filme mesoporoso de nanopartículas do semicondutor e o contra eletrodo, e ter um ótimo contato interfacial com

ambos. Deve reduzir rapidamente o corante oxidado para seu estado fundamental após a injeção de elétrons para a BC do TiO₂. Assim, a escolha do eletrólito deve levar em consideração o potencial redox e a regeneração do corante e a do próprio eletrólito.^{92,93}

ii. Ter estabilidade a longo prazo, incluindo estabilidade química, térmica, óptica, eletroquímica e não causar a dessorção e degradação do corante na superfície do semicondutor.^{85,93}

iii. Não devem exibir absorção significativa na faixa da luz visível, uma vez que o par redox iodeto/triiodeto do eletrólito apresenta coloração e reduz a absorção de luz visível, os íons triiodeto podem reagir com os elétrons injetados e aumentar a corrente no escuro. Para isso a concentração de iodeto/triiodeto deve ser otimizada.⁸⁷ O par redox mais utilizado em uma DSSC é o iodeto (I⁻) /triiodeto (I₃⁻). Este par apresenta potencial redox eletroquímico adequado para redução de vários corantes oxidados e tem um bom desempenho das propriedades cinéticas. É altamente solúvel em uma série de solventes e tem um alto coeficiente de difusão devido a seu pequeno tamanho. Adicionalmente o par redox I⁻/ I₃⁻ é altamente estável, sendo muito difícil sua decomposição em condições normais de operação de uma DSSC.⁹² De acordo com o estado físico, a composição e o mecanismo de formação, os eletrólitos utilizados em DSSC podem ser classificados em três categorias principais: eletrólitos líquidos, sólidos e gel.

O eletrólito líquido é composto basicamente por um solvente orgânico, um par redox e aditivos. A utilização deste tipo de eletrólitos em DSSC é a mais abordada, por apresentar alta condutividade iônica ($\sim 10^{-2}$ S.cm⁻¹), estabilidade química e baixa viscosidade que permite uma maior penetração no filme mesoporoso do TiO₂. Por outro lado, a limitação atual de eficiência de conversão e baixa estabilidade está associada principalmente a perda por evaporação ou vazamento dos solventes orgânicos presentes no eletrólito durante a selagem; a ruptura do dispositivo devido à alta pressão interna de vapor durante a utilização da DSSC e a possível dessorção e fotodegradação do corante e corrosão do contra eletrodo.^{87,94} Outro desafio é a utilização de eletrólitos líquidos na montagem de células com grandes áreas e a dificuldade de implementar arquitetura em *tandem*.⁹²

O mecanismo de funcionamento das DSSCs montadas com eletrólitos sólidos é muito semelhante com uma DSSC padrão com eletrólito líquido. Quando comparadas com a utilização de eletrólito líquidos, as DSSCs com eletrólitos sólidos apresentam uma maior estabilidade ao longo do tempo, melhor estabilidade mecânica e um processo de fabricação

simplificado, porém com a eficiência muito inferior como resultado da baixa condutividade iônica e o ineficiente contato interfacial eletrólito/eletrodo.^{94,95}

Uma alternativa para resolver os problemas relacionados com os eletrólitos líquidos e sólidos é a utilização de eletrólitos no estado quase sólido, também conhecidos como eletrólitos gel. Essa classe de eletrólito apresenta simultaneamente as propriedades coesivas e alta estabilidade a longo prazo pertencentes aos eletrólitos sólidos, juntamente com as propriedades difusivas, a condutividade iônica e o excelente contato interfacial dos eletrólitos líquidos.^{87,91,95}

Os eletrólitos no estado gel são uma alternativa viável para a substituição dos eletrólitos líquidos devido a possibilidade de melhoria na estabilidade e na capacidade de vedação. Essas melhorias garantem uma DSSC com boa eficiência e ótima durabilidade, mesmo apresentando menor condutividade iônica.⁹⁶ São geralmente preparados por misturas de soluções à base de líquidos iônicos ou solventes orgânicos adicionados a agentes gelificadores, que podem ser inorgânicos (por exemplo, nanopartículas de SiO₂ ou TiO₂) ou orgânicos (polímeros).⁹⁷ Quando é realizada a adição de polímeros no eletrólito, essa classe é então chamada de eletrólitos poliméricos. Para que os eletrólitos à base de polímeros possam ser aplicados em DSSC é necessário que eles complexem as espécies redox desejadas, apresentando alta condutividade iônica (em geral na faixa de 10⁻⁵ a 10⁻³ S.cm⁻¹), alto coeficiente de difusão dos íons dissociados, alta estabilidade química e eletroquímica e que sejam compatíveis com as propriedades do semicondutor. Sendo estáveis por um longo período, para que não haja reações de deterioração entre a interface eletrólito/semicondutor.¹⁴

2.5.1 Aditivos em eletrólitos

Melhorias recentes na performance das DSSCs, como o aumento da estabilidade e da eficiência de conversão, são associadas comumente as modificações na composição do eletrólito. Além da mudança no estado físico do eletrólito da forma líquida para um estado gel com a adição de polímeros, é também realizada a introdução de aditivos, como moléculas orgânicas nitrogenadas, líquidos iônicos e plastificantes. Os aditivos podem ser adicionados para diferentes fins específicos, como aumento da condutividade iônica, aumento do volume livre da cadeia polimérica, o aprimoramento da estabilidade térmica, aumento da vida útil do elétron e ao aumento do V_{oc}.⁹⁸

2.5.1.1 Compostos contendo nitrogênio

Em eletrólitos de DSSC a adição de compostos orgânicos contendo nitrogênio se torna indispensável e faz parte de uma das melhorias evolutivas dos últimos anos nesta área. Em geral, derivados de piridina, como a 4-*tert*-butilpiridina (4tBP) que foi o primeiro aditivo a ser utilizado em 1993, e o tiocianato de guanidina (GuSCN) são amplamente empregados e estão relacionados principalmente com o aumento do V_{oc} e com o aumento da vida útil do elétron, evitando a recombinação que ocorre entre o elétron e o I_3^- presente no eletrólito (Equação 8).⁹⁸

O V_{oc} pode ser modificado pelo deslocamento da borda da banda de condução (como pode ser observado na Figura 4), este deslocamento pode ser realizado pela formação de uma rede de cargas positivas ou negativas na superfície das partículas do material semicondutor, induzindo uma mudança do potencial da dupla camada elétrica. Um acúmulo de cargas negativas pode fazer com que as bordas se movimentem para cima, em direção a potenciais eletroquímicos negativos, conduzindo um maior V_{oc} .⁹⁹ Por exemplo, quando adiciona-se 4tBP que apresenta em sua estrutura átomos de nitrogênio com par de elétrons livres, poderá atuar como uma base de Lewis desprotonando a superfície do TiO_2 , movendo a borda da banda de condução para potenciais negativos e passivando os sítios ativos em que poderiam ocorrer a recombinação.^{100,101} Efeito similar também é relatado para outros compostos heterocíclicos que contém átomos de nitrogênio, como derivados do imidazol, benzimidazol, triazol e pirazol.^{88,98}

Já o GuSCN não era usado inicialmente como um aditivo para eletrólitos líquidos, mas na solução do corante. Um amplo estudo mostrou que os cátions (Gu^+) são fortemente ligados com os ânions do corante na superfície do eletrodo de TiO_2 , diminuindo a repulsão coulombiana do sensibilizador, que auxilia na melhor adsorção e formação da monocamada compacta, resultando na diminuição da corrente no escuro e um aumento significativo no V_{oc} .^{90,102} Zhang *et al.* mostraram que com a adição do GuSCN ao eletrólito líquido obteve um aumento significativo na I_{sc} .¹⁰³ Neste caso, a borda da banda de condução movimenta-se para baixo, para potenciais mais positivos aumentando o rendimento de injeção de elétrons. Além disso, os cátions Gu^+ adsorvidos no TiO_2 atuam passivando os sítios de recombinação da superfície aumentando a vida útil do elétron. A utilização do GuSCN como aditivo em eletrólitos é a mais questionável na literatura, em que diversos grupos relatam a melhoria significativa na I_{sc} , e outros relatam que a diminuição do V_{oc} pela mudança da borda da banda de condução não compensa a sua utilização.¹⁰² Assim, seu uso é realizado juntamente com aditivos com heterocíclicos de nitrogênio, como a 4tBP, e em baixas concentrações.¹⁰⁰

2.5.1.1.1 Líquidos iônicos

O uso de líquidos iônicos é uma alternativa promissora para o preparo de eletrólitos no estado gel. Sendo definidos como sais fundidos à temperatura ambiente e promovidos como “solvente verde” são usados para substituir solventes orgânicos em aplicações bem específicas. Líquidos iônicos são investigados desde 1951 e desde então sua aplicação em dispositivos eletroquímicos vem sendo explorada devido as suas propriedades únicas, como a estabilidade térmica e química, a não volatilidade e a alta condutividade iônica em temperatura ambiente.¹⁰⁴ Muitos líquidos iônicos apresentam uma elevada estabilidade eletroquímica em ampla janela de potencial e alta viscosidade, podendo assim atuar como solventes ou agentes de gelificação para eletrólitos líquidos, ou ser combinados com materiais sólidos, como polímeros ou partículas inorgânicas para obter um eletrólito gel.^{38,105}

A incorporação de um líquido iônico no eletrólito polimérico pode substituir a adição de sais de iodeto, como o LiI, NaI ou KI, pois este material pode ser usado como uma fonte de íons iodeto na célula solar. Além disso, grandes quantidades de líquidos iônicos podem ser dissolvidas no meio polimérico devido a interação do cátion, como o imidazol, com os heteroátomos de oxigênio presentes na estrutura do polímero utilizado, aumentando assim o número de portadores de carga.³⁸

A limitação da utilização de eletrólitos poliméricos com líquidos iônicos é a alta viscosidade do meio, o que dificulta o transporte de carga por difusão dos íons triiodeto. Uma alternativa viável é a utilização de líquidos iônicos na forma de aditivos, ou seja, em baixa concentração podendo ser usado juntamente com outro solvente orgânico, sendo usado como um auxiliar na gelificação do eletrólito e como fornecedor de íons iodeto.⁹⁸ De maneira complementar a utilização de líquidos iônicos que apresentam como cátion o imidazol, contendo heteroátomos de nitrogênio na sua estrutura, auxilia na modificação da superfície do TiO₂ aumentando o V_{oc}, efeito equivalente a adição da 4tBP.

2.5.1.2 Plastificantes

As principais desvantagens dos eletrólitos poliméricos sólidos são sua alta cristalinidade, que resulta em baixa mobilidade das cadeias, diminuindo a condutividade dos íons. Os eletrólitos poliméricos compreendem regiões cristalinas e amorfas e vários estudos na literatura mostram que o transporte de íons ocorre principalmente na região amorfa, porém os

polímeros usados nos eletrólitos poliméricos são geralmente semicristalinos. Para superar esta desvantagem e melhorar a condutividade, tem se adicionado ao eletrólito pequenas moléculas ou oligômeros, com alto ponto de ebulição, chamados de plastificantes, que aumentam o volume livre pela diminuição das atrações intermoleculares entre as cadeias poliméricas adjacentes e auxiliam na dissociação de agregados iônicos, devido à alta constante dielétrica.¹⁰⁶

Estudos mostram que em muitos casos essas moléculas não atuam como um plastificante real, por definição o plastificante deve mudar a temperatura de transição vítrea (T_g) e reduzir o grau de cristalinidade do polímero, porém mudanças não significativas podem ser observadas que alteram as propriedades mecânicas e termomecânicas dos eletrólitos preparados.^{14,18,107}

E trabalhos descritos na literatura mostram que DSSCs montadas com eletrólitos poliméricos contendo plastificantes exibem eficiências superiores.^{108,109}

O aditivo cuja utilização em eletrólitos gel poliméricos é largamente difundida é a γ -butirolactona (GBL), pelo alto ponto de ebulição (205 °C) e a elevada constante dielétrica de 39.1 a 25 °C, que auxilia no aumento da condutividade iônica, como resultado da dissociação dos agregados iônicos que não contribuem para a condutividade. A adição de GBL no eletrólito permite dissolver grandes quantidades de sal, fazendo com que a condutividade do sistema atinja valores próximos de um sal dissolvido em solvente orgânico.^{14,15,108-110}

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Obter eletrólitos gel poliméricos à base de xantana para a utilização em células solares sensibilizadas por corante de estado quase sólido, que apresentem boa eficiência de conversão e alta estabilidade térmica e eletroquímica.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a dissolução da xantana com diferentes solventes orgânicos;
- Avaliar a solubilidade e a condutividade iônica do par redox na presença do polímero;
- Preparar e caracterizar eletrólitos gel poliméricos à base de xantana;
- Avaliar o efeito da adição de aditivos contendo nitrogênio nas propriedades eletroquímicas, ópticas e térmicas do eletrólito;
- Avaliar o efeito da concentração do plastificante nas propriedades eletroquímicas, ópticas e térmicas do eletrólito;
- Determinar o mecanismo de condução iônica;
- Montar e caracterizar a DSSC de estado quase sólido utilizando os eletrólitos gel poliméricos.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAIS

Para a preparação dos eletrólitos poliméricos foram utilizados os seguintes reagentes: 1,2-dimetilimidazol (Aldrich, 98%); 2-metilimidazol (Aldrich, 99%); 4-*tert*-butilpiridina (Aldrich, 96%); acetonitrila (Aldrich); etilenoglicol (Synth); γ -butirolactona (Aldrich, 99%); glicerol (Synth); glutaraldeído (Sigma-Aldrich); iodeto de 3-etil-1,2 dimetilimidazol (EMMI.I); iodeto de butil-3-metilimidazol (BMMLI.I); iodeto de lítio (Aldrich, 99%); iodo (Aldrich, 99,8%); oleilamina (Aldrich); tiocianato de guanidina (Sigma-Aldrich, 99%); valeronitrila (Sigma-Aldrich, 99,5%); Xantana (produzida pela bactéria *Xanthomonas campestris*) (Sigma-Aldrich).

E para a preparação das DSSCs foram utilizados: ácido cloroplátínico (Sigma-Aldrich); corante N719 (Di-tetrabutilamônio cis-bis(isotiocianato) bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilato) rutênio (II)) (Sigma-Aldrich); tetracloreto de titânio (Sigma-Aldrich); TiO₂ (nanopartículas com 20 nm de diâmetro).

Os líquidos iônicos (BMMLI e EMMI.I) utilizados neste trabalho foram sintetizados com a colaboração do Laboratório de Catalise Molecular – UFRGS, seguindo o procedimento demonstrado por Kutuniva¹¹¹ e Kim.¹¹²

Na Figura 5 são mostradas as estruturas químicas dos aditivos utilizados na preparação dos eletrólitos gel poliméricos.

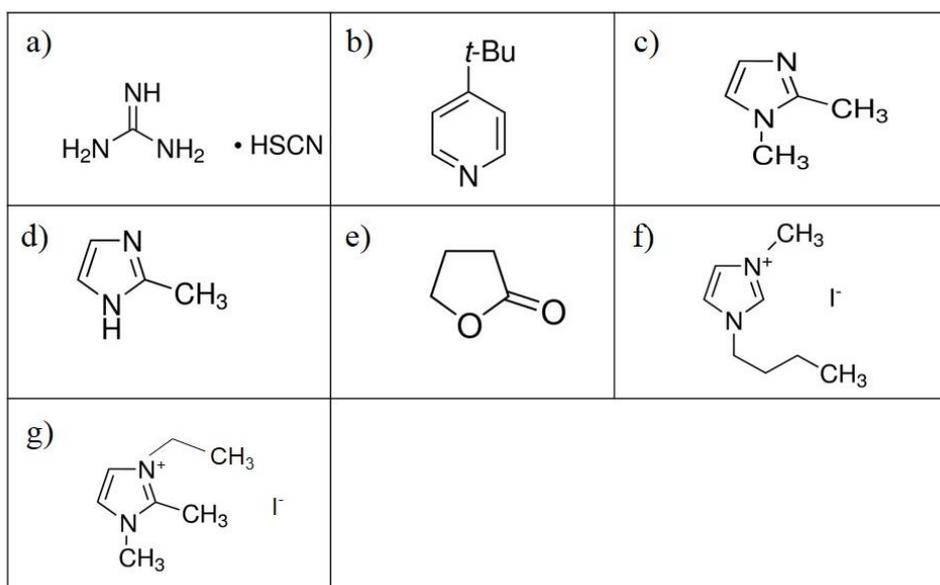


Figura 5. Estrutura química dos aditivos: (a) tiocianato de guanidina, (b) 4-*tert*-butilpiridina, (c) 1,2-dimetil imidazol, (d) 2-metil imidazol, (e) γ -butirolactona (GBL); os líquidos iônicos: (f) iodeto de butil-3-metil imidazol (BMMI.I) e (g) iodeto de 3-etil-1,2-dimetil imidazol (EMMI.I).

4.2 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRÓLITOS GEL POLIMÉRICOS

Foram preparados eletrólitos gel poliméricos à base de xantana com diferentes composições avaliando a influência de diferentes tipos de aditivos. Os eletrólitos foram caracterizados por espectroscopia de impedância eletroquímica, determinação da viscosidade por reologia, calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termogravimétrica (TGA), voltametria cíclica e espectroscopia de absorção molecular na região do ultravioleta e visível (UV-Vis).

4.2.1 Estudo da adição de diferentes aditivos

Para a preparação dos eletrólitos à base de xantana, primeiramente foram realizados testes de solubilidade do polímero em diferentes solventes orgânicos: acetonitrila, etilenoglicol, glicerol, glutaraldeído, oleilamina e valeronitrila. De todos os solventes utilizados, apenas o etilenoglicol proporcionou boa dissolução do polímero em temperatura moderada. Portanto dissolveu-se 0,075 gramas de xantana em 5 mL de etilenoglicol (1,5 % massa/volume (m/v)),

sob agitação magnética e aquecimento a 60 °C por aproximadamente 30 minutos, após a dissolução completa o aquecimento foi cessado e adicionou-se o par redox: 0,1 mol.L⁻¹ de LiI e 0,05 mol.L⁻¹ de I₂ (para formação de I⁻/I₃⁻ é necessário a adição do dobro da concentração de LiI, considerando que todo I₂ adicionado será convertido a I₃⁻, conforme a reação $I^- + I_2 \rightarrow I_3^-$). O sistema foi mantido sob agitação por 24 horas para total homogeneização e este eletrólito inicial foi chamado durante o trabalho de I⁻/I₃⁻.

A partir deste eletrólito (I⁻/I₃⁻) iniciou-se o estudo da adição de diferentes aditivos:

- Adição do GuSCN com o objetivo de aumentar a condutividade iônica e a I_{sc};
- Para avaliar o aumento do V_{oc} foi estudado o efeito da adição de compostos contendo heterocíclicos nitrogenados, como a 4-*tert*-butilpiridina, 1,2-dimetil imidazol, 2-metil imidazol. Também foi avaliado o efeito da adição dos líquidos iônicos: BMMI.I e EMMI.I, de maneira complementar os líquidos iônicos também são utilizados para aumentar a condutividade iônica do eletrólito.
- Foram adicionadas diferentes concentrações do plastificante γ -butirolactona (GBL) com o objetivo de aumentar a condutividade iônica.

A Tabela 1 mostra os aditivos e a concentração de cada um deles no eletrólito estudado (a concentração de cada componente foi calculada em relação ao volume de solvente utilizado). Estudos prévios mostraram que a adição do GuSCN é necessária para melhorias na condução iônica e I_{sc}, assim o efeito da adição dos diferentes compostos foi realizada sempre na presença deste primeiro aditivo.

Tabela 1. Composição dos eletrólitos com diferentes aditivos.

<i>Nome da amostra</i>	<i>GuSCN (aditivo 1)</i>	<i>Aditivo 2</i>
I/I ₃	----	----
(I/I ₃)/ GuSCN	0,02 mol. L ⁻¹	----
(I/I ₃)/ GuSCN / 4tBP	0,02 mol. L ⁻¹	0,04 mol. L ⁻¹ de 4tBP
(I/I ₃)/ GuSCN/ 1,2-D-Im	0,02 mol. L ⁻¹	0,04 mol. L ⁻¹ de 1,2-dimetil imidazol
(I/I ₃)/ GuSCN/ 2-M-Im	0,02 mol. L ⁻¹	0,04 mol. L ⁻¹ de 2-metil imidazol
(I/I ₃)/ GuSCN/ BMMI.I	0,02 mol. L ⁻¹	0,04 mol. L ⁻¹ de BMMI.I
(I/I ₃)/ GuSCN/ EMMI.I	0,02 mol. L ⁻¹	0,04 mol. L ⁻¹ de EMMI.I
(I/I ₃)/ GuSCN/0,08 M GBL	0,08 mol. L ⁻¹	0,08 mol. L ⁻¹ de γ -butirolactona
(I/I ₃)/ GuSCN/ 0,5 M GBL	0,08 mol. L ⁻¹	0,5 mol. L ⁻¹ de γ -butirolactona
(I/I ₃)/ GuSCN/ 1 M GBL	0,08 mol. L ⁻¹	1 mol. L ⁻¹ de γ -butirolactona

4.2.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica

A eficiência de conversão de energia solar é altamente dependente da mobilidade do par redox e, conseqüentemente, da condutividade iônica do eletrólito utilizado na DSSC. Para determinação da condutividade foram realizadas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica. De maneira resumida, nesta técnica a impedância do sistema é medida através da aplicação de uma pequena perturbação senoidal de potencial em uma ampla faixa de frequências. A resposta de corrente é então obtida e pode estar em fase ou não com o potencial alternado.¹¹³ Variando-se a frequência do sinal aplicado, obtemos informações sobre os diferentes fenômenos que ocorrem na interface eletrodo/ solução e que acontecem em diferentes velocidades, portanto geram respostas em diferentes frequências. A resposta na região de altas frequências pode ser atribuída a processos cinéticos de transporte de elétrons entre eletrodos, já a resposta em baixas frequências pode ser associada a fenômenos de transporte de massa, como a difusão.¹¹⁴

A condutividade iônica é o resultado da movimentação de íons (cátions e ânions) e a eficiência desta movimentação depende de características da cadeia polimérica, como a disponibilidade de heteroátomos capazes de coordenar cátions e a mobilidade da cadeia.

Dependem ainda de características dos íons, como o tamanho e a concentração. Adicionalmente devem ser consideradas as características do meio em que o polímero /sal está dissolvido, como a viscosidade e a constante dielétrica. A condutividade iônica do sistema pode ser avaliada a partir da análise de dados de impedância eletroquímica usando-se um diagrama de Nyquist, onde o componente imaginário negativo da impedância ($-Z''$) é plotado *versus* o componente real da impedância (Z'). Em sistemas em que há processos difusionais (impedância devido ao transporte de massa), o diagrama apresenta uma reta com ângulo de aproximadamente 45° em relação ao eixo real na região de baixa frequência, este comportamento é representado pelo elemento da impedância de Warburg (W) e se refere ao processo de difusão linear semi-infinita.¹⁹

Para a realização desta medida foi utilizado uma célula eletroquímica com suporte de Teflon[®] com eletrodos simétricos de platina, sendo necessário o uso de um espaçador de Teflon[®] com espessura previamente conhecida entre estes eletrodos (Figura 6).

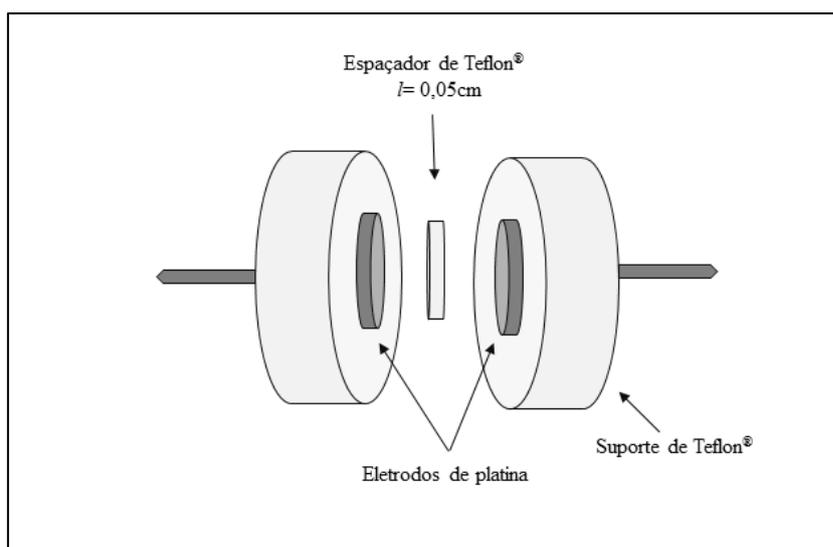


Figura 6. Representação esquemática do suporte utilizado para medidas eletroquímicas.

Para determinar a condutividade iônica, σ ($S \cdot cm^{-1}$), foi utilizada a Equação 9, onde l (cm) é a espessura do eletrólito (neste estudo a espessura foi definida por um separador entre os eletrodos com 0,05 cm) e A (cm^2) é a área de contato entre o eletrólito e os eletrodos ($0,07068 \text{ cm}^2$). A resistência do eletrólito, (R_b - do inglês *bulk electrolyte resistance*), é o valor absoluto da interseção do eixo x (eixo real, Z') do semicírculo observado na região de baixas frequências em um gráfico de Nyquist ($-Z''$ vs Z').⁶¹

$$\sigma = \frac{1}{R_b A} \quad \text{Equação 9}$$

As medidas foram realizadas com a utilização de um potenciostato Autolab-PGSTAT 302N, com um intervalo de frequência de 10^1 a 10^5 Hz, com amplitude de 10 mV aplicando-se o potencial de circuito aberto (V_{oc}). Para análise em função da temperatura, realizada para se determinar o mecanismo de condução iônica, o porta amostra foi inserido em um forno com aquecimento a partir da temperatura ambiente (25 °C) até 80 °C. Foram realizadas medidas em intervalos de 10 °C, as amostras permaneceram em cada temperatura por 1 hora para estabilização térmica.

4.2.3 Determinação da viscosidade por reologia

Para determinação da viscosidade dos eletrólitos poliméricos foi utilizado um reômetro da *Thermogravimetric Analyser*, modelo ARES-G2 TA Instruments, com a aplicação de uma taxa de cisalhamento constante (100 s^{-1}) no intervalo de temperatura de 25 °C a 80 °C.

4.2.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Para determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) dos eletrólitos foram realizadas medidas de DSC, com a utilização de um equipamento *Thermogravimetric Analyser* SDT Q600, TA Instruments, em atmosfera dinâmica de N_2 com fluxo de $10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. A massa da amostra variou de 8 a 10 mg e as medidas foram feitas de acordo com o seguinte procedimento:¹⁵

- 1) Aquecimento a partir da temperatura ambiente até 100 °C com uma taxa de aquecimento de $20 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$;
- 2) Isotherma em 100 °C por 5 minutos;
- 3) Resfriamento até -70 °C com uma taxa de $20 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$;
- 4) Isotherma em -70 °C por 5 minutos;
- 5) Aquecimento até 100 °C com uma taxa de $20 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

A determinação da T_g foi realizada com a análise da curva resultante na etapa 5 do procedimento.

4.2.5 Análise termogravimétrica (TGA)

Para avaliar a estabilidade térmica dos eletrólitos, foram realizadas análises termogravimétricas em um equipamento *Thermogravimetric Analyser* SDT Q600, TA Instruments. Foi utilizado aproximadamente 5 mg de amostra, a qual foi aquecida da temperatura ambiente até 400 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ sob atmosfera dinâmica de N₂ com fluxo de 10 mL.min⁻¹.

4.2.6 Voltametria cíclica

As medidas de voltametria cíclica foram realizadas em um potenciostato Autolab-PGSTAT 302N com a utilização de célula eletroquímica simétrica (Figura 6) (Platina||eletrólito||Platina), em que o eletrodo de referência foi ligado em curto com o contra eletrodo. Foram realizadas medidas no intervalo de potencial em que ocorre as reações eletroquímicas de interesse, sendo este intervalo entre -1,2 a 1,2 V. As medidas foram realizadas em diferentes velocidades de varredura: 5; 20; 50; 100; 150 e 200 mV.s⁻¹. Para avaliar a estabilidade eletroquímica do par redox foram realizadas voltametrias cíclicas com 50 ciclos em uma velocidade de 50 mV.s⁻¹. Os voltamogramas foram padronizados para um eletrodo de referência de Ag/AgCl.

4.2.7 Espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis)

A caracterização óptica dos eletrólitos foi realizada para avaliar a solubilidade e formação do par redox. As análises foram realizadas em um espectrofotômetro UV-Vis Shimadzu UV-2450 com varredura entre 200 e 800 nm.

4.3 MONTAGEM DA CÉLULA SOLAR SENSIBILIZADA POR CORANTE

4.3.1 Processo de limpeza do vidro condutor

Inicialmente, foi realizado um processo rigoroso de limpeza do vidro condutor de FTO (com dimensões de 1,5 cm X 1,6 cm), que foi imerso em uma solução de água e detergente por 30 minutos em um banho de ultrassom a 60 °C, seguido por lavagens com água destilada e etanol, após o substrato foi levado a uma estufa a 50 °C para a evaporação do solvente de limpeza. Depois o substrato foi exposto a uma lâmpada de luz ultravioleta de 200 W por 30 minutos.

4.3.2 Eletrodo (ânodo)

O FTO foi imerso em uma solução aquosa de TiCl_4 40 mM, a 85 °C por 30 minutos para a formação de uma fina camada de bloqueio, que foi posteriormente lavada com etanol anidro visando retirar qualquer excesso de TiCl_4 que ainda estivesse na superfície do substrato. Essa camada foi então sinterizada a 400 °C em um forno tubular por 30 minutos. A pasta de nanopartículas de TiO_2 com 20 nm de diâmetro foi depositada por serigrafia, sobre FTO e colocado em uma chapa de aquecimento a 125 °C por 10 minutos. Após o substrato foi levado ao forno de aquecimento tubular com um aquecimento máximo de 525 °C, a fim de remover os compostos orgânicos, sinterizar o filme e promover a mudança de fase do TiO_2 de amorfo para a fase cristalina anatase. Após a sinterização, o filme de TiO_2 mesoporoso foi imerso novamente na solução de 40 mM de TiCl_4 a 70 °C por 30 minutos, para que houvesse o aumento da rugosidade do filme. O eletrodo foi então lavado novamente com etanol anidro, para a remoção de excesso de TiCl_4 , e levado ao forno a 400 °C por 30 minutos. O filme de TiO_2 com aproximadamente 10 μm de espessura foi imerso em uma solução 5 mM do corante N719, corante comercial de rutênio, por 24 horas.

4.3.3 Contra eletrodo (cátodo)

Primeiramente foi necessário a perfuração do contra eletrodo para a posterior etapa de preenchimento do eletrólito, esta etapa foi realizada utilizando uma broca com diâmetro de 0,5 mm, perfurando o substrato pelo lado condutor. Após, foi realizado o mesmo processo de limpeza descrito anteriormente no FTO e então foi depositado na superfície 30 μL ácido cloroplátinico, que foi levado ao forno a 400 °C por 30 minutos para formação de nanopartículas de platina e para a ativação da atividade catalítica.

4.3.4 Selagem

O dispositivo foi fechado com o uso de adesivo termo ativado com espessura de 20 mm. Este adesivo quando aquecido a 100 °C une os dois eletrodos de maneira efetiva. Após o fechamento, 30 μL de eletrólito foi injetado entre os eletrodos sob vácuo através do orifício no contra eletrodo, e novamente colocou-se o adesivo e um vidro para selar o contra eletrodo.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DA CÉLULA SOLAR SENSIBILIZADA POR CORANTE

4.4.1 Curvas IV

O desempenho das células solares foi avaliado através de medidas de corrente *versus* potencial (curvas IV). As medidas foram realizadas em sistema da Oriel constituído por uma lâmpada de xenônio de 300 W, com uma intensidade de luz incidente de 100 mW.cm^{-2} , alimentada por uma fonte modelo 66485. As medidas de intensidade luminosa foram obtidas através de um fotodiodo, modelo 71648-71608. Os valores de corrente e voltagem foram registrados por um picoamperímetro Keithley modelo 2410-c.

Os parâmetros elétricos avaliados foram:

- Potencial de circuito aberto (V_{oc}): voltagem medida quando a corrente da célula é zero;
- Corrente de curto circuito ou fotocorrente (I_{sc}): corrente medida quando a voltagem da célula é zero;
- Fotocorrente em função do potencial (curvas I *versus* V).

A eficiência (η) de conversão de energia solar em eletricidade por uma DSSC é determinada pela potência gerada no ponto máximo (P_{max}), que corresponde ao ponto de inflexão na curva IV, isto é, no ponto em que o produto dos valores de fotocorrente (I_{max}) e potencial (V_{max}) tem o valor máximo, Equação 10. As condições mais frequentes são de irradiância 100 mW.cm^{-2} , espectro de referência AM 1.5 (do inglês *Air Mass*, correspondendo à radiação solar difusa e direta com ângulo de $48,2^\circ$ incidente acima da atmosfera e ao nível do mar) e temperatura de 25°C .

$$\eta = \left(\frac{P_{max}}{\text{Irradiância} \times \text{Área}} \right) \times 100\% \quad \text{Equação 10}$$

Outro parâmetro que caracteriza a célula solar é o fator de preenchimento (FF - do inglês *fill factor*), que pode assumir valores entre 0 e 1, e é definido pela Equação 11, como sendo a razão entre a P_{max} da célula solar e a potência teórica (P_{th}), sendo esta última obtida pelo produto entre a I_{sc} e V_{oc} . Quanto mais à curva IV se aproxima da forma retangular, maior é a potência máxima e a eficiência.⁹⁰

$$FF = \frac{P_{max}}{P_{th}} = \frac{I_{max} \times V_{max}}{I_{sc} \times V_{oc}} \quad \text{Equação 11}$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

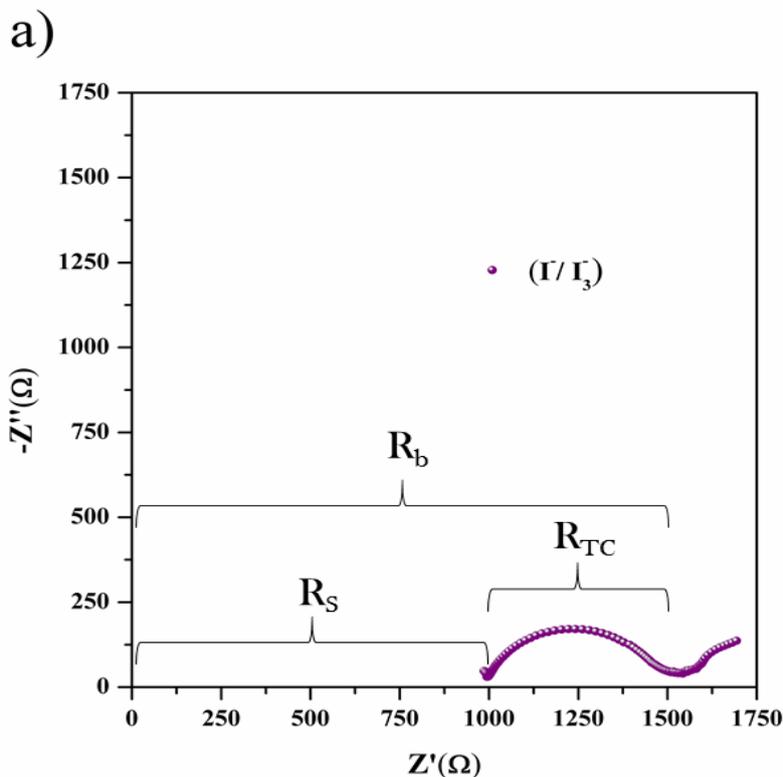
Inicialmente, foram testados solventes comumente utilizados na preparação de eletrólitos líquidos para DSSCs como acetonitrila e valeronitrila e solventes orgânicos que pudessem ter interação com o polímero como glicerol, etilenoglicol, glutaraldeído e oleilamina. Dentre estes, a melhor dissolução da xantana foi obtida com o uso de etilenoglicol, devido a dissolução total do polímero ocorrer com o uso de baixa temperatura e em curto tempo. A partir deste estudo prévio de solubilidade da xantana, foram realizados experimentos para definir a melhor concentração do par redox. Foi avaliada a condutividade iônica à temperatura ambiente em função da concentração do par redox e o resultado foi muito similar ao comportamento encontrado na literatura:¹¹⁰ inicialmente há um aumento da condutividade iônica do eletrólito com o aumento da concentração do par redox, e em seguida uma diminuição após atingir a condutividade máxima. O aumento da condutividade na fase inicial está relacionado com o aumento da concentração de espécies iônicas. A diminuição no estágio posterior pode ser explicada pela alta concentração de sal que resulta na mudança de estado dos íons, que passam de íons solvatados para íons de contato que tem uma contribuição menor para a condutividade iônica. Adicionalmente, a alta concentração de sal limita o movimento segmentar das cadeias poliméricas, o que também diminui a condutividade iônica.¹⁹ O eletrólito que apresentou a maior condutividade tem a seguinte composição: 0,1 mol. L⁻¹ de LiI e 0,05 mol. L⁻¹ de I₂. Após este estudo preliminar foi realizado o estudo da presença de diferentes aditivos nas características eletroquímicas, reológicas, térmicas e ópticas dos eletrólitos gel à base de xantana. Na fase final do trabalho foi avaliado como estes parâmetros afetam o desempenho da DSSC.

5.1 CONDUTIVIDADE IÔNICA

5.1.1 Estudo da presença do aditivo GuSCN

Na Figura 7 são mostrados os diagramas de Nyquist dos eletrólitos à base de xantana e etilenoglicol contendo somente o par redox (Figura 7(a)) e com a presença do aditivo GuSCN (Figura 7(b)). Em ambos os gráficos é observada a formação de um semicírculo relativo à capacitância da dupla camada elétrica, que é uma característica intrínseca de eletrodos polarizados imersos em solução eletrolítica, que dependendo do potencial aplicado ao eletrodo faz com que íons de cargas opostas se aproximem da superfície formando uma camada dupla

de separação de cargas. Quando se analisa o eixo real (Z'), o primeiro intercepto do semicírculo na região de altas frequências (10^5 Hz) é relativo à resistência ôhmica (R_S), que é a soma das resistências do transporte de íons entre os eletrodos através da solução e a resistência inerente aos contatos elétricos. O segundo intercepto do semicírculo na região de baixas frequências (10^1 a 10^2 Hz), é referente a resistência a transferência de carga (R_{TC}) entre o eletrodo e o eletrólito e na prática é dado pelo tamanho do semicírculo (de R_S a R_{TC}). Como anteriormente relatado na literatura, altos valores de R_{TC} estão relacionados a uma lenta transferência de elétrons da superfície da platina para o eletrólito.⁵³ A resistência total do eletrólito (R_b) é a soma das resistências R_S e R_{TC} que é o valor absoluto no ponto da segunda intersecção do semicírculo no eixo real. Em frequências mais baixas, a corrente passa a ser controlada pelo transporte de massa das espécies eletroativas na superfície do eletrodo, sendo observado no plano complexo o surgimento de uma reta com ângulo de 45° com o eixo real, característico do processo de difusão linear semi-infinita.¹¹⁵



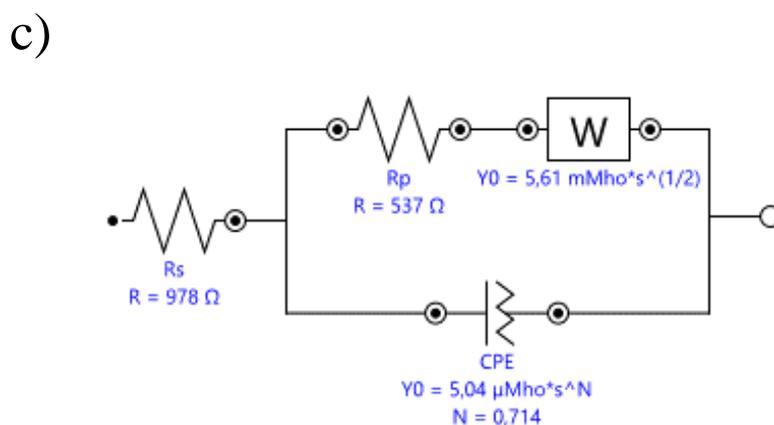
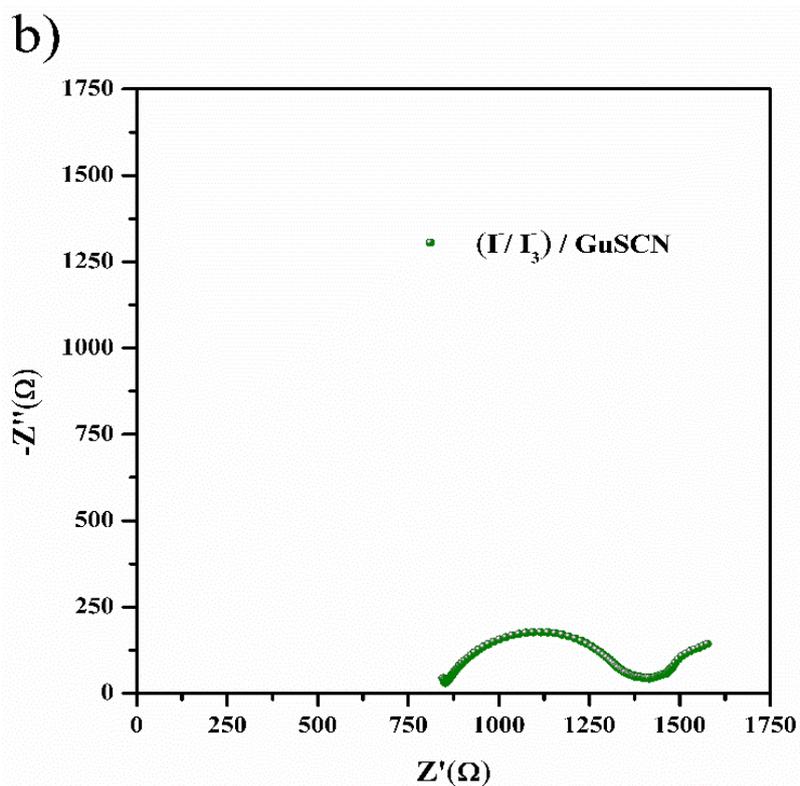


Figura 7. Gráficos de Nyquist dos eletrólitos contendo (a) I/I_3 , (b) $(I/I_3)/\text{GuSCN}$ à temperatura ambiente e (c) circuito equivalente para I/I_3 .

A Figura 7 (c) mostra o circuito equivalente obtido dos diagramas de Nyquist com o uso do software NOVA 2.1, em que o melhor ajuste se deu com o uso de um circuito $[R([RW]Q)]$. Na Tabela 2 são mostrados os parâmetros extraídos desse circuito. O elemento capacitivo (Q) é geralmente substituído por um elemento de fase constante (CPE) para refletir a não idealidade da capacitância da superfície. O índice “n” representa a idealidade em relação a um capacitor puro, variando entre 0 e 1, sendo mais próximo do valor unitário à medida que o CPE se

aproxima de um capacitor perfeito, e mais próximo de 0 se o sistema se comporta como um resistor.^{113,115} A variação dos valores de CPE não é considerada significativa, sendo que a adição do GuSCN não promove uma modificação relevante na estrutura da dupla camada de separação das cargas. Os valores de resistência à difusão ou resistência de Warburg (W) são similares a outros eletrólitos poliméricos citados na literatura à base de polímeros naturais, e os eletrólitos preparados neste trabalho apresentam um transporte iônico altamente eficiente.⁵³

Tabela 2. Parâmetros obtidos pelo ajuste dos dados experimentais com o circuito equivalente para os eletrólitos I/I_3 e $(I/I_3)/GuSCN$.

<i>Aditivo</i>	$R_s (\Omega)$	$R_{TC} (\Omega)$	$CPE (F s^{n-1})$	n	$W (\Omega)$
I/I_3	978	537	$5,04 \times 10^{-6}$	0,714	$5,61 \times 10^{-3}$
$(I/I_3)/GuSCN$	836	557	$5,35 \times 10^{-6}$	0,705	$5,07 \times 10^{-3}$

Após a adição de GuSCN é observada uma diminuição de 14,5 % no valor de R_s . Estas análises foram realizadas sob as mesmas condições experimentais (célula eletroquímica e equipamento), portanto esta diminuição é associada a uma maior facilidade de transporte de íons entre os eletrodos promovida pelo GuSCN. Conseqüentemente, a R_b diminuiu com a adição do GuSCN e assim a condutividade iônica aumentou de $4,25 \times 10^{-4} S.cm^{-1}$ para $5,04 \times 10^{-4} S.cm^{-1}$ medidas a 25 °C (ver Equação 9). Os resultados sugerem que este aumento da condutividade está relacionado com a coordenação efetiva das espécies iônicas do aditivo pelos heteroátomos do polímero. É importante observar que devido à baixa concentração do aditivo não houve a formação de sítios de reticulação, que resultariam na diminuição da mobilidade das cadeias e por conseqüência em uma diminuição da condutividade iônica. Na Tabela 3 são mostrados o valor médio de condutividade iônica (análise em triplicata) à temperatura ambiente (25 °C) e o valor da condutividade a 80 °C (análise realizada uma única vez). Com o aumento da temperatura os íons podem ganhar energia suficiente para superar barreiras energéticas que dificultam o movimento de segmentos da cadeia polimérica e o salto de íons de um sítio de coordenação para o próximo. Adicionalmente o aumento da temperatura promove o aumento do volume livre entre as cadeias do polímero. Estes dois fatores resultam no aumento da condutividade iônica.¹⁸

Tabela 3. Condutividade iônica (σ) medida a 25 °C e a 80 °C para o eletrólito somente com o I^-/I_3^- e com a adição de $(I^-/I_3^-)/GuSCN$.

	<i>Aditivo</i>	
	I^-/I_3^-	$(I^-/I_3^-)/GuSCN$
σ (S.cm ⁻¹) a 25 °C	$4,25 \times 10^{-4} \pm 2,65 \times 10^{-5}$	$5,04 \times 10^{-4} \pm 2,49 \times 10^{-6}$
σ (S.cm ⁻¹) a 80 °C	$29,4 \times 10^{-4}$	$41,1 \times 10^{-4}$

5.1.2 Estudo da presença de aditivos com heterocíclicos nitrogenados

Trabalhos previamente descritos na literatura mostram o efeito positivo de aditivos nitrogenados na eficiência de DSSCs,⁹⁸⁻¹⁰⁴ portanto neste trabalho foi avaliado como diferentes aditivos já utilizados em outros sistemas afetariam as propriedades elétricas do eletrólito à base de xantana. Na Figura 8(a) são mostrados os gráficos de Nyquist de eletrólitos à base de xantana e etilenoglicol contendo I^-/I_3^- e GuSCN e diferentes aditivos nitrogenados. Na Figura 8(b) é mostrado o circuito equivalente ($[R([RW]Q)]$) para o eletrólito contendo 4tBP e os parâmetros extraídos a partir do Nyquist com a simulação de um circuito são mostrados na Tabela 4. Como pode ser observado, a presença dos aditivos nitrogenados resulta na diminuição de ambas resistências R_s e R_{TC} (comparando com a Tabela 2).

A diminuição da R_s está relacionada ao aumento da eficiência do transporte de íons entre os eletrodos, que é facilitado pelos aditivos. A diminuição da R_{TC} está relacionada com a facilidade de transferência de carga do eletrodo de platina para o eletrólito. Estas mudanças nos valores de R_s e R_{TC} conseqüentemente levam a uma diminuição da resistência total do eletrólito. Também foi observado que o aditivo 2-metilimidazol apresenta um valor elevado de n . Este resultado mostra um maior acúmulo das cargas na dupla camada elétrica, que resulta em um aumento do valor de CPE.

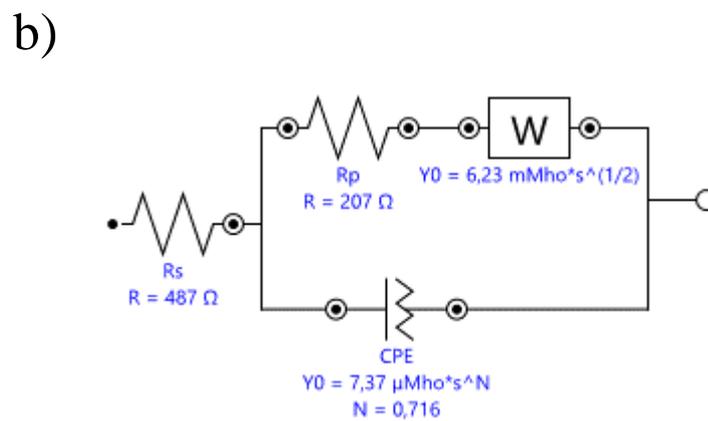
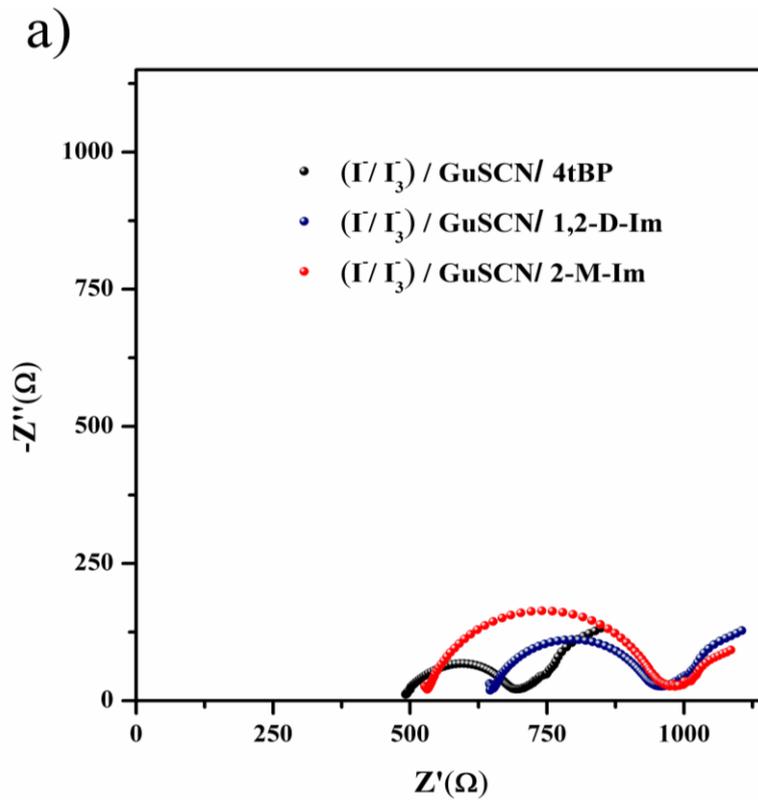


Figura 8. (a) Gráficos de Nyquist dos eletrólitos contendo (I/I_3) , GuSCN e diferentes aditivos heterocíclicos nitrogenados à temperatura ambiente e (b) circuito equivalente para o eletrólito contendo o $(I/I_3) / \text{GuSCN} / 4\text{tBP}$.

Tabela 4. Parâmetros obtidos pelo ajuste dos dados experimentais com o circuito equivalente para os eletrólitos com diferentes aditivos heterocíclicos nitrogenados.

<i>Aditivo</i>	$R_S (\Omega)$	$R_{TC} (\Omega)$	$CPE (F s^{n-1})$	n	$W (\Omega)$
(I/I ₃)/ GuSCN/ 4tBP	487	207	$7,37 \times 10^{-6}$	0,716	$6,23 \times 10^{-3}$
(I/I ₃)/ GuSCN/ 1,2-D-Im	640	313	$3,92 \times 10^{-6}$	0,767	$6,31 \times 10^{-3}$
(I/I ₃)/ GuSCN/ 2-M-Im	524	444	$2,72 \times 10^{-6}$	0,797	$8,35 \times 10^{-3}$

A diminuição de R_S e R_{TC} acarreta na diminuição da R_b , e por consequência valores mais elevados de condutividade iônica são observados quando se adiciona os aditivos nitrogenados (Tabela 5). A condutividade iônica, como mencionado anteriormente, depende da eficiência da coordenação dos cátions pelos heteroátomos presentes no polímero, no caso da xantana são átomos de oxigênio que apresentam pares de elétrons livres. Quando se adiciona os compostos nitrogenados estes também possuem em sua estrutura heteroátomos de nitrogênio, que apresentam pares de elétrons livres e são capazes de coordenar os cátions do sal. Portanto, o aumento da condutividade pode ser relacionado ao aumento dos sítios de coordenação do eletrólito. Quando se compara os três aditivos em termos de aumento da condutividade, a mudança mais significativa ocorre com a adição da 4tBP podendo ser relacionada com sua estrutura, que mesmo contendo apenas um átomo de nitrogênio, este encontra-se com menor impedimento estérico o que facilita a coordenação do cátion. A condutividade iônica de todos os eletrólitos contendo os compostos heterocíclicos nitrogenados é observada na ordem de $10^{-4} S.cm^{-1}$ que é condizente com resultados encontrados na literatura para eletrólitos gel com o mediador redox I/I₃⁻.⁹¹

Tabela 5. Condutividade iônica (σ) medida a 25 °C e a 80 °C para o eletrólito contendo (I/I₃), GuSCN e diferentes aditivos nitrogenados.

	<i>Aditivo</i>		
	4tBP	1,2-D-Im	2-M-Im
$\sigma (S.cm^{-1})$ a 25 °C	$9,42 \times 10^{-4} \pm 8,19 \times 10^{-5}$	$7,03 \times 10^{-4} \pm 5,02 \times 10^{-5}$	$7,43 \times 10^{-4} \pm 1,07 \times 10^{-5}$
$\sigma (S.cm^{-1})$ a 80 °C	$51,5 \times 10^{-4}$	$38,6 \times 10^{-4}$	$32,2 \times 10^{-4}$

Líquidos iônicos

A utilização de eletrólitos contendo grandes quantidades de líquidos iônicos se torna limitada devido à sua alta viscosidade, o que dificulta a inserção do eletrólito dentro do filme mesoporoso de TiO_2 diminuindo o transporte de carga por difusão dos íons triiodeto e limitando a regeneração do corante.⁹⁵ Uma alternativa viável é a utilização de líquidos iônicos na forma de aditivos, ou seja, em baixa concentração podendo ser usado juntamente com outros solventes. No presente trabalho líquidos iônicos foram adicionados com o objetivo de aumentar a condutividade iônica e, por serem compostos de heterocíclicos nitrogenados, também se espera uma melhoria no V_{oc} da DSSC. Na Figura 9 é mostrado o gráfico de Nyquist para esses eletrólitos e na Tabela 6 os parâmetros observados a partir do circuito equivalente $[R([RW]Q)]$. Como pode ser observado, em ambos os eletrólitos ocorre uma diminuição considerável da R_{TC} em relação ao eletrólito sem os líquidos iônicos. Essa melhoria na transferência de carga do eletrodo para o eletrólito pode ser relacionada com a alta concentração de íons fornecida pelo aditivo, que auxilia na formação de uma dupla camada com espessura menor diminuindo também a contribuição destes aditivos como capacitor, o que é confirmado pelos valores inferiores de CPE.

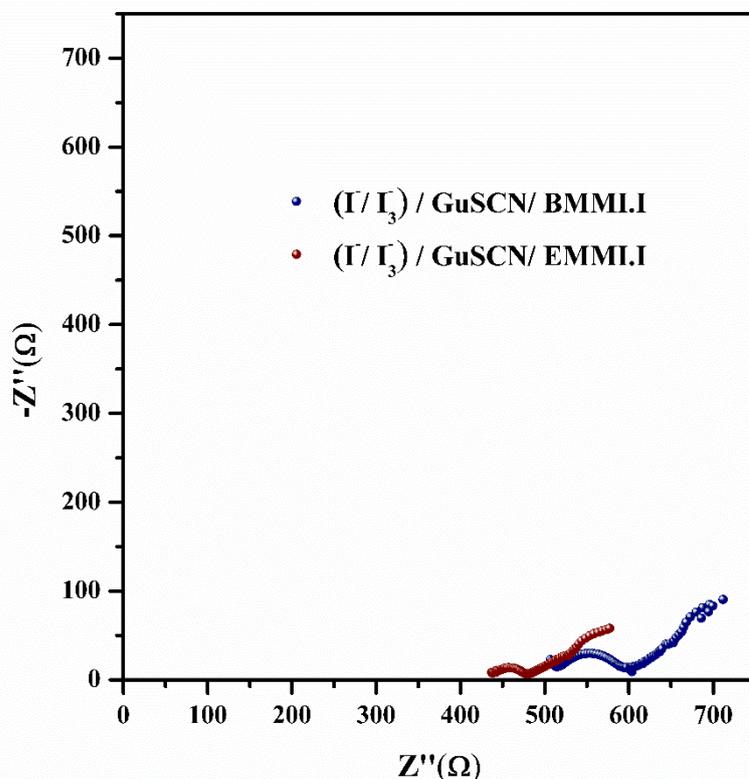


Figura 9. Gráficos de Nyquist dos eletrólitos contendo (I/I_3) , GuSCN e BMMLI ou EMMLI.

Tabela 6. Parâmetros obtidos pelo ajuste dos dados experimentais com o circuito equivalente para os eletrólitos contendo (I/I₃)/ GuSCN e diferentes líquidos iônicos.

<i>Líquido iônico</i>	$R_s (\Omega)$	$R_{TC} (\Omega)$	$CPE (F s^{n-1})$	n	$W (\Omega)$
BMMLI	506	98,6	$15,1 \times 10^{-6}$	0,691	$8,20 \times 10^{-3}$
EMMLI	433	49	$23,5 \times 10^{-6}$	0,640	$10,1 \times 10^{-3}$

Em relação aos valores calculados de condutividade iônica, na Tabela 7, há um aumento significativo por consequência da diminuição das R_{TC} dos eletrólitos. Com a adição dos líquidos iônicos há um aumento da concentração de íons iodeto e de possíveis sítios de coordenação pela presença dos heteroátomos de nitrogênio do anel imidazólio, como explicado anteriormente para os outros aditivos nitrogenados. Os valores de condutividade na ordem de $10^{-3} S.cm^{-1}$ são semelhantes a eletrólitos poliméricos a partir de polímeros sintéticos, que normalmente apresentam condutividades superior aos polímeros naturais.⁸

Tabela 7. Condutividade iônica (σ) medida a 25 °C e a 80 °C para os eletrólitos contendo (I/I₃), GuSCN e os líquidos iônicos BMMLI e EMMLI.

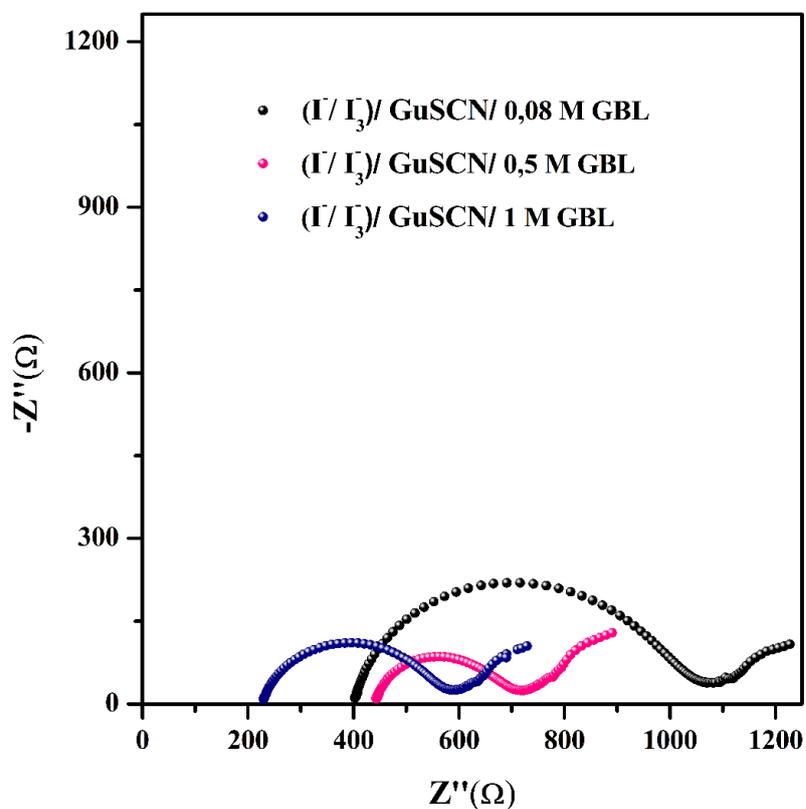
	<i>Líquidos iônicos</i>	
	BMMLI	EMMLI
$\sigma (S.cm^{-1})$ a 25 °C	$1,19 \times 10^{-3} \pm 4,98 \times 10^{-5}$	$1,42 \times 10^{-3} \pm 5,09 \times 10^{-5}$
$\sigma (S.cm^{-1})$ a 80 °C	$5,41 \times 10^{-3}$	$5,45 \times 10^{-3}$

5.1.3 Estudo do efeito da concentração do plastificante gama butirrolactona

Trabalhos anteriores mostram que o polímero xantana puro apresenta um estrutura semicristalina, como a maioria dos polissacarídeos.⁶¹ Portanto para reduzir a cristalinidade da xantana e aumentar o volume livre foram preparados eletrólitos gel à base de xantana com a adição do plastificante γ -butirolactona (GBL). A GBL foi adicionada em três diferentes concentrações ao eletrólito contendo I/I₃⁻ e GuSCN. Pela análise do diagrama de Nyquist na Figura 10 e pelos dados mostrados na Tabela 8, observa-se que o aumento da concentração de GBL resulta em diminuição de R_b dos eletrólitos. No eletrólito contendo 0,5 M GBL essa

diminuição é relacionada com a diminuição da R_{TC} e no eletrólito contendo 1 M de GBL é relacionada com a diminuição da R_s .

a)



b)

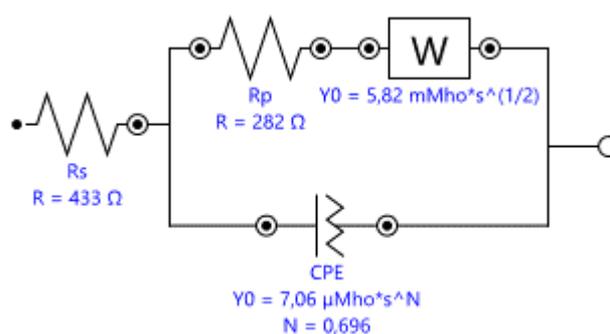


Figura 10. (a) Gráfico de Nyquist dos eletrólitos contendo $(I/I_3)/ GuSCN$ e diferentes concentrações de GBL à temperatura ambiente e (b) circuito equivalente para o eletrólito contendo I/I_3 , $GuSCN$ e 0,5 M GBL.

Tabela 8. Parâmetros obtidos pelo ajuste dos dados experimentais com o circuito equivalente para os eletrólitos contendo (I/I₃)/ GuSCN e diferentes concentrações de GBL.

<i>Concentração GBL</i>	<i>R_s (Ω)</i>	<i>R_{TC} (Ω)</i>	<i>CPE (F sⁿ⁻¹)</i>	<i>n</i>	<i>W (Ω)</i>
0,08 M GBL	387	667	3,65 × 10 ⁻⁶	0,741	6,21 × 10 ⁻³
0,5 M GBL	433	282	7,06 × 10 ⁻⁶	0,696	5,82 × 10 ⁻³
1 M GBL	220	363	6,53 × 10 ⁻⁶	0,701	7,20 × 10 ⁻³

O aumento da condutividade iônica mostrado na Tabela 9 é relacionado com o mesmo fator do aumento da condutividade para os compostos nitrogenados, ou seja, pelo aumento da capacidade de coordenação dos cátions pelos heteroátomos, contudo com GBL a coordenação ocorre devido aos heteroátomos de oxigênio.

Tabela 9. Condutividade iônica (σ) medida a 25 °C e a 80 °C para os eletrólitos com a adição de (I/I₃)/ GuSCN e diferentes concentrações de GBL.

	<i>Concentração de GBL</i>		
	0,08 M GBL	0,5 M GBL	1 M GBL
σ (S.cm⁻¹) a 25 °C	6,63 × 10 ⁻⁴ ± 9,83 × 10 ⁻⁵	9,24 × 10 ⁻⁴ ± 6,54 × 10 ⁻⁵	11,0 × 10 ⁻⁴ ± 3,77 × 10 ⁻⁵
σ (S.cm⁻¹) a 80 °C	49,3 × 10 ⁻⁴	44,7 × 10 ⁻⁴	60,3 × 10 ⁻⁴

5.1.4 Mecanismo de transporte iônico

Para eletrólitos no estado gel, os mecanismos de condução iônica descritos pelos modelos de Arrhenius e VTF acontecem na maioria das vezes de maneira concomitante, porém sempre há uma maior contribuição de um deles. Assim o mecanismo de condução iônica, isto é, o seu mecanismo majoritário pode ser determinado através da análise da condutividade iônica em função da temperatura. A medida foi realizada para todos os eletrólitos em um intervalo de temperatura de 25 °C a 80 °C e os gráficos foram plotados utilizando a Equação 2, seguindo o modelo de VTF, por ser o mais comum em eletrólitos gel poliméricos, em que considerou que a T₀ é igual a T_g (determinada por DSC e os valores serão mostrados na próxima seção).

5.1.4.1 Estudo da presença de aditivos contendo nitrogênio

A condutividade em função da temperatura foi plotada seguindo a equação de VTF. Na Figura 11(a) é mostrado o gráfico de condutividade para os eletrólitos contendo Γ/Γ_3 e contendo Γ/Γ_3 e GuSCN. Observa-se uma relação linear entre os parâmetros e um alto coeficiente de determinação ($R^2 = 0,99$ e $0,97$), mostrando que os valores se ajustam no modelo VTF. Na Figura 11(b) são mostrados os gráficos de condutividade de eletrólitos que além de Γ/Γ_3 e GuSCN contém aditivos com heterocíclicos nitrogenados, sendo observada a relação linear e com um alto coeficiente de determinação (R^2 acima de $0,95$) logo um ajuste aceitável ao modelo de VTF. Considerando o modelo de VTF, com o aumento da temperatura há um aumento do volume livre, que promove uma menor interação entre as cadeias poliméricas, que auxiliará de maneira mais eficaz a coordenação dos cátions pelos heteroátomos de oxigênio (no caso da estrutura da xantana).¹⁸ Os resultados mostram que a adição dos aditivos com heterocíclicos nitrogenados que auxiliam na coordenação, não impedem o movimento segmental da cadeia polimérica.

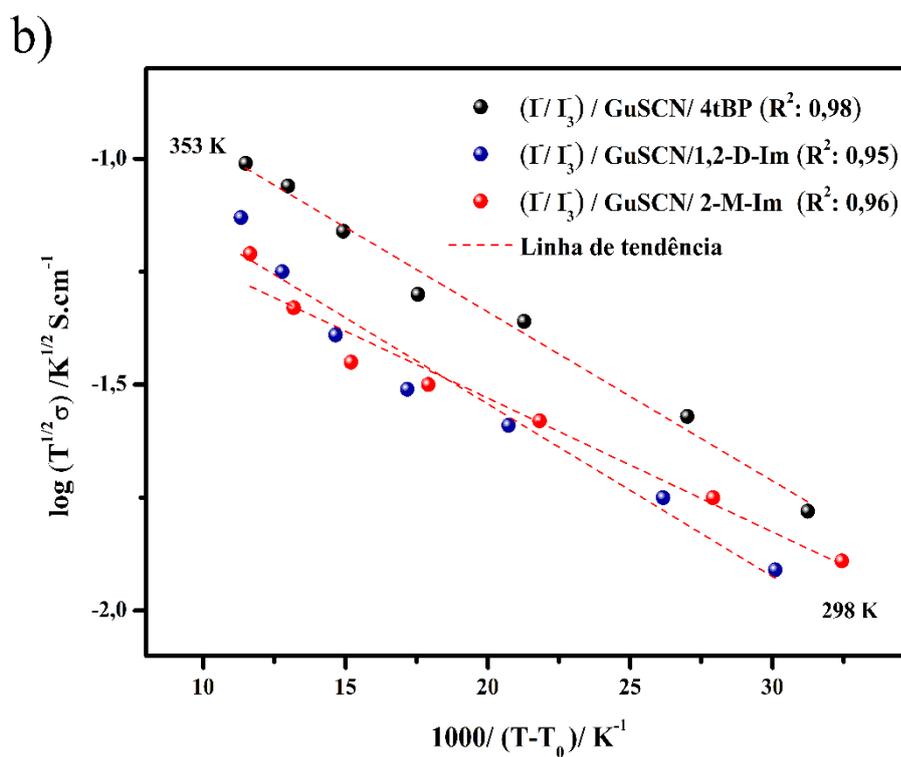
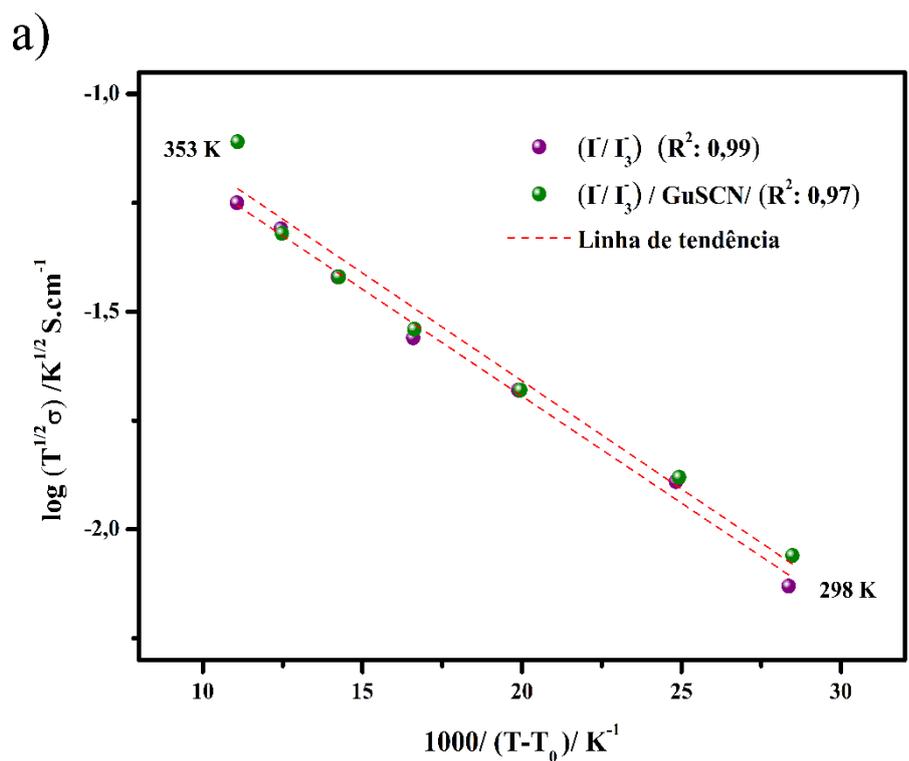


Figura 11. Gráfico de condutividade em função da temperatura para um ajuste de acordo com a equação de VTF (linhas tracejadas): (a) I/I_3 e $(I/I_3) / GuSCN$ e (b) $(I/I_3) / GuSCN$ e aditivos com heterocíclicos nitrogenados.

Nos eletrólitos contendo (I/I₃)/ GuSCN e líquidos iônicos é observado um gráfico de condutividade em função da temperatura com relação linear e com alto coeficiente de determinação ($R^2= 0,99$) (Figura 12). Portanto o mecanismo de condução se ajusta muito bem ao modelo de VTF. Com este resultado é possível inferir que com a adição dos líquidos iônicos o eletrólito polimérico ainda apresenta um elevado volume livre o que facilita a movimentação das cadeias poliméricas para a condução iônica.

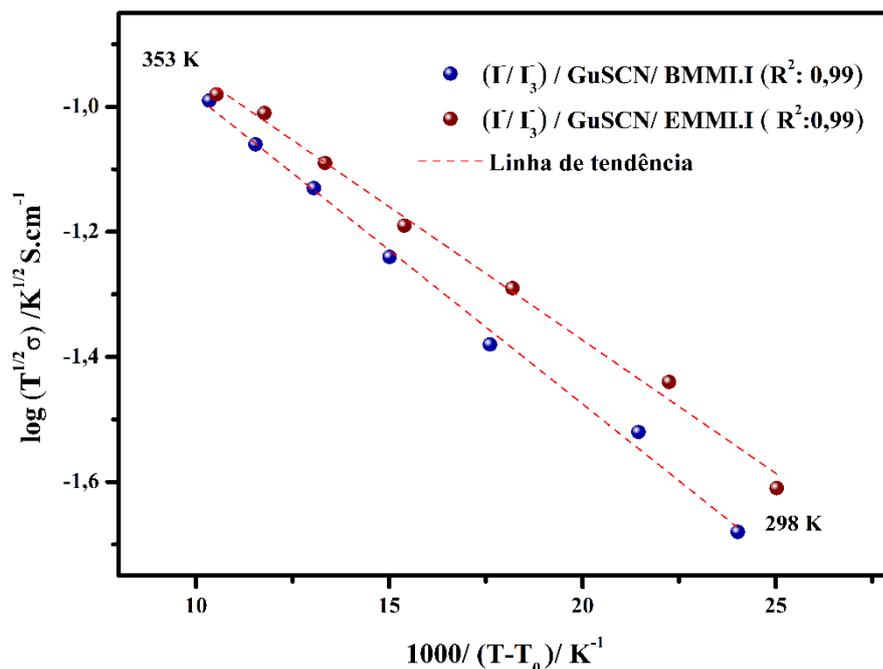


Figura 12. Gráfico de condutividade em função da temperatura para um ajuste de acordo com a equação de VTF (linhas tracejadas) para os eletrólitos com (I/I₃)/ GuSCN e BMMLI ou EMMLI.

5.1.4.2 Efeito da concentração do plastificante gama butirrolactona

Após adição de diferentes concentrações de GBL observa-se a linearidade entre os parâmetros de condutividade e temperatura para a equação seguindo o modelo de VTF, apresentando um coeficiente de determinação de 0,97 para os eletrólitos com baixas concentrações (0,08 M e 0,5 M) e de 0,93 para a concentração mais alta de 1 M de GBL (Figura 13). Pode-se considerar que majoritariamente a condução ocorre via mecanismo de VTF. A presença do plastificante resulta em um aumento do volume livre que auxilia o movimento segmental das cadeias poliméricas. O menor coeficiente de determinação obtido para o

eletrólito contendo 1 M de GBL pode estar relacionado com o aumento dos sítios de coordenação pela inserção de moléculas de oxigênio do GBL, que mesmo afastando as cadeias ocupam este espaço com sítios intermediários que podem estar auxiliando o “salto” dos íons, aumentando a contribuição do mecanismo de Arrhenius.

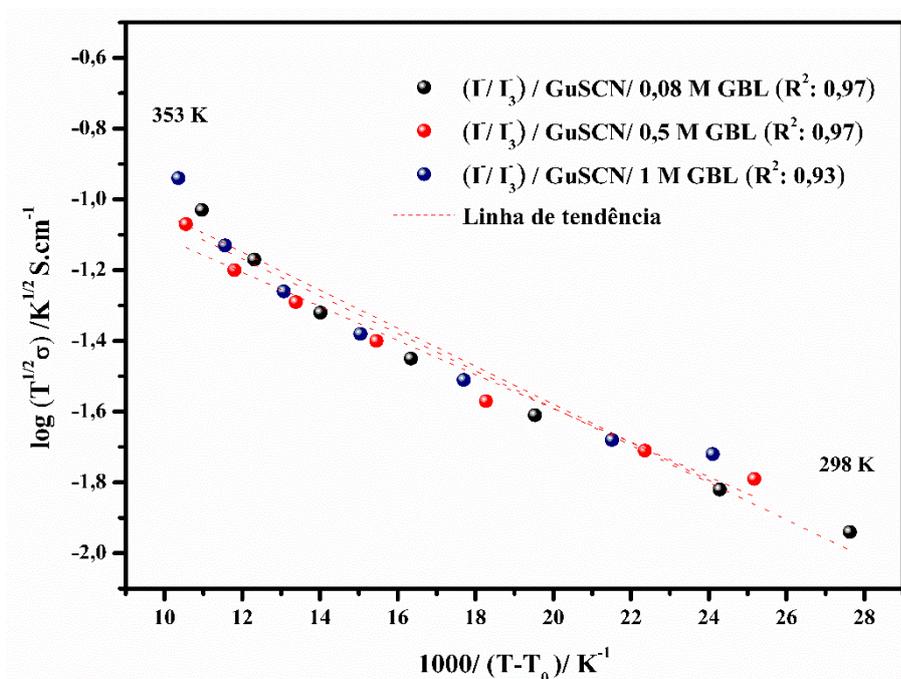


Figura 13. Gráfico de condutividade em função da temperatura para um ajuste de acordo com a equação de VTF (linhas tracejadas) para os eletrólitos com (I⁻/I₃⁻)/ GuSCN e diferentes concentrações de GBL.

5.2 PROPRIEDADES REOLÓGICAS E TÉRMICAS

5.2.1 Determinação da viscosidade

Em sistemas poliméricos a viscosidade é uma propriedade que caracteriza a mobilidade do segmento da cadeia e é uma medida da resposta dos segmentos da cadeia polimérica a um campo de tensão aplicado.¹¹⁶ Quando se estuda sistemas líquidos ou eletrólitos poliméricos obtidos com polímeros de baixo peso molecular, os parâmetros viscosidade e condutividade iônica estão relacionados, nestes sistemas os íons se movem juntamente com o solvente e a condutividade pode ser relacionada com a viscosidade macroscópica do eletrólito. Porém, para eletrólitos com polímeros que apresentam alto peso molecular (acima de $10 \times 10^3 \text{ g.mol}^{-1}$), os íons devem ficar parcialmente dessolvatados para poderem se mover, ou seja, o transporte

iônico é desacoplado da viscosidade macroscópica do eletrólito, uma vez que as cadeias poliméricas se tornam cada vez mais emaranhadas e não podem se mover por longas distâncias com os íons. Para esse tipo de eletrólito a condução iônica está relacionada à viscosidade microscópica de segmentos curtos das cadeias poliméricas.¹⁹ No presente trabalho, foi utilizado um polímero com alto peso molecular, portanto a medida de viscosidade não pode ser diretamente relacionada com a condução iônica. As medidas foram realizadas com a finalidade de relacionar a viscosidade apenas com aspectos práticos de injeção do eletrólito nos dispositivos e características relacionadas a difusão dos íons, já que eletrólitos muito viscosos não penetram com eficácia no filme de TiO₂ acarretando a perda de eficiência pela má regeneração do corante.

A viscosidade dos eletrólitos foi determinada através de medidas reológicas, sendo que a reologia é o estudo do fluxo e a deformação dos materiais, que são discutidos como tensão ou taxa de deformação, respectivamente, e indicam a distância sobre a qual um corpo se move sob a influência de uma força externa, ou estresse. Todas as medidas foram feitas com a aplicação de uma taxa de cisalhamento constante em função do aumento da temperatura.

Na Figura 14 é mostrado o resultado obtido do eletrólito contendo apenas o par redox e do eletrólito contendo par redox e GuSCN. Os valores para a viscosidade a 25 °C e a 80 °C são mostrados na Tabela 10. A diminuição da viscosidade a 25 °C com a presença de GuSCN pode ser relacionado com a melhor solubilização da xantana no meio. Em ambos os eletrólitos é observado uma diminuição contínua da viscosidade do meio até a temperatura até 70 °C e um aumento quando se aquece de 70 para 80 °C. Este aumento pode ser relacionado com a evaporação de água que pode ter sido absorvida durante o preparo e manuseio da amostra ou durante o preparo do próprio eletrólito que é feito sem atmosfera controlada. No final da medida também foi observado visualmente a mudança do estado físico da amostra, que em alguns pontos tornou-se um sólido.

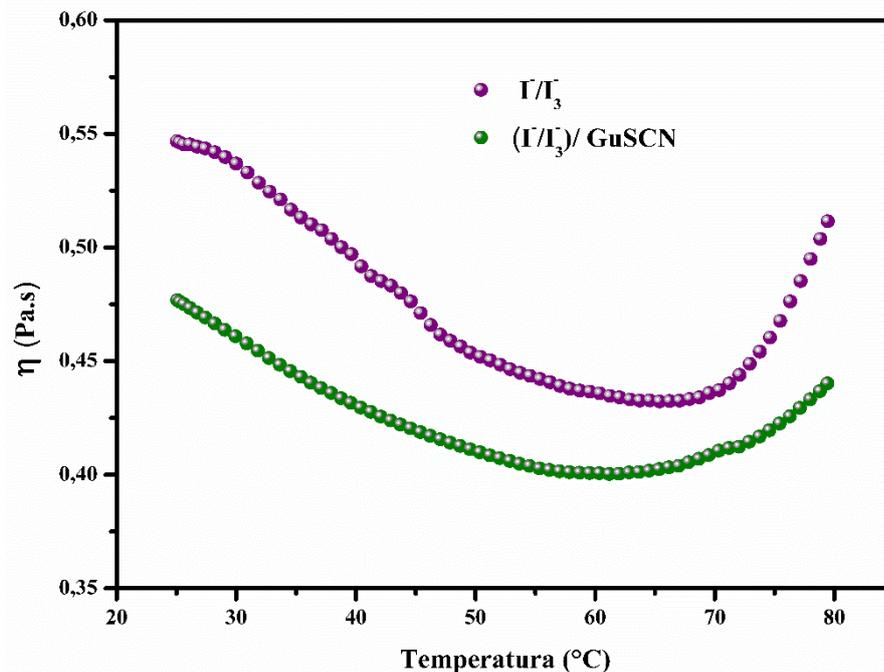


Figura 14. Viscosidade em função da temperatura para o eletrólito somente com o I/I₃ e com a adição de (I/I₃)/ GuSCN.

Tabela 10. Viscosidade (η) medida a 25 °C e a 80 °C para os eletrólitos contendo (I/I₃) e GuSCN.

	<i>Aditivo</i>	
	I/I ₃	(I/I ₃)/ GuSCN
η (Pa.s) a 25 °C	0,547	0,477
η (Pa.s) a 80 °C	0,512	0,440

Nos eletrólitos contendo os aditivos com heterocíclicos nitrogenados observa-se uma diminuição acentuada da viscosidade até a temperatura de 60 °C (Figura 15 e Tabela 11), após observa-se uma estabilização, também podendo ser relacionada com o início da evaporação de água dos eletrólitos. Em comparação aos eletrólitos contendo somente (I/I₃)/ GuSCN, é observada uma diminuição da viscosidade, mostrando que esses aditivos modificaram de maneira significativa a solubilização da xantana no meio.

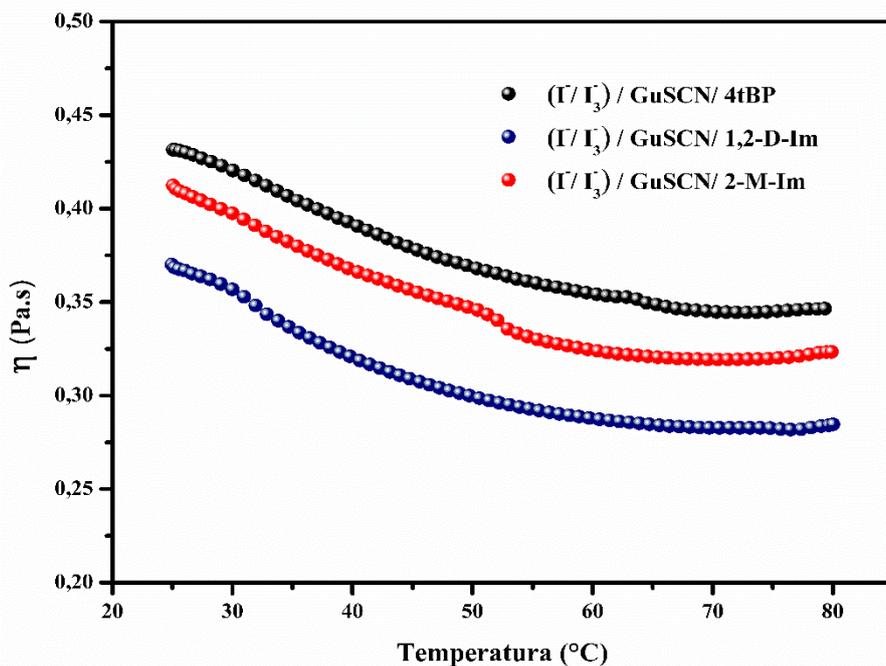


Figura 15. Viscosidade em função da temperatura para os eletrólitos com diferentes aditivos com heterocíclicos nitrogenados.

Tabela 11. Viscosidade (η) medida a 25 °C e a 80 °C para os eletrólitos com a adição de (I/I₃) / GuSCN e diferentes aditivos com heterocíclicos nitrogenados.

	<i>Aditivo</i>		
	4tBP	1,2-D-Im	2-M-Im
<i>η (Pa.s) a 25 °C</i>	0,431	0,370	0,412
<i>η (Pa.s) a 80 °C</i>	0,346	0,284	0,323

Em trabalhos na literatura os líquidos iônicos têm sido utilizados em eletrólitos líquidos muitas vezes para gelificar o meio, transformando-o em um eletrólito gel.¹¹⁷ No presente trabalho, os eletrólitos baseados em xantana estão no estado físico de gel poliméricos e a adição de pequenas concentrações dos líquidos iônicos resultou na diminuição da viscosidade em temperatura ambiente, quando comparado com o eletrólito apenas com o GuSCN (Tabela 12). Na Figura 16, se observa que o aumento da temperatura também resulta em diminuição da viscosidade, porém acima de 60 °C há uma estabilização com um posterior aumento desse parâmetro, que pode ser relacionado com a perda de água, como visto anteriormente para os demais eletrólitos.

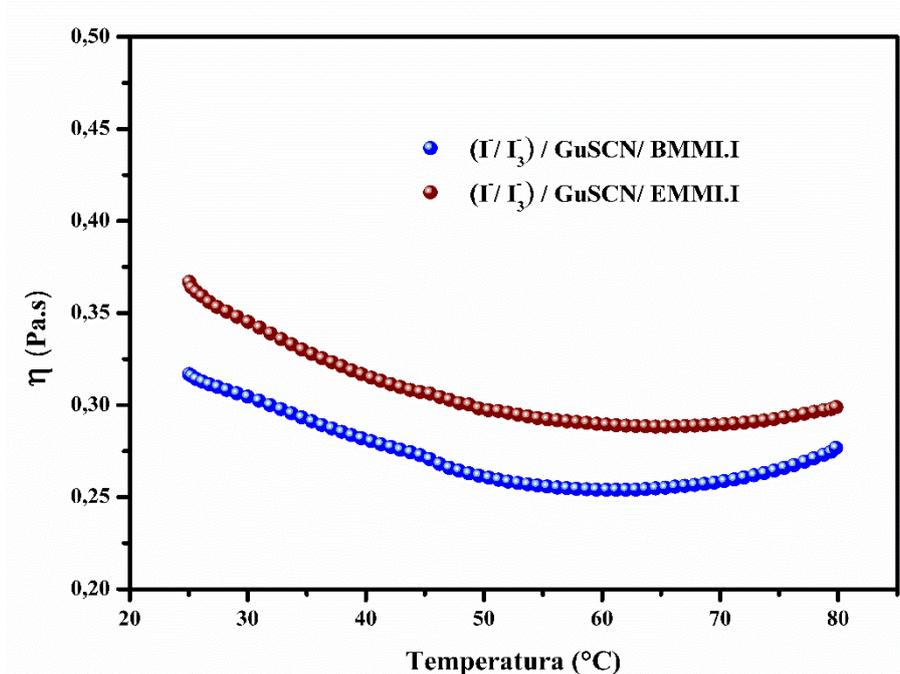


Figura 16. Viscosidade em função da temperatura para os eletrólitos com (I⁻/I₃⁻)/ GuSCN e BMMLI ou EMMLI.

Tabela 12. Viscosidade (η) medida a 25 °C e a 80 °C para os eletrólitos com a adição de (I⁻/I₃⁻)/ GuSCN e BMMLI ou EMMLI.

	<i>Líquidos iônicos</i>	
	BMMLI	EMMLI
<i>η (Pa.s) a 25 °C</i>	0,317	0,367
<i>η (Pa.s) a 80 °C</i>	0,277	0,299

Na Figura 17 são mostrados os resultados de viscosidade em função da temperatura, obtidas de eletrólitos contendo diferentes concentrações de plastificante. Os valores observados em 25 °C e 80 °C são mostrados na Tabela 13. Há uma diminuição da viscosidade em relação ao eletrólito com o GuSCN, quando foi adicionado 0,08 M de GBL e essa diminuição torna-se mais evidente com a adição de 0,5 M e 1 M de GBL. Com o aumento da temperatura, a partir de 60 °C é observado um aumento da viscosidade. Este aumento ocorre em temperaturas menores nos eletrólitos com maior concentração de plastificante. Essa diferença pode ser relacionada com a mudança nas propriedades mecânicas dos eletrólitos pela atuação do

plastificante que afasta as cadeias poliméricas, assim concentrações maiores fazem com que haja a evaporação da água em menores temperaturas influenciando diretamente na viscosidade. Adicionalmente, observou-se visualmente no final da medida, que o eletrólito com concentração mais alta de plastificante apresentou o início de formação de um filme polimérico.

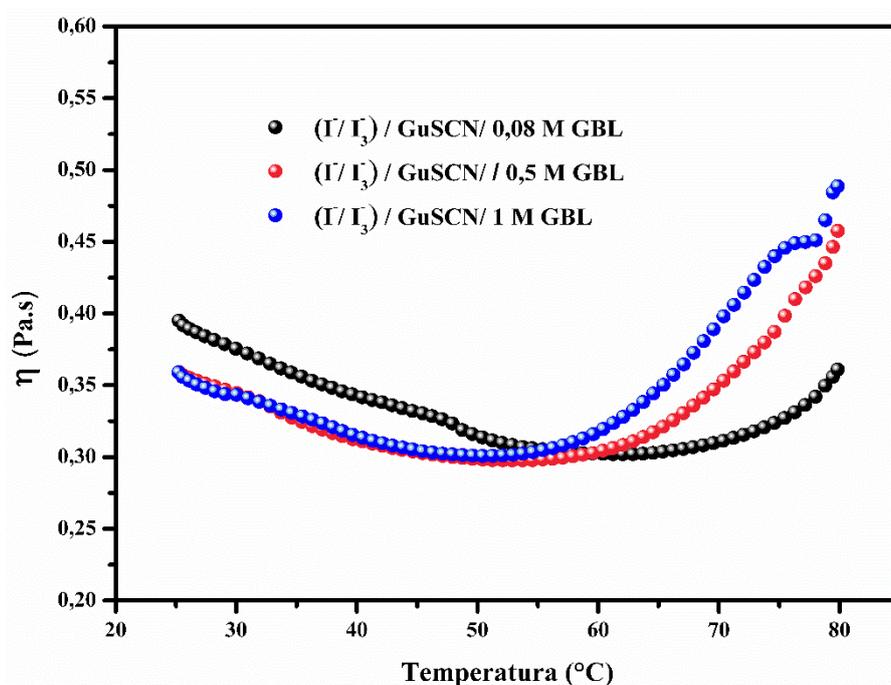


Figura 17. Viscosidade em função da temperatura medidas para os eletrólitos com diferentes concentrações de GBL.

Tabela 13. Viscosidade (η) medida a 25 °C e a 80 °C para os eletrólitos com a adição de (I/I₃)/ GuSCN e diferentes concentrações de GBL.

	<i>Concentração de GBL</i>		
	0,08 M GBL	0,5 M GBL	1 M GBL
η (Pa.s) a 25 °C	0,395	0,359	0,359
η (Pa.s) a 80 °C	0,361	0,457	0,489

5.2.2 Determinação da temperatura de transição vítrea (T_g)

A determinação da T_g foi realizada através de medidas de DSC. Foi realizado um aquecimento inicial até a temperatura de 100 °C para promover o relaxamento das cadeias

poliméricas sem o início do processo de degradação. Posteriormente foi realizado um resfriamento até temperaturas negativas ($-70\text{ }^{\circ}\text{C}$) para promover a mudança do estado físico da amostra, de certa forma uma cristalização da cadeia polimérica. Em um último estágio foi realizado o aquecimento para determinação da T_g , em que esta transição é determinada através da observação de um desvio da linha de base do termograma. Os valores de T_g são mostrados na Tabela 14. Como pode ser observado, a adição do GuSCN no eletrólito contendo Γ/Γ_3 não resulta em mudança considerável da T_g mostrando que o aditivo não modificou de maneira significativa o arranjo das cadeias poliméricas do eletrólito.

Com a adição dos heterocíclicos nitrogenados é observado um aumento da T_g que pode estar associado ao aumento das porções cristalinas em materiais poliméricos. Porém com a adição dos líquidos iônicos, que são moléculas nitrogenadas de elevado tamanho é observado uma diminuição da T_g . Essas mudanças podem estar associadas com o afastamento das cadeias poliméricas pela inserção do aditivo de elevado tamanho que auxilia no aumento do volume livre. Para os eletrólitos com as diferentes concentrações de plastificante observou-se que com o aumento da concentração há uma diminuição da T_g , que está diretamente relacionada com a atuação do aditivo como um real plastificante: aumentando o afastamento das cadeias poliméricas, o volume livre, e com isso modificando a T_g .¹⁴

Tabela 14. Temperatura de transição vítrea (T_g) dos eletrólitos gel poliméricos à base de xantana.

<i>Eletrólito</i>	<i>T_g (°C)</i>
I/I₃	-10,26
(I/I₃)/ GuSCN	-10,11
(I/I₃)/ GuSCN / 4tBP	-7,01
(I/I₃)/ GuSCN/ 1,2-D-Im	-8,22
(I/I₃)/ GuSCN/ 2-M-Im	-5,82
(I/I₃)/ GuSCN/ BMMLI	-16,62
(I/I₃)/ GuSCN/ EMMLI	-14,95
(I/I₃)/ GuSCN/ 0,08 M GBL	-11,18
(I/I₃)/ GuSCN/ 0,5 M GBL	-14,72
(I/I₃)/ GuSCN/ 1 M GBL	-16,48

5.2.3 Análise termogravimétrica

A estabilidade térmica do eletrólito é uma característica determinante para sua aplicação em dispositivos eletroquímicos. Na aplicação em DSSCs, deve-se considerar a exposição dos dispositivos a altas temperaturas, sendo consideradas para esta finalidade até 85 °C.¹¹⁸ Na Figura 18 são mostrados os termogramas dos eletrólitos com a adição de I/I₃, GuSCN e com os compostos contendo heterocíclicos nitrogenados, pode-se observar que nas condições analisadas a decomposição térmica de todos os eletrólitos ocorre em uma única etapa, porém com dois picos principais de derivação de perda de massa (DTG). Perdas de massa que ocorrem abaixo dos 100 °C podem estar relacionadas com a presença de água no eletrólito, embora não seja utilizada água para sua preparação, a absorção pode ter ocorrido durante o manuseio da amostra para a realização da análise, ou durante a preparação do eletrólito, que foi realizada sem controle de atmosfera. Confirmando o que foi observado anteriormente através das medidas de viscosidade em função da temperatura. Ao se comparar os eletrólitos poliméricos é observado que a adição dos compostos nitrogenados não alterou de maneira significativa o comportamento térmico das amostras. O termograma do eletrólito com a adição da 4tBP

apresenta os dois picos das derivadas em temperaturas inferiores aos demais, dentre os aditivos adicionados a 4tBP apresenta a menor temperatura de ebulição, o que justifica essa degradação em menores temperaturas.

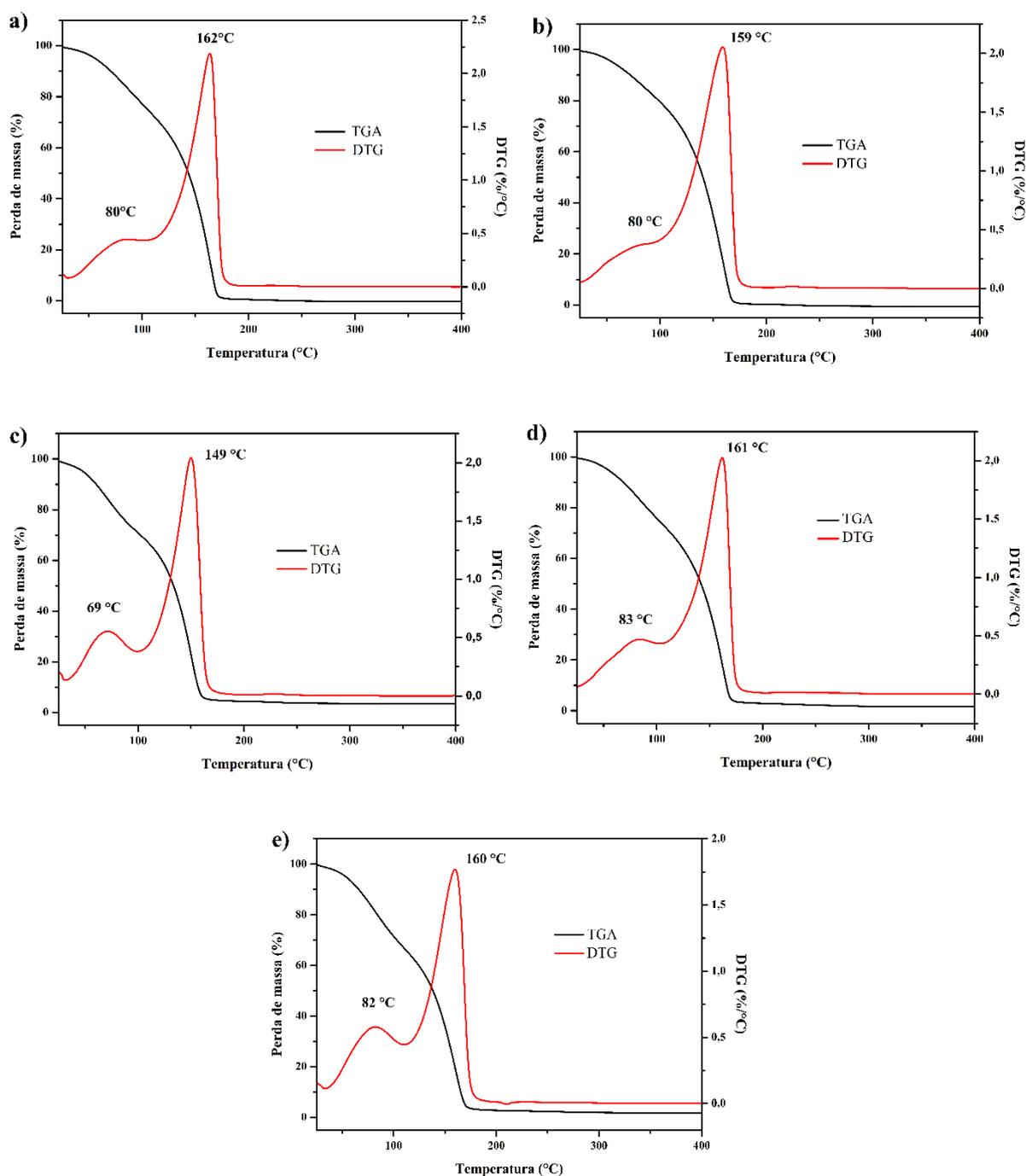


Figura 18. Termograma para os eletrólitos com adição: (a) I/I_3 , (b) $(I/I_3)/GuSCN$, (c) $(I/I_3)/GuSCN/4tBP$, (d) $(I/I_3)/GuSCN/1,2-D-Im$ e (e) $(I/I_3)/GuSCN/2-M-Im$.

Os termogramas dos eletrólitos contendo líquidos iônicos são mostrados na Figura 19. O eletrólito contendo EMMI.I apresentou temperaturas muito inferiores de degradação quando comparado com o eletrólito com BMMI.I, este por sua vez apresentou temperaturas de degradação semelhantes aos eletrólitos apresentados na Figura 18.

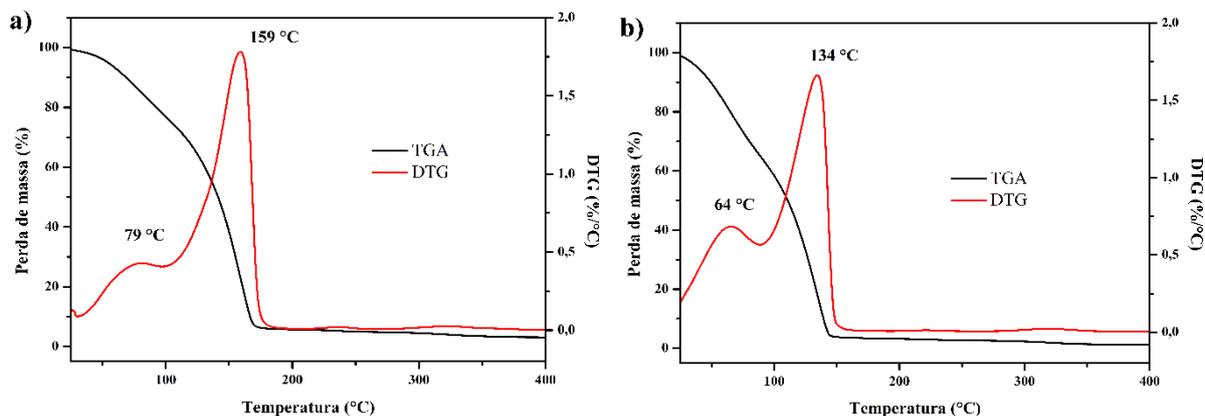


Figura 19. Termograma para os eletrólitos com (I/I₃)/ GuSCN e com a adição de líquidos iônicos: (a) BMMI.I e (b) EMMI.I.

Nos termogramas da Figura 20 a degradação abaixo de 100 °C também é associada a perda de água referente ao manuseio e preparo da amostra. O aumento da concentração de GBL resulta em uma tênue diminuição das temperaturas que ocorrem as duas perdas de massa mais acentuadas. Este resultado está relacionado com o efeito do GBL, corroborando que o aditivo atua como um plastificante nestes eletrólitos, que aumenta o volume livre das cadeias poliméricas no eletrólito afastando-as, assim auxilia no rompimento das ligações que levam a degradação do eletrólito.¹¹⁹

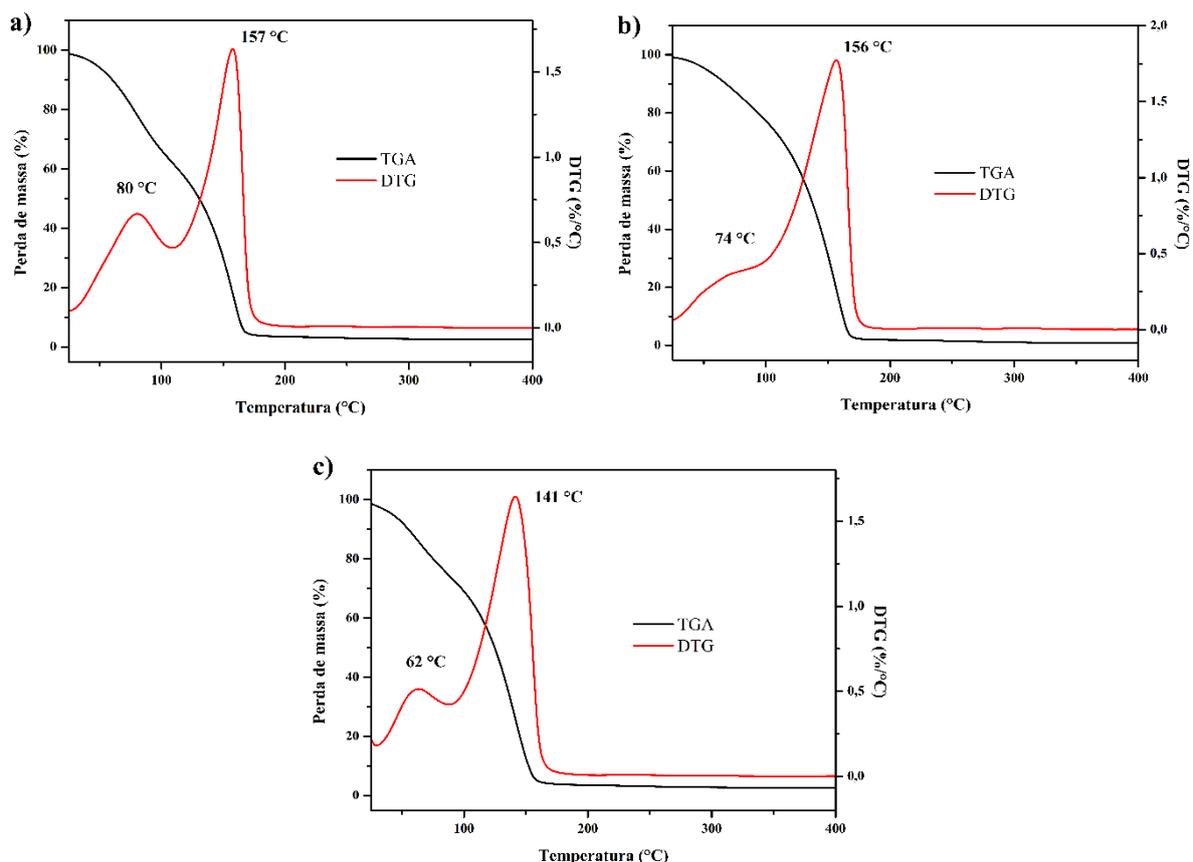


Figura 20. Termograma para os eletrólitos com $(I/I_3)/GuSCN$ e diferentes concentrações de GBL: (a) 0,08 M, (b) 0,5 M e (c) 1 M.

5.3 REVERSIBILIDADE ELETROQUÍMICA

Através da técnica de voltametria cíclica é possível obter parâmetros eletroquímicos que identificam processos de redução e oxidação, determinar potenciais e correntes de picos catódicos e anódicos e determinar a estabilidade eletroquímica do par redox em cada eletrólito. Na Figura 21 são mostrados os voltamogramas dos eletrólitos contendo I/I_3 e GuSCN (Figura 21(a)) e contendo heterocíclicos nitrogenados (Figura 21(b)). De modo geral, na varredura em direção a potenciais positivos, observa-se inicialmente o surgimento de uma corrente anódica, atribuída à oxidação dos íons I a I_3 , e posteriormente, a taxa de difusão das espécies I que se movem na solução em direção à superfície do eletrodo torna-se mais lenta, resultando na diminuição da corrente. Quando o potencial de reversão é atingido (1,2 V), há a inversão da varredura para o sentido de potenciais negativos (catódico), as espécies I_3 são reduzidas novamente a I quando o potencial se torna mais negativo.^{120,121}

Para um estudo semelhante com a utilização de um eletrólito polimérico à base de PEO os picos característicos do par redox I/I_3 são observados em torno de 0,25 V para oxidação e -0,25 V para redução.¹⁶ Na voltametria do eletrólito polimérico contendo somente o I/I_3 (Figura 21 (a)) observa-se um grande afastamento entre potenciais de oxidação e redução (ΔE_p), que é característico de um sistema que apresenta cinética lenta de transferência de elétrons da superfície do eletrodo, sendo necessário um sobrepotencial elevado para que ocorra o processo redox. Com a adição do GuSCN há uma diminuição no ΔE_p , mostrando que o aditivo aumentou a cinética de transferência de elétrons e também se observa que há uma mudança na inflexão do voltamograma, essa inflexão pode ser associada à transferência de elétrons acontecendo em duas etapas e com a adição do GuSCN o processo ocorre em apenas uma etapa. Nos voltamogramas dos eletrólitos contendo também os aditivos com heterocíclicos nitrogenados (Figura 21(b)), observa-se um ΔE_p ainda menor, sendo os valores de potenciais mais próximos dos valores relatados na literatura. Este resultado mostra que a cinética de transferência de elétrons do eletrodo com o par redox I/I_3 é mais rápida quando estes aditivos estão presentes.¹²⁰

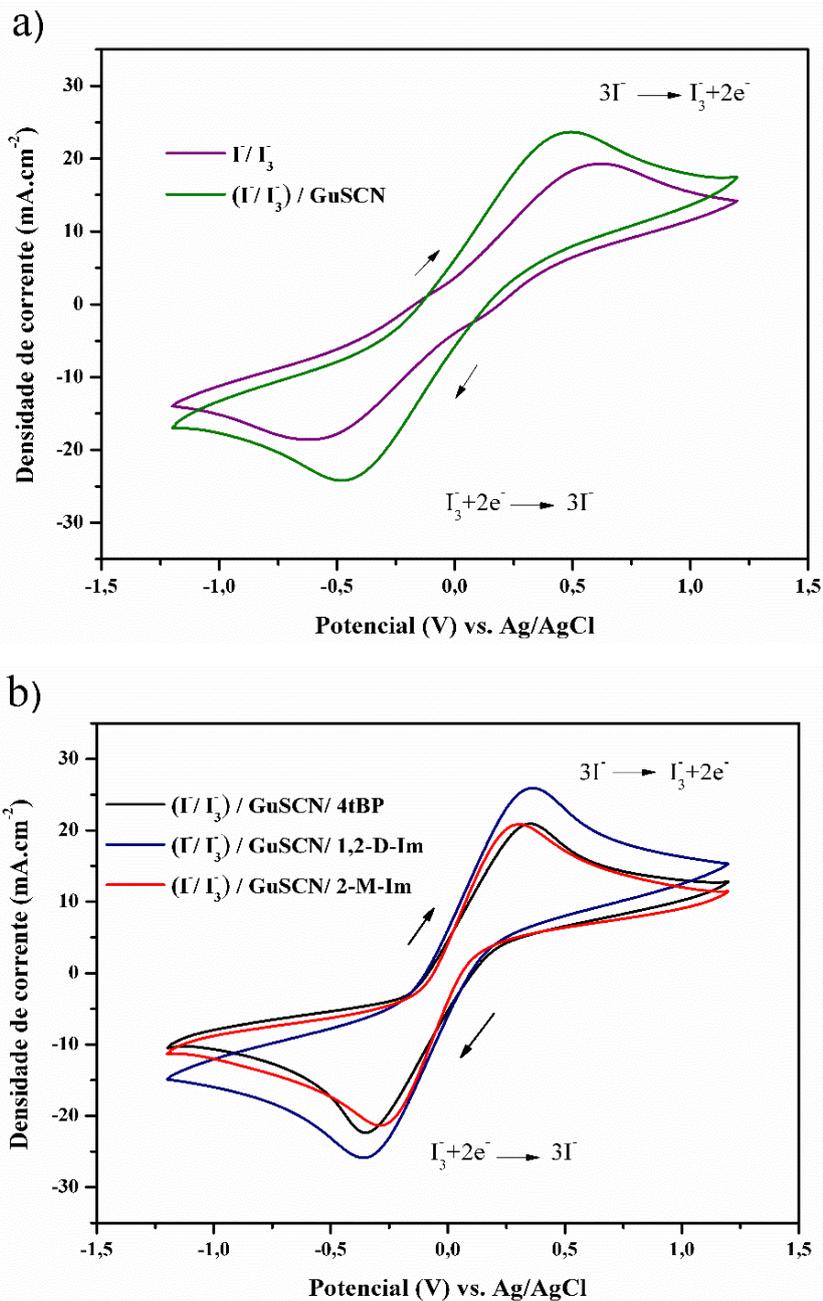


Figura 21. Voltamogramas cíclicos para os eletrólitos contendo: (a) I^-/I_3^- e $(I^-/I_3^-)/GuSCN$, (b) $(I^-/I_3^-)/GuSCN$ e os diferentes aditivos com heterocíclicos nitrogenados com velocidade de varredura de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Na Tabela 15 são mostrados os principais parâmetros extraídos dos voltamogramas apresentados na Figura 21. A partir desses dados foi determinado a reversibilidade química e eletroquímica do sistema. Todos os eletrólitos apresentam um transporte de massa quase-reversível, ou seja, a taxa de transferência de elétrons se torna comparável à taxa de transporte de massa. Em sistemas quase-reversíveis é necessário um sobrepotencial para ocorrer a

oxidação ou a redução, assim há um maior afastamento do E_{pa} e do E_{pc} , sendo um processo mais lento quando comparado a um sistema reversível que apresenta um ΔE_p de $59/n$ mV (n é o número de elétrons transferidos). Outro fator que confirma a reversibilidade de um sistema, nesse caso confirmando que o processo não é irreversível, é a razão entre as correntes resultantes: se $|I_{pa}|/|I_{pc}|$ for próximo da unidade há a confirmação que as espécies que foram inicialmente oxidadas estão sendo reduzidas quando o potencial de inversão é aplicado.^{121,122} Assim, os eletrólitos contendo compostos com heterocíclicos nitrogenados apresentam um caráter mais reversível em relação aos que contém somente o Γ/Γ_3 e GuSCN, ou seja, pelo formato dos voltamogramas e parâmetros obtidos, a barreira energética de transferência de elétrons é muito menor e a reação acontece mais rapidamente.

Tabela 15. Parâmetros obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos para os eletrólitos com diferentes aditivos nitrogenados para uma velocidade de varredura de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

<i>Aditivo</i>	I_{pa} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	I_{pc} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	$ I_{pa} / I_{pc} $	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	$\Delta E_p/n$ (mV)
Γ/Γ_3	19,24	-18,53	1,03	0,62	-0,61	615
$(\Gamma/\Gamma_3)/ \text{GuSCN}$	23,62	-24,19	0,97	0,49	-0,48	485
$(\Gamma/\Gamma_3)/ \text{GuSCN}/ 4\text{tBP}$	20,93	-20,93	1	0,35	-0,35	350
$(\Gamma/\Gamma_3)/ \text{GuSCN}/ 1,2\text{-D-Im}$	25,89	-25,89	1	0,36	-0,35	355
$(\Gamma/\Gamma_3)/ \text{GuSCN}/ 2\text{-M-Im}$	20,79	-21,36	0,97	0,30	-0,29	295

$n= 2$ elétrons (refere-se ao número de elétrons envolvidos no processo).

Na Figura 22 são mostrados os voltamogramas dos eletrólitos com a adição dos líquidos iônicos juntamente com o aditivo GuSCN e na Tabela 16 são apresentados os principais parâmetros. Observa-se um elevado valor de ΔE_p para o eletrólito com a adição do BMMI.I, assim para este eletrólito é necessário um sobrepotencial mais elevado e a reação torna-se mais lenta. É observada uma alta intensidade de I_{pa} e I_{pc} devido à alta concentração de espécies eletroativas (Γ) nesses eletrólitos. Ambos eletrólitos apresentam um processo de transferência de massa quase-reversível, devido ao surgimento das correntes anódicas e catódicas e ao elevado valor de ΔE_p . E o eletrólito contendo EMMI.I demonstra um caráter mais reversível (menor valor de ΔE_p), portanto a reação de transferência de elétrons acontece com uma cinética

mais rápida, permitida pela menor barreira energética, quando comparado ao eletrólito com o BMMLI.

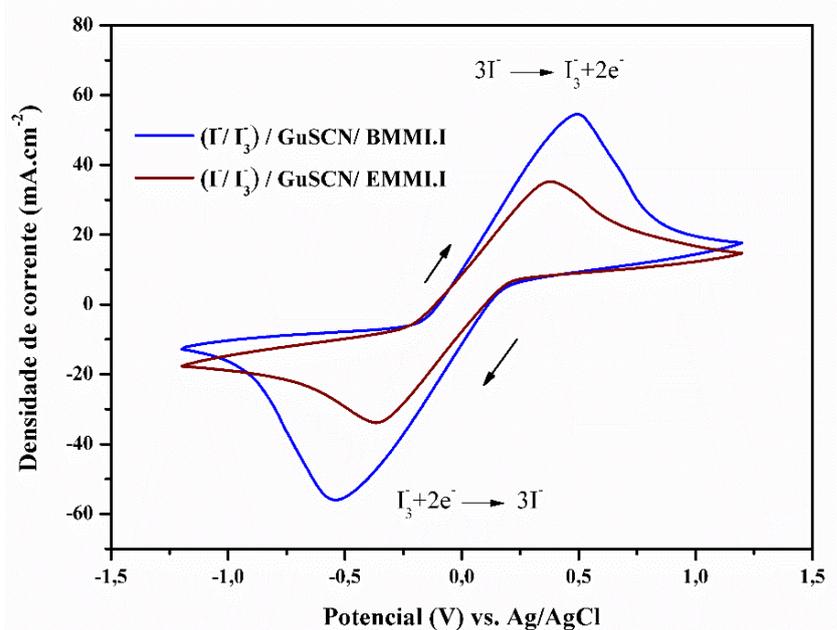


Figura 22. Voltamogramas cíclicos para os eletrólitos com (I/I₃)/ GuSCN e BMMLI ou EMMI com velocidade de varredura de 100 mV.s⁻¹.

Tabela 16. Parâmetros obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos para os eletrólitos com (I/I₃)/ GuSCN e BMMLI ou EMMI para uma velocidade de varredura de 100 mV.s⁻¹.

<i>Líquido Iônico</i>	I_{pa} (mA.cm ²)	I_{pc} (mA.cm ²)	$ I_{pa} / I_{pc} $	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	$\Delta E_p/n$ (mV)
BMMLI	54,47	-56,02	0,97	0,49	-0,54	515
EMMI	35,22	-33,91	1,03	0,38	-0,36	370

n = 2 elétrons (refere-se ao número de elétrons envolvidos no processo).

Na Figura 23 são mostrados os voltamogramas do eletrólito contendo diferentes concentrações do plastificante GBL. Observa-se que o aumento da concentração de GBL resulta em diminuição dos valores de ΔE_p , favorecendo assim a cinética de transferência de elétrons entre o eletrodo e o par redox. Também observa-se o aumento das correntes resultantes com o aumento da concentração de GBL, sugerindo que o afastamento das cadeias poliméricas pela atuação do plastificante, diminui a resistência do gel e auxilia no transporte da espécie

eletroativa, resultado semelhante já foi descrito na literatura.¹⁶ Os eletrólitos contendo plastificantes também apresentam um sistema quase-reversível (Tabela 17), assim a corrente resultante é controlada tanto pela etapa de transferência de massa como pela etapa de transferência de carga.

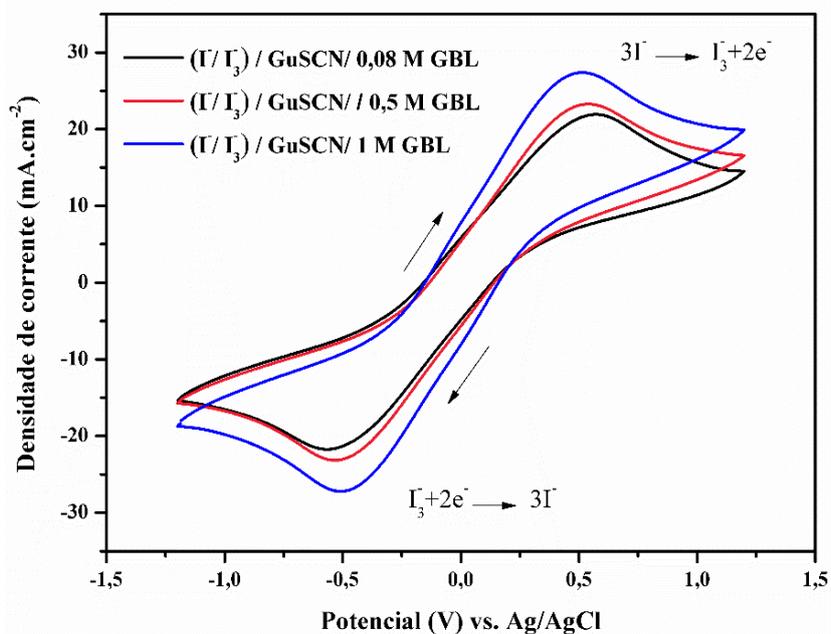


Figura 23. Voltamogramas dos eletrólitos contendo (I^-/Γ_3^-) / GuSCN e diferentes concentrações de GBL, com velocidade de varredura de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Tabela 17. Parâmetros obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos para os eletrólitos com (I^-/Γ_3^-) / GuSCN e com diferentes concentrações de GBL para uma velocidade de varredura de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

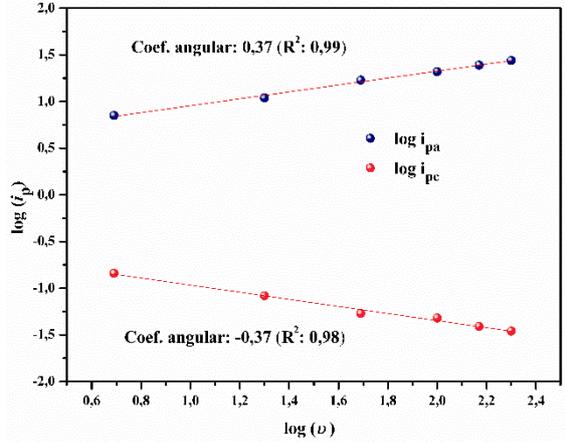
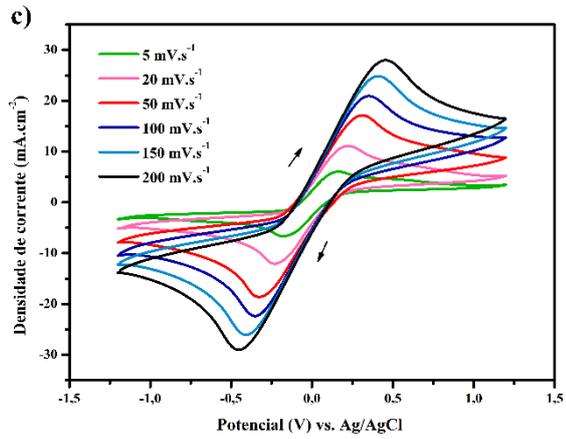
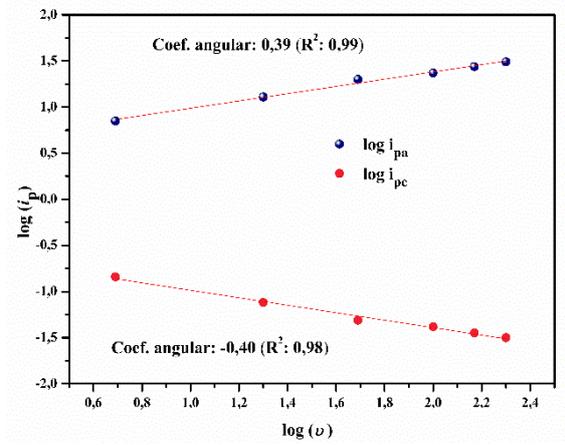
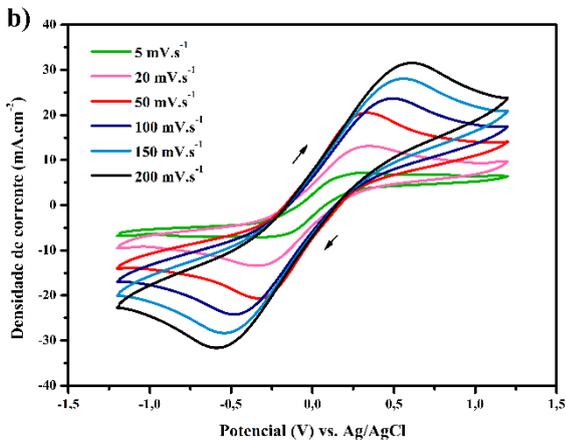
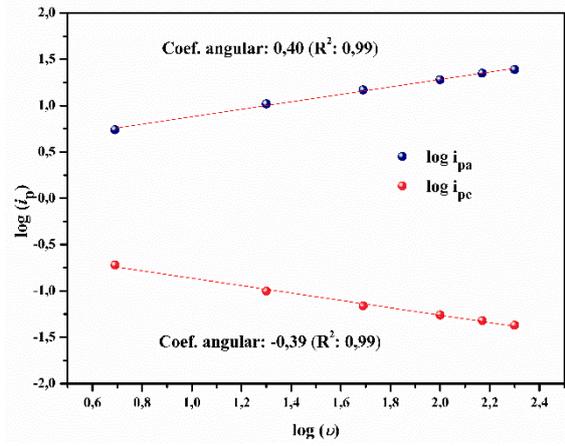
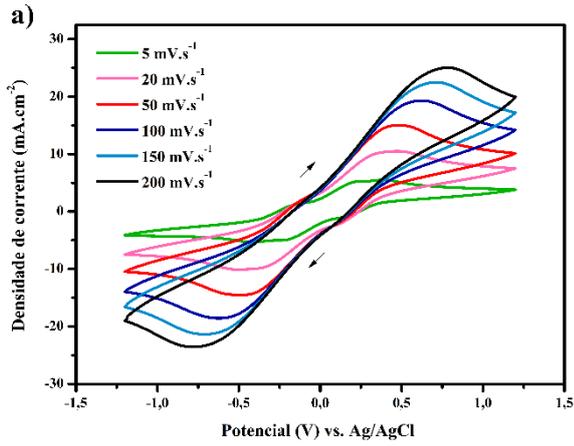
Concentração GBL	I_{pa} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	I_{pc} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	$ I_{pa} / I_{pc} $	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	$\Delta E_p/n$ (mV)
0,08 M GBL	21,92	-21,78	1	0,57	-0,56	565
0,5 M GBL	23,34	-23,20	1	0,53	-0,53	530
1 M GBL	27,44	-27,16	1,01	0,51	-0,50	505

$n= 2$ elétrons (refere-se ao número de elétrons envolvidos no processo).

5.4 DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO

Na Figura 24 é observado que para todos os diferentes eletrólitos ocorre um aumento da intensidade dos picos de corrente anódica e catódica e a separação crescente entre E_{pa} e E_{pc} com o aumento da velocidade de varredura. Estas características corroboram com a quase-reversibilidade dos sistemas. Adicionalmente, estas mudanças podem estar relacionadas com a possível queda ôhmica (mudança do potencial devido ao produto da corrente pela R_s), que pode ser significativa devido ao alto valor observado de R_s , resultando em valores elevados de ΔE_p .¹²²

Com a construção de um gráfico que relaciona $\log(I_p)$ versus $\log v$ é possível inferir de maneira simplificada a natureza do transporte de massa, que inclinações próximas de 0,5 indicam um mecanismo controlado por processo difusional e inclinações próximas a 1,0 indicam um mecanismo controlado pela taxa de adsorção, ou seja, há uma variação linear entre $\log(I_p)$ e $\log v$.^{121,123} Na Figura 24, os valores de inclinação das retas variam em módulo de 0,37 a 0,43 indicando a predominância de um transporte de massa difusional. Neste processo, quando a velocidade de varredura é muito lenta (5 mV.s^{-1}) a camada de difusão é muito espessa, enquanto que em varreduras mais rápidas a camada de difusão é relativamente mais fina e, como conseqüências, correntes mais altas são observadas.¹²⁰



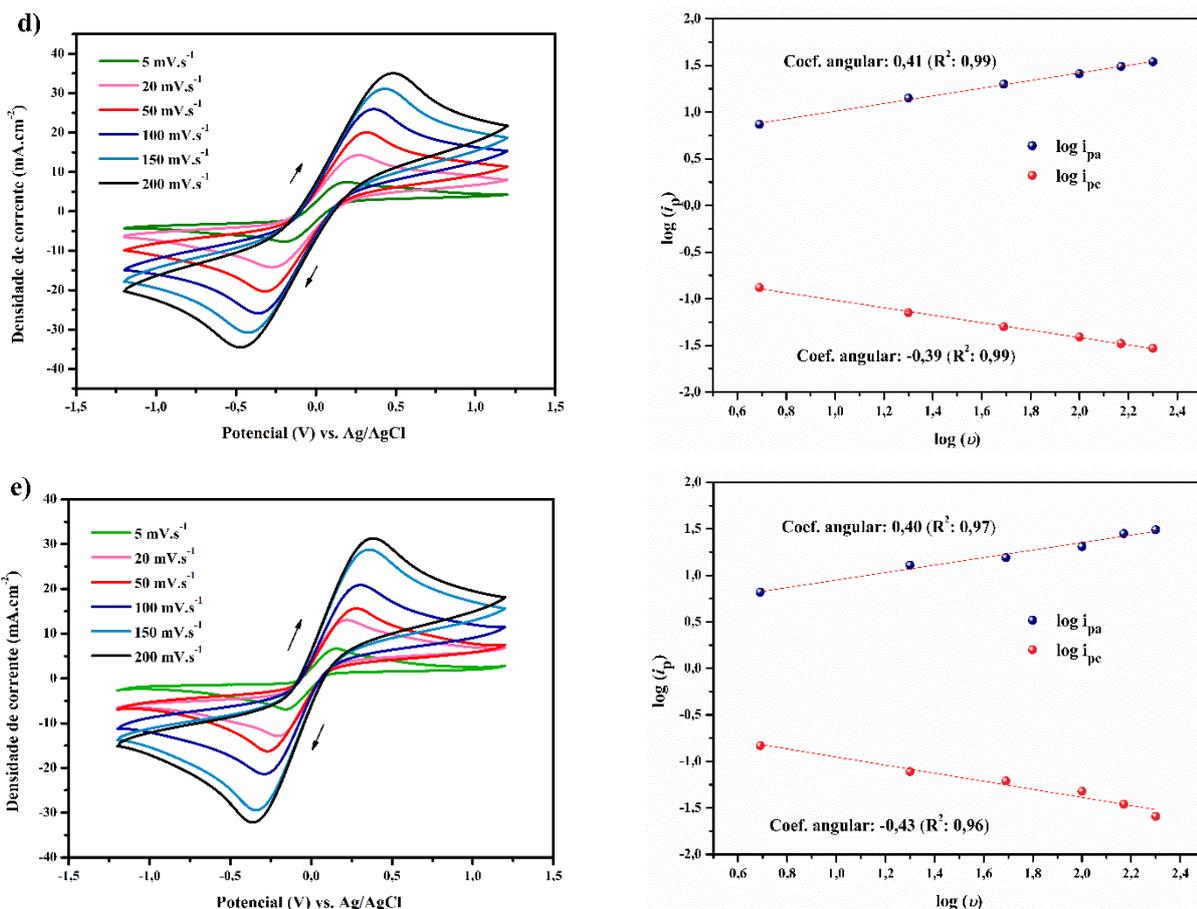


Figura 24. Voltamogramas com diferentes velocidades de varredura e $\log(I_p)$ versus $\log(v)$ dos eletrólitos contendo xantana etilenoglicol e: (a) I^-/I_3^- , (b) $(I^-/I_3^-)/GuSCN$, (c) $(I^-/I_3^-)/GuSCN/4tBP$, (d) $(I^-/I_3^-)/GuSCN/1,2-D-Im$ e (e) $(I^-/I_3^-)/GuSCN/2-M-Im$.

Os gráficos de $\log(I_p)$ versus $\log v$ obtidos dos eletrólitos contendo os líquidos iônicos BMMI.I e EMMI.I seguem o comportamento observado para os eletrólitos apresentados na Figura 24. Foram calculadas inclinações de reta em módulo entre 0,34 a 0,38, indicando também um mecanismo controlado por processo difusional (Figura 25). A separação dos potenciais e o aumento da corrente de pico em função da velocidade de varredura confirma a quase-reversibilidade eletroquímica do par redox nos eletrólitos e a existência de uma possível queda ôhmica, mesmo esses eletrólitos apresentando menores valores de R_s .

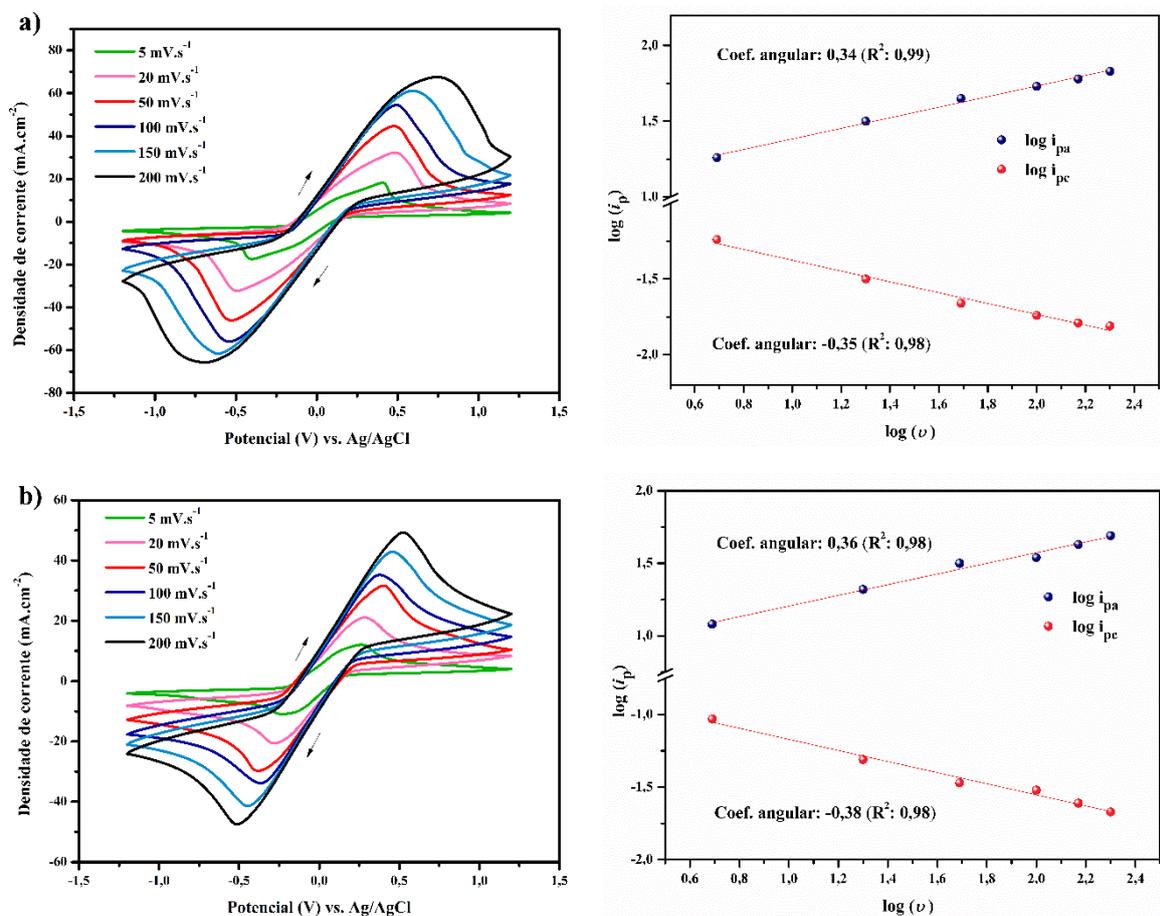


Figura 25. Voltamograma com diferentes velocidades de varredura e $\log(I_p)$ versus $\log(v)$ para os eletrólitos com $(\Gamma/I_3)/GuSCN$ e diferentes líquidos iônicos: (a) BMMI.I e (b) EMMI.I.

Ao avaliarmos o efeito da presença e concentração do plastificante GBL na composição dos eletrólitos (Figura 26) é observado que ambos os picos E_{pa} e E_{pc} são dependentes da velocidade de varredura, bem como a intensidade da corrente resultante, em concordância com a afirmação anterior de quase-reversibilidade do sistema. E o aumento do ΔE_p com a velocidade de varredura também é uma indicação que nesses eletrólitos há uma queda ôhmica. Os valores de inclinação das retas em módulo variam entre 0,38 a 0,41 indicando que nestes eletrólitos há predominância de um transporte por difusão.

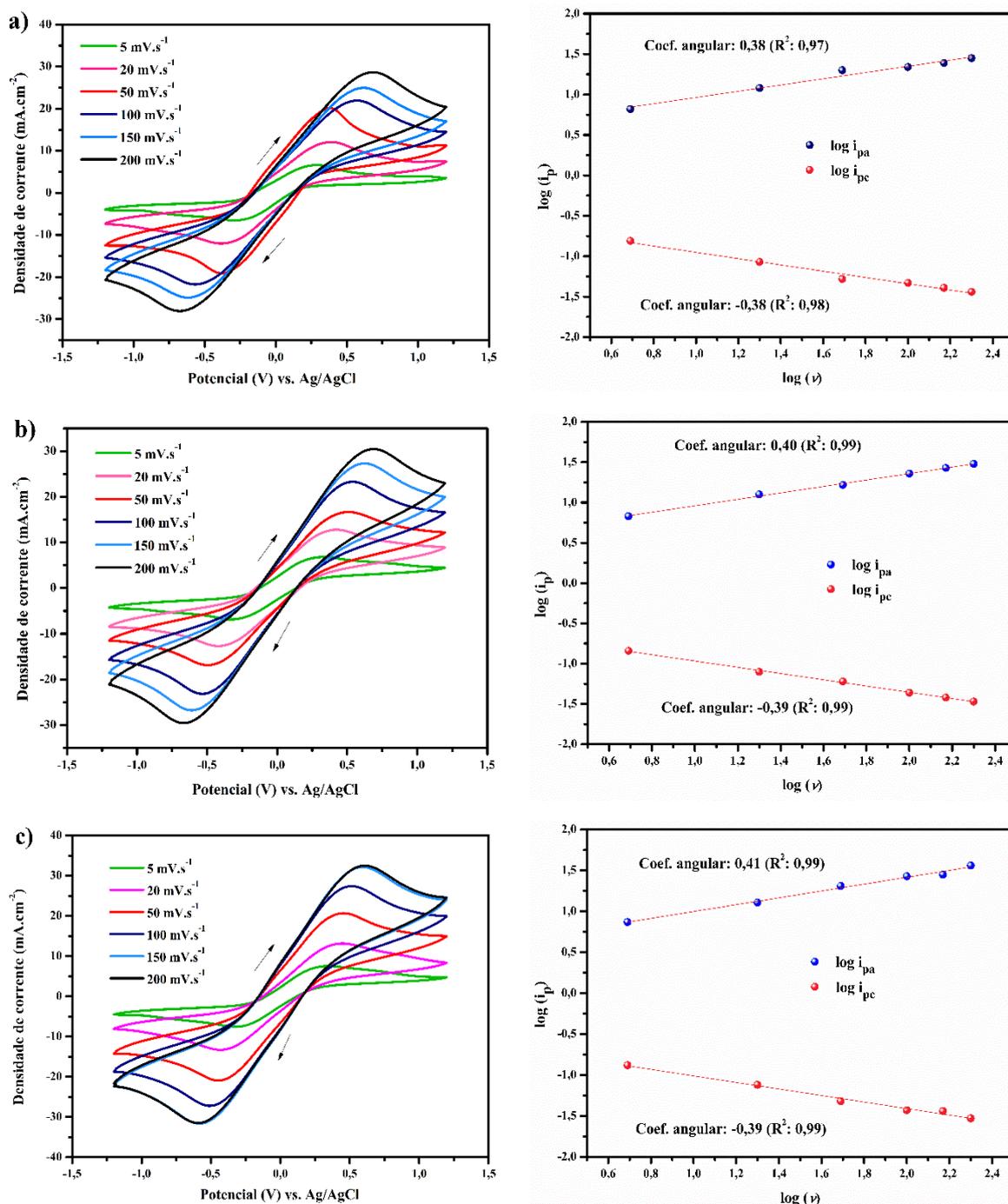


Figura 26. Voltamogramas com diferentes velocidades de varredura e $\log(I_p)$ versus $\log(v)$ obtidos dos eletrólitos contendo $(I^-/I_3^-)/GuSCN$ e diferentes concentrações de GBL: (a) 0,08 M, (b) 0,5 M e (c) 1 M.

Portanto, todos os eletrólitos estudados no presente trabalho apresentam mecanismo de condução controlado por difusão e processo eletroquímico quase-reversível. Através destas medidas foi possível estimar o coeficiente de difusão (D) dos íons triiodeto que é a espécie que

limita a difusão na DSSC por apresentar difusão mais lenta que os íons iodeto devido ao seu tamanho. Foi utilizada a equação de Randles-Sevcik (Equação 12) que descreve a relação entre a corrente de pico (I_p) com a raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$), em que n é o número de elétrons transferidos ($n=2$ para o par redox I^-/I_3^-), A (cm^2) é a área do eletrodo de platina, C é a concentração dos íons triiodeto, considerando que todo I_2 adicionado no eletrólito é convertido em I_3^- .¹²¹

$$I_p = 2.65 \times 10^5 n^{3/2} C_{I_3^-} v^{1/2} A D^{1/2} \quad \text{Equação 12}$$

Para determinar o valor do coeficiente de difusão é plotado um gráfico que relaciona as diferentes correntes de pico anódico e catódico *versus* a raiz quadrada das diferentes taxas de varredura que foram utilizadas. Os gráficos para os eletrólitos com os aditivos nitrogenados (Figura 27), com a adição dos líquidos iônicos (Figura 28) e com as diferentes concentrações de GBL (Figura 29) são apresentados sequencialmente a seguir. O coeficiente angular da reta obtido nesses gráficos está relacionado então com os outros parâmetros da Equação 12 (n e C) e assim tem se o valor do coeficiente de difusão (Tabela 18).

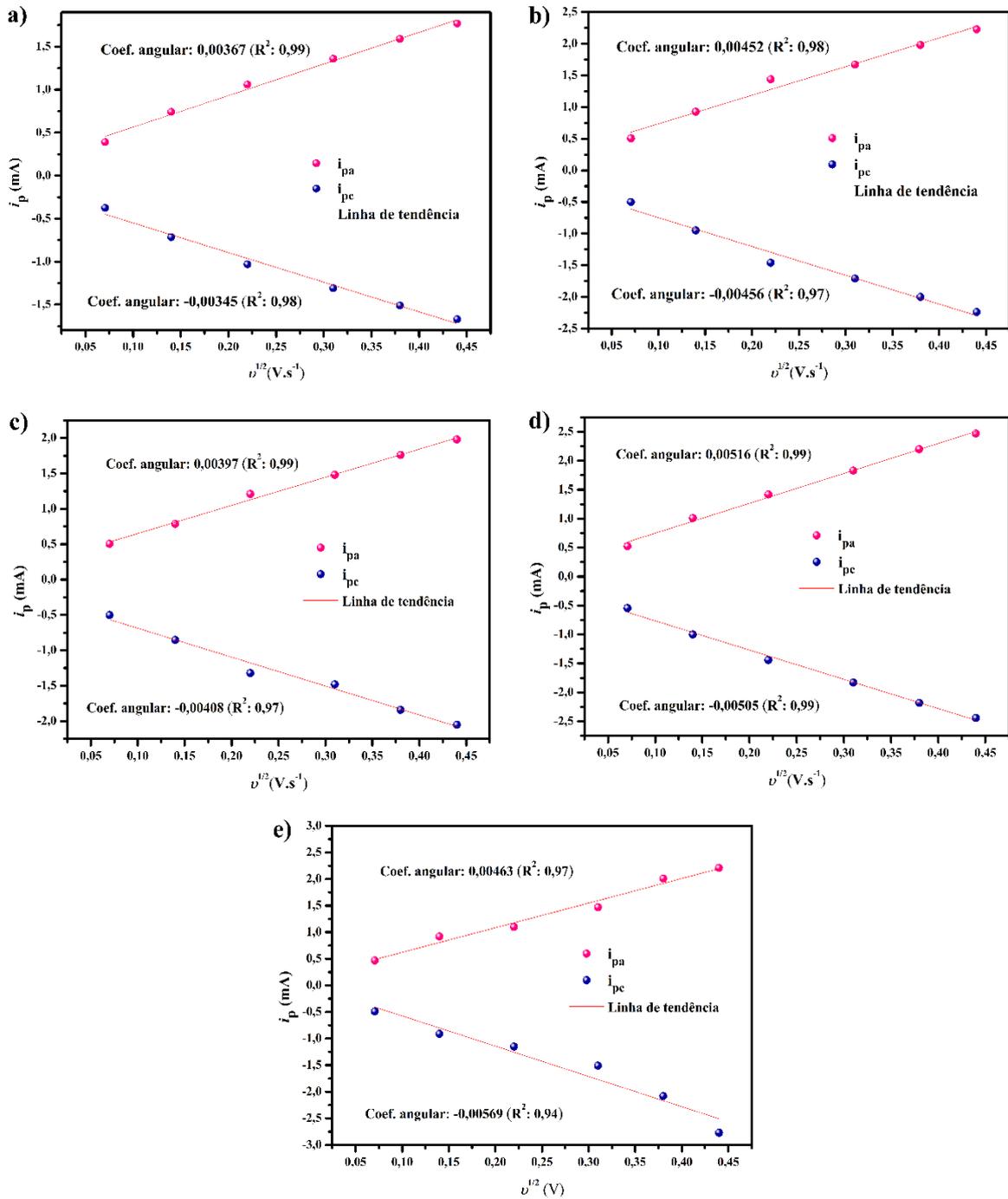


Figura 27. Gráfico de I_p versus $v^{1/2}$ para os eletrólitos com: (a) I/I_3 , (b) $(I/I_3)/GuSCN$, (c) $(I/I_3)/GuSCN/4tBP$, (d) $(I/I_3)/GuSCN/1,2-D-Im$ e (e) $(I/I_3)/GuSCN/2-M-Im$.

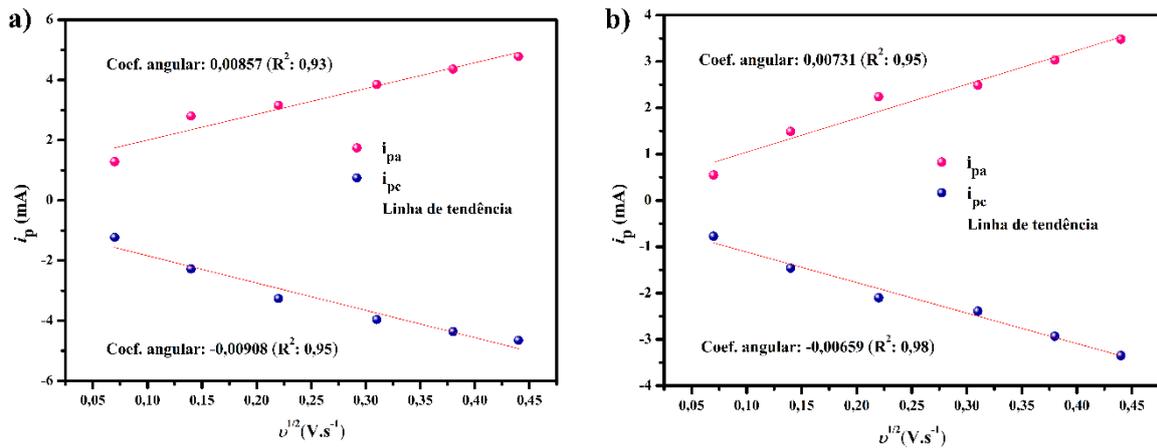


Figura 28. Gráfico de I_p versus $v^{1/2}$ para os eletrólitos com $(I/I_3)/$ GuSCN e diferentes líquidos iônicos: (a) BMMI.I e (b) EMMI.I.

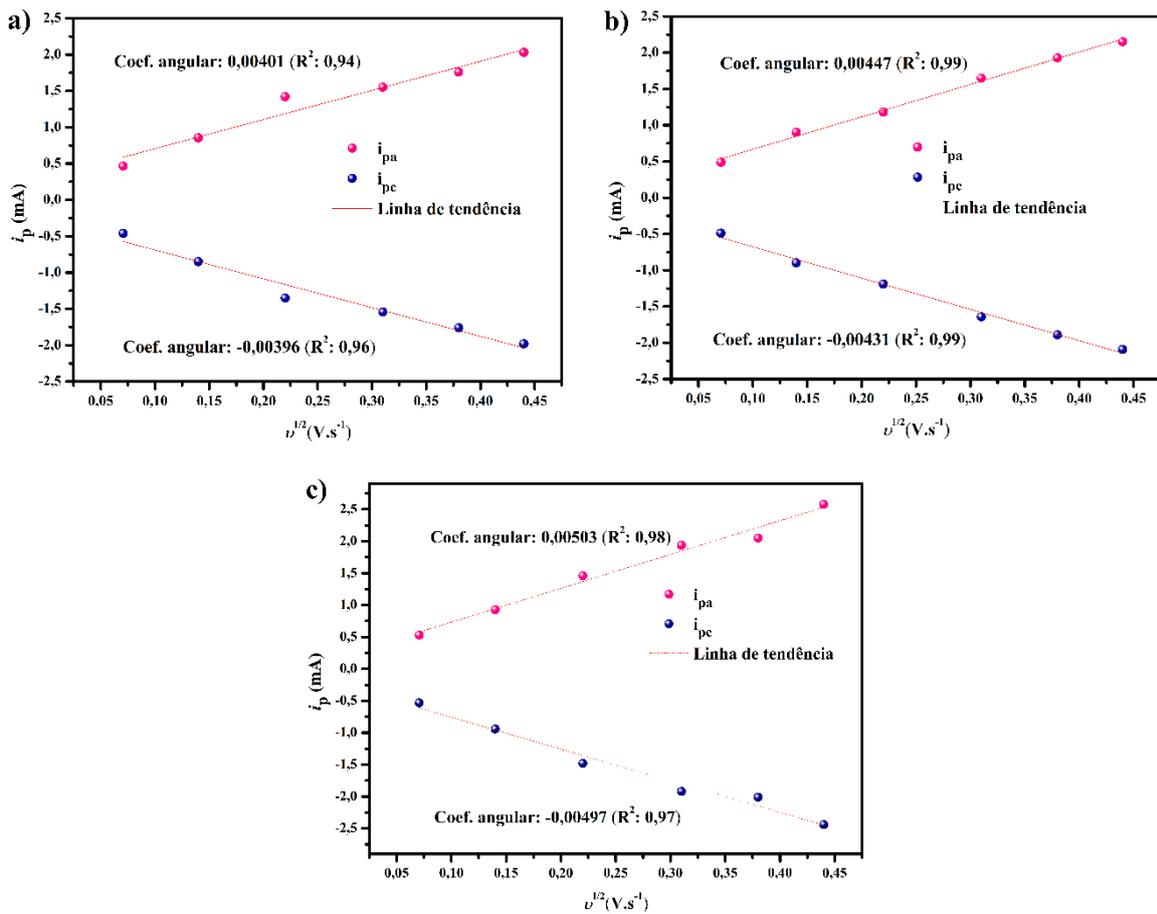


Figura 29. Gráfico de I_p versus $v^{1/2}$ para os eletrólitos contendo $(I/I_3)/$ GuSCN e diferentes concentrações de GBL: (a) 0,08 M (b) 0,5 M e (c) 1 M.

Os coeficientes de difusão estimados para os eletrólitos preparados à base de xantana com aditivos nitrogenados e com a adição do plastificante apresentam valores na ordem de 10^{-6} (Tabela 18). Estes valores são muito similares aos coeficientes de difusão dos íons triiodeto encontradas na literatura para outros eletrólitos poliméricos, como os preparados à base de PEO com óxido de grafeno reduzido ($4,45 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)¹²⁴, copolímero de PEO plastificado com poli(etileno glicol) metil éter ($2,10 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)¹²⁵ e para um eletrólito à base de PEO e polifluoreto ($4,10 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).¹²⁶ Importante ressaltar que o coeficiente de difusão depende de vários fatores, além dos parâmetros da Equação 12, também é dependente do tamanho do íon, da temperatura em que ocorre a análise e da viscosidade do meio.¹¹⁷ Neste trabalho todos os eletrólitos contém o mesmo íon, logo mesmo tamanho e as medidas foram realizadas na mesma temperatura, que foi mantida constante a 25 °C. Portanto, a mudança no coeficiente de difusão pode ser relacionada com a mudança da viscosidade do meio, como foi observado para o eletrólito contendo o líquido iônico BMMLI que apresentou o coeficiente de difusão uma ordem de grandeza maior que os demais e apresenta a menor viscosidade dentre os eletrólitos analisados (0,317 Pa.s). Adicionalmente, deve-se levar em consideração que o coeficiente de difusão foi estimado com a utilização de uma célula com eletrodos simétricos, ou seja, sem a interferência do filme de TiO₂. Em uma DSSC o processo de difusão do mediador redox I⁻/I₃⁻ será dificultado por ter que permear através do filme mesoporoso, portanto filmes mais espessos de TiO₂ devem resultar em menores coeficientes de difusão.

Tabela 18. Coeficiente de difusão dos íons triiodeto para os eletrólitos contendo diferentes aditivos nitrogenados, líquidos iônicos e plastificantes.

<i>Aditivo</i>	<i>D_{anódico} (cm².s⁻¹)</i>	<i>D_{catódico} (cm².s⁻¹)</i>
I/I₃	1,87 × 10 ⁻⁶	1,65 × 10 ⁻⁶
(I/I₃)/ GuSCN	2,84 × 10 ⁻⁶	2,89 × 10 ⁻⁶
(I/I₃)/ GuSCN/ 4tBP	2,00 × 10 ⁻⁶	2,31 × 10 ⁻⁶
(I/I₃)/ GuSCN/ 1,2-D-Im	3,70 × 10 ⁻⁶	3,55 × 10 ⁻⁶
(I/I₃)/ GuSCN/ 2-M-Im	2,98 × 10 ⁻⁶	4,50 × 10 ⁻⁶
(I/I₃)/ GuSCN/ BMMLI	1,02 × 10 ⁻⁵	1,14 × 10 ⁻⁵
(I/I₃)/ GuSCN/ EMMLI	7,43 × 10 ⁻⁶	6,04 × 10 ⁻⁶
(I/I₃)/ GuSCN/ 0,08 M GBL	2,23 × 10 ⁻⁶	2,18 × 10 ⁻⁶
(I/I₃)/ GuSCN/ 0,5 M GBL	2,78 × 10 ⁻⁶	2,58 × 10 ⁻⁶
(I/I₃)/ GuSCN/ 1 M GBL	3,91 × 10 ⁻⁶	3,43 × 10 ⁻⁶

5.5 ESTABILIDADE ELETROQUÍMICA

A fim de verificar a estabilidade dos processos que envolvem as reações de oxirredução do par redox (I/I₃⁻) nos diferentes eletrólitos, foram realizadas sucessivas varreduras de potencial com velocidade de varredura constante. A estabilidade eletroquímica foi determinada pela intensidade dos picos de oxidação e redução após vários ciclos redox. Os dados obtidos dos voltamogramas mostrados na Figura 30 e Figura 31, foram resumidos na Tabela 19. O eletrólito que contém apenas xantana, etilenoglicol e I/I₃ apresentou a maior diferença entre o E_{pa} do primeiro e do último ciclo, observa-se pelo perfil dos voltamogramas que há dois processos acoplados na oxidação e na redução, sugerindo que a cinética de transferências de elétrons ocorre em duas etapas independente da variação dos ciclos. O aumento do afastamento dos E_{pa} (e conseqüentemente E_{pc}) sugere que há uma diminuição no grau de reversibilidade do sistema, que a cinética de transferência de elétrons da superfície do eletrodo se torna mais lenta com os sucessivos ciclos de oxidação e redução sendo necessário um sobrepotencial maior para que ocorra o processo. Para os eletrólitos poliméricos contendo os aditivos com heterocíclicos nitrogenados e incluindo os com a adição de líquidos iônicos foram observadas pequenas

variações dos parâmetros analisados, sendo considerados eletroquimicamente estáveis. Portanto, pode ser concluído que a presença de aditivos nitrogenados resulta em aumento da estabilidade da espécie eletroativa no eletrólito.

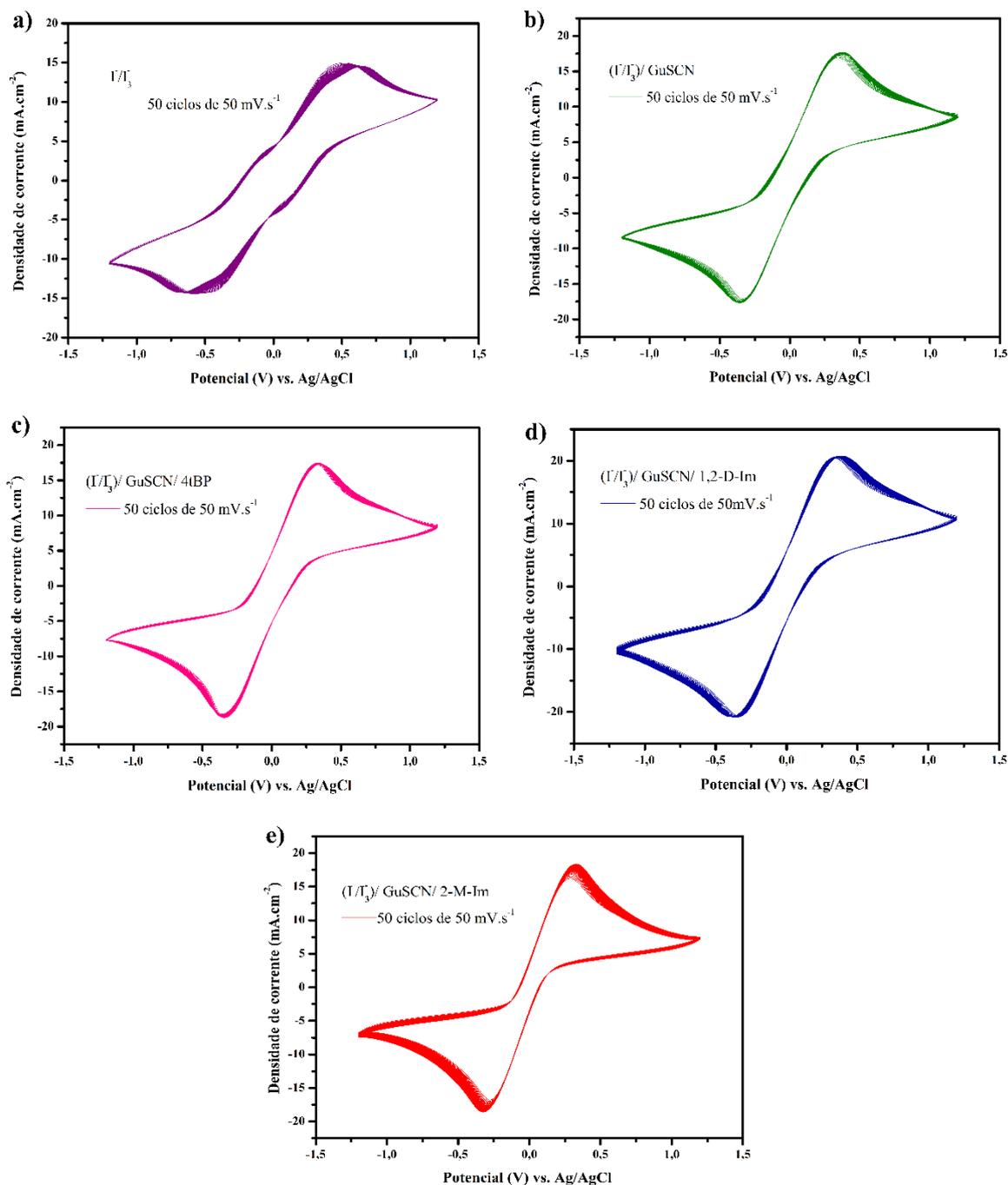


Figura 30. 50 ciclos voltamétricos obtidos com velocidade de varredura de 50 mV.s⁻¹ para os eletrólitos contendo diferentes aditivos: (a) I/I_3 , (b) $(I/I_3)/GuSCN$, (c) $(I/I_3)/GuSCN/4tBP$, (d) $(I/I_3)/GuSCN/1,2-D-Im$ e (e) $(I/I_3)/GuSCN/2-M-Im$.

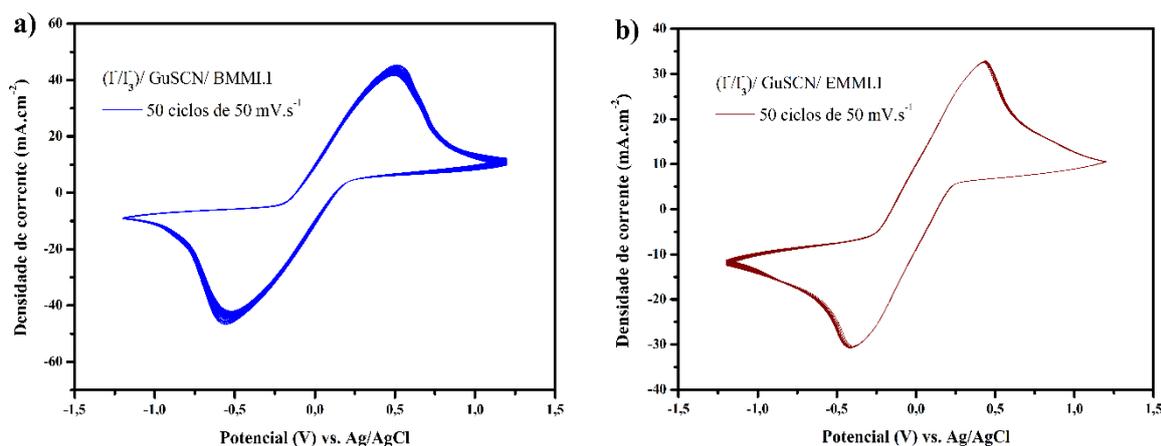


Figura 31. 50 ciclos voltamétricos com velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} para os eletrólitos contendo $(\text{I}/\text{I}_3)/\text{GuSCN}$ e diferentes líquidos iônicos: (a) BMMLI e (b) EMMLI.

Tabela 19. Valores de E_{pa} e I_{pa} no primeiro e no quinquagésimo ciclo de varredura, e a variação que ocorreu destes parâmetros nos ciclos mencionados para os eletrólitos com diferentes aditivos nitrogenados.

	<i>1º Ciclo</i>		<i>50º Ciclo</i>		<i>Variações</i>	
	E_{pa} (V)	I_{pa} (mA)	E_{pa} (V)	I_{pa} (mA)	ΔE_{pa} (V)	ΔI_{pa} (mA)
I/I_3	0,515	1,06	0,649	1,02	0,134	-0,04
$(\text{I}/\text{I}_3)/\text{GuSCN}$	0,345	1,19	0,379	1,23	0,034	0,04
$(\text{I}/\text{I}_3)/\text{GuSCN}/\text{4tBP}$	0,317	1,22	0,352	1,22	0,035	0
$(\text{I}/\text{I}_3)/\text{GuSCN}/\text{1,2-D-Im}$	0,332	1,45	0,391	1,47	0,059	0,02
$(\text{I}/\text{I}_3)/\text{GuSCN}/\text{2-M-Im}$	0,287	1,15	0,327	1,30	0,040	0,15
$(\text{I}/\text{I}_3)/\text{GuSCN}/\text{BMMLI}$	0,510	3,21	0,494	2,94	-0,016	-0,27
$(\text{I}/\text{I}_3)/\text{GuSCN}/\text{EMMLI}$	0,426	2,30	0,427	2,30	0,0010	0

Para os eletrólitos contendo GBL após sucessivos ciclos de aplicação do potencial, (Figura 32 e Tabela 20), observou-se que 0,08 M de GBL resulta em uma grande diferença dos valores de E_{pa} e uma diminuição significativa da corrente resultante. Com concentrações mais altas há uma menor diferença de E_{pa} entre os ciclos, mas estes valores continuam elevados, quando comparados com os eletrólitos com os aditivos nitrogenados. Este resultado sugere que

a adição de plastificante diminui a cinética de transferência de elétrons com o decorrer dos ciclos, e a difusão da espécie eletroativa se torna mais lenta no eletrólito com a adição de 0,08 M de GBL pela diminuição da corrente resultante de maneira significativa.

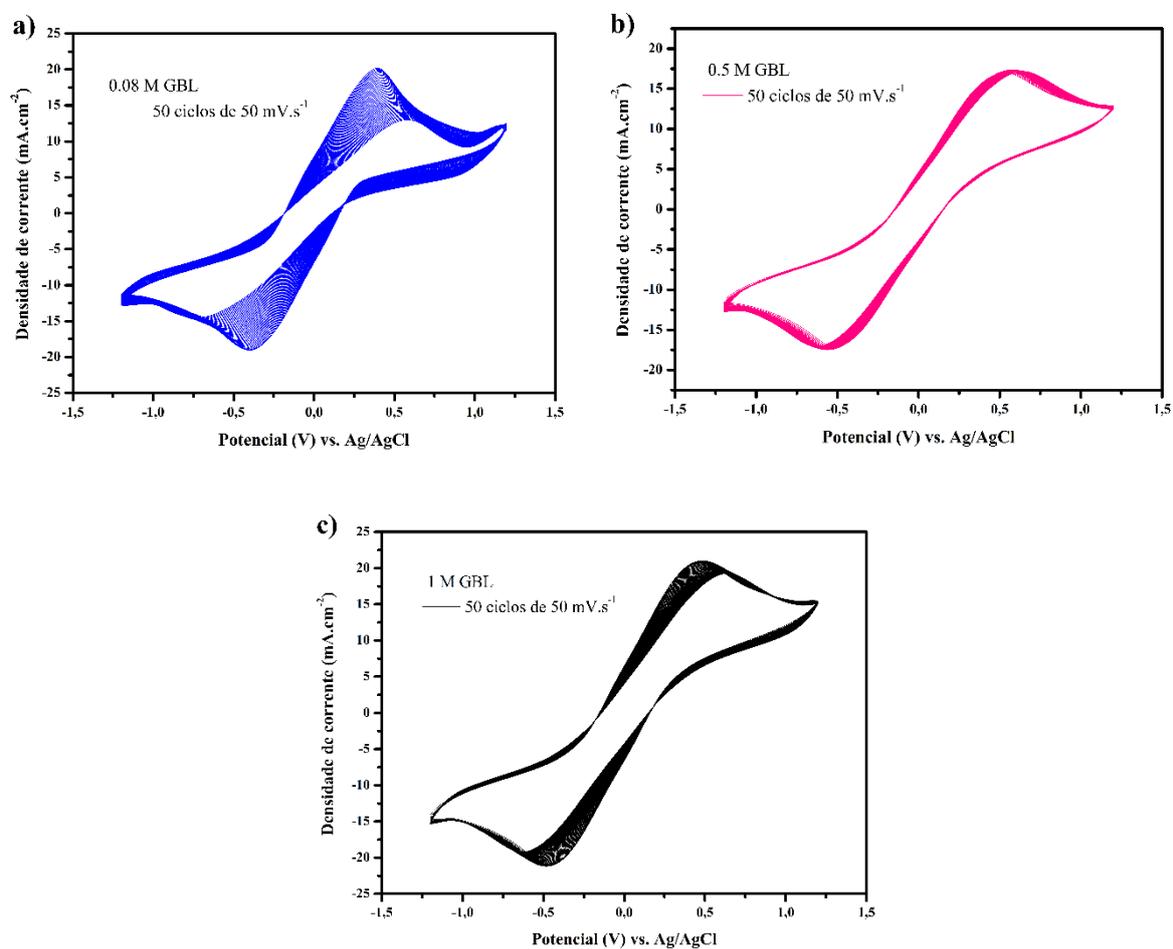


Figura 32. 50 ciclos voltamétricos com velocidade de 50 mV.s⁻¹ para os eletrólitos contendo (I/I₃)/ GuSCN e diferentes concentrações de GBL: (a) 0,08 M, (b) 0,5 M e (c) 1 M.

Tabela 20. Valores de E_{pa} e I_{pa} no primeiro e no quinquagésimo ciclo de varredura, e a variação que ocorreu destes parâmetros nos ciclos mencionados para os eletrólitos com $(I^-/I_3^-)/GuSCN$ e diferentes concentrações de GBL.

	<i>1° Ciclo</i>		<i>50° Ciclo</i>		<i>Variações</i>	
	E_{pa} (V)	I_{pa} (mA)	E_{pa} (V)	I_{pa} (mA)	ΔE_{pa} (V)	ΔI_{pa} (mA)
0,08 M GBL	0,393	1,42	0,579	0,91	0,186	-0,51
0,5 M GBL	0,527	1,20	0,642	1,21	0,115	0,01
1 M GBL	0,471	1,48	0,636	1,36	0,165	-0,12

5.6 ANÁLISE ÓPTICA DOS ELETRÓLITOS

Para ser utilizado de maneira eficiente em uma DSSC, permitindo iluminação por ambos os lados do dispositivo, o eletrólito não deve apresentar absorção na região do visível, desta forma evitando um efeito filtro do eletrólito que poderia absorver parte da luz incidente, reduzindo a incidência de luz sobre a camada fotoativa de corante e portanto diminuindo a fotocorrente gerada.¹²⁷ A caracterização óptica foi realizada logo após a preparação dos eletrólitos com o objetivo de observar a solubilidade e posterior formação das espécies I^-/I_3^- em etilenoglicol com a presença da xantana, já que estas espécies apresentam picos de absorção característicos na região do ultravioleta: sendo em cerca de 220 nm para o I^- e 290 e 360 nm para o I_3^- .^{128,129} Para facilitar a comparação dos resultados, todos os espectros apresentados tiveram suas escalas normalizadas. Os espectros de absorção para os diferentes eletrólitos (Figura 33) não apresentam absorção na região do visível. Observa-se em todos espectros três picos de absorção na região do ultravioleta, mostrando a eficiente formação de I^- e I_3^- a partir da adição do I_2 e LiI. Comparativamente, a formação de I^- é favorecida com a presença dos aditivos com heterocíclicos nitrogenados e a formação de I_3^- é muito semelhante para a maioria dos eletrólitos, com exceção do que contém o 2-metilimidazol, que apresenta uma menor absorção nos picos característicos.

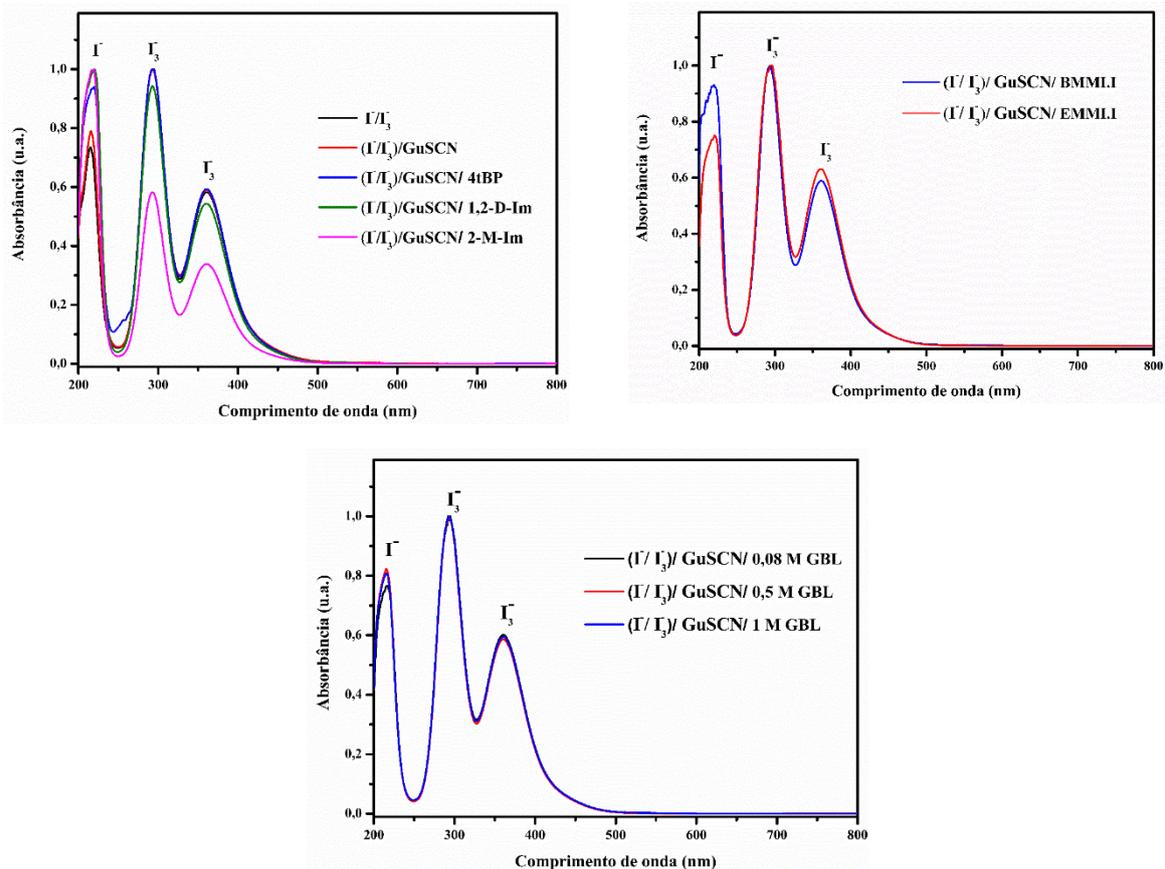


Figura 33. Espectros de absorção na região do UV-Vis normalizados para os eletrólitos contendo xantana, etilenoglicol e I^-/I_3^- e com: diferentes aditivos nitrogenados, com os líquidos iônicos (BMMLI e EMMLI) e com diferentes concentrações de GBL.

5.7 CARACTERIZAÇÃO DA DSSC DE ESTADO QUASE SÓLIDO

A maior hesitação em usar eletrólitos poliméricos é a alta viscosidade do estado gel que dificulta a injeção do eletrólito no filme mesoporoso de TiO_2 . Portanto, embora um eletrólito apresente alta condutividade iônica (na ordem de $10^{-4} S.cm^{-1}$), um potencial redox adequado e coeficiente de difusão satisfatório, o contato pobre na interface eletrólito/eletródo pode prejudicar o desempenho final da DSSC.⁹⁴ Neste trabalho a injeção do eletrólito no dispositivo foi realizada com um sistema com vácuo, que facilitou a inserção e não foi observado evaporação do mesmo, sendo esta uma das maiores vantagens da utilização deste tipo de eletrólito quando comparada a eletrólitos líquidos. Para cada eletrólito foram montadas três DSSCs e as curvas de corrente *versus* potencial (curvas *IV*) apresentadas são referente a DSSC mais representativa. As curvas *IV* da Figura 34 são para o eletrólito polimérico à base de xantana

contendo apenas o I/I_3 (curva preta) e com a adição de $I/I_3/$ GuSCN (curva vermelha). Os parâmetros elétricos são mostrados na Tabela 21, a eficiência (η) foi calculada com a Equação 10 e o fator de preenchimento (FF) com a Equação 11. Assim, observou-se que adição de GuSCN resultou em um aumento de 14 % na I_{sc} e um aumento pouco significativo do V_{oc} em relação ao dispositivo contendo somente o I/I_3 . Possivelmente os cátions de Gu^+ foram adsorvidos no TiO_2 passivando os sítios de recombinação e devido à baixa concentração de GuSCN ($0,02 \text{ mol. L}^{-1}$), a interação com o TiO_2 não foi suficiente para deslocar a borda da BC para potenciais positivos, o que diminuiria o V_{oc} de acordo com a literatura.^{102,103}

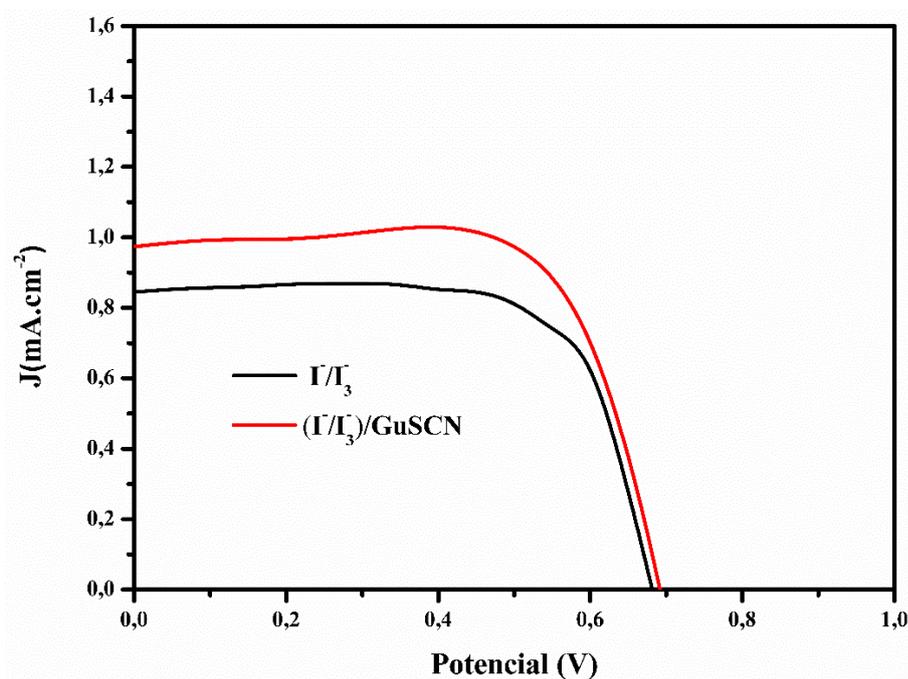


Figura 34. Curvas de corrente *versus* potencial das DSSCs montadas com os eletrólitos poliméricos contendo o I/I_3 e com a adição GuSCN.

5.7.1 Estudo da presença de aditivos com heterocíclicos nitrogenados

Na Figura 35 são apresentadas as curvas *IV* referentes as DSSCs com eletrólitos contendo os heterocíclicos nitrogenados e os parâmetros elétricos estão na Tabela 21. O objetivo da adição destes compostos é promover o aumento do V_{oc} e conseqüentemente o aumento da eficiência do dispositivo, contudo este comportamento foi observado apenas para a DSSC montada com o eletrólito contendo a 4tBP. Este aumento é explicado como sendo o resultado da desprotonação da superfície do TiO_2 pelos elétrons livres do nitrogênio presente no anel heterocíclico, que atua como uma base de Lewis, induzindo o deslocamento da borda

da BC do óxido para valores mais negativos de energia (diagrama de energia mostrado na Figura 4). Este deslocamento também dificulta os processos de recombinação entre os elétrons presentes na BC do TiO_2 e o cátion do corante e/ou com íons I_3^- presentes no eletrólito (Equação 7 e 8).^{98, 100} Em comparação, os eletrólitos contendo o cátion de imidazol (1,2-dimetil imidazol, e 2-metil imidazol) apresentam um átomo de nitrogênio a mais que a estrutura da 4tBP, porém o nitrogênio presente nesta última apresenta um menor impedimento estérico o que facilita a interação com a superfície do TiO_2 .

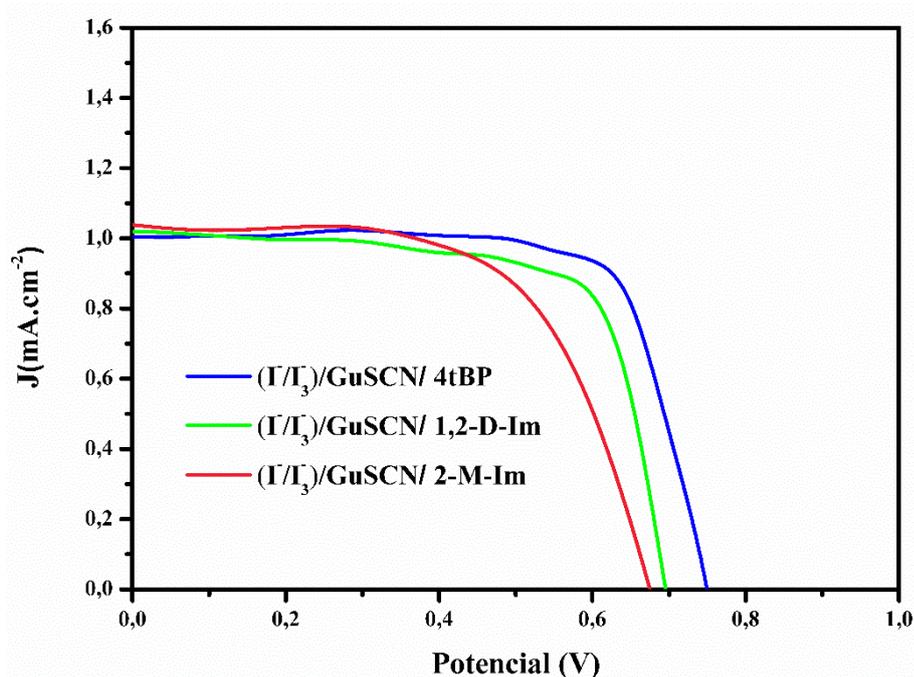


Figura 35. Curvas de corrente *versus* potencial das DSSCs dos eletrólitos com a adição dos diferentes aditivos contendo heterocíclicos nitrogenados.

Tabela 21. Parâmetros elétricos das DSSCs preparadas com os eletrólitos contendo (I/I₃)/GuSCN e os diferentes aditivos nitrogenados.

<i>Aditivo</i>	<i>I_{sc} (mA)</i>	<i>V_{oc} (V)</i>	<i>FF (%)</i>	<i>η (%)</i>
I/I₃	0,84	0,68	71	0,41
(I/I₃)/ GuSCN	0,96	0,71	73	0,50
(I/I₃)/ GuSCN/ 4tBP	1,00	0,75	76	0,57
(I/I₃)/ GuSCN/ 1,2-D-Im	1,01	0,70	74	0,53
(I/I₃)/ GuSCN/ 2-M-Im	1,03	0,67	66	0,45

Os líquidos iônicos utilizados neste estudo também são compostos com o cátion de imidazol que pode interagir com a superfície do TiO₂ deslocando a borda da BC e influenciando nos valores de V_{oc}. Além disso, os líquidos iônicos utilizados têm como ânion o iodeto, aumentando os portadores de carga responsáveis pela regeneração do corante. Na Figura 36 são mostradas as curvas *IV* para as DSSCs contendo eletrólitos com líquidos iônicos e os parâmetros elétricos estão na Tabela 22. Nestas curvas são observados altos valores de I_{sc} que são relacionados com a alta condutividade iônica verificada para estes eletrólitos (na ordem de 10⁻³ S.cm⁻¹). Porém, foram obtidos menores valores de V_{oc}, em comparação com as DSSCs do eletrólito com 4tBP, os líquidos iônicos são compostos por um cátion de elevado tamanho o que dificulta os nitrogênios presentes no heterocíclico de interagirem com a superfície do TiO₂ da mesma forma que a 4tBP. Assim, a adição destes compostos não influenciou positivamente o V_{oc}, observa-se que com o BMMLI este valor se manteve constante (comparando apenas com a adição do GuSCN) e com o EMMLI houve uma diminuição. E mesmo apresentando valores baixos de V_{oc}, as DSSCs com os líquidos iônicos apresentam melhores eficiências em relação a adição apenas do GuSCN, devido ao alto valor de I_{sc}.

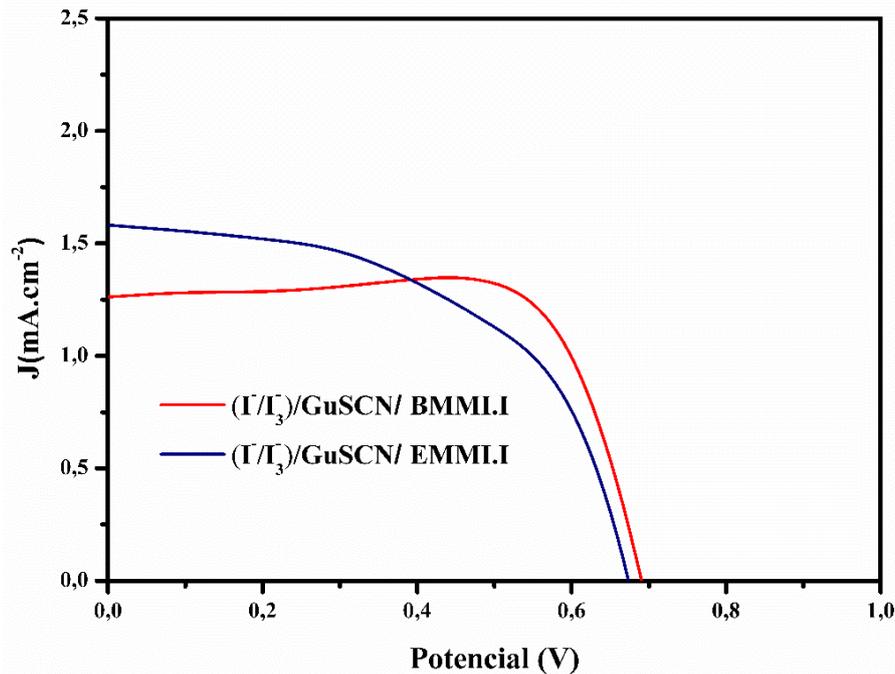


Figura 36. Curvas de corrente *versus* potencial das DSSCs contendo os eletrólitos com a adição de diferentes líquidos iônicos.

Tabela 22. Parâmetros elétricos das DSSCs preparadas com os eletrólitos contendo (I/I₃)/GuSCN e os diferentes líquidos iônicos.

<i>Líquido Iônico</i>	<i>I_{sc} (mA)</i>	<i>V_{oc} (V)</i>	<i>FF (%)</i>	<i>η (%)</i>
BMMLI	1,24	0,71	78	0,69
EMMLI	1,60	0,67	53	0,57

5.7.2 Efeito da concentração do plastificante gama butirrolactona

Na Figura 37 são mostradas as curvas *IV* das DSSCs montadas com eletrólitos contendo diferentes concentrações de plastificante e na Tabela 23 os parâmetros elétricos, é observado um aumento da *I_{sc}* que acompanha o aumento da concentração de GBL. Este efeito é relacionado com o aumento da condutividade iônica do eletrólito que foi observado anteriormente. Em relação ao *V_{oc}* percebe se um comportamento oposto, há uma diminuição do parâmetro com o aumento da concentração de GBL. De maneira geral, a diminuição do *V_{oc}* em DSSCs ocorre devido a processos de recombinação nas interfaces, e a intensificação deste processo tem

origem na diminuição da energia da borda da BC do TiO_2 por meio da adsorção e/ou intercalação de prótons ou pequenos cátions na estrutura do óxido semiconductor.¹³⁰ O eletrólito preparado neste trabalho apresenta uma razoável concentração de Li^+ , que por serem cátions pequenos podem se intercalar facilmente nos poros do TiO_2 . Estes cátions, são coordenados pelos heteroátomos da cadeia da xantana, como mencionado anteriormente, mas com a adição de GBL esses cátions também podem ser coordenados pelos oxigênios presentes na estrutura do aditivo. Entretanto a interação do íon com o polímero é mais efetiva devido à forte interação íon-dipolo entre os oxigênios presentes na cadeia polimérica e a própria conformação da cadeia que envolve eficientemente os cátions.¹³¹ Quando quantidades elevadas de GBL são adicionadas há o afastamento das cadeias pela atuação do plastificante, que de certa maneira deixa os cátions mais “livres” facilitando sua interação com a superfície do TiO_2 levando ao aumento da I_{sc} pela formação de uma camada positiva na superfície do semiconductor e diminuição do V_{oc} .

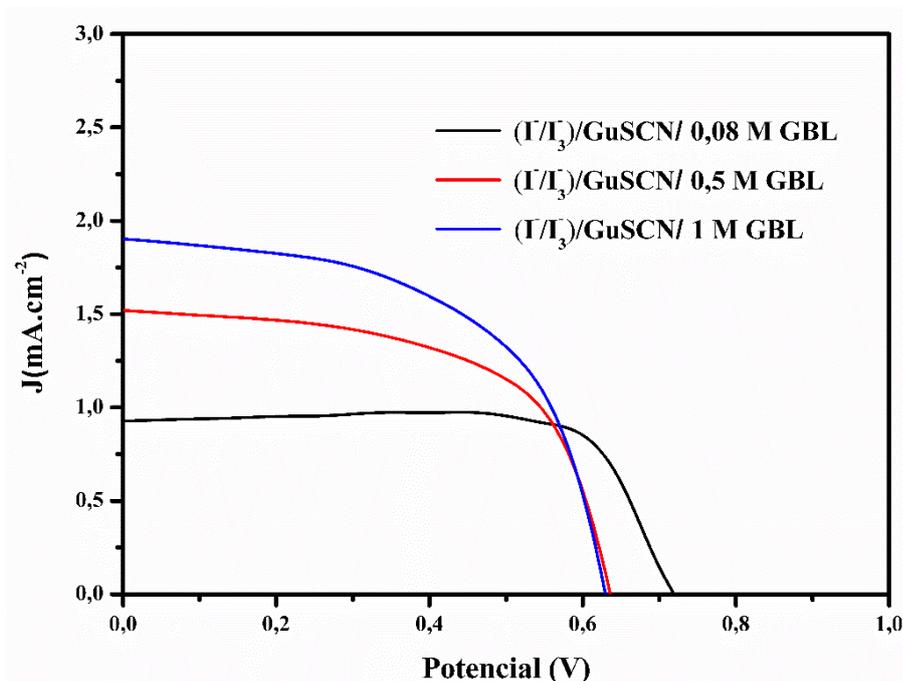


Figura 37. Curvas de corrente *versus* potencial das DSSCs preparadas com os eletrólitos com a adição de diferentes concentrações de GBL.

A eficiência de conversão apresentada na Tabela 23 é proporcional ao valor de I_{sc} . O aumento da I_{sc} observado nos dispositivos com o acréscimo de GBL no eletrólito compensa a

perda de V_{oc} . Com isso, a DSSC montada com o eletrólito com a maior quantidade de GBL apresentou a maior eficiência, igual a 0,68 %.

Tabela 23. Parâmetros elétricos das DSSCs preparadas com os eletrólitos contendo $(I^-/I_3^-)/GuSCN$ e diferentes concentrações de GBL.

<i>Aditivos</i>	<i>I_{sc} (mA)</i>	<i>V_{oc} (V)</i>	<i>FF (%)</i>	<i>η (%)</i>
0,08 M GBL	0,92	0,73	79	0,53
0,5 M GBL	1,53	0,65	60	0,59
1 M GBL	1,91	0,63	71	0,68

6. CONCLUSÕES

É possível concluir que o polímero xantana não se degrada ou sofre reação na presença do par redox (Γ/Γ_3) em temperatura ambiente, podendo ser utilizado de maneira eficiente para a gelificação de eletrólitos líquidos com etilenoglicol como solvente. Todos os eletrólitos apresentaram alta condutividade iônica (10^{-4} a 10^{-3} S.cm⁻¹). Os aditivos nitrogenados e o plastificante auxiliam no aumento da condutividade devido ao aumento dos sítios de coordenação pelos heteroátomos de nitrogênio no caso dos compostos nitrogenados, e através do heteroátomos de oxigênio no GBL. Com o aumento da temperatura é possível determinar o mecanismo de condução iônica, que para todos os eletrólitos foi descrito majoritariamente através do mecanismo de VTF, em que a condução é auxiliada pelo movimento dos segmentos da cadeia polimérica.

Em relação as DSSCs, conclui-se que a adição de compostos nitrogenados resultam em aumento da fotocorrente. Porém os compostos com imidazol não modificaram de maneira significativa o V_{oc} , sendo que a 4-*tert*-butilpiridina, o aditivo mais mencionado na literatura, mostrou também ser o mais compatível neste estudo. A presença do líquido iônico BMMI.I no eletrólito resultou em ganho de eficiência pelo aumento da I_{sc} . De maneira geral, foi possível obter eletrólitos no estado gel que foram gelificados com pequena concentração de xantana. As DSSCs foram montadas com facilidade, pois não ocorreu evaporação do eletrólito durante a selagem do dispositivo e obteve-se resultado promissores de conversão de energia com a utilização de todos os eletrólitos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Wright, P.V.; Electrical Conductivity in Ionic Complexes of Poly(ethylene oxide). *British Polymer Journal*. **1975**, *7*, 319.
2. Armand, M.B.; Chabagno, J.M., Duclot, M.; *Second Int. Conference on Solid Electrolytes, Extended Abstract*: St. Andrews, **1978**, *6*, 20.
3. Berthier C., Gorecki, W., Minier, M., Armand, M.B., Chabagno, J.M., Rigaud, P.; Microscopic investigation of ionic conductivity in alkali metal salts-poly(ethylene oxide) adducts. *Solid State Ionic*. **1983**, *11(1)*, 91.
4. Jiang, J., Gao, D., Li, Z., Su, G.; Gel polymer electrolytes prepared by in situ polymerization of vinyl monomers in room-temperature ionic liquids. *React. Funct. Polym.* **2006**, *66*, 1141.
5. Desai, S., Shepherd, R.L., Innis, P.C., Murphy, P., Hall, C., Fabretto, R., Wallace, G.G.; Gel electrolytes with ionic liquid plasticizer for electrochromic devices. *Electrochim. Acta*. **2010**, *56*, 4408.
6. Schultz, T., Sundmacher, K.; Mass, charge and energy transport phenomena in a polymer electrolyte membrane (PEM) used in a direct methanol fuel cell (DMFC): Modelling and experimental validation of fluxes. *J. Membr. Sci.* **2006**, *276*, 272.
7. Nogueira, A.F., Durrant, J.R., De Paoli, M-A.; Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells Employing a Polymer Electrolyte. *Adv. Mater.* **2001**, *13 (11)*, 826.
8. Singh, R., Polu, A.R., Bhattacharya, B., Rhee, H.W., Varlikli, C., Singh P.K.; Perspectives for solid biopolymer electrolytes in dye sensitized solar cell and battery application. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2016**, *65*, 1098.
9. Salvador, G.P., Pugliese, D., Bella, F., Chiappone, A., Sacco, A., Bianco, S., Quaglio, M.; New insights in long-term photovoltaic performance characterization of cellulose-based gel electrolytes for stable dye-sensitized solar cells. *Electrochim. Acta*. **2014**, *146*, 44.
10. Yulianti, E., Karo Karo, A., Susita, L. Sudaryanto; Synthesis of Electrolyte Polymer Based on Natural Polymer Chitosan by Ion Implantation Technique. *Procedia Chem.* **2012**, *4*, 202.
11. Guo, L.K., Tao, J., Zhu, L.K., Xiao, H., Gao, W.T., Yu, F., Fu, Y.M.; Starch-based biopolymer electrolyte gated oxide synaptic transistors. *Org. Electron.* **2018**, *61*, 312.
12. Garcia-Ochoa, F., Santos, V.E., Casas, J.A., Gómez, E.; Xanthan gum: production, recovery, and properties. *Biotechnol. Adv.* **2000**, *18*, 549.

-
13. Fenton, D.E., Parker, J.M., Wright, P.V.; Complexes of alkali-metal ions with poly(ethylene oxide). *Polymer*. **1973**, *14*, 589.
 14. Sequeira, C., Santos, D.; *Polymer electrolytes: Fundamentals and Applications*; Woodhead Publishing Limited: Cambridge, **2010**, p.45.
 15. Silva, G.G., Lemes, N.H.T., Fonseca, C.N.P. da, De Paoli, M.-A.; Solid state polymeric electrolytes based on poly(epichlorohydrin). *Solid State Ionics*. **1997**, *93*, 105.
 16. Benedetti, J.E.; Preparação, Caracterização e Aplicação de Eletrólitos Poliméricos Gel em Células Solares TiO₂/Corante. **2010**. Tese (Doutorado em Ciências- Química Inorgânica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
 17. Xue, Z., He, D., Xie, X.; Poly(ethylene oxide)-based electrolytes for lithium ion batteries. *J. Mater. Chem. A*. **2015**, *3*, 19218.
 18. Aziz, S.B., Woo, T.J., Kadir, M.F.Z., Ahmed, H.M.; A conceptual review on polymer electrolytes and ion transport models. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*. **2018**, *3*, 1.
 19. Bruce, P. G.; *Solid state electrochemistry*; Cambridge University Press: United Kingdom, **1995**.
 20. Ratner, M.A., Shriver, D.F.; Ion Transport in Solvent-Free Polymers. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 109.
 21. Hallinan Jr. D.T., Balsara, N.P.; Polymer Electrolytes. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2013**, *43*, 503.
 22. Stephan, A.M.; Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries. *Eur. Polym. J.* **2006**, *42*, 21.
 23. Reddy, J.M., Sreekanth, T., Subba Rao, U.V.; Study of the plasticizer effect on a (PEO + NaYF₄) polymer electrolyte and its use in an electrochemical cell. *Solid State Ionics*. **1999**, *126*, 55.
 24. Othamn, L., Chew, K.W., Osman, Z.; Impedance Spectroscopy Studies of Poly(methyl methacrylate)-Lithium Salts Polymer Electrolyte Systems. *Ionics*. **2007**, *13*, 337.
 25. Kumar, S., Subrahmanyam, A.R., Reddy, M.J., Rao, U.V.S.; Preparation and study of properties of polymer electrolyte system (PEO + NaClO₃). *Mater. Lett.* **2006**, *60*(28), 3346.
 26. Di Noto, V., Lavina, S., Giffin, G.A., Negro, E., Scrosati, B.; Polymer electrolytes: present, past and future. *Electrochim. Acta*. **2011**, *57*, 4.
 27. Song, J.Y., Wang, Y.Y., Wan, C.C.; Review of gel-type polymer electrolytes for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*. **1998**, *77*(2), 183.

-
28. Chen, X., Li, Q., Zhao, J., Qiu, L., Zhang, Y., Sun, B., Yan, F.; Ionic liquid-tethered nanoparticle/poly(ionic liquid) electrolytes for quasi-solid-state dye-sensitized solar cells. *J. Power Sources*. **2012**, *207*, 216.
29. Ketabi, S., Lian, K.; Effect of SiO₂ on conductivity and structural properties of PEO–EMIHSO₄ polymer electrolyte and enabled solid electrochemical capacitors. *Electrochim. Acta*. **2013**, *103*, 174.
30. Wang, X.E., Zhu, H.J., Girard, G.M.A., Yunis, R., MacFarlane, D.R., Mercerreyes, D., Bhattacharyya, A.J., Howlett, P.C., Forsyth, M.; Preparation and characterization of gel polymer electrolytes using poly(ionic liquids) and high lithium salt concentration ionic liquids. *J. Mater. Chem*. **2017**, *5*, 23844.
31. Venkatesan, S., Lee, Y-L.; Nanofillers in the electrolytes of dye-sensitized solar cells – A short review. *Coord. Chem. Rev*. **2017**, *353 (15)*, 58.
32. Agrawal, R.C., Pandey, G.P.; Solid polymer electrolytes: materials designing and all-solid-state battery applications: an overview. *J. Phys. D: Appl. Phys*. **2008**, *41(22)*, 223001.
33. Vignarooban, K., Badami, P., Dissanayake, M.A.K.L., Ravirajan, P., Kannan, A.M.; Poly-acrylonitrile-based gel-polymer electrolytes for sodium-ion batteries. *Ionics*. **2017**, *23*, 2817.
34. Bandara, T.M.W.J., Aziz, M.F., Fernando, H.D.N.S., Careem, M.A., Arof, A.K., Mellander, B.-E.; Efficiency enhancement in dye-sensitized solar cells with a novel PAN-based gel polymer electrolyte with ternary iodides. *J. Solid State Electrochem*. **2015**, *19(8)*, 2353.
35. Wang, G., Zhou, X., Li, M., Zhang, J., Kang, J., Lin, Y., Fang, S., Xiao, X.; Gel polymer electrolytes based on polyacrylonitrile and a novel quaternary ammonium salt for dye-sensitized solar cells. *Mater. Res. Bull*. **2004**, *39*, 2113.
36. Li, L., Ma, Y., Wang, W., Xu, Y., You, J., Zhang, Y.; A thermal and electrochemical properties research on gel polymer electrolyte membrane of lithium ion battery. *J. Phys. Chem. Solids*. **2016**, *99*, 159.
37. Yang, H., Huang, M., Wu, J., Lan, Z., Hao, S., Lin, J.; The polymer gel electrolyte based on poly (methyl methacrylate) and its application in quasi-solid-state dye-sensitized solar cells. *Mater. Chem. Phys*. **2008**, *110*, 38.
38. Freitas, F.S., Freitas, J.N., Ito, B.I., De Paoli, M.-A., Nogueira, A.F.; Electrochemical and Structural Characterization of Polymer Gel Electrolytes Based on a PEO Copolymer and an

Imidazolium-Based Ionic Liquid for Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2009**, *12*(1), 2870.

39. Chen, P., Liang, X., Wang, J., Zhang, D., Yang, S., Wu, W., Zhang, W., Fan, X., Zhang, D.; PEO/PVDF-based gel polymer electrolyte by incorporating nano-TiO₂ for electrochromic glass. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2017**, *81* (3), 850.

40. Tan, A.L., Khoo, L.J., Alias, S.S., Mohamad, A.A. ZnO nanoparticles and poly(acrylic) acid-based polymer gel electrolyte for photo electrochemical cell. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2012**, *64*(1), 184.

41. Yu, Y., Zuo, Y.X., Zuo, C.C., Liu, Z.H., Zhang, Z.; Gel polymer electrolytes with high ionic conductivity for the electrical double layer capacitors. *Mater. Res. Innovations*. **2015**, *19*, S10.

42. Le, H.T.T., Ngo, D.T., Kalubarme, R.S., Cao, G., Park, C. -N., Park, C. -J.; Composite Gel Polymer Electrolyte Based on Poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) (PVDF-HFP) with Modified AluminumDoped Lithium Lanthanum Titanate (A-LLTO) for High-Performance Lithium Rechargeable Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2016**, *8*, 20710.

43. Gao, S., Wang, K., Wang, R., Jiang, M., Han, J., Gu, T., Cheng, S., Jiang, K.; Poly(vinylidene fluoride)-based hybrid gel polymer electrolytes for additive-free lithium sulfur batteries. *J. Mater. Chem. A*. **2017**, *5*, 17889.

44. Lörcks, J.; Properties and applications of compostable starch-based plastic material. *Polym. Degrad. Stab.* **1998**, *59*, 245.

45. Colò, F., Bella, F., Nair, J.R., Destro, M., Gerbaldi, C.; Cellulose-based novel hybrid polymer electrolytes for green and efficient Na-ion batteries. *Electrochim. Acta*. **2015**, *174*, 185.

46. Hsu, H.L., Tien, C.F., Yang, Y.T., Leu, J.; Dye-sensitized solar cells based on agarose gel electrolytes using allylimidazolium iodides and environmentally benign solvents. *Electrochim. Acta*. **2013**, *91*, 208.

47. Singh, R., Jadhava, N.A., Majumder, S., Bhattacharya, B., Singh, P.K.; Novel biopolymer gel electrolyte for dye-sensitized solar cell application. *Carbohydr. Polym.* **2013**, *91*, 682.

48. Singh, P.K., Bhattacharya, B., Nagarale, R.K., Kim, K. W., Rhee, H.W.; Synthesis, characterization and application of biopolymer-ionic liquid composite membranes. *Synth. Met.* **2010**, *160*, 139.

49. Bella, F., Mobarak, N.N., Jumaah, F.N., Ahmad, A.; From seaweeds to biopolymeric electrolytes for third generation solar cells: An intriguing approach. *Electrochim. Acta*. **2015**, *151*, 306

-
50. Zainuddin, N.K., Samsudin, A.S.; Investigation on the effect of NH₄Br at transport properties in κ-carrageenan-based biopolymer electrolytes via structural and electrical analysis. *Mater. Today Commun.* **2018**, *14*, 199.
51. Vahini, M., Muthuvinayagam, M.; AC impedance studies on proton conducting biopolymer electrolytes based on pectin. *Mater. Lett.* **2018**, *218*, 197.
52. Andrade, J., Raphael, E., Pawlicka, A.; Plasticized pectin-based gel electrolytes. *Electrochim. Acta.* **2009**, *54(26)*, 6479.
53. Lobregas, M.O.S., Camacho, D.H.; Gel polymer electrolyte system based on starch grafted with ionic liquid: Synthesis, characterization and its application in dye-sensitized solar cell. *Electrochim. Acta.* **2019**, *298*, 219.
54. Jeanes, A., Pittsley, J.E., Senti, F.R.; Polysaccharide B-1459: A new hydrocolloid polyelectrolyte produced from glucose by bacterial fermentation. *J. Appl. Polym. Sci.* **1961**, *5(17)*, 519.
55. Petry, D.F.D.; Xanthan gum: A versatile biopolymer for biomedical and technological applications. *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132*, 42035.
56. Luvielmo, M.M., Scamparini, A.R.P.; Goma xantana: produção, recuperação, propriedades e aplicação. *Estudos tecnológicos em Engenharia.* **2009**, *5(1)*, 50.
57. Kumar, A., Rao, K.M., Han, S.S.; Application of xanthan gum as polysaccharide in tissue engineering: A review. *Carbohydr. Polym.* **2018**, *180*, 128.
58. Li, H., Hou, W., Li, X.; Interaction between xanthan gum and cationic cellulose JR400 in aqueous solution. *Carbohydr. Polym.* **2011**, *89*, 24.
59. Palaniraj, A., Jayaraman, V.; Review: Production, recovery and applications of xanthan gum by *Xanthomonas campestris*. *J. Food Eng.* **2011**, *106*, 1.
60. Park, S. J., Yoo, K., Kim, J. Y., Kim, J. Y., Lee, D. K., Kim, B., Kim, H., Kim, J. H., Cho, J., Ko, M. J.; Water-Based Thixotropic Polymer Gel Electrolyte for Dye-Sensitized Solar Cells. *Acs Nano.* **2013**, *7*, 4050.
61. Tavares, F.C., Dörr, D.S., Pawlicka, A., Avellaneda, C.O.; Microbial Origin Xanthan Gum-based Solid Polymer Electrolytes. *J. Appl. Polym. Sci.* **2018**, *135*, 46229.
62. Roncevic, Z.Z., Bajic, B.Z., Vucurovic, D.G., Dodic, S.N., Grahovac, J.A., Dodic, J.M.; Xanthan production on wastewaters from wine industry. *Hem. Ind.* **2017**, *71(2)*, 145.
63. Guo, J., Ge, L., Li, X., Mu, C., Li, D.; Periodate oxidation of xanthan gum and its crosslinking effects on gelatin-based edible films. *Food Hydrocolloids.* **2014**, *39*, 243.

-
64. Caldeira, I., Ludke, A., Tavares, F., Cholant, C., Balboni, R., Flores, W.H., Galio, A., Pawlicka, A., Avellaneda, C.O. Ecologically friendly xanthan gum-PVA matrix for solid polymeric electrolytes. *Ionics*. **2018**, *24*, 413.
65. Jayaweera, E.N.; Ranasinghe, C.S.K.; Kumara, G.R.A.; Wanninayake, W.M.N,B.; Senarathne, K.G.C.; Tennakone, K.; Rajapakse, R.M.G.; Ileperuma, O.A. Novel Method to Improve Performance of Dye-sensitized Solar Cells Based on Quasi-solid Gel-Polymer Electrolytes. *Electrochim. Acta*. **2015**, *152*, 360.
66. Keshavarzi, B.; Javadi, A., Bahramian, A., Miller, R. Thixotropic bulk elasticity versus interfacial elasticity in Xanthan Gum surfactant mixed solutions. *Colloids Surf. A*. **2018**, *557*, 123.
67. Dolz, M., Hernández, M.J., Delegido, J., Alfaro, M.C., Muñoz, J.; Influence of xanthan gum and locust bean gum upon flow and thixotropic behavior of food emulsions containing modified starch. *J. Food Eng.* **2007**, *81*, 177.
68. Grätzel, M.; Photoelectrochemical cells. *Nature*. **2001**, *414*, 338.
69. Vallêra, A.M., Brito, M.C.; Meio século de História Fotovoltaica. *Gazeta de Física: As Energias do presente e do futuro*. **2006**, *29(1)*, 10.
70. Chapin, D.M., Fuller, C.S., Pearson, G.L.; A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power. *J. Appl. Phys.* **1954**, *25*, 676.
71. Nogueira, A. F.; Células Solares de Grätzel com eletrólito polimérico. **2001**. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
72. Costa, S.V.; Construção de Células Solares Sensibilizadas por Corante a partir de Nanoestruturas de ZnO obtidas por Método Hidrotermal. **2011**. Dissertação (Mestrado em Energia) - Universidade Federal do ABC, Santo André.
73. Energias renováveis 2016: Relatório da situação mundial. REN: Renewable Energy Policy Network for 21st Century, disponível em <http://www.ren21.net/> (acesso em 23/01/2018).
74. Ranabhat, K., Patrikeev, L., Revina, A.A., Adrianov, K., Lapshinsky, V., Sofronova, E.; *ARPN J. Eng. Appl. Sci.* **2016**, *14(4)*, 405.
75. Bin Kamarudin, M. A.; *Integration of liquid crystals with redox electrolytes in dye-sensitised solar cells*. **2018**. Thesis (Doctor of Philosophy) - University of Cambridge, Cambridge.
76. Mingsukang, M.A., Buraidah, M.H., Arof, A.K.; In *Third Generation-Sensitized Solar Cells*; IntechOpen, **2017**, p.7. (DOI: 10.5772/62516)

-
77. Singh, P.K., Nagarale, R.K., Pandey, S.P., Rhee, H.W., Bhattacharya, B.; Review: Present status of solid state photoelectrochemical solar cells and dye sensitized solar cells using PEO-based polymer electrolytes. *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* **2011**, *2*, 023002.
78. Mahmood, A.; Review Recent research progress on quasi-solid-state electrolytes for dye-sensitized solar cells. *J. Energy Chem.* **2015**, *24*, 686.
79. Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L., Pettersson, H.; Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6595.
80. O'Regan, B., Grätzel, M.; A Low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature.* **1991**, *353*, 737.
81. Grätzel, M.; Review: Dye-sensitized solar cells. *J. Photochem. Photobiol., C.* **2003**, *4*, 145.
82. Grätzel, M; Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells. *J. Photochem. Photobiol. A.* **2004**, *164*, 3.
83. Nazeeruddin, Md. K., Baranoff, E., Grätzel, M.; Dye-sensitized solar cells: A brief overview. *Sol. Energy.* **2011**, *85*, 1172.
84. Halme, J., Vahermaa, P., Miettunen, K., Lund, P.; Device Physics of Dye Solar Cells. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 210.
85. Nogueira, A.F., Longo, C., De Paoli, M.-A.; Polymers in dye sensitized solar cells: overview and perspectives. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1455.
86. Stier, W., Duncan, W.R., Prezhdo, O.V.; Thermally Assisted Sub-10 fs Electron Transfer in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells. *Adv. Mater.* **2004**, *16*(3), 240.
87. Wu, J., Lan, Z., Hao, S., Li, P., Lin, J., Huang, M., Fang, L., Huang, Y.; Progress on the electrolytes for dye-sensitized solar cells. *Pure Appl. Chem.* **2008**, *80* (11), 2241.
88. Kusama, H., Orita, H., Sugihara, H.; TiO₂ Band Shift by Nitrogen-Containing Heterocycles in Dye-Sensitized Solar Cells: a Periodic Density Functional Theory Study. *Langmuir.* **2008**, *24*, 4411.
89. Peter, L.M.; Dye-sensitized nanocrystalline solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 2630.
90. Grätzel, M.; Recent Advances in Sensitized Mesoscopic Solar Cells. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*(11), 1788.
91. Ileperuma, O.A.; Gel polymer electrolytes for dye sensitized solar cells: a review. *Materials Technology.* **2013**, *28* (1-2),65.

-
92. Su'ait, M.S., Rahman, M.Y.A., Ahmad, A.; Review on polymer electrolyte in dye-sensitized solar cells (DSSCs). *Sol. Energy*. **2015**, *115*, 452.
93. Bella, F., Bongiovanni, R., Kumar, R.S., Kulandainathan, M.A., Stephan, A.M.; Light cured networks containing metal organic frameworks as efficient and durable polymer electrolytes for dye sensitized solar cells. *J. Mater. Chem. A*. **2013**, *1* (32), 9033.
94. Gong, J., Liang, J., Sumathy, K.; Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Fundamental concepts and novel materials. *Renewable Sustainable Energy Rev*. **2012**, *16* 5848.
95. Wu, J., Lan, Z., Lin, J., Huang, M., Huang, Y., Fan, L., Luo, G.; Electrolytes in Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Rev*. **2015**, *115*, 2136
96. Mahmood, A.; Review Recent research progress on quasi-solid-state electrolytes for dye-sensitized solar cells. *J. Energy Chem*. **2015**, *24*, 686.
97. Salvador, G.P., Pugliese, D., Bella, F., Chiappone, A., Sacco, A., Bianco, S., Quaglio, M.; New insights in long-term photovoltaic performance characterization of cellulose-based gel electrolytes for stable dye-sensitized solar cells. *Electrochim. Acta*. **2014**, *146*, 44.
98. Jiang, K-J., Yanagida, S.; Optimization of Redox Mediators and Electrolytes (Chapter 4). In: *Dye-sensitized Solar Cells*. EPFL Press: Nova Iorque, **2010**, p.117.
99. Kopidakis, N., Neale, N.R., Frank, J.A.; Effect of an adsorbent on recombination and band-edge movement in dye-sensitized TiO₂ solar cells: evidence for surface passivation. *J. Phys. Chem. B*. **2006**, *110*, 12485.
100. Wang, Y., Lu, J., Yin, J., Lü, G., Cui, Y., Wang, S., Deng, S., Shan, D., Tao, H., Sun, Y.; Influence of 4-*tert*-butylpyridine/guanidinium thiocyanate co-additives on band edge shift and recombination of dye-sensitized solar cells: experimental and theoretical aspects. *Electrochim. Acta*. **2015**, *185*, 69.
101. Boschloo, G., Halggman, L., Hagfeldt, A.; Quantification of the effect of 4-*tert*-butylpyridine addition to I⁻/I₃⁻ redox electrolytes in dye-sensitized nanostructured TiO₂ solar cells. *J. Phys. Chem. B*. **2006**, *110*, 13144.
102. Bella, F., Sacco, A., Pugliese, D., Laurenti, M., Bianco, S.; Additives and salts for dye-sensitized solar cells electrolytes: what is the best choice? *J. Power Sources*. **2014**, *264*, 333.
103. Zhang, C., Huang, Y., Huo, Z., Chen, S., Dai, S.; Photoelectrochemical Effects of Guanidinium Thiocyanate on Dye-Sensitized Solar Cell Performance and Stability. *J. Phys. Chem. C*. **2009**, *113*, 21779.

-
104. Ye, Y.S., Rick, J., Hwang, B.J.; Ionic liquid polymer electrolytes. *J. Mater. Chem. A*. **2013**, *1*, 2719.
105. Hanabusa, K., Fukui, H., Suzuki, M., Shirai, H.; Specialist Gelator for Ionic Liquids. *Langmuir*. **2005**, *21*, 10383.
106. Pradhan, D.K., Choudhary, R.N.P., Samantary, B.K., Studies of dielectric and electrical properties of plasticized polymer nanocomposite electrolytes. *Mater. Chem. Phys.* **2009**, *115*, 557.
107. Kumar, R., Sharma, S., Pathak, D., Dhiman, N., Arora, N.; Ionic conductivity, FTIR and thermal studies of nano-composite plasticized proton conducting polymer electrolytes. *Solid State Ionics*. **2017**, *305*, 57.
108. Freitas, J.N., Nogueira, V.C., Ito, B.I., Soto- Oviedo, M.A., Longo, C., De Paoli, M.-A., Nogueira, A.F.; Dye-Sensitized Solar Cells and Solar Module Using Polymer Electrolytes: Stability and Performance Investigations. *Int. J. Photoenergy*. **2006**, 75483, 1.
109. Freitas, J.N., Gonçalves, A.S., De Paoli, M.-A., Durrant, J.R., Nogueira, A.F.; The role of gel electrolyte composition in the kinetics and performance of dye-sensitized solar cells. *Electrochim. Acta*. **2008**, *53*, 7166.
110. Kumar, M., Sekhon, S.S.; Ionic Conductance Behavior of Plasticized Polymer Electrolytes Containing Different Plasticizers. *Ionics*. **2002**, *8*, 223.
111. Kutuniva, J., Oilunkaniemi, R., Laitinen, R.S., Asikkala, J., Kärkkäinen, J., Lajunen, M.J.; Synthesis and structural characterization of 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium bromide and iodide. *Zeitschrift für Naturforschung B*. **2014**, *62(6)*, 868.
112. Kim, S-K., Shin, B.K., Lee, H.; Physical and Electrochemical Properties of 1-Butyl-3-methylimidazolium Bromide, 1-Butyl-3-methylimidazolium Iodide, and 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate. *Korean J. Chem. Eng.* **2004**, *21(5)*, 1010.
113. Barsoukov, E., Macdonald, J.R.; *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications (Third edition)*; Wiley: USA, 2018.
114. Longo, C., Nogueira, A.F., De Paoli, M.-A., Cachet, H.; Solid-State and Flexible Dye-Sensitized TiO₂ Solar Cells: a Study by Electrochemical Impedance Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B*. **2002**, *106(23)*, 5925.
115. Orazem, M.E., Tribollet, B.; *Electrochemical Impedance spectroscopy*. John Wiley & Sons, Inc: USA, **2008**.

-
116. Companik, J.E., Bidstrup, A.; The viscosity and ion conductivity of polydimethylsiloxane systems: 1. Chain length and ion size effects. *Polymer*. **1994**, 35 (22), 4823.
117. Torriero, A.A.J. *Electrochemistry in Ionic Liquid, Volume 1: Fundamentals*; Springer: Melbourne. **2015**.
118. Sommeling, P.M., Späth, M., Smit, H.J.P., Bakker, N.J., Kroon, J.M.; Long-term stability testing of dye-sensitized solar cells. *J. Photochem. Photobiol.A*. **2004**, 164(1), 137.
119. De Paoli, M.-A.; *Degradação e Estabilização de Polímeros*; Chemkeys (2^a versão on-line), 2008.
120. Elgrishi, N., Rountree, K.J., McCarthy, B.D., Rountree, E.S., Eisenhart, T.T., Dempsey, J.L.; A practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *J. Chem. Edu.* **2018**, 95, 197.
121. Brownson, D.A.C., Banks, C.E.; *The Handbook of Graphene Electrochemistry*; Springer: Manchester, **2014**.
122. Bard, A.J., Faulkner, L.R.; *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*; John Wiley & Sons: New York, **2001**.
123. Gosser Junior, D.K.; *Cyclic Voltammetry: Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms*; Wiley-VCH: New York, **1993**.
124. Marchezi, P.E. Eletrólito polimérico gel contendo óxido de grafeno reduzido para aplicação em células solares sensibilizadas por corante. **2015**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
125. Nogueira, V. C. Otimização do eletrólito polimérico baseado no complexo poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) com Na/I₂ para células solares de TiO₂/corante. **2005**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
126. Oliveira, B.H. Eletrólitos poliméricos de poli(óxido de etileno) e polifluoreto para aplicação em células solares de TiO₂/corante. **2011**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
127. Gu, P., Yang, D., Zhu, X., Sun, H., Wangyang, P., Li, J., Tian, H.; Influence of electrolyte proportion on the performance of dye-sensitized solar cells. *AIP Adv.* **2017**, 7, 105219.
128. Kebede, Z., Lindquist, S-T.; Donor-acceptor interaction between non-aqueous solvents and I₂ to generate I₃⁻, and its implication in dye sensitized solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. **1999**, 57, 259.

-
129. Yang, Y., Zhou, C-H., Xu, S., Hu, H., Chen, B., Zhang, J., Wu, S., Liu, W., Zhao, X-Z.; Improved stability of quasi-solid-state dye-sensitized solar cell based on poly (ethylene oxide)–poly (vinylidene fluoride) polymer-blend electrolytes. *J. Power Sources*. **2008**, *185*(2), 1492.
130. Liu, Y., Hagfeldt, A., Xiao, X.-R., Lindquist, S.-E.; Investigation of influence of redox species on the interfacial energetics of a dye-sensitized nanoporous TiO₂ solar cell. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. **1998**, *55*, 267.
131. Gray, F. M.; *Solid Polymer Electrolytes: Fundamentals and Technological Applications*; VCH Publishers: New York, **1991**.