**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS**

**ELETRÓLITOS POLIMÉRICOS A PARTIR DE
POLI(VINIL BUTIRATO) PARA DISPOSITIVOS
ELETROCRÔMICOS E CÉLULAS SOLARES**

São Carlos/SP

02/2016

Lucas Ponez da Mota

**ELETRÓLITOS POLIMÉRICOS A PARTIR DE
POLI(VINIL BUTIRATO) PARA DISPOSITIVOS
ELETROCRÔMICOS E CÉLULAS SOLARES**

Tese apresentada ao Instituto de Química de
São Carlos da Universidade de São Paulo
como parte dos requisitos para a obtenção do
título de Doutor em ciências.

Área de concentração: Físico- Química

Orientador: Profa. Dra. Agnieszka Pawlicka.

São Carlos

2016

A tese é integralmente dedicada ao meu pai Wander
Jacinto da Mota.

In Memoriam

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, Adarci Ponez da Mota e minha irmã Laís Ponez da Mota por serem as pessoas mais importantes da minha vida.

Agradeço imensamente a minha orientadora, Prof^a Dr^a Agnieszka Joanna Pawlicka Maule, pela orientação, paciência e por todo conhecimento transmitido. Jamais esquecerei o empréstimo que ela me concedeu, ele foi fundamental para a minha manutenção em São Carlos/SP no primeiro mês do curso.

Agradeço à Prof^a Dr^a Carla Cristina Schmitt Cavalheiro pela imensa e valiosa ajuda na minha qualificação.

Aos grandes colegas de laboratório Ritamara Isis de Mattos, Ellen Raphael, Rodrigo Sabadini, Franciani Sentanin, Lucas Marinho Nóbrega de Assis, Cristiano Jayme e David Quintero pelo tempo que passamos juntos no laboratório, tanto nos momentos de trabalho como nos intervalos.

À Prof^a Dr^a Ana Flávia Nogueira (IQ-UNICAMP) por colaborar com a nossa pesquisa cedendo o laboratório onde as análises de eficiência da célula solar foram realizadas.

Ao Flávio Santos Freitas e João Eduardo Benedetti (IQ-UNICAMP) por me ajudarem com a montagem das células solares.

À Denise Toledo Bonemer de Salvi (IQ-UNESP) pelas análises por Raman.

Agradeço a Fapesp pelo apoio financeiro

RESUMO

O presente trabalho visou preparar e caracterizar eletrólitos poliméricos (EP) à base de poli(vinil butirato) (PVB) com diferentes sais de lítio (LiClO_4 , LiCF_3SO_3 e LiI/I_2), com ou sem o plastificante γ -butirolactona (GBL), além de viabilizar a aplicação dos mesmos em dispositivos eletrocromicos e células solares. Observou-se, através das análises por espectroscopia de impedância eletroquímica, que o PVB é capaz de solvatar no máximo 40% de sal de lítio em massa. Foi verificado que as condutividades iônicas dessas amostras, em função do aumento da temperatura, podem ser explicadas pelo modelo Vogel-Tammann-Fulcher, e que o eletrólito PF04 (PVB com 40% de LiCF_3SO_3) possui o maior valor de condutividade ($1,5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$) com relação às outras amostras. Os espectros de infravermelho das amostras estudadas mostraram um deslocamento nos picos correspondentes às carbonilas da matriz polimérica em resposta à coordenação das mesmas com íons Li^+ . Os resultados da espectroscopia Raman comprovaram a presença do par redox (I_3^-/I^-) no eletrólito com LiI/I_2 . Os difratogramas de raios-X do PVB evidenciaram um pico largo centrado em 20° (2θ) com 800 c.p.s. de intensidade, a adição de LiI/I_2 e LiCF_3SO_3 ao polímero reduziu as intensidades para 750 e 700 c.p.s. respectivamente, ao contrário do observado com LiClO_4 , onde se nota que o sal não foi completamente solvatado pelo polímero. A micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (SEM) do eletrólito com 23% de LiClO_4 (amostra P04) mostraram evidências de aglomerados iônicos na superfície. As análises por calorimetria exploratória diferencial (DSC) mostraram que um aumento na concentração de sal adicionado ao polímero causou uma diminuição na temperatura de transição vítrea (T_g), e que os eletrólitos possuem em torno de 44% de cristalinidade. Os eletrólitos P04 e PF04 foram aplicados em janelas eletrocromicas, apresentando uma diferença de 10,5 e 9,3% respectivamente entre os estados colorido e descolorido. O eletrólito com LiI/I_2 foi aplicado em célula solar gerando uma fotocorrente máxima de $1,09 \text{ mA/cm}^2$ e eficiência de 0,41% sob a irradiação de 100 mW/cm^2 . Eletrólitos géis com adição de 90% γ -butirolactona também foram aplicados em células solares, os valores de fotocorrente e eficiência foram incrementados ($5,82 \text{ mA/cm}^2$ e 2,1%, respectivamente).

ABSTRACT

The aim of the present study was to prepare and characterize polymer electrolytes (EP) based on poly(vinyl butyrate) (PVB) with different lithium salts (LiClO_4 , LiCF_3SO_3 and LiI/I_2) and/or containing γ -butyrolactone (GBL), and to apply them in electrochromic devices and solar cells. It was observed through electrochemical impedance spectroscopy that the PVB is able to solvate up to 40% in weight of lithium salt. It was found that the ionic conductivity of these samples, as a function of temperature, can be explained by Vogel-Tammann-Fulcher model, and the electrolyte PF04 (PVB with 40% of LiCF_3SO_3) had the highest conductivity value of $1,5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ when compared to other samples. Infrared spectra of the samples showed a shift in the peaks corresponding to the carbonyl groups of the polymer matrix in response to their coordination with Li^+ ions. The results of Raman spectroscopy confirmed the presence of the redox couple (I_3^-/I^-) in the electrolyte with LiI/I_2 (PVB04). The X-ray diffractograms of the PVB showed a broad peak centered at $20 (2\theta)$ with intensity of 800 cps. The addition of LiI/I_2 and LiCF_3SO_3 to the polymer matrix decreased the intensities to 750 and 700 cps respectively, but not after the LiClO_4 addition, which was explained by its not complete solvation by the polymer matrix. The Scanning Electron Microscopy (SEM) pictures of electrolyte with 23% of LiClO_4 (P04 sample) showed evidences of ion clusters on the surface. The analyzes via Differential Scanning Calorimetry (DSC) showed that an increase in the concentration of the salt added to the polymer matrix caused a decrease in glass transition temperature (T_g), and that electrolytes are about 44% crystalline. The electrolytes P04 and PF04 were applied to electrochromic windows (ECDs) and showed a transmittance difference of 10.5 and 9.3%, respectively between the colored and discolored states. The electrolyte with LiI/I_2 was applied to dye sensitized solar cell (DSSC) generating a maximum photocurrent of 1.09 mA/cm^2 and 0.41% of efficiency under irradiation of 100 mW/cm^2 . Gel electrolytes containing 90% of γ -butyrolactone were applied to DSSC and showed 5.82 mA/cm^2 of photocurrent and 2.1% of efficiency.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Representação de conformação de fragmento da cadeia de PEO na proximidade de cátion numa região amorfa.	21
Figura 2 – Estrutura molecular de uma unidade repetitiva (monômero) do PVB.	25
Figura 3 – Características de três baterias contendo eletrólito polimérico, líquido e sal fundido, operando com a densidade de $>100 \text{ W/cm}^3$	27
Figura 4 – Representação do dispositivo eletrocromico indicando a ordem das suas camadas constituintes.	29
Figura 5 – Conjunto de células solares em operação no Campus Norte da Universidade de Michigan em Ann Arbor, Michigan, Estados Unidos.	33
Figura 6 - Representação e modo de operação de uma célula solar de silício. Irradiação da luz solar sobre a célula (a); criação de par elétron-próton no estado metaestável (b); migração do próton até o semicondutor tipo <i>p</i> e do elétron até o eletrodo (c); migração do próton sentido o eletrodo e do elétron através do circuito (d); migração do próton até eletrodo e transferência da energia elétrica a ao circuito elétrico (e); recombinação do par elétron-próton (f).	34
Figura 7 - Representação de uma célula solar sensibilizada com corante (DSSC).	35
Figura 8 - Representação de funcionamento de uma célula solar do tipo Grätzel (DSSC) com o processo de transferência eletrônica para a conversão de energia solar em energia elétrica.	36
Figura 9 - Circuito para uma célula solar sob iluminação, onde I_L é a corrente gerada pela luz, I_{SAT} é a corrente de saturação, R_s é a resistência em série, R_{SHUNT} é a resistência Shunt e V é o potencial gerado.	37
Figura 10 - Efeito das resistências em série (R_s) e Shunt (R_{SHUNT}) nas curvas corrente- potencial (I-V) de células solares do tipo DSSC.	38
Figura 11 - Representação gráfica de uma curva I-V ideal. Sendo I_{max} a intensidade de corrente máxima do circuito, P_{max} a potência máxima e V_{max} o potencial máximo.	40
Figura 12 - Suporte de Teflon [®] para acomodação do eletrólito com a amostra vidro/ITO/eletrólito/ITO/vidro.	47
Figura 13 – Visão geral dos componentes da célula de medida de impedância; (a) suporte de amostras, (b) suporte com contato elétrico interno e conduíte de aço inox para o termopar e (c) peça com contato elétrico removível.	47
Figura 14 – Representação do ponto máximo de corrente e potencial.	51
Figura 15 – Valores de condutividade obtidos para amostras com diferentes quantidades em massa de LiI/I_2 , LiCF_3SO_3 e LiClO_4	53
Figura 16 – Unidade repetitiva do PEO.	54
Figura 17 – Comparação dos valores de condutividades iônicas dos eletrólitos PVB04 (LiI/I_2), PF04 (LiCF_3SO_3) e P04 (LiClO_4) à temperatura ambiente.	55
Figura 18 – Valores de log das condutividades iônicas em função do inverso da temperatura dos eletrólitos PVB01-05, com LiI/I_2	57
Figura 19 – Valores de log das condutividades iônicas em função do inverso da temperatura dos eletrólitos com LiClO_4	57
Figura 20 – Valores de log das condutividades iônicas em função do inverso da temperatura dos eletrólitos com LiCF_3SO_3	58
Figura 21 – Valores de log das condutividades iônicas em função do inverso da temperatura dos eletrólitos P045 (LiClO_4), PVB045 (LiI/I_2) e PF045 (LiCF_3SO_3) com a formulação GBL:PVB 50:50 em massa.	60
Figura 22 – Valores de log das condutividades iônicas em função do inverso da temperatura dos eletrólitos P047 (LiClO_4), PVB047 (LiI/I_2) e PF047 (LiCF_3SO_3), com a formulação GBL:PVB 70:30 em massa.	60
Figura 23 – Valores das condutividades iônicas em relação à quantidade em massa de GBL.	62
Figura 24 – Valores das condutividades iônicas das amostras de PVB049 com diferentes quantidades de LiI/I_2	63
Figura 25 – Espectro de Infravermelho dos eletrólitos PVB e PVB01-05.	64
Figura 26 – Espectros de Infravermelho dos eletrólitos PVB e PF01-05PF04.	65
Figura 27 – Espectros de Infravermelho dos eletrólitos PVB e P01-05.	66
Figura 28 – Espectros de Infravermelho dos eletrólitos PVB04, PF04 e PF04.	67
Figura 29 – Fragmento do espectro de Infravermelho evidenciando as carbonilas livres e complexadas.	68
Figura 30 – Espectros de Infravermelho dos eletrólitos P045 (LiClO_4), PF045 (LiCF_3SO_3) e PVB045 (LiI/I_2), com 50% de GBL.	68

Figura 31 – Espectro de Infravermelho dos eletrólitos P047, PF047 e PVB047, com 70% de GBL.	69
Figura 32 – Espectros Raman das amostras PVB e PVB01-05.	70
Figura 33 – Espectro Raman da amostra PVB04 com razão de I/I ₂ de 10:1 m/m (curva vermelha) e 10:2 m/m (curva azul).	71
Figura 34 – Difrátogramas de raios-X do PVB e dos eletrólitos PVB01-05 (com LiI/I ₂).	72
Figura 35 – Difrátograma de raios-X do sal LiClO ₄	72
Figura 36 – Difrátograma de raios-X do sal LiI.	73
Figura 37 – Difrátograma de raios-X do I ₂	73
Figura 38 – Difrátograma de raios-X do eletrólito P04 (com LiClO ₄).	74
Figura 39 – Difrátograma de raios-X do PVB.	75
Figura 40 – Difrátograma de raios-X da amostra PF04.	75
Figura 41 – Difrátograma de raios-X do LiCF ₃ SO ₃	76
Figura 42 – Difrátograma de raios-X da amostra PVB04.	76
Figura 43 – Difrátograma de raios-X experimental e a sua deconvolução do eletrólito PVB045.	78
Figura 44 – Difrátograma de raios-X experimental e a sua deconvolução da amostra P045.	79
Figura 45 – Difrátograma de raios-X experimental e a sua deconvolução do eletrólito PF045.	79
Figura 46 – Difrátograma de raios-X experimental e a sua deconvolução da amostra PVB047.	80
Figura 47 – Difrátograma de raios-X experimental e a sua deconvolução da amostra PF047.	80
Figura 48 – Difrátograma de raios-X experimental e a sua deconvolução da amostra P047.	81
Figura 49 – Micrografias de PVB01 com ampliação de (a) 31, (b) 100, (c) 500, (d) 1000 e (f) 5000x.	82
Figura 50 – Micrografias MEV de PVB02 com ampliação de (a) 32, (b) 100, (c) 500, (d) 1000 e (f) 5000x.	83
Figura 51 – Micrografias MEV de PVB03 com ampliação de (a) 32, (b) 100, (c) 500, (d) 1000 e (f) 5000x.	84
Figura 52 – Micrografias MEV de PVB04 com ampliação de (a) 32, (b) 100, (c) 500, (d) 1000 e (f) 5000x.	85
Figura 53 – Micrografias MEV de PVB05 com ampliação de 33x e 5000x.	86
Figura 54 – Micrografia MEV da amostra P04 com ampliação de 1000x.	88
Figura 55 – EDX de da parte lisa da amostras P04, da Figura 54 f.	88
Figura 56 - EDX de da partícula branca da amostras P04, da Figura 54 f.	89
Figura 57 – Micrografias das amostras de PF045 com ampliação (a) 1000, (b) 5000 e (c) 10.000x.	89
Figura 58 – Micrografias MEV das amostras de P045 com ampliação (a) 1000, (b) 5000 e (c) 10.000x.	90
Figura 59 – Micrografias das amostras de PVB047 com ampliação (a) 1000, (b) 5000 e (c) 10.000x.	91
Figura 60 – Micrografias das amostras de P047 com ampliação (a) 1000, (b) 5000 e (c) 10.000x.	92
Figura 61 – Micrografias das amostras de PF047 com ampliação (a) 1000, (b) 5000 e (c) 10.000x.	93
Figura 62 – Curvas de TG e DTG da amostra de PVB sem adição de sal.	95
Figura 63 – Curvas de DSC de PVB e eletrólitos a base de PVB com LiCF ₃ SO ₃ , amostras PF01-05.	96
Figura 64 – Curvas de DSC de PVB e eletrólitos a base de PVB com LiClO ₄ , amostras P01-05.	96
Figura 65 – Curvas de DSC para eletrólitos a base de PVB com diferentes sais (PVB04-LiI/I ₂ , P04-LiClO ₄ e PF04-LiCF ₃ SO ₃).	98
Figura 66 – Curvas de DSC dos eletrólitos PVB045, PF045 e P045, com 50% de GBL. As flechas apontam as Tgs das amostras.	100
Figura 67 – Curvas de DSC dos eletrólitos PVB045, PF045 e P045, com 70% de GBL.	100
Figura 68 – Gráfico de Tanδ versus temperatura para as amostras de PVB01 a 05.	102
Figura 69 – Densidade de carga do dispositivo eletrocrômico com a configuração WO ₃ /membrana PVB04/CeO ₂ -TiO ₂ ; potenciais aplicados de -2,0 V/+1,8 V por 15 s/15 s.	104
Figura 70 – Voltametria cíclica do dispositivo eletrocrômico com a configuração WO ₃ /membrana PVB04/CeO ₂ -TiO ₂ ; potenciais aplicados de -2,0 V/+1,8 V.	104
Figura 71 – Transmitância do dispositivo eletrocrômico com a configuração WO ₃ /membrana PVB04/CeO ₂ -TiO ₂ ; potenciais aplicados de -2,0 V/+1,8 V.	105
Figura 72 – Densidade de carga do dispositivo eletrocrômico com a configuração WO ₃ /membrana PVB04/CeO ₂ -TiO ₂ ; potenciais aplicados de -2 V/+1,8 V por 15 s/15 s.	106
Figura 73 – Voltametrias cíclicas dos dispositivos eletrocrômicos com a configuração WO ₃ /membrana P04(PF04)/CeO ₂ -TiO ₂ ; potenciais aplicados de -2,0 V/+1,8 V.	107
Figura 74 – Transmitâncias da janela com P04 no estado inicial (curva preta), colorido após aplicar 1,8 V por 15 s (curva vermelha) e descolorido (curva verde) após aplicar 2,0 V por 15 s.	108
Figura 75 – Transmitâncias da janela com PF04 no estado inicial (curva preta), colorido após aplicar 1,8 V por 15 s (curva vermelha) e descolorido (curva verde) após aplicar 2,0 V por 15 s.	109
Figura 76 – Espectro UV-Vis do eletrólito P04.	109

Figura 77 – Espectro UV-Vis do eletrólito PF04.	110
Figura 78 – Densidade de carga das janelas com P047 (curva azul) e PF047 (curva verde); potenciais aplicados de $-1,8\text{ V}/+2,0\text{ V}$ por 15 s/15 s e da janela com PF045 (curva vermelha) com potenciais aplicados de $-2,0\text{ V}/+1,8\text{ V}$ por 15 s/15 s	111
Figura 79 – Voltamogramas das janelas eletrocromicas com P04 (curva azul) e PF04 (curva verde).	112
Figura 80 – Transmitâncias da janela com P047 no estado inicial (curva preta), colorido após aplicar $-1,8\text{ V}$ por 15 s (curva vermelha) e descolorido (curva verde) após aplicar $2,0\text{ V}$ por 15 s.	112
Figura 81 – Transmitâncias da janela com PF047 no estado inicial (curva preta), colorido após aplicar $-1,8\text{ V}$ por 15 s (curva vermelha) e descolorido (curva verde) após aplicar $2,0\text{ V}$ por 15 s.	113
Figura 82 – Curvas I-V para a DSSC com PVB04 com a iluminação de 10 e 100 mW/cm^2	114
Figura 83 – Curvas I-V para a DSSC com PVB04 com 10:1 e 10:2 m/m de I^-/I_2 após a iluminação com 100 mW/cm^2	115
Figura 84 – Curvas I-V para o protótipo de célula solar com o PVB049 sob a iluminação de 100 mW/cm^2	116

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas de alguns poliéteres com a fórmula $-(CH_2)_m-O-$	22
Tabela 2 - Desenvolvimento histórico de eletrólitos poliméricos.....	23
Tabela 3 - Denominação e quantidade dos sais de lítio com relação à massa de PVB. EP- eletrólito polimérico	45
Tabela 4 – Denominação e composição dos eletrólitos poliméricos (EP) a base de PVB com diferentes sais e plastificante γ -butirolactona (GBL).	46
Tabela 5 – Valores de condutividade a 28°C e 40°C dos eletrólitos com 40% em massa de sal de lítio (LiI, LiClO ₄ e LiCF ₃ SO ₃)	56
Tabela 6 – Valores de a, b1 e b2 das equações correspondentes a cada eletrólito	59
Tabela 7 – Valores de condutividade a 28°C e 50°C dos eletrólitos com 40% em massa de sal de lítio (LiI, LiClO ₄ e LiCF ₃ SO ₃), 50 e 70% de GBL	61
Tabela 8 – Valores das bandas FTIR referentes às carbonilas dos eletrólitos	67
Tabela 9 – Valores das bandas FTIR referentes às carbonilas dos eletrólitos a base de PVB.....	69
Tabela 10 – Índices de cristalinidade dos eletrólitos calculados a partir dos difratogramas.	77
Tabela 11 – Índices de cristalinidade dos eletrólitos calculados a partir dos difratogramas de raios-X	81
Tabela 12 – Valores de T _g para os eletrólitos com LiCF ₃ SO ₃ e LiClO ₄	97
Tabela 13 – Valores de T _g para os eletrólitos com LiI/I ₂ , LiCF ₃ SO ₃ e LiClO ₄	98
Tabela 14 – Entalpia de fusão do eletrólito e grau de cristalinidade dos eletrólitos	99
Tabela 15 – Valores de T _g para os eletrólitos com 50% e 70% de GBL.	101
Tabela 16 – Valores de entalpia de fusão e grau de cristalinidade dos eletrólitos a base de PVB	102
Tabela 17 – Valores de T _g e da temperatura de fusão da fase cristalina das amostras de PVB01-05.	103
Tabela 18 – Valores de corrente (I _{sc}), potencial (V _{oc}), fator de preenchimento (FF) e eficiência (η) obtidos para a DSSC com PVB04 com diferentes proporções de I ⁻ :I ₂ de 10:1 e 10:2.....	115
Tabela 19 – Valores de corrente (I _{sc}), potencial (V _{oc}), fator de preenchimento (FF) e eficiência (η) obtidos para a DSSC com PVB049.....	117

ÍNDICE DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Band gap - Banda proibida
Casting - Evaporação espontânea
Células de Grätzel - células solares sensibilizadas por corante
 $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ - Óxido de cério dopado com óxido de titânio
Dip-coating - Imersão vertical
DMT - Dimetil tereftalato
DSSC – Célula solar sensibilizada por corante
ECD - Dispositivo eletrocromico
EP – Eletrólito polimérico
FF - Fator de preenchimento
FTO - Óxido de estanho dopado com flúor
GBL - γ -butirolactona
 I_2 - Iodo
 I_{max} - Máximo da corrente
 I_{sc} - Corrente de curto circuito
Indium tin oxide - Óxido de estanho dopado com índio
ITO – Óxido de estanho dopado com índio
 LiCF_3SO_3 – Trifluorometanosulfonato de lítio
 LiClO_4 – Perclorato de lítio
LiI – Iodeto de lítio
LiSCN - Tiocianato de lítio
MEV - Microscópio eletrônico de varredura
 Nb_2O_5 - Pentóxido de nióbio
 P_{max} - Potência máxima
PEG - Poli(etileno glicol)
PVB – Poli(vinil butirato)
 T_g - Transição vítrea
 V_{max} - Máximo do potencial
 V_{oc} - Voltagem de circuito aberto
VTF - Vogel-Tammann-Fulcher
 WO_3 - Trióxido de tungstênio
 η - Eficiência de conversão de radiação solar em energia elétrica

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	21
1.1 – Eletrólitos Poliméricos	21
1.2 – Poli(vinil butirato)	24
1.3 – Dispositivos Eletroquímicos	26
1.3.1 - Dispositivos Eletrocrômicos	28
1.3.2 – Células Solares	31
2 – OBJETIVOS	43
3 – MATERIAIS E MÉTODOS	45
3.1 – Preparação dos Eletrólitos	45
3.2 – Caracterização das Amostras	46
3.2.1 – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (IE)	46
3.2.2 – Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR)	47
3.2.3 – Espectroscopia Raman	48
3.2.4 – Difração de Raios X	48
3.2.5 – Microscopia Eletrônica de Varredura	48
3.2.6 – Calorimetria Exploratória Diferencial	48
3.2.7 – Análise Termo-Mecânico-Dinâmica	49
3.2.8 – Caracterizações dos Dispositivos Eletrocrômicos	49
3.2.9 – Caracterizações das Células Solares	49
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
4.1 – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (Eletrólitos sem Aditivos)	53
4.2 – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (Eletrólitos com GBL)	60
4.3 – Espectroscopia de Absorção no Infravermelho	64
4.4 – Espectroscopia Raman	70
4.5 – Difração de Raios-X	71
4.6 – Microscopia Eletrônica de Varredura	82
4.7 – Termogravimetria	94
4.8 – Calorimetria Exploratória Diferencial	95
4.9 – Análise Térmica Dinâmico Mecânica	102
4.10 – Dispositivos Eletrocrômicos	103
4.11 – Célula Solar	113
5 – CONCLUSÕES	119
REFERÊNCIAS	123
ANEXO	133

1 – INTRODUÇÃO

1.1 – Eletrólitos Poliméricos

Os estudos sobre os eletrólitos poliméricos (EP) começaram em 1973, com o trabalho sobre os complexos de metais alcalinos com poli(óxido de etileno) (PEO) publicado pelo Fenton, Parker e Wright ¹. Logo em seguida, em 1975, Peter V. Wright publicou um outro trabalho sobre a condutividade elétrica desses complexos de PEO com sal ². Este último chamou a atenção de Michel Armand, que vendo a possibilidade de aplicação destes novos materiais em diversos dispositivos eletroquímicos, começou - junto com seus colaboradores - a trabalhar com esses sistemas e divulgar as pesquisas em artigos científicos ^{3, 4}. Durante esses primeiros anos de pesquisa sobre eletrólitos poliméricos, foi descoberto que os polímeros que possuem heteroátomos podem formar complexos com sais de metais alcalinos, através da doação de elétrons não ligantes oriundos de heteroátomos - oxigênios no caso do PEO - presentes na estrutura polimérica para os cátions dissociados ^{5, 6}. A Figura 1 mostra o primeiro desenho que representa essa complexação.

Figura 1 - Representação de conformação de fragmento da cadeia de PEO na proximidade de cátion numa região amorfa.

Fonte: WRIGHT, P. V., 1975 ⁷.

O primeiro polímero a ser pesquisado foi o poli(óxido de etileno) (PEO), no qual adicionou-se cátions como Na^+ e K^+ para promover a condutividade iônica ^{2, 5}. Também foi observado, naquela época, que a introdução desses sais na matriz polimérica promovia a diminuição da cristalinidade do poli(óxido de etileno), e que a condução iônica do eletrólito ocorria predominantemente em fase amorfa ⁶. Essas descobertas chamaram a atenção da comunidade científica, interessada em pesquisas sobre eletrólitos para os dispositivos eletroquímicos, resultando em publicações de diversos sistemas, principalmente aqueles à base de poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno) e poli(óxido de metileno). Contudo, devido às grandes diferenças nas propriedades físico-químicas desta família de poliéteres (Tabela 1), observou-se que somente PEO possui boas propriedades de solvatação e condução iônica, sendo o principal polímero estudado como matriz condutora iônica por vários anos.

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas de alguns poliéteres com a fórmula $-(\text{CH}_2)_m\text{-O-}$

m	Polímero	Fórmula	Ponto de Fusão (°C)	Solubilidade	Dureza
1	Poli(óxido de metileno)	$(-\text{CH}_2\text{O-})_n$	180	<i>m</i> -clorofenol a 89°C, hexafluoroacetona hidratada a 25°C	Duro
2	Poli(óxido de trimetileno)	$(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O-})_n$	66	H_2O , CHCl_3 , CH_3CN	Mole
3	Poli(óxido de etileno)	$(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O-})_n$	37	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, C_6H_6	Mole
4	Poli(óxido de tetrametileno)	$(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O-})_n$	43	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, C_6H_6	Mole

Fonte: GRAY, F. M., 1991, p. 36 ⁸.

Desde as primeiras pesquisas com PEO como eletrólito polimérico, também chamado como eletrólito sólido polimérico (SPE), observou-se problemas devido à fase cristalina, que começava fundir em torno de 80°C e alterava as propriedades de condução do material ⁷. Além disso, os valores de condutividade iônica na época eram relativamente baixos, em torno de 10^{-8} S/cm ⁷. Para resolver esse problema, os pesquisadores começaram a estudar os poliéteres com elevadas (1978) e baixas (1980) massas moleculares. Em 1981 sintetizaram e publicaram os resultados sobre as redes contendo poliéteres e em 1985 propuseram a modificação da matriz polimérica com plastificantes ⁸. Esses estudos mostraram que as modificações nas cadeias poliméricas, como entrecruzamento e adição de cadeias laterais, contribuem para o aumento da condutividade dos EPs ⁹. Além disso, a adição de plastificantes também promovia o aumento da condutividade do eletrólito ¹⁰ devido à diminuição do valor da temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero. Observou-se que a

diminuição da T_g infere num maior espaçamento entre as cadeias do EP e, consequentemente, facilita a migração dos íons mesmo em temperatura ambiente ¹¹. A Tabela 2 resume o desenvolvimento histórico dos EPs. Observa-se que as modificações propostas ao longo dos anos 80 e 90 resultaram na melhora das propriedades condutoras desses novos materiais. Os eletrólitos poliméricos géis atingiram valores de 10^{-3} S/cm em temperatura ambiente ⁸.

Tabela 2 - Desenvolvimento histórico de eletrólitos poliméricos

Classe de eletrólito polimérico	Condutividade (S/cm)		Ano	Características
	25°C	80°C		
Eletrólitos sólidos poliméricos puros				
Poliéteres com grande massa molecular	10 ⁻⁶	10 ⁻³	1978	Boas propriedades mecânicas, baixa condutividade e número de transferência de cátion
Poliéteres com pequena massa molecular	10 ⁻⁵	10 ⁻³	1980	Propriedades mecânicas muito ruins e condutividades a temperatura ambiente limitadas
Redes	10 ⁻⁵	10 ⁻³	1981	Cristalinidade e condutividades a temperatura ambiente limitadas
Co-polímeros	10 ⁻⁵	10 ⁻³	1983	Cristalinidade residual, ramificações de OE, baixa condutividade e propriedades mecânicas ruins
Aditivos, Plasticizantes	10 ⁻⁴	10 ⁻³	1985	Condutividade melhorada, estabilidade química e mecânica limitadas
Redes poliméricas				
Redes interpenetrantes	10 ⁻⁴	10 ⁻³	1988	Redes não solvatadas, altas impedâncias de interface
Eletrólitos polimérico gel	10 ⁻³	10 ⁻²	1990	Fase única, alta condutividade e estabilidade eletroquímica limitada

Fonte: FAUTEUX, D. e col. 1995 ¹².

Além das modificações das cadeias de PEO, adições de diferentes sais no PEO foram extensivamente estudadas, afim de verificar possíveis alterações nas propriedades de condução iônica. Em anos 90 do século XX, observou-se que o Li^+ é o melhor cátion para promover a condução iônica dos EPs devido a uma maior disponibilidade de orbitais d para a acomodação dos pares de elétrons não ligantes do oxigênio ¹³.

A partir dos anos 90, as pesquisas no campo de eletrólitos poliméricos se expandiram para outros tipos de polímeros com heteroátomos na estrutura química,

como o poli(metil metacrilato) ¹⁴⁻¹⁶ e polímeros naturais ¹⁷, esses últimos também intensivamente estudados em nossos laboratórios desde 1999 ¹⁸.

A escolha do polímero matriz para material com propriedade de condução iônica, deve considerar pelo menos três características ⁸:

- a) Átomos ou grupos de átomos com poder de doação de elétrons suficiente para formar as ligações de coordenação com os cátions;
- b) Baixa barreira de rotação de ligação para possibilitar a movimentação da cadeia polimérica;
- c) A distância adequada entre os sítios de coordenação para a formação de várias ligações intrapoliméricas.

Geralmente, a adição de plastificante ajuda a cumprir essas exigências. As principais macromoléculas naturais possuem heteroátomos na estrutura química, geralmente são solúveis em água ou soluções aquosas e podem ser plastificados formando géis. As amostras na forma de membranas transparentes à base de polímeros naturais também revelaram ótimas propriedades condutivas ¹⁹⁻²³. Contudo, para alguns pesquisadores a água parece ser um problema, quando se trata da aplicação desses eletrólitos em dispositivos eletroquímicos, portanto há a necessidade de desenvolvimento de eletrólitos sem água ²⁴.

Dentre diversos sistemas condutores iônicos poliméricos estudados, há poucos relatos sobre o poli(vinil butirato) (PVB) como matriz condutora iônica. O PVB é um polímero que possui heteroátomos em sua estrutura molecular, pode ser dissolvido em solventes orgânicos e é usado na indústria automotiva, portanto é um polímero interessante a ser investigado.

1.2 – Poli(vinil butirato)

O poli(vinil butirato) (PVB) é um polímero industrial utilizado principalmente em aplicações onde se requer um material que interaja fortemente com diversos tipos de substratos, dentre eles - vítreos e metálicos -, que apresentem um alto valor de transmitância na região do ultravioleta e visível, que seja tenaz e que possua uma boa flexibilidade. O PVB é capaz de formar membranas incolores e transparentes com índice de refração $n_D^{25} = 1,489$; é um material termoplástico com densidade de 1,11-1,14 g/cm³, temperatura de amolecimento de 60-65°C e temperatura de transição

vítrea (T_g) de 72°C. Devido a essas propriedades, o PVB é utilizado em para brisas de automóveis onde, devido à forte interação com o vidro da janela, o lançamento de estilhaços em uma possível colisão é evitado ²⁵. A aplicação do polímero em vidros laminados, além proporcionar segurança, também atua como barreira sonora e em forma de resina é útil na colagem de materiais cerâmicos e metálicos.

A estrutura molecular do PVB é mostrada na Figura 2.

Figura 2 – Estrutura molecular de uma unidade repetitiva (monômero) do PVB.

O PVB pode ser dissolvido por diversos solventes orgânicos, como propanona, propanol, butanol, ciclohexanona e tetrahidrofurano ²⁶.

O trabalho pioneiro sobre a aplicação do PVB em dispositivos eletrocrômicos (ECD) foi o de Ozer e col. em 1992 ²⁷. Os autores prepararam e caracterizaram amostras com LiI e LiCl e obtiveram valores de condutividade na ordem de 10^{-3} S/cm. Em seguida o EP em forma de gel foi aplicado no dispositivo eletrocrômico que apresentou 40% de diferença entre os estados colorido e descolorido. O estudo subsequente com aplicação de PVB em ECDs somente foi publicado em 2007 por Kobayashi e col. ²⁸; neste estudo o PVB foi misturado com dimetil tereftalato (DMT), perclorato de tetra-n-butilamônio, N-metilpirilidona e ferroceno para obter um gel com propriedades eletrocrômicas que em seguida foi colocado entre dois eletrodos transparentes. Os resultados mostraram que o aumento da concentração de PVB na composição dos géis aumentou os valores de condutividade em uma ordem de grandeza (10^{-5} a 10^{-4} S/cm). Além disso, foram montados e testados dispositivos eletrocrômicos flexíveis que funcionaram em torno de 100 ciclos de coloração/descoloração.

Outro trabalho importante foi o de Watanabe e col. publicado em 1996²⁹. Nessa pesquisa os autores utilizaram sais como benzoato de trietilamonio, acetato de lítio e bis(trifluoro metilsulfonil) imida de lítio na preparação de amostras à base de PVB, e obtiveram condutividades na ordem de 10^{-5} S/cm.

Em 1996 Gopal e col.²⁶ publicaram resultados a respeito da condutividade dos EPs à base de PVB dissolvido em diferentes solventes. Os melhores valores de condutividades obtidos ficaram na ordem de 10^{-5} S/cm quando se utilizou tiocianato de lítio (LiSCN) em butanol.

Em 1997, o mesmo grupo de Gopal e col.³⁰ apresentou os estudos preliminares sobre eletrólitos sólidos poliméricos à base de PVB e Lil em dispositivos eletrocromicos. As membranas poliméricas de espessura entre 50 e 200 μm e com variadas concentrações de Lil foram obtidas através de evaporação espontânea (*casting*) da solução de PVB em ciclohexanona. Estas membranas apresentaram cristalinidade e valores de condutividade iônica na ordem de 10^{-7} S/cm.

Em 2003, Kobayashi e col. estudaram a adição de plastificantes aos EPs, obtendo valores de condutividade de $2,15 \times 10^{-6}$ S/cm ao adicionar poli(etileno glicol) (PEG 400)³¹.

A aplicação de filmes de PVB com corante rodamina 6G em células solares sensibilizadas por corante (DSSC) foi estudada por Hong e Kawano³², que obtiveram uma eficiência de 11%, considerada muito boa para esse tipo de aplicação.

Através dessa breve descrição da literatura, pôde-se observar que são poucos os trabalhos que descrevem a utilização do PVB como a matriz polimérica de eletrólitos a serem aplicados em dispositivos eletroquímicos de interesse tecnológico. Todavia, os resultados encontrados na literatura científica, aliados às ótimas propriedades mecânicas e térmicas, indicam que o PVB é um material promissor para ser usado como eletrólito polimérico em diversos dispositivos eletroquímicos.

1.3 – Dispositivos Eletroquímicos

Os dispositivos eletroquímicos são constituídos por dois eletrodos e um eletrólito, portanto, o funcionamento deles se dá por fenômenos eletroquímicos, principalmente reações de oxidação e redução (redox) das espécies presentes no meio. Esses dispositivos se tornaram muito importantes nos últimos anos devido à

crescente demanda de energia, sua captação, transformação e estocagem ⁸. Consequentemente, a pesquisa no campo de eletrólitos também ganhou destaque ³³.

Existem diversos dispositivos eletroquímicos. Dentre eles, destacam-se as baterias, os dispositivos eletrocromáticos, os diodos emissores de luz e as células solares. As baterias servem para o armazenamento de energia, e são aplicadas em dispositivos remotos, i.e., que não estão ligados à rede elétrica. Os diodos emissores de luz são utilizados em dispositivos luminescentes, como mostradores e lâmpadas. As células solares transformam a energia solar em energia elétrica. Os dispositivos eletrocromáticos são usados para a modulação de transmitância de superfícies transparentes ou refletivas.

Esses dispositivos eletroquímicos, além de dois eletrodos, sempre contêm um eletrólito, o qual pode ser líquido, gel ou sólido. A Figura 3 mostra um gráfico comparativo das características das células eletroquímicas, tais quais densidade de corrente, condutividade do eletrólitos usados e superfície envolvida ⁸. Como pode ser observado nesta figura, o eletrólito polimérico possui menores valores de espessura, densidade de corrente e condutividade iônica quando comparado com o eletrólito líquido e o sal fundido, mas devido à elevada superfície, tem a capacidade volumétrica igual aos outros dois. Portanto, a pesquisa no campo de eletrólitos poliméricos parece ser justificada.

Figura 3 – Características de três baterias contendo eletrólito polimérico, líquido e sal fundido, operando com a densidade de $>100 \text{ W/cm}^3$.

Fonte: GRAY, F. M., 1991, p. 2 ⁸.

1.3.1 - Dispositivos Eletrocromicos

Os materiais eletrocromicos possuem a propriedade de mudança de coloração quando estão sujeitos à aplicação de potencial numa célula eletroquímica ou quando uma corrente passa através deles. A mudança de coloração pode ser gradual ou continua e deve ser reversível se o potencial aplicado for invertido.

Historicamente o primeiro material eletrocromico foi o pigmento azul, hexacianoferrato descoberto por Diesbach em 1704 ³⁴. Devido à coloração e o uso como corante em roupas militares foi chamado de azul da Prússia. Em 1815, Berzelius observou uma mudança na coloração do WO_3 , após um aquecimento lento em atmosfera de H_2 . Nove anos depois, em 1824, Wöhler descreveu a mudança de coloração de WO_3 após a reação com sódio (Na), e em 1930 Kobosev e Nekrassow demonstraram que o WO_3 pode ser reduzido eletroquimicamente numa solução ácida, o que resulta em uma mudança de sua coloração ³⁵. Mais tarde, em 1951, Brimm e col. ³⁶ descreveram a reação reversível de bronze de tungstênio. A literatura cita que um marco importante nesta pesquisa foi o trabalho de Krauss, porque foi ele quem pela primeira vez descreveu detalhadamente o fenômeno de eletrocromismo em 1953. Entretanto, a literatura informa que a descrição foi feita num caderno laboratorial, e que tal trabalho nunca foi publicado numa revista científica. Por tanto, atualmente se considera que o Platt ³⁷ e Deb ^{38,39} são os pioneiros em se tratando de eletrocromismo. Platt é citado como o primeiro em propor o termo eletrocromismo e Deb como o primeiro a descrever as reações eletrocromicas ³⁴. Deb foi, também, o primeiro a inventar e patentear um dispositivo eletrocromico ⁴⁰.

Segundo Monk e col. ³⁴, os materiais eletrocromicos podem ser tanto moléculas quanto filmes finos, além de serem divididos em três tipos: (i) moléculas que ficam permanentemente em solução, como viológeno de metila, (ii) moléculas que ficam em solução, mas após a transferência de elétron começam formar um filme sólido e colorido na superfície do eletrodo, como viológeno de heptila e (iii) filmes sólidos que estão aderidos na superfície do eletrodo, como o azul da Prússia ou óxidos de metais de transição, como WO_3 .

O interesse por materiais eletrocromicos é devido ao desenvolvimento de novos e modernos dispositivos eletroquímicos ⁴¹. Entre várias frentes de pesquisa de aplicação destes dispositivos, podem ser destacados os retrovisores eletrocromicos para carros ⁴², já disponíveis no mercado há vários anos, cuja principal função é o

conforto dos motoristas durante a condução noturna, uma vez que este tipo de dispositivo escurece sozinho quando um feixe forte de luz é detectado ⁴³. Outros exemplos de aplicações desses materiais são as superfícies transparentes para arquitetura, assim como, para os veículos, trens e aeronaves, esta última anunciada em 2007 junto com a apresentação do novo modelo da Boeing 787 chamado de DreamLiner ⁴⁴, que atualmente é utilizada por companhias aéreas, como a Air Canada e a LAN. Também já foram feitos os primeiros óculos eletrocromicos ⁴⁵. O objetivo destas aplicações é a possibilidade de controle de passagem de luz e a diminuição no consumo de energia gasto por aparelhos de ar condicionado, por exemplo ^{46, 47}.

Os dispositivos eletrocromicos (ECDs) podem ter várias configurações, assim como ser feitos com camadas/filmes finos de diferentes composições. Entretanto, de um modo geral, um dispositivo eletrocromico pode ser definido como uma célula eletroquímica com a estrutura de sanduíche, como mostrado na Figura 4.

O ECD pode ser composto por filmes finos depositados sobre um substrato que é condutor eletrônico (vidro-ITO ou FTO, por exemplo), sendo que os filmes finos de óxidos de metais de transição (WO_3 e Nb_2O_5) exercem a função eletrocromica e CeO_2 - TiO_2 de contra eletrodo. Estes filmes depositados nos eletrodos opostos são separados pelo eletrólito que pode ser líquido, sólido ou na forma de gel. Como mencionado acima, para que o dispositivo funcione é necessária a aplicação de uma corrente ou potencial elétrico provocando uma mudança reversível na coloração, geralmente de transparente para o azul como mostrado na Figura 4, que representa um ECD confeccionado em nossos laboratórios.

Figura 4 – Representação do dispositivo eletrocromico indicando a ordem das suas camadas constituintes.

Fonte: PAWLICKA, A. 2015.

Dependendo dos materiais utilizados, os dispositivos eletrocromicos podem trabalhar no modo de reflexão ou no modo de transmissão. O uso prático dos ECDs no modo de reflexão resulta em *displays* ou espelhos retrovisores e no modo de transmissão são as janelas eletrocromicas, que são objetos de pesquisa em vários laboratórios industriais e acadêmicos ⁴⁸. Mais recentemente, no nosso grupo de pesquisa, também foram desenvolvidos os novos ECDs refletivos para a camuflagem militar ⁴⁹.

Existem vários relatos na literatura científica sobre os componentes para os dispositivos eletrocromicos, mas relativamente poucos sobre os ECDs ⁴¹. Ademais, como os componentes dos ECDs podem variar, a comparação entre os dispositivos conhecidos, i.e., descritos na literatura, é bastante difícil. Entretanto, algumas comparações no tamanho, transmitância, reflectância, número de ciclos de coloração/descoloração dos dispositivos desenvolvidos entre 1998 e 2001 podem ser encontradas nas publicações de Granqvist e col. ⁵⁰ e Heusing e Aegerter ⁵¹.

Os dispositivos eletrocromicos (ECDs) compostos por filmes finos no estado sólido, tais como eletrodos de WO_3 ou Nb_2O_5 e contra eletrodos de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, têm sido montados e testados com diversos eletrólitos ^{52, 53}. Os eletrólitos estudados são à base de materiais inorgânicos, orgânicos ou híbridos orgânico-inorgânicos, sendo que todos eles contêm espécies móveis e carregadas, como cátions provenientes de sais de lítio ou prótons provenientes de ácidos ⁵⁴.

Nas últimas três décadas, aumentou o interesse em desenvolver os eletrólitos poliméricos em forma de gel em substituição aos líquidos, devido a problemas de vazamento, evaporação e corrosão. Portanto, diversos EPs à base de macromoléculas sintéticas, principalmente contendo poli(óxido de etileno), estão sendo investigados. Além disso, a revisão da literatura revela interesse em utilizar polímeros naturais como matrizes para condução iônica, devido à facilidade de obtenção, baixo preço e possibilidade de biodegradação ^{10, 26, 48}. Os trabalhos desenvolvidos no nosso grupo mostram bons resultados, onde são alcançados até 25.000 ciclos de coloração/descoloração dos ECDs ⁵⁵. Embora este número ainda esteja longe dos 60.000 ciclos esperados para a produção em escala industrial, os resultados obtidos são considerados promissores.

A utilização do PVB como EP para aplicação em dispositivos eletrocromicos se torna interessante devido à grande interação do mesmo com o vidro, resultado das fortes ligações secundárias entre ambos. Portanto, a função do PVB como eletrólito

pode ser também somada à função adesiva, uma vez que ele atua como agente de segurança em uma possível quebra do dispositivo.

1.3.2 – Células Solares

A célula solar é um tipo de dispositivo que transforma a energia solar em energia elétrica⁵⁶. Nos últimos anos, as células solares vêm se tornando uma alternativa promissora para a obtenção de energia. Isso é importante porque, embora há descobertas de novos reservatórios de petróleo como a camada de pré-sal no Brasil e o xisto nos Estados Unidos, sabe-se que essas fontes são finitas. No presente momento, 52,8% da energia produzida no Brasil vem do petróleo e derivados, 37,8% do gás natural, 4,8% do carvão mineral e derivados e 1,4% do urânio e derivados. Os 47,2% restantes são produzidas por fontes renováveis⁵⁷. Outras fontes como hídricas ou nucleares parecem não estar ambientalmente corretas, principalmente devido aos acidentes que ocorreram em diversas partes do mundo.

Segundo a Agência Internacional de Energia (AIE), o consumo mundial de petróleo foi de 86,6 milhões de barris/dia entre 2010 e 2011, e que aumentou de aproximadamente 1,8 milhões de barris em relação aos anos anteriores⁵⁸, o que significa que há a necessidade de obtenção de energia por fontes alternativas. Por isso, os pesquisadores estão buscando novas fontes de energia, como é o caso das usinas eólicas, que aumentam em números na costa norte do Brasil, na Alemanha, no Canadá, etc., e as células solares, instaladas em diversos recintos nos Estados Unidos. Há, também, pesquisas de obtenção de energia proveniente das ondas do mar.

Entre as energias alternativas mencionadas acima, destaca-se a energia solar. Isso é porque o sol fornece anualmente para a atmosfera terrestre $1,5 \times 10^{18}$ kWh de energia⁵⁹, que é um valor considerável, porque corresponde a 10.000 vezes o consumo mundial de energia neste período. Isso indica que o sol, além de ser responsável pela manutenção da vida na Terra, também é uma fonte de energia, em nossa percepção do tempo, inesgotável. Isso já é aproveitado para fins de aquecimento de água, assim como para se obter energia elétrica, o que já é feito em vários países, inclusive o Brasil⁶⁰. Portanto, a energia solar é uma das alternativas energéticas mais promissoras deste milênio⁶¹.

Segundo os relatos históricos, o efeito fotovoltaico foi observado pela primeira vez por Edmond Becquerel em 1839 durante um experimento que gerava uma pequena corrente elétrica após a imersão de placas metálicas em um eletrólito não revelado e expostas à luz ⁶². O fenômeno ficou sem explicação até 1877, quando dois inventores americanos, W. G. Adams e R. E. Day, utilizaram as propriedades fotocondutoras do selênio para desenvolver o primeiro dispositivo sólido de produção de eletricidade a partir da energia solar ⁶³. O dispositivo era constituído de um filme de selênio depositado sobre um substrato de ferro e contendo um filme secundário semitransparente de ouro. A eficiência de transformação de energia solar em elétrica desse dispositivo foi de 0,5%, valor considerado baixo demais para servir como fonte de energia elétrica. Contudo, isso foi suficiente para ser amplamente usado em fotômetros de máquinas fotográficas, desenvolvidos e patenteados pelo engenheiro alemão Werner Siemens.

A pesquisa sobre as células solares começou de fato, nos anos 50 do século XX, quando Gordon Pearson e Darryl Chapin obtiveram 6% de eficiência de conversão da energia solar utilizando o silício monocristalino, em 1954. O silício nessa época começou a ser muito explorado por causa do desenvolvimento de transistores compactos. Também houve um crescimento da indústria eletrônica no Vale do Silício, na Califórnia, Estados Unidos. O valor de 6% de eficiência de conversão atraiu os pesquisadores, promovendo o desenvolvimento de microeletrônica ⁶⁴, tanto que em 1958 a eficiência de conversão para uma célula solar de silício monocristalino mais que dobrou, atingindo 15% em condições de luminosidade terrestre ⁸. A aplicação prática, contudo, encontrou problemas por causa do elevado preço. A tentativa de usar a energia solar para alimentar a rede telefônica em Americus na Geórgia nos Estados Unidos foi um sucesso, todavia não pode ser instalada em outras localidades devido ao elevado custo ⁶⁵. Por outro lado, houve a descoberta que ela pode ser usada no espaço para alimentar os satélites (*Vanguard I*) e outros equipamentos espaciais ⁶⁵.

Como comentado acima, nos últimos anos, devido à preocupação com a escassez de fontes de energia finita e a poluição ambiental, houve um incentivo para o desenvolvimento de células solares. Como resultado prático disso, são oferecidas no mercado as células de silício monocristalino, utilizadas como aquecedores ou como módulos solares residenciais⁶⁶ e, até mesmo em universidades, como mostrado na Figura 5.

Figura 5 – Conjunto de células solares em operação no Campus Norte da Universidade de Michigan em Ann Arbor, Michigan, Estados Unidos.

Fonte: PAWLICKA, A. 2015.

Hoje em dia, existem quatro tipos de células solares: as de silício cristalino – as mais utilizadas -, de filmes finos, orgânicas e células solares sensibilizadas por corante (DSSC), também chamadas de células de Grätzel.

O funcionamento de uma célula solar se baseia no efeito fotovoltaico, que no caso das células tradicionais são constituídas por camadas de semicondutores do tipo *p* e *n*, prótons e elétrons respectivamente. Assim, quando a luz atinge a superfície do semicondutor, acontece a criação dos portadores de cargas, que são transportados e separados pela estrutura do dispositivo produzindo a corrente elétrica ⁶⁴, como mostrado na Figura 6.

Os materiais semicondutores, geralmente os óxidos de metais de transição, diferenciam-se dos metais, que são condutores, por terem as bandas de energia, sendo a banda de valência - ocupada pelos elétrons - e a banda de condução, que é parcialmente ocupada por elétrons, e que são separadas por uma banda proibida chamada de *band gap*. No caso de metais não há *band gap*, e as duas bandas estão “coladas” uma à outra, conferindo liberdade para os elétrons fazerem a transição e, conseqüentemente, promover a condução elétrica. O *band gap*, dependendo da sua espessura, também permite a passagem dos elétrons promovendo a condução elétrica ⁶⁰⁻⁶⁵. Contudo, se o *band gap* for espesso demais, os elétrons não conseguirão

passar da banda de valência para a banda de condução, o que significa que o material é isolante. No caso de materiais semicondutores para as células solares, espera-se que a energia de *band gap* esteja entre 1,1 e 1,7 eV para obter uma conversão eficiente da energia solar em elétrica, afim de absorver a maior faixa de luz do espectro solar ⁶⁴.

Como comentado acima, existem dois tipos de semicondutores, tipo *n* que conduzem os elétrons e tipo *p* que conduzem os prótons (buracos). As células solares tradicionais são constituídas de uma junção de dois semicondutores opostos (*p* e *n*), como mostrado na Figura 6. Quando a luz, com energia suficiente para criar um par de elétron-“buraco”, atinge esse dispositivo, forma-se elétron e próton no estado metaestável. O elétron então migra no sentido de atingir o anodo e o próton segue até a junção do semiconductor tipo *n*. Enquanto o elétron devolve a energia para o circuito, o próton atravessa o semiconductor tipo *p* com sentido ao cátodo. Finalmente, os dois se encontram no cátodo e recombina.

Figura 6 - Representação e modo de operação de uma célula solar de silício. Irradiação da luz solar sobre a célula (a); criação de par elétron-próton no estado metaestável (b); migração do próton até o semiconductor tipo *p* e do elétron até o eletrodo (c); migração do próton sentido o eletrodo e do elétron através do circuito (d); migração do próton até eletrodo e transferência da energia elétrica a ao circuito elétrico (e); recombinação do par elétron-próton (f).

Fonte: PAWLICKA, A. 2015.

Nos últimos anos, os semicondutores mais comumente utilizados no desenvolvimento de células solares são os de silício amorfo, silício policristalino ou microcristalino e telureto de cádmio. Contudo, devido a disponibilidade e aos bons resultados de conversão de luz solar em energia elétrica, o mais estudado é o silício.

Como uma alternativa às células solares de silício, há mais de 20 anos atrás, Grätzel ⁶⁷ propôs uma nova abordagem, i.e., a utilização de camadas de TiO_2 microporosas sensibilizadas por corante, que geralmente é um composto de coordenação tendo a bipyridina como ligante. Esses dispositivos receberam o nome de *Dye Sensitized Solar Cells* (DSSC) ou do tipo Grätzel. Esta pesquisa atraiu a atenção da comunidade científica devido à boa eficiência obtida (em torno de 10,4%) pela DSSC, além de um menor custo de fabricação com relação às células montadas com o silício.

A DSSC, como um ECD, é um dispositivo eletroquímico. Ela é constituída por dois eletrodos sólidos (TiO_2 e Pt) e um eletrólito líquido que é responsável pela migração iônica entre os eletrodos, como mostrado na Figura 7 ⁶⁷. Além disso, a DSSC contém um corante cuja função é a injeção de um elétron a partir de um estado foto-excitado até a banda de condução do eletrodo de TiO_2 .

Figura 7 - Representação de uma célula solar sensibilizada com corante (DSSC).

Fonte: PAWLICKA, A. 2015.

O funcionamento da DSSC consiste na captação de um elétron que é liberado para a banda de condução (*cb*) do TiO_2 , devido à incidência de luz solar que excita o corante presente no dispositivo (Figura 8); em seguida, o corante catiônico recebe elétrons do I^- e o mesmo é transformado em I_3^- , culminando na formação do par redox I_3^-/I^- . Para promover a regeneração do corante, o íon triiodeto (I_3^-) recebe um elétron oriundo do contra eletrodo de platina, passando para o íon iodeto (I^-).

Figura 8 - Representação de funcionamento de uma célula solar do tipo Grätzel (DSSC) com o processo de transferência eletrônica para a conversão de energia solar em energia elétrica.

Fonte: NOGUEIRA, A. F., 2004 ⁶⁸.

As reações de captação de fóton e sua transformação em elétrons durante o funcionamento do dispositivo estão apresentadas nas equações de 1 a 6.

Em células solares, a absorção dos fótons é causada por uma excitação dos elétrons. O óxido de titânio sensibilizado por corante ajuda a promover os elétrons a

estados energéticos maiores com a geração de portadores de carga, como ilustrado acima. A energia absorvida é então coletada por um circuito ⁶⁹.

Para verificar as eficiências das células solares, os experimentos são realizados sob uma iluminação e em condições de curto-circuito. Nessas condições, a corrente depende de dois fatores: (i) foto corrente gerada (I_L) originada pelos portadores de carga induzidos pela luz e (ii) corrente de saturação (I_{SAT}) gerada pelos portadores minoritários (elétrons do semicondutor). A diferença entre essas correntes resulta na corrente medida (I), conforme a equação 7:

$$I = I_L - I_{SAT} \quad (7)$$

Para compreender melhor o funcionamento de uma célula solar, independentemente se a mesma é constituída de silício ou de camada de TiO_2 sensibilizada com o corante, usa-se um circuito equivalente que contém componentes elétricos. Um circuito equivalente comum usado para representar uma célula solar está mostrado na Figura 9, onde a fotocorrente gerada está em paralelo com o diodo ou corrente de saturação. Além disso, há também duas resistências, sendo a resistência em série (R_s) e a resistência Shunt (R_{SHUNT} resistência de desvio em circuito paralelo) ⁷⁰.

Figura 9 - Circuito para uma célula solar sob iluminação, onde I_L é a corrente gerada pela luz, I_{SAT} é a corrente de saturação, R_s é a resistência em série, R_{SHUNT} é a resistência Shunt e V é o potencial gerado.

Fonte: HANMIN, T. 2009. ⁷¹

As duas resistências têm seus significados físicos, sendo que o aumento da R_s indica um problema maior na captação de elétrons para o circuito externo. As perdas de corrente aumentam resultando em aumento da I_{SAT} . O aumento na R_{SHUNT} promove, por sua vez a diminuição da I_{SAT} . O R_{SHUNT} representa um aumento da

resistência relativa ao fluxo oposto das cargas geradas, direcionando a corrente elétrica para uma captação melhor. Resumindo: para uma célula solar ideal o R_s deve ser zero e R_{SHUNT} deve ser infinito. O efeito de cada uma das resistências presentes no circuito está mostrado na Figura 10 ⁷⁰.

Figura 10 - Efeito das resistências em série (R_s) e Shunt (R_{SHUNT}) nas curvas corrente- potencial (I-V) de células solares do tipo DSSC.

Fonte: RAUSCHENBACH, H.S., p. 170 ⁷².

A equação 7 pode, então, ser reescrita com a equação 8,

$$I = I_L - I_{SAT} - I_{SHUNT} \quad (8)$$

A corrente que passa através desse sistema é governada pelo potencial definido na equação 9,

$$V_j = V + IR_s \quad (9)$$

Segundo a equação 10 para diodo de Shockley a corrente que passa pelo diodo é expressa como sendo,

$$I_{SAT} = I_o \left[\exp \frac{q(V_j)}{nkT} - 1 \right] \quad (10)$$

Onde I_0 é a corrente no escuro, q é carga do elétron, T – temperatura ideal em Kelvin, n – fator de diodo ideal geralmente igual 1 e k – constante de Boltzmann.

Pela lei de Ohm temos a equação 11,

$$I_{SHUNT} = \frac{V_j}{R_{SHUNT}} \quad (11)$$

Assim, substituindo os termos da equação 8 com as equações 9, 10 e 11, obtém-se a equação 12 que descreve os parâmetros de célula solar em relação à corrente e potencial de saída.

$$I = I_L - I_0 \left[\exp \frac{q(V + IR_s)}{nkT} - 1 \right] - \frac{V + IR_s}{R_{SHUNT}} \quad (12)$$

Onde I_0 é a corrente no escuro, e é a carga do elétron, V é o potencial gerado, k é constante de Boltzmann (1.38×10^{-23} J/K) e T é a temperatura em Kelvin.

A equação 12 revela que o valor máximo de foto-corrente que pode ser atingido em curto-circuito quando o potencial gerado é igual a zero ($V=0$), como descrito na equação 13.

$$I_{SC} = I(V = 0) = I_L \quad (13)$$

Onde I_{SC} significa corrente de curto circuito.

Contudo, no caso de circuito aberto, a corrente I seria igual a zero ($I=0$), resultando em um maior valor de potencial. Este valor é denominado de potencial de circuito aberto (V_{OC}) é definido a partir da equação 14.

$$V_{OC} = m \frac{kT}{q} \ln \left[\frac{I_L}{I_0} + 1 \right] \quad (14)$$

Assim, usando as equações 13 e 14 para os valores de I_{SC} e V_{OC} é possível escrever a Equação 15 para a corrente:

$$I = I_{SC} \left[1 - \exp \left(-\frac{e(V_{OC}-V)}{nkT} \right) \right] \quad (15)$$

A equação 15 descreve uma curva de corrente versus potencial (I - V), que está ilustrada na Figura 11. Nesta figura estão apontados os pontos característicos da curva, I_{SC} e V_{OC} , nos quais o dispositivo solar gera a energia. Em condições de curto-circuito ($V=0$) e circuito aberto ($I=0$), o dispositivo não gera nenhum potencial ^{69,73}.

Figura 11 - Representação gráfica de uma curva I - V ideal. Sendo I_{max} a intensidade de corrente máxima do circuito, P_{max} a potência máxima e V_{max} o potencial máximo.

Fonte: DESILVESTRO, H ⁷⁴.

Além dos pontos de I_{SC} e V_{OC} o gráfico da Figura 11 mostra I_{max} , V_{max} e P_{max} , que são: corrente, potencial e potência máximas. Os valores de I_{max} e V_{max} servem para a obtenção de P_{max} e esse, por sua vez, é utilizado para o cálculo de eficiência da célula solar como explicado a seguir.

No caso de célula ideal onde $R_S=0$ e $R_{SHUNT}=\infty$ a potência dela é chamada de potência teórica (P_t). Esse valor é um produto de valor da corrente (I_{SC}) com o valor do potencial de circuito aberto (V_{OC}), como mostrado na equação 16.

$$P_t = V_{OC} \times I_{SC} \quad (16)$$

A potência máxima (P_{max}), por sua vez, é alcançada quando o valor de resistência externa se iguala ao valor da resistência interna da célula. O P_{max} é, então,

calculado multiplicando se o valor máximo da corrente ($I_{\max}$) pelo valor máximo do potencial ($V_{\max}$), como mostrado pela equação 17:

$$P_{\max} = V_{\max} \times I_{\max} \quad (17)$$

Como a potência máxima, em dispositivos reais, geralmente é diferente da potência teórica, obtêm se um parâmetro chamado de fator de preenchimento (FF), que descreve a relação entre $P_{\max}$ e P_t . Esse fator é calculado pela equação (18):

$$FF = \frac{P_{\max}}{P_t} \quad (18)$$

Contudo, quando se trata de células solares, o primeiro parâmetro a ser analisado é a eficiência (η) de conversão de radiação incidente em energia elétrica. Esse parâmetro é obtido usando se a equação (19):

$$\eta = \left(\frac{P_{\max}}{I \times A} \right) \times 100 \quad (19)$$

Onde $P_{\max}$ é a potência máxima, I é irradiância e A é a área efetiva da célula. Os experimentos laboratoriais de análise dos DSSC normalmente são feitos nas condições de irradiância de 100 ou 10 mW/cm² e temperatura de 25°C.

Como comentado anteriormente, existem várias pesquisas sobre os DSSC que apresentam bons resultados de eficiência de conversão de energia, contudo, nesses casos geralmente foram usados eletrólitos líquidos. Estes, contudo, não somente são difíceis de ser manuseados e/ou aplicados em dispositivos, mas também, caso houver a quebra do DSSC, podem vaziar causando problemas indesejáveis aos usuários e/ou meio ambiente. Portanto, existem problemas relacionados ao uso de eletrólitos na forma líquida, devido a vazamentos, evaporação e corrosão. No sentido de resolver essas questões, surgiu a necessidade de estudar e desenvolver os DSSCs com eletrólitos géis ou sólidos. Desta maneira, a busca por novos eletrólitos poliméricos que proporcionem flexibilidade de volume, boa adesão ao vidro e ao metal, além de uma boa estabilidade eletroquímica, ainda é necessária.

Sendo assim, o presente trabalho mostra os resultados de obtenção e caracterização de eletrólitos poliméricos à base de PVB, assim como eletrólitos

poliméricos géis contendo, além de polímero e sal, também o plastificante, γ -butirolactona (GBL).

2 – OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo principal obter e estudar, por métodos físico-químicos, os eletrólitos à base de matriz polimérica de poli(vinil butirato) (PVB) com diferentes sais de lítio, como LiI/I_2 , LiCF_3SO_3 , LiClO_4 e/ou plastificante, γ -butirolactona (GBL), para aplicação em dispositivos eletrocromáticos (ECDs) e células solares (DSSC).

3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – Preparação dos Eletrólitos

Sob agitação magnética e temperatura de 50°C, 1,0 g de poli(vinil butirato) (PVB; Butvar B-98) foi misturado com 20 mL de acetona até a completa dissolução. Em seguida, adicionou-se diferentes quantidades de LiI/I₂, LiClO₄, LiCF₃SO₃ à mistura, conforme mostrado na Tabela 3. Tabela 3 - Denominação e quantidade dos sais de lítio com relação à massa de PVB. EP- eletrólito polimérico; manteve-se a agitação por 2h.

Os eletrólitos para ECDs foram colocados em placas de Petri para evaporação livre do solvente (*casting*); em sequência, as amostras na forma de membranas foram secas em estufa a 47°C por 4h. Os eletrólitos para DSSC foram produzidos da mesma forma, mas não foram secos em estufa.

Tabela 3 - Denominação e quantidade dos sais de lítio com relação à massa de PVB. EP- eletrólito polimérico

EP	LiI* (%)	EP	LiClO ₄ (%)	EP	LiCF ₃ SO ₃ (%)
PVB01	10	P01	10	PF01	10
PVB02	20	P02	20	PF02	20
PVB03	30	P03	30	PF03	30
PVB04	40	P04	40	PF04	40
PVB05	50	P05	50	PF05	50

* porcentagens em relação a LiI, mas foi usada a mistura de LiI/I₂ com a razão 10:1 de LiI:I₂.

As amostras com plastificante foram preparadas dissolvendo, sob agitação magnética e temperatura de 50°C, 1,0 g de PVB (Butvar B-98) com 15 mL de acetona, até a completa dissolução. Em seguida, adicionou-se à mistura 0,4 g de diferentes sais de lítio (LiI/I₂, LiClO₄, LiCF₃SO₃) e a γ -butirolactona (GBL) nas proporções em relação a PVB de 50:50, 70:50 e 90:10 % em massa, como mostrado na Tabela 4. Tabela 1. Manteve-se a agitação por 2h. Os eletrólitos para ECDs foram colocados em placas de Petri para evaporação livre do solvente (*casting*). As amostras para ECD foram secas em estufa a 47°C por 4 h.

Tabela 4 – Denominação e composição dos eletrólitos poliméricos (EP) a base de PVB com diferentes sais e plastificante γ -butirolactona (GBL).

EP	Sal	GBL:PVB (%massa)
P045	LiClO ₄	50:50
PF045	LiCF ₃ SO ₃	50:50
PVB045	LiI/I ₂ *	50:50
P047	LiClO ₄	70:30
PF047	LiCF ₃ SO ₃	70:30
PVB047	LiI/I ₂ *	70:30
PVB049	LiI/I ₂ **	90:10

3.2 – Caracterização das Amostras

3.2.1 – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (IE)

Para a obtenção das curvas de condutividade com relação à temperatura, utilizou-se o impedancímetro SOLARTRON SI 1260. Os eletrólitos, após o tempo de secagem em estufa, foram retirados das placas de Petri e colocados entre dois eletrodos de vidro/ITO (*indium tin oxide*) (Delta Technologies); em seguida, as amostras com configuração ITO/eletrólito/ITO foram prensadas em uma morsa em condições ambientes por 24 h. Para obter valores de condutividade em função da temperatura, projetou-se e confeccionou um suporte de Teflon® com contatos de cobre, como mostrado na Figura 12. O suporte foi, em seguida, inserido na célula de medida (b), também de Teflon®, projetada com o auxílio do Prof. Dr. José Pedro Donoso e da Dr^a Ritamara Isis de Mattos do Instituto de Física de São Carlos (itens b e c da Figura 13). O contato elétrico se deu com o eletrodo (c) prensado contra o suporte (a), com ambos inseridos em peça tubular (b). Os valores de condutividade foram obtidos para temperaturas entre 25°C e 60°C.

Figura 12 - Suporte de Teflon[®] para acomodação do eletrólito com a amostra vidro/ITO/eletrólito/ITO/vidro.

Figura 13 – Visão geral dos componentes da célula de medida de impedância; (a) suporte de amostras, (b) suporte com contato elétrico interno e conduíte de aço inox para o termopar e (c) peça com contato elétrico removível.

3.2.2 – Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR)

As análises de espectroscopia no infravermelho foram realizadas com o espectrofotômetro Bomem modelo MB-102, com o objetivo de observar possíveis deslocamentos nas bandas do espectro causadas pela adição de sal de lítio, comparou-se os espectros dos eletrólitos P04, PF04 e PVB04 com o do PVB puro. Os

EPs, ainda na forma líquida, foram depositados em discos de silício e secos com o auxílio de um secador de cabelos. A varredura foi realizada entre 400 e 4000 cm^{-1} .

3.2.3 – Espectroscopia Raman

Para verificar qualitativamente a presença de poliidetos nos eletrólitos PVB04, foram obtidos espectros por FT Raman, modelo Jobin-Ivon U1000, com monocromador duplo, fotomultiplicadora de GaAs resfriado, um sistema convencional de contagem de fótons e laser de argônio com comprimento de onda (λ) de 1040 nm. As análises foram feitas no Instituto de Química da UNESP/Araraquara.

3.2.4 – Difração de Raios X

Com o objetivo de verificar as presenças de regiões amorfas e cristalinas das amostras, obteve-se difratogramas de eletrólitos produzidos com LiI/I_2 , LiCF_3SO_3 , LiClO_4 e do PVB puro. Utilizou-se o Difrátômetro Rigaku Rotaflex do Instituto de Física de São Carlos, Modelo RU 200B, com potência de 40KV/80 mA ($\text{CuK}\alpha$)=1540Å, em um intervalo de ângulo de 5 - 50° (2 θ), com passo de 0,02° e 2° /min. As membranas sem plastificante foram colocadas sobre um suporte de vidro amorfo, e as amostras com GBL em *wafer* de silício. Todas as análises foram realizadas em temperatura ambiente.

3.2.5 – Microscopia Eletrônica de Varredura

O eletrólito P04 foi analisado em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), da marca LEO e modelo 440. A amostra foi colocada sobre uma fita adesiva de carbono num porta-amostra de alumínio e recobertas com ouro, com espessura de recobrimento de 20 nm. A corrente do feixe utilizado foi de 1pA e a potência do feixe de 20 KV.

3.2.6 – Calorimetria Exploratória Diferencial

A fim de observar possíveis alterações no valor da temperatura de transição vítrea do PVB devida à adição de sais de lítio, obteve-se dados do comportamento

térmico dos eletrólitos produzidos. Utilizou-se o equipamento da TA Instruments, modelo Q20, com fluxo de nitrogênio de 30 mL/min, em uma faixa de temperatura de -120 a 200°C, com aquecimento de 20°C/min. Registrou-se a primeira corrida para todos os eletrólitos.

3.2.7 – Análise Termo-Mecânico-Dinâmica

Foram feitas análises de todos os ESPs à base de PVB obtidos, o equipamento utilizado foi da TA Instruments, modelo 2980. Os eletrólitos analisados apresentaram dimensões de $14.89 \times 6.30 \times 0.22$ mm. Utilizou-se frequência fixa de 1Hz, com razão de aquecimento de 2 °C/min, iniciando a análise em -130°C e finalizando em 150°C.

3.2.8 – Caracterizações dos Dispositivos Eletrocrômicos

Utilizou-se filmes finos de WO_3 e $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ como eletrodo e contra eletrodo, respectivamente. Os óxidos foram depositados pela técnica de imersão vertical (*dip-coating*) sobre um vidro condutor (ITO) a uma velocidade de 20 cm/min; em seguida, sofreram tratamento térmico a 120°C durante 1 hora (WO_3) e a 450°C por 15 min ($\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$).

O dispositivo foi montado efetuando uma prensagem, com auxílio de uma morsa, do eletrólito entre os filmes finos de WO_3 e $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ já tratados termicamente. Os dispositivos eletrocrômicos possuíam a seguinte configuração: ITO/ WO_3 /Eletrólito/ $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ /ITO.

Foram realizadas medidas de voltametria com o equipamento AUTOLAB 302N com modulo FRA no intervalo de potenciais de -1,8 V e +2,0V durante 30 s.

3.2.9 – Caracterizações das Células Solares

Os experimentos foram efetuados com a participação do Dr. Flávio Santos Freitas e do Dr. João Eduardo Benedetti e a supervisão da Prof^a. Dr^a. Ana Flávia Nogueira no Laboratório de Nanotecnologia e Energia Solar (LNES-UNICAMP). A célula foi confeccionada na forma de “sanduíche” com um contra eletrodo transparente de platina e utilizando um filme de PVC como espaçador. O eletrodo fotossensível foi

de TiO₂ recoberto com corante (*cis-bis*-(iso-tiocianato)-rutênio (II)-2,2'-bipiridino-4,4'-ácido dicarboxílico-*bis*-tetrabutilamônio). Para se obter o eletrodo de TiO₂, utilizou-se a solução da marca Solaronix®. Após a deposição pelo método *Doctor Blade*, o filme foi submetido a um tratamento térmico a 450°C por 30 min. Em seguida, este filme de TiO₂ foi imerso em uma solução 1,5 x 10⁻⁴ mol/L de corante *cis-bis*-(iso-tiocianato)-rutênio (II)-2,2'-bipiridino-4,4'-ácido dicarboxílico-*bis*-tetrabutilamônio em etanol por 20 horas. Na sequência, os filmes foram retirados e secos ao ar livre. Sobre a camada TiO₂+corante foi, então, depositado o eletrólito gel, e em seguida todo o conjunto foi aquecido a 50°C por 5 minutos numa chapa de aquecimento a fim de garantir o intumescimento do filme de TiO₂ pelo eletrólito. O eletrodo de platina foi prensado sobre o eletrólito formando uma célula solar de 0,25 mm² de área. As DSSCs foram, então, caracterizadas por curvas I-V utilizando um potenciostato Autolab PGSTAT 10 com velocidade de varredura de 10 mV/s. As caracterizações foram feitas com irradiação de luz policromática com intensidade de 10 e 100 mW/cm². O banco ótico foi constituído de uma lâmpada de xenônio-mercúrio, lentes de colimação de feixe e filtro AM 1.5. A intensidade de luz foi calibrada utilizando um radiômetro Newport Optical Power Meter 1830-C.

As curvas de corrente-potencial (I-V) foram obtidas e os valores de corrente de curto circuito (*I*_{sc}), voltagem de circuito aberto (*V*_{oc}). Fator de preenchimento (FF) e eficiência solar (η) foram calculados através das Equações 20 e 21.

$$\eta = \left(\frac{P_{max}}{Irradiância \times Área} \right) \quad (20)$$

$$FF = \left(\frac{I_m \times V_m}{I_{sc} \times V_{oc}} \right) \quad (21)$$

Onde a potência máxima (*P*_{max}) é o produto da corrente no ponto máximo (*I*_{max}) e do potencial no ponto máximo (*V*_{max}) da curva de fotocorrente versus potencial mostrada na Figura 14.

Figura 14 – Representação do ponto máximo de corrente e potencial.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

O objetivo deste trabalho foi a síntese, caracterização e aplicação das membranas condutoras iônicas à base de PVB e sais de lítio, com ou sem plastificante (GBL), em dispositivos eletroquímicos. Após a obtenção, como descrito em capítulo 3 de Materiais e Métodos (p. 45), as membranas foram inicialmente submetidas às análises de impedância eletroquímica, afim de averiguar a condutividade iônica.

4.1 – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (Eletrólitos sem Aditivos)

As amostras de membranas de PVB com diferentes quantidades de sais LiI/I_2 , LiClO_4 e LiCF_3SO_3 foram submetidas às análises de impedância. Os valores de condutividades (σ) destas amostras, em temperatura de 28°C , um pouco acima da temperatura ambiente, foram obtidos e comparados. A Figura 15 mostra os valores de condutividade desses eletrólitos.

Figura 15 – Valores de condutividade obtidos para amostras com diferentes quantidades em massa de LiI/I_2 , LiCF_3SO_3 e LiClO_4 .

Os resultados obtidos revelam que os três tipos de amostras apresentam um aumento na condutividade na ordem de 10^{-5} S/cm (com 10% em massa de sal) para um valor máximo de $1,34 \times 10^{-4}$, $5,95 \times 10^{-4}$ e $1,66 \times 10^{-4}$ S/cm para as amostras com LiI/I₂, LiClO₄ e LiCF₃SO₃ (com 40% em massa de sal), respectivamente. Acima do 40% em massa do sal, observa-se uma diminuição das condutividades dos três tipos das amostras. Analisando esse resultado, vê-se que 40% de sal no PVB é o dobro da quantidade de sal de lítio reportado por Gray em 1991 como quantidade ótima para o PEO ⁹. O valor de 20% também foi utilizado para obtenção de outros eletrólitos poliméricos derivados do PEO ⁷⁵⁻⁷⁷. A necessidade do PVB requerer o dobro de sal com relação ao PEO, pode ser atribuída ao fato de que o PVB (Figura 2) contém o dobro de oxigênios etéreos do que o PEO (Figuras 1 e 16) e, conseqüentemente, uma maior disponibilidade de solvatação.

Figura 16 – Unidade repetitiva do PEO.

A Figura 15 mostra, também, diferenças nos valores de condutividades para diferentes tipos de ânions presentes nos eletrólitos. As amostras com LiCF₃SO₃ (PF04) e LiI/I₂ (PVB04) revelam valores de condutividades de $1,66 \times 10^{-4}$ e $1,34 \times 10^{-4}$ S/cm, respectivamente, i.e., maiores quando comparados com as amostras com LiClO₄ (P04) equivalentes, $5,95 \times 10^{-5}$ S/cm. Analisando o sal LiClO₄, observa-se que o mesmo possui uma energia reticular menor (709 kJ/mol)⁷⁸ que os outros dois sais (730 e 725 kJ/mol, para LiI e LiCF₃SO₃ respectivamente)⁷⁹ utilizados neste trabalho. Tais valores de energias reticulares são conflitantes com os resultados de condutividade mostrados na Figura 15. Portanto, acredita-se o ânion CF₃SO₃⁻ possui uma maior capacidade de acomodação no PVB com relação ao I⁻ e ClO₄⁻.

A Figura 17 expõe os valores de condutividade iônica (σ) dos eletrólitos com LiI/I₂, LiCF₃SO₃ e LiClO₄ a 25°C, que são um pouco menores do que mostrados na Figura 15.

Figura 17 – Comparação dos valores de condutividades iônicas dos eletrólitos PVB04 (LiI/I₂), PF04 (LiCF₃SO₃) e P04 (LiClO₄) à temperatura ambiente.

Para estudar os mecanismos que governam o deslocamento de íons na matriz polimérica, foram efetuadas as análises do logaritmo da condutividade ($\log \sigma$) em função da temperatura. Os resultados destas análises estão mostrados nas Figuras de 17 a 19, nas quais os valores de $\log \sigma$ foram calculados usando a Equação 22.

$$\text{Log} \sigma = A + \left(\frac{E_a}{2,303 RT} \right) \quad (22)$$

Onde A é a constante de Arrhenius, E_a é a energia de ativação, R é a constante de Boltzmann ($R=8,31451 \text{ J/molK}$) e T é a temperatura em Kelvin.

A análise dos resultados mostrados nas Figuras 15 e 17 revela o aumento dos valores de condutividade com o aumento da quantidade de sal adicionado para todas as amostras. Esse comportamento também foi reportado em outros trabalhos encontrados na literatura sobre membranas poliméricas condutoras iônicas¹⁹⁻²². As Figuras 18 a 20 mostram também um pequeno aumento da condutividade em função da temperatura atribuído a um maior movimento das cadeias poliméricas em temperaturas elevadas e a um aumento no volume livre^{80, 81}. Os valores de condutividades iônicas dos eletrólitos com maiores condutividades a 28 e 40°C estão mostrados na Tabela 5.

É importante salientar o efeito das espécies aniônicas na condutividade dos eletrólitos poliméricos. A adição de iodo à mistura de polímero e Lil promove a formação de íons I_3^- que possui um raio iônico efetivo maior que o ClO_4^- , tal fato explica uma maior condutividade do eletrólito PVB04 com relação ao P04 ($1,2 \times 10^{-4}$ S/cm e $5,2 \times 10^{-5}$ S/cm a 25°C, respectivamente). O sal $LiCF_3SO_3$ possui uma energia reticular próxima a do Lil, portanto, o valor de condutividade obtido para o eletrólito PF04 ($1,66 \times 10^{-4}$ S/cm) é próximo do PVB04 ($1,5 \times 10^{-4}$ S/cm) a 28°C, como mostrado na Figura 17.

O aumento da temperatura promove um aumento dos valores de condutividade como exposto na Tabela 5 **Erro! Fonte de referência não encontrada..**

Tabela 5 – Valores de condutividade a 28°C e 40°C dos eletrólitos com 40% em massa de sal de lítio (Lil, $LiClO_4$ e $LiCF_3SO_3$)

Eletrólito	σ (S/cm) a 28°C	σ (S/cm) a 40°C
PVB04	$1,34 \times 10^{-4}$	$1,81 \times 10^{-4}$
P04	$5,95 \times 10^{-5}$	$7,95 \times 10^{-5}$
PF04	$1,66 \times 10^{-4}$	$2,4 \times 10^{-4}$

Os resultados dessas medidas também revelam um comportamento não linear de todas as curvas obtidas, o que indica que a condutividade pode ser explicada em termos do modelo veicular⁸² ou Vogel-Tammann-Fulcher (VTF). Tal modelo infere que o transporte iônico é assistido pelo movimento das cadeias poliméricas dos eletrólitos conforme se aumenta a temperatura do sistema. Portanto, ocorrerá um aumento de energia cinética e, conseqüentemente, uma maior movimentação das cadeias poliméricas do eletrólito⁸³. Tal mecanismo de condução está relacionado com os valores de Tg e de cristalinidade do eletrólito, ou seja, quanto menor forem esses valores maiores serão os espaços não ocupados por moléculas, i.e, maior volume livre⁸⁴. Encontra-se relatos na literatura de que quanto menor for a Tg e menor for a cristalinidade do eletrólito, maior será a contribuição das cadeias poliméricas para a condução iônica⁸⁵, o que conseqüentemente contribui para uma maior condutividade. Os valores de cristalinidade e Tg dos eletrólitos estudados estão expostos nos itens 4.5 e 4.7, respectivamente.

Figura 18 – Valores de log das condutividades iônicas em função do inverso da temperatura dos eletrólitos PVB01-05, com LiI/I_2 .

Figura 19 – Valores de log das condutividades iônicas em função do inverso da temperatura dos eletrólitos com LiClO_4 .

Figura 20 – Valores de log das condutividades iônicas em função do inverso da temperatura dos eletrólitos com LiCF_3SO_3 .

Na Figura 18, observa-se que a curva do eletrólito PVB02 apresenta um comportamento diferente das demais. Apesar dos valores de condutividade das amostras PVB03 e 04 serem maiores do que da amostra PVB02, isso pode ser atribuído a uma melhor solvatação dos íons em função da temperatura e maior contribuição dos movimentos das cadeias poliméricas, o que leva ao maior aumento nos valores de condutividade em função da temperatura quando comparado com as amostras da mesma série. Na Figura 19 também aparece um pequeno desvio de comportamento do eletrólito P05, que por sua vez mostrou uma variação menor da condutividade com relação à temperatura quando comparado com outras amostras desta série. Isso pode ser atribuído a uma maior quantidade de regiões cristalinas no eletrólito, como observado nas análises de difração de raios-X da amostra P04 (Figura 38, p. 74).

Os gráficos das Figuras 18 a 20 mostram, também, uma mudança de comportamento de mais próximo a linear para mais exponencial com um aumento na adição de sal a matriz polimérica. A análise matemática dos dados obtidos revela que

os mesmos podem ser ajustados com a equação do tipo $y = a + b_1x + b_2x^2$ cujos valores de a , b_1 e b_2 foram calculados e estão mostrados na Tabela 6.

Tabela 6 – Valores de a , b_1 e b_2 das equações correspondentes a cada eletrólito

Eletrólito	a	b₁	b₂
PVB01	-14,06	6,67	-1,10
PVB02	-35,08	20,30	-3,30
PVB03	-22,30	12,00	-1,94
PVB04	-27,75	15,61	-2,53
PVB05	-25,39	13,89	-2,24
P01	-63,24	38,53	-6,28
P02	-98,43	60,17	-9,59
P03	-74,32	44,74	-7,11
P04	-61,31	36,52	-5,81
P05	-34,77	19,20	-3,03
PF01	-23,78	12,97	-2,12
PF02	-10,37	4,57	-0,81
PF03	-18,92	10,36	-1,77
PF04	-29,11	16,56	-2,69
PF05	-29,95	17,23	-2,82

Essa mudança de comportamento é observada nos valores de b_2 dos eletrólitos com menor quantidade de sal, onde os valores de b_2 estão menos distantes de zero. Isso pode estar relacionado ao aumento do volume livre da matriz, resultando em uma maior quantidade de ligações Li^+ -polímero formadas devido à maior quantidade de íons Li^+ adicionados. Portanto, com o possível aumento no volume livre as cadeias devem cooperar com o transporte iônico ⁸⁴.

Por final, as curvas de condutividade com relação à temperatura mostram que os melhores eletrólitos possuem 40% em massa de sal de lítio e, portanto, foram os escolhidos para aplicação em dispositivos eletroquímicos (itens 4.10 e 4.11).

4.2 – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (Eletrólitos com GBL)

Para verificar a influência do plastificante γ -butirolactona (GBL), o mesmo foi adicionado à formulação das membranas condutoras iônicas a base de PVB e diferentes sais de lítio (Tabela 4, p 46). A Figura 21 e a Figura 22 mostram os resultados das análises de impedância eletroquímica dessas amostras.

Figura 21 – Valores de log das condutividades iônicas em função do inverso da temperatura dos eletrólitos P045 (LiClO_4), PVB045 (LiI/I_2) e PF045 (LiCF_3SO_3) com a formulação GBL:PVB 50:50 em massa.

Figura 22 – Valores de log das condutividades iônicas em função do inverso da temperatura dos eletrólitos P047 (LiClO_4), PVB047 (LiI/I_2) e PF047 (LiCF_3SO_3), com a formulação GBL:PVB 70:30 em massa.

A análise dos resultados mostrados na Figura 21 e Figura 22 revela o aumento dos valores de condutividade com o aumento da quantidade de sal adicionado para todas as amostras. Esse comportamento também foi reportado em outros trabalhos encontrados na literatura sobre membranas poliméricas condutoras iônicas¹⁹⁻²². A Figura 21 mostra também um pequeno aumento da condutividade em função da temperatura, fato que pode ser atribuído a um aumento na energia cinética dos cátions e conseqüentemente uma maior migração dos mesmos na matriz polimérica⁸⁶. A comparação dos valores de condutividade em 28 e 50°C está mostrada na Tabela 7.

Tabela 7 – Valores de condutividade a 28°C e 50°C dos eletrólitos com 40% em massa de sal de lítio (LiI, LiClO₄ e LiCF₃SO₃), 50 e 70% de GBL

Eletrólito	σ (S/cm) a 28°C	σ (S/cm) a 50°C
P045	$2,21 \times 10^{-4}$	$6,24 \times 10^{-4}$
PVB045	$3,96 \times 10^{-6}$	$1,58 \times 10^{-5}$
PF045	$8,33 \times 10^{-6}$	$3,42 \times 10^{-5}$
P047	$7,38 \times 10^{-5}$	$1,68 \times 10^{-3}$
PVB47	$5,24 \times 10^{-5}$	$4,33 \times 10^{-5}$
PF47	$4,06 \times 10^{-5}$	$2,70 \times 10^{-3}$

Os resultados das medidas de condutividade iônica das amostras com GBL também revelam um comportamento linear de todas as curvas obtidas, o que indica que a condutividade pode ser explicada em termos do modelo de Arrhenius⁸ ou Grotthuss⁸². Tal modelo infere que o transporte iônico não é assistido pelo movimento das cadeias poliméricas mesmo em temperaturas elevadas. Portanto, ocorre um aumento de energia cinética e, conseqüentemente, um rompimento das barreiras energéticas pelos cátions além da alteração dos sítios de solvatação, ou seja, os cátions migram através dos saltos entre os sítios de complexação de íons de Li⁺ com os oxigênios (Figura 1), provenientes dos grupos carbonilas e etéres das cadeias poliméricas⁸³. Isso corrobora com o fato de que os eletrólitos com 70% de GBL possuem maiores condutividades quando comparados com os eletrólitos com menor quantidade de GBL. Nesse ponto, ainda é preciso mencionar que os estudos microscópicos (NMR do estado sólido) recentes mostraram que no caso de eletrólitos

poliméricos géis, o deslocamento iônico é a combinação dos dois mecanismos de condução, veicular e Grotthuss, mas devido à composição e a natureza macroscópica da medida de impedância, somente um deles que prevalece é visível ⁸⁷.

A Figura 22 revela também uma mudança nas inclinações das retas, em torno de 40°C, para os eletrólitos com 70% de GBL, onde, observa-se um maior aumento na condutividade com o aumento da temperatura. Adicionalmente ao final das análises observou-se uma alteração na forma e na espessura do eletrólito. Isso sugere que a quantidade do GBL é muito elevada e o eletrólito é menos viscoso. Wieczorek e col. atribuiu esta mudança no comportamento das curvas devido ao aumento na flexibilidade das cadeias do polímero a ao aumento na taxa de dissociação do sal ⁸⁸. Observou-se também que acima de 43°C o PF047 passa ser o eletrólito que possui maior condutividade, tal fato deve ser atribuído a uma maior solubilidade do LiCF_3SO_3 em GBL a partir dessa temperatura.

Como objetivo deste trabalho é, também, a aplicação dos eletrólitos sintetizados e caracterizados em células solares sensibilizadas com corante, surgiu a preocupação de eletrólitos serem viscosos demais e não poderem penetrar na camada de TiO_2 . Por isso, preparou-se também as amostras com GBL:PVB 90:10. A Figura 23 mostra os valores de condutividades médias do eletrólito PVB04 contendo o LiI/I_2 e o aditivo GBL com as seguintes proporções GBL:PVB: 50:50 (PVB045); 70:30 (PVB047) e 90:10: (PVB049) (Tabela 4, p. 46). Todos os valores são resultados das médias de três medidas.

Figura 23 – Valores das condutividades iônicas em relação à quantidade em massa de GBL.

Na Figura 23, observa-se que a condutividade iônica das amostras aumentou gradativamente com aumento da quantidade de GBL. Os valores de condutividade foram os seguintes: $7,01 \times 10^{-6}$ S/cm para PVB045, $2,52 \times 10^{-4}$ S/cm para o PVB047 e $7,99 \times 10^{-4}$ S/cm para PVB049, à temperatura ambiente. Esses resultados mostram o efeito do aditivo nos EPs, ou seja, aumentos na mobilidade iônica e, provavelmente, nos movimentos das cadeias poliméricas com o aumento da quantidade de GBL.

Nesse ponto é preciso ressaltar que, mesmo com uma elevada quantidade de GBL, o eletrólito manteve um comportamento viscoso, o que é desejável para a aplicação em células solares do tipo DSSC, devido ao melhor contato com a camada fotoativa de TiO_2 .

Para determinar a proporção ideal de par redox I^-/I_3^- no eletrólito, que é importante para o funcionamento de DSSC, realizou-se medidas de condutividade iônica para as seguintes proporções de $\text{LiI}:\text{I}_2$ no eletrólito PVB049: 10:1; 10:2; 10:3 e 10:4. Os resultados destas análises estão mostrados na Figura 24.

Figura 24 – Valores das condutividades iônicas das amostras de PVB049 com diferentes quantidades de LiI/I_2 .

Os valores das condutividades iônicas foram obtidos através das médias de quatro medidas para cada eletrólito. Ao observar as variações nas condutividades, conclui-se que a quantidade de I_2 adicionada não causa alterações significativas nos valores de condutividade, como pode ser observado nos valores das barras de erros. Todavia, apenas a razão 10:3 de LiI/I_2 foi testada em DSSC para esse tipo de eletrólito gel.

4.3 – Espectroscopia de Absorção no Infravermelho

Utilizou-se a espectroscopia no infravermelho para verificar possíveis alterações na estrutura química do PVB. A Figura 25 mostra os espectros de FTIR das amostras de PVB e PVB com Lil (PVB01 a PVB05 e somente o PVB, Tabela 3). Analisando esses resultados, observa-se, em todas as amostras, a presença dos grupos hidroxila na região de 3440 cm^{-1} ; a presença de ligações C-O de éter na região de 1126 cm^{-1} ; em 1250 cm^{-1} se observa a presença de uma banda que indica os estiramentos das ligações C-O de éster; em 997 cm^{-1} aparece uma banda característica de C-O de álcool; duas bandas presentes nas regiões de 1389 cm^{-1} e 1425 cm^{-1} que representam os estiramentos simétricos e assimétricos devidos a CH_3 e CH_2 , respectivamente também são visíveis. Além disso, há as bandas que representam o estiramento C-H alifático em 2800 cm^{-1} e 2900 cm^{-1} . Adicionalmente, observa-se o surgimento de uma banda em 618 cm^{-1} correspondente à ligação do tipo C-X ($\text{X}=\text{F}$, Cl e I) que é mais visível para a amostra PVB05, indicando que as espécies aniônicas, ou parte delas, estão ligadas ao polímero. As bandas que representam as carbonilas, presentes em cada eletrólito, serão discutidas isoladamente.

Figura 25 – Espectro de Infravermelho dos eletrólitos PVB e PVB01-05.

Em 2007 Wu e Chang⁸⁹ publicaram um trabalho no qual os ESPs à base de poliéster têm os espectros de FTIR alterados após a adição de sal ao polímero. Eles constataram que a banda proveniente da carbonila sofre uma pequena alteração para um número de onda menor quando o oxigênio está com os elétrons não ligantes doados a um cátion. A banda correspondente à carbonila para o PVB está em 1712 cm^{-1} , contudo para os eletrólitos, a banda que representa as carbonilas está em 1700 cm^{-1} (linha tracejada na Figura 26), o que significa que houve um deslocamento para o número de onda menor quando comparado com o espectro FTIR do PVB e corroborando com o trabalho de Wu e Chang⁸⁹.

Além disso, observa-se - na Figura 25 - um aparecimento e um aumento da intensidade da banda em 1640 cm^{-1} em relação a banda em 1700 cm^{-1} (linha pontilhada na Figura 25) o que sugere a ocorrência de coordenação dos átomos de Li^+ com os oxigênios das carbonilas presentes na estrutura do PVB.

O pequeno deslocamento de banda FTIR em 1700 cm^{-1} e o aumento da intensidade da banda em 1640 cm^{-1} em relação a banda em 1700 cm^{-1} foram, também, observados nas amostras de PVB com LiCF_3SO_3 (PF01-05) (Figura 26) e PVB com LiClO_4 (P01-05) (Figura 27), o que comprova a complexação dos íons de lítio com os oxigênios da cadeia polimérica do PVB. Observa-se, também, que as bandas atribuídas à ligação do tipo C-X ($\text{X}=\text{F}$, Cl e I) estão mais evidentes e localizadas em 646 cm^{-1} para as amostras PF01-05 (Figura 26), quando comparadas às bandas das amostras P01-05 que estão em 618 cm^{-1} (Figura 27).

Figura 26 – Espectros de Infravermelho dos eletrólitos PVB e PF01-05PF04.

Figura 27 – Espectros de Infravermelho dos eletrólitos PVB e P01-05.

A Figura 28 mostra uma comparação entre os espectros de FTIR dos eletrólitos PVB04, P04 e PF04. Como já observado nos resultados anteriores há a presença de grupos hidroxila em 3440 cm⁻¹; em 1126 cm⁻¹ e 1250 cm⁻¹ se observa a presença de ligações C-O de éter e de éster respectivamente; em 997 cm⁻¹ se observa uma banda característica de C-OH; os estiramentos simétricos e assimétricos de CH₃ e CH₂ são observados em 1389 cm⁻¹ e 1425 cm⁻¹, respectivamente e as bandas que representam ligações C-H alifáticas em 2800 cm⁻¹ e 2900 cm⁻¹. Pode-se notar, também, o surgimento de uma banda em 618 ou 646 cm⁻¹ (as flechas para a direita na Figura 28), que corresponde à ligação do tipo C-X (X=F, Cl e I) nos espectros de todos os eletrólitos, indicando que as espécies aniônicas, ou parte delas, estão ligadas ao polímero, como já discutido anteriormente.

Figura 28 – Espectros de Infravermelho dos eletrólitos PVB04, PF04 e P04.

O mesmo fenômeno visto por Wu e Chang ⁸⁹ foi observado no presente trabalho. A banda correspondente à carbonila para o PVB está em 1709 cm^{-1} (Figura 28). Ao analisar os FTIR dos eletrólitos, observa-se um deslocamento dessa banda para um número de onda menor, 1636 cm^{-1} , como apontado com as flechas para a esquerda na Figura 28 e listado na Tabela 8.

Tabela 8 – Valores das bandas FTIR referentes às carbonilas dos eletrólitos

Amostra	Nº de onda (cm^{-1})	
	Banda C=O	Banda C-X
PVB	1709	-
PVB04	1636	618
PF04	1636	646
P04	1636	618

Desta maneira, os espectros de absorção no infravermelho mostram que as carbonilas presentes no PVB também participam do processo de solvatação do sal de lítio ⁸⁹. Todavia, nem todos os grupos carbonílicos participam da solvatação, pois os espectros dos eletrólitos mostram, também, as bandas correspondentes às carbonilas “livres” em 1709 cm^{-1} , como mostrado na Figura 29.

Figura 29 – Fragmento do espectro de Infravermelho evidenciando as carbonilas livres e complexadas.

Os eletrólitos à base de PVB, com diferentes sais de lítio e plastificante GBL (Tabela 4, p. 46), também foram analisados por espectroscopia FTIR e seus espectros estão apresentados nas Figuras 30 e 31.

Figura 30 – Espectros de Infravermelho dos eletrólitos P045 (LiClO₄), PF045 (LiCF₃SO₃) e PVB045 (LiI/I₂), com 50% de GBL.

Figura 31 – Espectro de Infravermelho dos eletrólitos P047, PF047 e PVB047, com 70% de GBL.

Novamente, os resultados obtidos revelaram a alteração das bandas em torno de 1700 cm^{-1} e a presença da banda em 1640 cm^{-1} . A atribuição dessas bandas está mostrada na Tabela 9, onde se observa que as bandas de PVB-sal, independentemente da quantidade do GBL, estão praticamente na mesma posição, como evidenciam as cores na tabela.

Tabela 9 – Valores das bandas FTIR referentes às carbonilas dos eletrólitos a base de PVB.

Amostra	Bandas C=O	
	Nº de onda (cm^{-1})	
PVB	1709	-
PVB045	1715	1635
PF045	1757	1645
P045	1751	1637
PVB047	1715	1636
PF047	1761	1650
P047	1751	1641

Os espectros de absorção no infravermelho, para as amostras com GBL, mostram, também, a participação das carbonilas na solvatação do sal de lítio⁸⁹.

4.4 – Espectroscopia Raman

Para verificar a presença do par redox (I_3^-/I^-) foi utilizada a espectroscopia vibracional Raman. A Figura 32 mostra os espectros Raman das amostras de PVB e PVB com sal LiI/I_2 (amostras PVB01-05; Tabela 3).

Figura 32 – Espectros Raman das amostras PVB e PVB01-05.

Pode-se observar uma banda na região de 110 cm^{-1} nos eletrólitos com maior quantidade de sal adicionado. Essa banda representa o estiramento assimétrico do I_3^- . Pode-se observar na região de 145 cm^{-1} a presença de outra banda que se refere a estiramentos assimétricos para espécies de poliodetos maiores como o I_5^- ⁹⁰. Portanto, pode-se afirmar, através dos espectros de Raman, que os eletrólitos PVB03, PVB04 e PVB05 contêm o par redox, que é necessário para a regeneração do corante presente nas células solares.

Os espectros Raman foram obtidos com o intuito de verificar a presença de espécies de triiodetos nas membranas. A Figura 33 mostra dois espectros do eletrólito PVB045, com proporções diferentes de LiI/I_2 , na região de $50\text{ a }250\text{ cm}^{-1}$.

Figura 33 – Espectro Raman da amostra PVB04 com razão de I⁻/I₂ de 10:1 m/m (curva vermelha) e 10:2 m/m (curva azul).

Analisando a Figura 33 novamente, pode-se observar, também, a banda atribuída ao estiramento assimétrico do I₃⁻ em 113 cm⁻¹; além de uma segunda banda em 145 cm⁻¹, que se refere a estiramentos assimétricos para espécies de poliodetos maiores como o I₅⁻. Há, também, uma banda na região de 155 cm⁻¹ que corresponde a iodetos complexados ⁹¹. Tal banda mostra que parte dos iodetos formaram ligações secundárias com a matriz polimérica, fato que diminui as chances de formação de aglomerados iônicos nos eletrólitos ⁸³. Como não se observou a banda característica do iodo molecular na região de 180 cm⁻¹, pode-se afirmar que o mesmo reagiu completamente no meio ⁹². Além disso, os resultados obtidos revelam um aumento na concentração de iodetos e poliodetos quando se diminui a razão mássica entre Lil e I₂ e, conseqüentemente, um aumento na concentração de par redox (I⁻/I₃⁻). Sendo assim, é esperada uma melhora na eficiência da célula solar devido a uma maior quantidade de espécies capazes de realizar a regeneração do corante presente na célula solar.

4.5 – Difração de Raios-X

A Figura 34 mostra os difratogramas de raios-X do PVB, dos cinco EPs preparados com Lil e I₂. Todas as medidas foram realizadas sobre a mesma condição descrita em capítulo 3 (p. 45) de Materiais e Métodos.

O método utilizado foi o de reflexão e nenhum tipo de adesivo foi utilizado para imobilizar a amostra no vidro.

Figura 34 – Difratogramas de raios-X do PVB e dos eletrólitos PVB01-05 (com LiI/I₂).

Para efeito de comparação, obteve-se os difratogramas do LiClO₄ (Figura 35), LiI (Figura 36) e I₂ (Figura 37).

Figura 35 – Difratograma de raios-X do sal LiClO₄.

Figura 36 – Difratoograma de raios-X do sal LiI.

Figura 37 – Difratoograma de raios-X do I₂.

Fazendo um comparativo entre os espectros do PVB puro e das amostras de eletrólitos, pode-se notar que as mesmas possuem caráter predominantemente amorfo com regiões semicristalinas. Contudo, nenhum pico em concordância com os difratogramas do LiI e do I_2 foi observado, o que implica que todo o sal foi dissolvido na amostra. Foi importante observar a presença de regiões amorfas no EP, uma vez que a condução ocorre nessas regiões²⁶.

Em 2003, Henderson e col.⁹³ publicaram um trabalho que mostra que a condução iônica pode ocorrer tanto em regiões cristalinas como em regiões amorfas, dependendo, principalmente, dos tamanhos das cadeias do polímero. Sendo assim, difratogramas de todos os eletrólitos produzidos foram obtidos e comparados aos difratogramas do PVB em forma de membrana e dos sais de lítio utilizados.

A Figura 38 mostra o difratograma do eletrólito P04.

Figura 38 – Difratograma de raios-X do eletrólito P04 (com LiClO_4).

Analisando o difratograma exposto na Figura 38, da amostra P04, nota-se picos de cristalinidade em $2\theta = 13, 21, 23, 27, 31, 33, 35, 39, 42, 47$ e 49 graus. Tais picos são referentes aos arranjos ordenados do LiClO_4 ⁹⁴. A concordância entre os picos observados e os dados dos picos cristalinos do sal⁹⁴ mostra que a quantidade de LiClO_4 adicionada à solução polimérica ultrapassou o limite de solubilidade no eletrólito. Isso pode ser, também, a razão para os baixos valores de condutividade em relação às amostras com LiI/I_2 e LiCF_3SO_3 , observados na Figura 15.

Para efetuar uma análise mais detalhada dos resultados difração dos raios-X dos eletrólitos PF04 e PVB04, realizou-se ajustes e deconvoluções dos difratogramas através de *lorentzianas*, com o auxílio do software Origin 8.

Analisando o difratograma do PVB em forma de membrana (Figura 39), observa-se a presença de um pico em $19,8^\circ$ associado às regiões ordenadas da amostra e dois ombros em $18,2^\circ$ e 40° atribuídos às regiões desordenadas. Isso revela que a amostra é semicristalina.

Figura 39 – Difratograma de raios-X do PVB.

As Figuras 40 a 42 mostram os difratogramas das amostras PF04, do LiCF_3SO_3 e PVB04, respectivamente. O difratograma de raios-X do LiCF_3SO_3 foi obtido por Noor e col.⁹⁵, em um trabalho sobre eletrólitos à base de goma gelana.

Figura 40 – Difratograma de raios-X da amostra PF04.

Figura 41 – Difratoograma de raios-X do LiCF_3SO_3 .

FONTE: NOOR, I. S. M. 2012 ⁹⁵.

Figura 42 – Difratoograma de raios-X da amostra PVB04.

Novamente a análise dos difratogramas dos eletrólitos PF04 (Figura 40) e PVB04 (Figura 42) revela a presença de um pico mais estreito e centrado em $19,6^\circ$ atribuído às regiões mais ordenadas, e duas bandas largas centradas em 19° e 40° atribuídas às regiões desordenadas.

Ao comparar os difratogramas, pode-se concluir que ocorreu uma mudança na banda correspondente à região amorfa, assim como, na banda atribuída à região ordenada ao se adicionar LiCF_3SO_3 e LiI/I_2 ao polímero ²⁶. Pode-se observar que os resultados apresentados parecem estar de acordo com as curvas obtidas por DSC, onde se observou uma diminuição da T_g após a adição de sal de lítio ao PVB (Figuras 62 e 63, p. 95 e 96). Ao comparar os difratogramas, observa-se que todos os eletrólitos possuem regiões cristalinas, representadas pelos picos com menor intensidade quando comparados aos picos do PVB, fato que está em concordância com as condutividades obtidas para os três tipos de eletrólitos analisados. O eletrólito com LiClO_4 apresentou, além de regiões cristalinas, também os picos atribuídos ao sal não dissociado e/ou recristalizado, o que explica uma menor capacidade de condução iônica (Figura 15) ⁴⁸.

Para obter mais informações acerca da cristalinidade das amostras, as mesmas foram calculadas de acordo com a Equação 23, usando as deconvoluções efetuadas com programa Origin 8.

$$X(\%) = \left(\frac{A_{cr}}{A_t} \right) \times 100, \quad (23)$$

onde A_{cr} é o valor da área da região cristalina no difratograma e A_t é a soma das áreas das regiões cristalinas e amorfas no difratograma.

Os valores de cristalinidades do PVB, PVB04 e PF04 estão expostos na Tabela 10.

Tabela 10 – Índices de cristalinidade dos eletrólitos calculados a partir dos difratogramas.

Eletrólito	Cristalinidade (%)
PVB	60
PVB04	42
PF04	49

Observa-se uma redução na cristalinidade do polímero, quando um sal de lítio é adicionado, sendo de 60% para a amostra de PVB, 42% para PF04 e 49% para

PVB04. Isso pode ser atribuído ao aumento da desordem das cadeias do PVB causado pelas ligações formadas entre o Li^+ e o polímero ⁹⁶.

A análise das amostras por difração de raios-X contribuiu para a hipótese de que a condução iônica, para esses tipos de eletrólitos, provavelmente ocorre nas regiões amorfas. Essa hipótese se torna mais provável, quando se observa que os resultados de raios-X estão em concomitância com os dados de condutividade dos eletrólitos obtidos (Figura 15, p. 53). Os eletrólitos com LiClO_4 possuem valores de condutividades mais baixos que os demais eletrólitos, ou seja, a presença de regiões cristalinas pode prejudicar a condução iônica dos eletrólitos poliméricos à base de PVB. O PVB04 (com LiI/I_2) apresentou um alto valor de condutividade, com relação ao P04, que não apresentou picos de cristalinidade evidentes.

As Figuras de 43 a 48 mostram os difratogramas de todos os eletrólitos, com 50 e 70% de GBL, obtidos, junto com as deconvoluções, indicando a fase amorfa e a fase cristalina.

Figura 43 – Difratograma de raios-X experimental e a sua deconvolução do eletrólito PVB045.

Figura 44 – Difratoograma de raios-X experimental e a sua deconvolução da amostra P045.

Figura 45 – Difratoograma de raios-X experimental e a sua deconvolução do eletrólito PF045.

Figura 46 – Difratoograma de raios-X experimental e a sua deconvolução da amostra PVB047.

Figura 47 – Difratoograma de raios-X experimental e a sua deconvolução da amostra PF047.

Figura 48 – Difratoograma de raios-X experimental e a sua deconvolução da amostra P047.

A partir desses difratogramas e das suas deconvoluções, foi possível obter os valores de cristalinidades tanto do PVB quanto dos eletrólitos, os quais estão expostos na Tabela 11. As amostras com mesmos sais mas diferentes quantidades de plastificante GBL (Tabela 4, p. 46) estão marcadas com as mesmas cores.

Tabela 11 – Índices de cristalinidade dos eletrólitos calculados a partir dos difratogramas de raios-X

Eletrólito	Cristalinidade (%)
PVB	60,0
PVB045	14,9
PF045	22,3
P045	28,2
PVB047	10,5
PF047	45,4
P047	43,3

Analisando esta Tabela 11, observa-se uma redução na cristalinidade, quando ao PVB é adicionado sal de lítio e GBL. O difratograma do PVB (Figura 39, p. 75) mostrou que o polímero possui 60% de cristalinidade e os eletrólitos possuem cristalinidades que variam entre 14,9 e 45,4%. Observa-se uma discrepância nos

valores obtidos para os eletrólitos com 70% de GBL. Os valores de cristalinidade para os eletrólitos PF047 e P047 estão muito acima do esperado, quando comparados aos valores obtidos para os eletrólitos PF045 e P045. Não existe nenhum trabalho na literatura que aponte um aumento na cristalinidade quando se adiciona uma maior quantidade de aditivo, como a GBL. Os resultados acerca das cristalinidades obtidos por DSC são mais coerentes com a literatura.

4.6 – Microscopia Eletrônica de Varredura

As membranas condutoras iônicas à base do PVB foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para a análise das suas superfícies. A Figura 49 mostra as micrografias do eletrólito PVB01, com ampliações de 31 a 5.000x, onde se observa uma superfície bastante lisa e uniforme com uns pontos mais claros.

Figura 49 – Micrografias de PVB01 com ampliação de (a) 31, (b) 100, (c) 500, (d) 1000 e (f) 5000x.

(f)

Figura 50 – Micrografias MEV de PVB02 com ampliação de (a) 32, (b) 100, (c) 500, (d) 1000 e (f) 5000x.

(a)

(b)

(c)

(d)

Figura 51 – Micrografias MEV de PVB03 com ampliação de (a) 32, (b) 100, (c) 500, (d) 1000 e (f) 5000x.

(f)

Figura 52 – Micrografias MEV de PVB04 com ampliação de (a) 32, (b) 100, (c) 500, (d) 1000 e (f) 5000x..

(a)

(b)

(c)

(d)

(f)

Pode-se observar que o eletrólito PVB04 apresentou uma superfície lisa e uniforme, contudo há a presença de pontos mais claros que são, provavelmente, as impurezas aderidas na superfície das amostras, devido à exposição das mesmas em ambiente aberto. Os outros eletrólitos apresentaram superfícies mais irregulares e pontos claros mais evidentes, fato que pode ser atribuído a uma maior contaminação oriunda do ambiente e a erros no processo de armazenagem e/ou a presença de sal não dissolvido.

Figura 53 – Micrografias MEV de PVB05 com ampliação de 33x e 5000x.

(a)

(b)

As análises microscópicas, em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), também foram efetuadas com a amostra P04 (com LiClO_4) e os resultados estão expostos na Figura 54.

Figura 54 – Micrografia MEV da amostra P04 com ampliação de 1000x.

A micrografia da amostra P04 revela uma superfície bastante homogênea com pontos mais claros. Esses pontos podem ser atribuídos, provavelmente, à presença de LiClO_4 não dissolvido no eletrólito, confirmando as análises por DRX e de condutividade apresentados e discutidos previamente.

No sentido de tentar descobrir a composição da amostra P04, contendo LiClO_4 , a mesma foi então submetida às análises de EDX, cujos resultados estão apresentados na Figura 55. Através desses resultados, observa-se que a parte lisa da amostra P04 praticamente não evidencia a presença de cloro, único átomo que poderia ser detectado no EDX.

Figura 55 – EDX de da parte lisa da amostras P04, da Figura 54 f.

Portanto, foi feita a análise EDX dos pontos mais claros observados na micrografia da Figura 54 e o resultado está mostrado na Figura 56.

Figura 56 - EDX de da partícula branca da amostras P04, da Figura 54 f.

Como pode ser observado, a análise de EDX das partículas brancas evidenciou uma presença maior de átomos de cloro. Portanto, é provável que existe o sal não dissolvido e/ou recristalizado na amostra, o que corrobora com o resultado de difração de raios-X mostrado na Figura 38 (p. 74) e na Tabela 11 (p. 81), para a amostra P04.

A Figura 57 mostra as imagens de superfícies da amostra PF045 com ampliações entre 1000 e 10.000x. Esta amostra possui 50% em massa de plastificante GBL, o que resultou em uma superfície mais irregular (Figura 57 b), além de apresentar os pontos brancos vistos nas imagens das amostras anteriores.

Figura 57 – Micrografias das amostras de PF045 com ampliação (a) 1000, (b) 5000 e (c) 10.000x.
(a) (b)

(C)

A Figura 58 mostra as micrografias da amostra P045, com LiClO_4 e 50% em massa de GBL. Como a amostra PF045, esta possui, também, vários pontos mais claros que podem significar a presença de sal não dissolvido ou recristalizado. Isso corroboraria com os resultados de EDX mostrados na Figura 56, assim como os resultados das análises de difração de raios-X (Figura 38, p. 74) e os valores de cristalinidade dessa amostra (Tabela 11, p. 81).

Figura 58 – Micrografias MEV das amostras de P045 com ampliação (a) 1000, (b) 5000 e (c) 10.000x.

(a)

(b)

A amostra PVB047, com 70% em massa de plastificante GBL, apresenta a superfície bastante parecida com a amostra PF045, i.e., bastante lisa, mas com alguma irregularidade (Figura 59 b e c). Esta amostra possui menos pontos mais claros, evidenciando uma melhor dissolução do LiI/I_2 e também comprovando as análises estruturais (Tabela 11, p. 81).

Figura 59 – Micrografias das amostras de PVB047 com ampliação (a) 1000, (b) 5000 e (c) 10.000x.

(c)

A Figura 60 mostra as micrografias da amostra P047, com -LiClO_4 e 70% em massa de plastificante GBL. Novamente, observa-se uma grande quantidade de pontos esbranquiçados na superfície, os quais, como nos casos anteriores, provavelmente são cristais de sal não dissolvido e/ou recristalizado. Isso também corrobora com as análises estruturais e valores de cristalinidades mostradas na Tabela 11 (p. 81).

Figura 60 – Micrografias das amostras de P047 com ampliação (a) 1000, (b) 5000 e (c) 10.000x.

(a)

(b)

(c)

A Figura 61 mostra as micrografias das superfícies das amostras de PF047, contendo LiCF_3SO_3 e 70% em massa de plastificante GBL. Assim como nos casos anteriores, observa-se que a superfície desta amostra é coberta, em parte, por pontos mais claros, que podem ser atribuídos ao sal não dissolvido e/ou recristalizado e, portanto, corroborando com os resultados de difração de raios-X (Figura 47, p. 80) e cristalinidade de 45,4%, mostrado na Tabela 11 (p. 81).

Figura 61 – Micrografias das amostras de PF047 com ampliação (a) 1000, (b) 5000 e (c) 10.000x.

(a)

(b)

(c)

Resumindo, as análises das micrografias dos eletrólitos produzidos com LiCF_3SO_3 revelam superfícies bastante homogêneas e a presença de pontos mais claros em todas as amostras. Esses pontos podem ser atribuídos à provável existência de sal não dissolvido no eletrólito. As amostras com LiI/I_2 são as que possuem maiores irregularidades superficiais e as amostras com LiClO_4 são as que possuem maiores aglomerados de sal não dissolvido, que pode ser explicado devido a uma menor afinidade do ânion ClO_4^- com a matriz polimérica (PVB), quando comparado aos outros ânions em questão. Com relação aos eletrólitos com LiI e I_2 , as irregularidades podem ser atribuídas a uma maior cristalização, porque esses tipos de íons podem favorecer os entrecruzamentos no polímero ⁹⁷, uma vez que os eletrólitos PVB045 e PVB047 foram os que apresentaram maiores valores de cristalinidade segundo os resultados de DSC e os menores valores de condutividades.

4.7 – Termogravimentria

A Figura 62 mostra um gráfico de TG e DTG de uma amostra de PVB sem sal adicionado. Observa-se que a amostra de PVB, que antes da análise fora dissolvido em acetona a 40°C; com evaporação do solvente (*casting*) em seguida, possui uma grande estabilidade térmica até 300° C perdendo somente 4% de sua massa inicial.

Acima desta temperatura a membrana começa a se degradar e esse processo ocorre até 450°C, com perda de 84% da massa. Na sequência, a degradação continua lentamente até 750°C não sobrando nenhum resíduo no final da análise.

Figura 62 – Curvas de TG e DTG da amostra de PVB sem adição de sal.

4.8 – Calorimetria Exploratória Diferencial

As análises por calorimetria exploratória diferencial (DSC) permitem a detecção das temperaturas de transição que podem ocorrer nos eletrólitos. No caso de eletrólitos poliméricos é importante verificar a existência da temperatura de transição vítrea (T_g), uma vez que a condução iônica depende da movimentação das cadeias poliméricas e, conseqüentemente, dos valores das temperaturas de transição. A Figura 63 e a Figura 64 mostram os resultados obtidos para o PVB e os eletrólitos PF01-05 e P01-04, respectivamente. Observa-se nestas figuras a presença de duas transições, a primeira é a T_g , que ocorre em temperaturas mais baixas e é caracterizada pela mudança da linha de base. Essa mudança está marcada na Figura 63 com flechas. Além disso, observa-se, também, uma transição endotérmica,

com o início em torno de 90°C para a maioria das amostras, que pode ser o resultado de fusão da fase cristalina, fusão da matriz polimérica ou eliminação de alguns compostos. Contudo, como verificado através das análises de TGA, as amostras são bastante estáveis termicamente nesta temperatura (Figura 62), portanto, essa transição provavelmente é devida a fusão da fase cristalina do eletrólito.

Figura 63 – Curvas de DSC de PVB e eletrólitos a base de PVB com LiCF_3SO_3 , amostras PF01-05.

Figura 64 – Curvas de DSC de PVB e eletrólitos a base de PVB com LiClO_4 , amostras P01-05.

Os resultados obtidos revelam que os eletrólitos analisados apresentaram Tgs relativamente baixas, ou seja, não se espera que as cadeias da matriz polimérica, apresentem um enrijecimento em temperatura ambiente.

Os valores de Tg equivalem a uma média dos valores obtidos e estão listados na Tabela 12 para os eletrólitos PF01-05 (com LiCF_3SO_3) e P01-05 (com LiClO_4).

Tabela 12 – Valores de Tg para os eletrólitos com LiCF_3SO_3 e LiClO_4

Amostra	Tg (°C)*	Amostra	Tg (°C)*
PVB	15	PVB	15
PF01	3	P01	7
PF02	1	P02	-4
PF03	1	P03	-4
PF04	-7	P04	-6
PF05	-12	P05	-8

*erro médio dessas análises foi de $\pm 1^\circ\text{C}$.

Vale ressaltar que o valor da Tg diminuiu gradativamente com o aumento da concentração do sal adicionado. Esse fenômeno também está associado ao aumento do volume livre da matriz polimérica, que corresponde ao espaço não ocupado pelas moléculas⁹⁸. Relatos na literatura indicam que quanto menor o valor da Tg, maior será a capacidade de movimentação das cadeias poliméricas em temperatura ambiente, fato que contribuiu para os bons valores de condutividades obtidos ²⁶.

Em todos os eletrólitos analisados, observou-se um fenômeno endotérmico entre 90 e 125°C, que provavelmente se refere ao ponto de fusão de cada eletrólito. A comparação dos resultados obtidos nas Figuras 63 e 64, está na Figura 65, que reúne as curvas de DSC das amostras PVB, PVB04, PF04 e P04. Nesta Figura 65 observa-se que a modificação do PVB, devido à adição de sal de lítio, aumentou a faixa de temperatura onde ocorre a fusão do material.

Figura 65 – Curvas de DSC para eletrólitos a base de PVB com diferentes sais (PVB04-LiI/I₂, P04-LiClO₄ e PF04-LiCF₃SO₃).

Observa-se que os eletrólitos analisados apresentaram os valores de Tg relativamente baixas, i.e., abaixo da temperatura ambiente como evidenciado na Tabela 13. O eletrólito PF04, com melhor a condutividade ($1,66 \times 10^{-4}$ S/cm), foi o que apresentou o menor valor de Tg (-8°C), corroborando com os resultados encontrados na literatura. É preciso ressaltar que inúmeros estudos mencionam que uma diminuição no valor da Tg aumenta a mobilidade das cadeias poliméricas e, consequentemente, a condutividade iônica ^{48, 75, 76, 92, 99}.

Tabela 13 – Valores de Tg para os eletrólitos com LiI/I₂, LiCF₃SO₃ e LiClO₄.

Amostra	Tg (°C)*
PVB	15
P04	3
PVB04	-5
PF04	-8

*erro médio $\pm 1^{\circ}\text{C}$

Como comentado anteriormente, as ligações formadas entre Li^+ e os oxigênios do polímero podem ter aumentado o volume livre do eletrólito, e isso confirma a hipótese de que um átomo de lítio se coordena com mais de um átomo de oxigênio, como observado há mais de 30 anos pelo P. Wright ². Esse fato pode ter consequências, como formações de ligações entre os lítios e os oxigênios de cadeias diferentes, provocando o aumento das ramificações e/ou entrecruzamentos na matriz polimérica ²³.

O fenômeno endotérmico entre 100 e 125°C, que se refere à fusão cristalina dos eletrólitos, foi analisado afim de se calcular os índices de cristalinidade das amostras dos eletrólitos P04, PVB04 e PF04. Para isso, utilizou-se a Equação 24 na qual o ΔH_f é a entalpia de fusão do eletrólito e o ΔH_f^o é a entalpia de fusão do PEO (220,81 J/g) ¹⁰⁰. Utilizou-se o ΔH_f do PEO como padrão, pois o mesmo foi altamente utilizado como EP e possui uma cristalinidade elevada, e não foram encontrados relatos na literatura acerca do ΔH_f do PVB.

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^o} \times 100 \quad (24)$$

Os resultados de cálculo de cristalinidade estão expostos na Tabela 14, a qual revela que os eletrólitos obtidos a partir do PVB são menos cristalinos que o PEO (80%) ¹⁰¹. Tais resultados estão coerentes com os valores de condutividade e de Tg para os eletrólitos, uma vez que o PF04 apresentou a menor cristalinidade, menor valor de Tg e maior condutividade. As cristalinidades obtidas por DSC (Tabela 14) estão bastante próximas àquelas obtidas por difração de raios-X (Tabela 11, p. 81). Não foi possível fazer uma comparação mais abalizada, devido à ausência de um pico evidente de fusão cristalina para o PVB. Todavia, já era esperada a redução das cristalinidades com a adição de sais de lítio.

Tabela 14 – Entalpia de fusão do eletrólito e grau de cristalinidade dos eletrólitos

Eletrólito	ΔH_f (J/g)	Cristalinidade (%)
P04	101,46	46
PVB04	96,45	44
PF04	88,75	40

Também foram efetuadas as análises de DSC para as amostras contendo o plastificante GBL. Os resultados destas análises estão mostrados na Figura 66, para as amostras com 50% em massa de GBL (PVB045, PF045 e P045), e na Figura 67, para as amostras com 70% em massa de GBL (PVB047, PF047 e P047). Também nesse caso, os valores de T_g equivalem a uma média dos valores obtidos e estão apontados com flechas em cada curva da Figura 66.

Figura 66 – Curvas de DSC dos eletrólitos PVB045, PF045 e P045, com 50% de GBL. As flechas apontam as T_gs das amostras.

Figura 67 – Curvas de DSC dos eletrólitos PVB045, PF045 e P045, com 70% de GBL.

Observa-se que os eletrólitos com 50% de GBL apresentaram valores de T_g relativamente baixas, ou seja, abaixo da temperatura ambiente como mostrado na Tabela 15. É preciso ressaltar que inúmeros estudos mencionam o fato de que com diminuição do valor da T_g aumenta o volume livre das cadeias poliméricas e, conseqüentemente, a condutividade iônica ^{48, 75, 76, 92, 99}. Contudo, nessas amostras o mecanismo de condução predominante foi do tipo Grotthuss e/ou Arrhenius, portanto de saltos entre os sítios de complexação. Não foi observada nenhuma mudança de linha de base nas amostras com 70% de GBL (Figura 67).

Tabela 15 – Valores de T_g para os eletrólitos com 50% e 70% de GBL.

Amostra	T_g (°C)
PVB	15
P045	14
PVB045	1
PF045	5
P047	-
PF047	-
PVB047	-

*erro médio $\pm 1^\circ\text{C}$

Além da mudança de linha de base atribuída à transição vítrea para os eletrólitos com 50% observada nos resultados de DSC, todas as amostras, inclusive as com 70% de GBL, também revelaram um fenômeno endotérmico entre 150 e 200°C referentes à fusão cristalina dos eletrólitos.

Os índices de cristalinidade dos eletrólitos com o GBL também foram calculados a partir dos dados obtidos pelas análises de DSC utilizando a Equação 24. Os resultados destas análises estão listados na Tabela 16. Através da qual, observa-se que os eletrólitos obtidos a partir do PVB são menos cristalinos que o PEO (80%) ¹⁰¹. Tais resultados estão coerentes com a literatura, onde é relatado que a presença de GBL reduz a cristalinidade do material, uma vez, que os eletrólitos com 70% de GBL possuem menores índices de cristalinidade àqueles obtidos para os eletrólitos com 50% de GBL. Contudo, comparando os valores de cristalinidade para as amostras com e sem GBL, constata-se que estas últimas possuem valores menores.

Tabela 16 – Valores de entalpia de fusão e grau de cristalinidade dos eletrólitos a base de PVB

Eletrólito	ΔH_f (J/g)	Cristalinidade (%)
P045	138,20	62,6
PVB045	133,35	60,4
PF045	140,30	63,5
P047	64,74	29,3
PVB047	124,10	56,2
PF047	98,78	44,7

4.9 – Análise Térmica Dinâmico Mecânica

As amostras de PVB01-05, ao invés de análise por DSC, foram submetidas à análise térmica dinâmico-mecânica (DMA) cujos resultados estão mostrados na Figura 68.

Figura 68 – Gráfico de $\tan \delta$ versus temperatura para as amostras de PVB01 a 05.

Análises de DMA permitiram identificar os valores das Tgs e a temperatura em que os eletrólitos cristalizam. Foram obtidos gráficos de $\tan \delta$, que é o quociente das curvas do módulo elástico e o módulo viscoso do eletrólito. Os valores das Tgs foram

obtidos a partir do pico de maior inflexão em cada gráfico, e as temperaturas onde ocorrem as fusões cristalinas foram obtidas a partir do “ombro” formado ao lado da curva que indica o valor da T_g ¹⁰². Os valores obtidos estão contidos na Tabela 17.

Tabela 17 – Valores de T_g e da temperatura de fusão da fase cristalina das amostras de PVB01-05.

Amostra	T_g (°C)*	Fusão Cristalina (°C)
PVB01	27	-
PVB02	25	-
PVB03	31	-
PVB04	34	66,55
PVB05	30	61,80

*erro médio $\pm 1^\circ\text{C}$.

Os valores de T_g obtidos podem implicar em uma menor contribuição dos movimentos das cadeias em temperatura ambiente, provavelmente, a condução não terá uma grande contribuição dos movimentos das cadeias do polímero.

Vale ressaltar que a adição de LiI/I_2 culminou na diminuição da T_g do polímero²⁶. Como referência, o valor do T_g do PVB é 50°C .

4.10 – Dispositivos Eletrocrômicos

Um dos propósitos para a caracterização dos eletrólitos é a aplicação em dispositivos eletroquímicos. Um exemplo desses dispositivos é a janela eletrocrômica (ECD) que muda a coloração devido à aplicação de corrente ou potencial elétrico⁴¹. Desta maneira, no intuito de verificar o desempenho dos eletrólitos caracterizados, os mesmos foram aplicados em dispositivos eletrocrômicos com 2 cm^2 de área com a ajuda da Dra. Franciani Sentanin.

Como o PVB04 apresentou a melhor condutividade, o mesmo foi utilizado como eletrólito em um dispositivo eletrocrômico com configuração $\text{ITO}/\text{WO}_3/\text{Eletrólito}/\text{CeO}_2\text{-TiO}_2/\text{ITO}$. O dispositivo foi submetido às análises eletroquímicas para verificar o desempenho do mesmo. A Figura 69 revela uma densidade de carga de $8,5\text{ mC}/\text{cm}^2$ da janela eletrocrômica com o eletrólito PVB04. A razão de carga catódica/anódica deste ensaio foi de 0,97, mostrando que o processo de intercalação/desintercalação

dos íons de lítio no dispositivo é quase reversível. O processo é totalmente reversível quando a razão carga catódica/anódica é igual a 1.

Figura 69 – Densidade de carga do dispositivo eletrocromico com a configuração WO_3 /membrana PVB04/ CeO_2 - TiO_2 ; potenciais aplicados de $-2,0 \text{ V}/+1,8 \text{ V}$ por 15 s/15 s.

A Figura 70 apresenta o voltamograma da janela, realizado a uma velocidade de varredura de $50 \text{ mV}/\text{s}$, com potenciais aplicados entre $-2,0 \text{ V}$ e $1,8 \text{ V}$, para o 10º ciclo de varredura, onde é possível observar um pico anódico a $-0,9 \text{ V}$ correspondendo à extração de íons de lítio e elétrons do filme de WO_3 .

Figura 70 – Voltametria cíclica do dispositivo eletrocromico com a configuração WO_3 /membrana PVB04/ CeO_2 - TiO_2 ; potenciais aplicados de $-2,0 \text{ V}/+1,8 \text{ V}$.

A Figura 71 apresenta a transmitância da janela, onde se observa a diferença pequena (12%) entre o estado colorido e descolorido. O baixo valor é, provavelmente, resultado da adição de iodo para a formação do par redox, que propiciou uma coloração mais escura ao eletrólito.

Figura 71 – Transmitância do dispositivo eletrocromico com a configuração WO_3 /membrana PVB04/ CeO_2 - TiO_2 ; potenciais aplicados de $-2,0 \text{ V}/+1,8 \text{ V}$.

Como o eletrólito PVB04, os eletrólitos PF04 e P04 também apresentaram as melhores condutividades, e, portanto, os mesmos foram aplicados em dispositivos eletrocromicos com configuração ITO/WO_3 /Eletrólito/ CeO_2 - TiO_2 / ITO . A Figura 72 mostra os valores de densidade de carga catódica/anódica, obtidas por cronoamperometria, para ambas as janelas (aplicação de potencial fixo por um tempo determinado). A janela com PF04 apresentou uma densidade de carga de $-1,8 \text{ mC}/\text{cm}^2$ após 15 s de aplicação de potencial de $-1,8 \text{ V}$ promovendo a coloração azul do dispositivo. A aplicação de $2,0 \text{ V}$ de potencial oposto promoveu a descoloração da janela. A razão de carga catódica/anódica foi de 0,82 revelando que o processo de inserção/extração não é completamente reversível. Por sua vez, a janela com P04 apresentou uma densidade de carga de $-1,5 \text{ mC}/\text{cm}^2$ após 15 s de aplicação de potencial de $-1,8 \text{ V}$ promovendo também a coloração azul do dispositivo. A aplicação de $2,0 \text{ V}$ de potencial oposto promoveu a descoloração da janela. A razão de carga catódica/anódica foi de 0,59, indicando uma baixa reversibilidade eletroquímica. Esse

evento pode ser justificado à ocorrência de reações específicas relacionadas à natureza do eletrólito ²³. Esse evento, também, é refletido nos voltamogramas expostos na Figura 73, onde se observa um pico de oxidação em 0,1 V para ambas as janelas e mais pronunciado para a janela eletrocromica com P04. Essa ocorrência se deve, provavelmente, a uma maior disposição de sal não dissociado no meio, o que deve culminar em reações redox extrínsecas ao processo eletrocromico.

Figura 72 – Densidade de carga do dispositivo eletrocromico com a configuração WO₃/membrana PVB04/CeO₂-TiO₂; potenciais aplicados de -2 V/+1,8 V por 15 s/15 s.

A diferença nos valores de densidade de carga e nos valores de correntes exibidos nos voltamogramas pode ser justificada pela diferença nos valores de condutividade dos eletrólitos aplicados nas janelas eletrocromicas. Como discutido anteriormente, o P04 apresentou uma condutividade menor em relação ao PF04 por ter uma porcentagem maior de cristalinidade, fato que prejudicou a condução iônica do mesmo, além de provocar reações químicas, em princípio, não desejadas por parte do LiClO₄ não dissociado no eletrólito. Consequentemente, isso refletiu diretamente na eficácia da janela.

Além de medidas de densidade de carga, também foram efetuadas as análises voltamétricas, como mostrado na Figura 73. Os voltamogramas das janelas com eletrólitos de P04 e PF04 foram obtidos a uma velocidade de varredura de 50 mV/s,

com potenciais aplicados entre -2,0 V e 1,8 V, em ciclo único (Figura 73). É possível observar um pico anódico a -1,2 V e um pico catódico a 0,09 V para a janela com P04, um pico catódico em -0,19 V e um pico catódico em 0,09 V para a janela com PF04. Essas etapas correspondem à extração e inserção de íons lítio e elétrons do filme de WO_3 , respectivamente.

Figura 73 – Voltametrias cíclicas dos dispositivos eletrocromicos com a configuração WO_3 /membrana P04(PF04)/ CeO_2 - TiO_2 ; potenciais aplicados de -2,0 V/+1,8 V.

Como os dispositivos eletrocromicos mudam de coloração após a aplicação de potencial ou corrente, esse fenômeno foi monitorado através de medidas de transmitância. A Figura 74 e a Figura 75 mostram os valores de transmitâncias das janelas no intervalo do espectro eletromagnético de 200 e 1100 nm, para os estados inicial, colorido e descolorido, este último sobreposto com os valores de transmitância no estado inicial.

Figura 74 – Transmitâncias da janela com P04 no estado inicial (curva preta), colorido após aplicar 1,8 V por 15 s (curva vermelha) e descolorido (curva verde) após aplicar 2,0 V por 15 s.

A análise dos dados obtidos revela que a janela com P04 apresentou uma diferença de 10,5% entre o estado colorido e descolorido, e a janela com PF04 apresentou uma diferença de 9,3% em 600 nm. Esses valores estão abaixo dos valores obtidos no nosso grupo para as janelas com eletrólitos à base de polímeros naturais ^{19-22, 103}. Para efeito de comparação, também foram feitas as análises espectroscópicas das membranas eletrolíticas usadas na construção de janelas. Os resultados dessas análises são mostrados na Figura 76 e na Figura 77. Observou-se que os valores de transmitâncias, no caso da janela com PF04, ficaram abaixo do esperado (80%) devido, provavelmente, à uma baixa transmitância dos filmes de WO_3 e $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, uma vez que os eletrólitos P04 e PF04 apresentaram valores de transmitância de 84 e 81%, respectivamente (Figuras 76 e 77), que são valores comparáveis aos valores de transmitância de EPs encontrados na literatura ¹⁹⁻²².

Figura 75 – Transmitâncias da janela com PF04 no estado inicial (curva preta), colorido após aplicar 1,8 V por 15 s (curva vermelha) e descolorido (curva verde) após aplicar 2,0 V por 15 s.

Figura 76 – Espectro UV-Vis do eletrólito P04.

Figura 77 – Espectro UV-Vis do eletrólito PF04.

Afim de verificar o desempenho das amostras dos eletrólitos com GBL, os eletrólitos P047 e PF047 foram aplicados em dois dispositivos eletrocromáticos com 2 cm² de área. A Figura 78 mostra os valores de densidade de carga catódica/anódica, obtidas por cronoamperometria, para ambas as janelas. A janela com P047 apresentou uma densidade de carga de -1,8 mC/cm² após 15 s de aplicação de potencial de -1,8 V promovendo a coloração azul do dispositivo. A aplicação de 2,0 V de potencial oposto promoveu a descoloração da janela. A razão de carga anódica/catódica de 0,85 revela que o processo de inserção/extração não é completamente reversível. Por sua vez, a janela com PF045 apresentou uma densidade de carga de -1,7 mC/cm² após 15 s de aplicação de potencial de -2,0 V promovendo a coloração azul do dispositivo. A aplicação de 1,8 V de potencial oposto promoveu a descoloração da janela. A razão de carga anódica/catódica foi de 1, indicando uma total reversibilidade eletroquímica.

Figura 78 – Densidade de carga das janelas com P047 (curva azul) e PF047 (curva verde); potenciais aplicados de $-1,8$ V/ $+2,0$ V por 15 s/15 s e da janela com PF045 (curva vermelha) com potenciais aplicados de $-2,0$ V/ $+1,8$ V por 15 s/15 s .

Além de medidas de densidade de carga também foram efetuadas as análises voltamétricas, como mostrado na Figura 79. Nos experimentos laboratoriais os voltamogramas cíclicos foram obtidos a uma velocidade de varredura de 50 mV/s, com potenciais aplicados entre -2,2 V e 1,8 V para a janela com P047 e entre -2,2 V e 1,8 V para a janela P047, em ciclo único. Nesta figura é possível observar um pico anódico em -0,17 V e um pico catódico em -1,76 V para a janela com P047, um pico anódico em 0,41 V e um aumento da corrente catódica para a janela com PF047. Esses picos correspondem à inserção e extração de íons lítio e elétrons do filme de WO_3 e são relacionados aos processos de coloração e descoloração, respectivamente.

Além disso, observa-se na Figura 79, que as correntes medidas são muito baixas, o que corrobora com baixo valor de densidade de cargas mostrado na Figura 78.

Figura 79 – Voltamogramas das janelas electrocrômicas com P04 (curva azul) e PF04 (curva verde).

Como os dispositivos electrocrômicos mudam de coloração após a aplicação de potencial ou corrente, esse fenômeno foi monitorado através de medidas de transmitância. As Figuras 80 e 81 mostram os valores de transmitâncias das janelas para os estados inicial, colorido e descolorido, este último sobreposto com os valores de transmitância no estado inicial, o que indica a reversibilidade do processo electrocrômico.

Figura 80 – Transmitâncias da janela com P047 no estado inicial (curva preta), colorido após aplicar - 1,8 V por 15 s (curva vermelha) e descolorido (curva verde) após aplicar 2,0 V por 15 s.

Figura 81 – Transmitâncias da janela com PF047 no estado inicial (curva preta), colorido após aplicar -1,8 V por 15 s (curva vermelha) e descolorido (curva verde) após aplicar 2,0 V por 15 s.

A análise dos dados obtidos revela que a janela com P047 apresentou uma diferença de em torno de 7% entre o estado colorido e descolorido e a janela com PF04 apresentou uma diferença de em torno de 2% em 550 nm. Esses valores estão abaixo dos valores obtidos no nosso grupo para as janelas com eletrólitos à base de polímeros naturais ^{19-22, 103}.

4.11 – Célula Solar

O segundo tipo de dispositivo eletroquímico investigado foi a célula solar. Utilizou-se os eletrólitos que contêm o par redox I_3^-/I^- , com e sem o aditivo GBL. A Figura 82 exibe a curva $I \times V$ para o protótipo de célula solar realizado com iluminações de 10 mW/cm² e 100 mW/cm², uma vez, que a eficiência das células solares depende da iluminação ¹⁰⁴. O eletrólito utilizado no dispositivo foi o PVB04.

Figura 82 – Curvas I-V para a DSSC com PVB04 com a iluminação de 10 e 100 mW/cm².

Observa no gráfico que a intensidade de corrente variou entre 8×10^{-5} e $1,2 \times 10^{-4}$ mA/cm² quando se variou a intensidade da radiação da fonte luminosa de 10 para 100 mW/cm², além da diminuição na eficiência de conversão de 0,94% para 0,85%. Esses valores estão abaixo dos valores encontrados na literatura para eletrólitos líquidos, porém bem próximos dos obtidos no trabalho de Nogueira e col. 2006 ¹⁰⁵. A baixa eficiência obtida pode ser explicada pelo fato de que o eletrólito foi depositado na célula solar na forma sólida. Os resultados, contudo, podem ser melhorados com aplicação do eletrólito em forma viscosa para proporcionar uma melhor penetração do eletrólito no filme de TiO₂.

A Figura 83 mostra as curvas I-V para a DSSC com PVB04 em duas proporções diferentes de I⁻/I₂. Para a comparação os resultados foram agrupados na Tabela 18.

Figura 83 – Curvas I-V para a DSSC com PVB04 com 10:1 e 10:2 m/m de I⁻/I₂ após a iluminação com 100 mW/cm².

Tabela 18 – Valores de corrente (I_{sc}), potencial (V_{oc}), fator de preenchimento (FF) e eficiência (η) obtidos para a DSSC com PVB04 com diferentes proporções de I⁻:I₂ de 10:1 e 10:2

Eletrólito	I_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
PVB04 (10:1)	0,77	0,74	0,57	0,31
PVB04 (10:2)	1,09	0,61	0,66	0,41

Observou-se, no gráfico da Figura 83, um valor de corrente de 1,1 mA/cm² quando se utilizou a razão de 10:2 m/m de I⁻/I₂ e 0,78 mA/cm² quando se utilizou a razão 10:1 m/m de I⁻/I₂ na produção do eletrólito. Obteve-se um aumento na eficiência fotovoltaica ao diminuir a razão de I⁻/I₂ no preparo do eletrólito, a célula solar teve a eficiência aumentada de 0,31% para 0,41%. Esse valor ainda está aquém dos valores encontrados na literatura para eletrólitos poliméricos géis ¹⁰⁵. Comparando os resultados obtidos aos resultados alcançados por Nogueira e col. 2006 ¹⁰⁵, pode-se inferir que um dos motivos da baixa eficiência é o fato de que os eletrólitos em questão possuem condutividade na ordem de 10⁻⁴ S/cm, enquanto os eletrólitos aplicados por Nogueira e col. possuem condutividades na ordem de 10⁻³ S/cm. Por isso, a fim de melhorar os resultados com eletrólitos à base de PVB, foi adicionado um plastificante

no eletrólito, γ -butirolactona (GBL), que possui um alto ponto de ebulição e que tende a contribuir para um aumento na condutividade dos eletrólitos.

Os valores de eficiência extremamente baixos, quando comparados aos valores de 1,75% (sob iluminação de 10 mW/cm^2) para células solares com eletrólito à base de poli(epiclorohidrina-co-óxido de etileno) (com valores de condutividade na ordem de 10^{-4} S/cm)¹⁰⁵ são justificados pela rápida evaporação do solvente residual presente nos eletrólitos. Isso fez com que as cadeias poliméricas perdessem a mobilidade, prejudicando assim, a condução iônica. Outro fator prejudicial foi o valor de cristalinidade do PVB04, 44%, considerado relativamente alto.

Desta maneira, com o objetivo de obter melhores resultados de eficiência fotovoltaica, aplicou-se o eletrólito que continha o aditivo GBL, i.e., o PVB049 (10:2) na célula solar. As curvas I-V, os valores de corrente (I_{sc}), potencial (V_{oc}), fator de preenchimento (FF) e eficiência (η) estão representados na Figura 84 e na Tabela 19, respectivamente.

Figura 84 – Curvas I-V para o protótipo de célula solar com o PVB049 sob a iluminação de 100 mW/cm^2 .

Tabela 19 – Valores de corrente (I_{sc}), potencial (V_{oc}), fator de preenchimento (FF) e eficiência (η) obtidos para a DSSC com PVB049

Medida	I_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
1	5,98	0,74	0,46	2,15
2	5,66	0,74	0,51	2,06
Média	5,82	0,74	0,49	2,10

Comparando a Tabela 18 com a Tabela 19, observa-se um aumento nos valores de corrente (I_{sc}), potencial (V_{oc}), fator de preenchimento (FF) e eficiência (η) após a aplicação do eletrólito PVB049 na DSSC. Análises microscópicas do filme de TiO₂ realizadas por Roberson e col.¹⁰⁶, mostram que o mesmo tem uma superfície irregular e porosa, portanto há a necessidade de que o eletrólito seja viscoso para que ocorra um melhor contato entre o eletrólito e o filme de TiO₂-corante. Como o eletrólito PVB049, com razão de 90:10 de GBL:PVB (m/m), é mais viscoso quando comparado com o eletrólito PVB04, o que ajuda explicar os maiores valores de eficiência, fotocorrente e potencial quando o PVB049 foi aplicado.

A adição de GBL à composição do eletrólito PVB04 proporcionou a obtenção de resultados um pouco melhores quando comparados aos obtidos por Nogueira e col.¹⁰⁵, porém, ainda abaixo dos encontrados para eletrólitos géis, derivados do PEO com valores de Tgs subambientes⁷⁶. Isso pode ser justificado, provavelmente, por uma possível dificuldade de penetração do gel no filme de TiO₂-corante ou outros fenômenos ainda não identificados.

5 – CONCLUSÕES

O presente trabalho apresentou os resultados de preparação, caracterização e aplicação, em dispositivos eletroquímicos, de eletrólitos poliméricos à base de PVB com diferentes sais de lítio, sendo LiI/I_2 (amostras PVB01-05), LiClO_4 (amostras P01-05) e LiCF_3SO_3 (amostras PF01-05) e, também, contendo plastificante GBL na quantidade de 50, 70% e 90% nas amostras P, PF e PVB. Os melhores valores de condutividade iônica de $1,34 \times 10^{-4}$ e $1,66 \times 10^{-4}$ S/cm a 28°C , foram obtidas para as amostras PVB04 e PF04, respectivamente. O valor da condutividade da amostra P04 foi de $5,95 \times 10^{-5}$ S/cm. Dos resultados obtidos, pode-se concluir que a condução iônica dos eletrólitos sem plastificante pode ser explicada pelo modelo Volgel-Tammann-Fulcher (VTF), que relaciona os movimentos das cadeias poliméricas com o deslocamento dos portadores de cargas (íons). Foi observado que esse comportamento é mais pronunciado em amostras com uma maior quantidade de sal adicionado, e evidenciado pelos valores dos coeficientes das equações de cada curva obtida. Os eletrólitos contendo GBL apresentaram o modelo de condução do tipo Grotthuss e/ou Arrhenius e os valores de condutividade a 28°C na ordem de 10^{-6} a 10^{-5} S/cm, sendo o melhor valor ($2,21 \times 10^{-4}$ S/cm) foi registrado para a amostra P045 e o valor mais baixo ($3,96 \times 10^{-6}$ S/cm) foi obtido para a amostra PVB045. Dentre todos os eletrólitos, o PVB049 foi o que apresentou a melhor condutividade iônica ($7,99 \times 10^{-4}$ S/cm). Os espectros de infravermelho de todas as amostras com sais de lítio mostraram um deslocamento da banda de carbonila de 1700 cm^{-1} para, aproximadamente, 1640 cm^{-1} , indicando a provável ocorrência da coordenação dos átomos de lítio com os oxigênios provenientes das carbonilas do polímero. Adicionalmente foram observadas bandas na região de 618 cm^{-1} atribuídas à ligação do tipo carbono-halogênio (C-X). Os espectros de Raman confirmaram a presença de poliodetos no eletrólito contendo LiI e I_2 , da série PVB03-05. Foi, também, verificado, para o eletrólito PVB04, que a intensidade das bandas depende da quantidade de LiI e I_2 adicionados. Os difratogramas de raios-X mostraram que a adição de sal de lítio ao PVB promove a diminuição da cristalinidade de 60% para 49% (PF04) e 42% (PVB04), portanto, os eletrólitos continuam sendo semicristalinos. Foi verificado que as amostras PVB04 e PF04 não possuem picos de cristalinidade evidentes, diferentemente do eletrólito P04, que apresentou picos idênticos, em 2θ , aos

observados no difratograma do LiClO_4 . As amostras com GBL apresentaram uma menor cristalinidade do que as amostras de PVB-sal, sendo que, o menor valor de cristalinidade foi registrado para a amostra PVB047 (10,5%). A microscopia eletrônica de varredura (MEV) revelou a presença de possíveis aglomerados de LiClO_4 em quase todas as amostras, o que foi confirmado pelas análises de EDX para o eletrólito P04. As amostras com o plastificante GBL, mostraram superfícies mais irregulares do que os eletrólitos sem aditivo. A amostra de PVB foi submetida à análise termográfica evidenciando uma perda de 4% da massa inicial até 300°C e uma perda de 84% da massa até 450°C num único evento comprovando a elevada estabilidade térmica do PVB. As análises de DSC permitiram determinar a T_g dos eletrólitos e concluir que a adição de uma maior quantidade de sal ao sistema culmina em uma menor T_g . Os valores de T_g diminuíram de 15°C, para o PVB, até -12°C, para a amostra PF05. Através dos picos de fusão dos termogramas foi possível determinar os valores de cristalinidade dos eletrólitos, que variou entre 40% e 46%, além de confirmar o caráter semicristalino dos mesmos. Também foi calculada a cristalinidade das amostras com GBL, obteve-se valores entre 44,4% para amostra PF047 e 63,5% para a amostra PF045. As amostras de PVB01 a 05 foram submetidas às análises térmicas dinâmico-mecânicas que também forneceram os dados de temperatura de transição vítrea que variou entre 27 °C (PVB01) e 34°C (PVB04).

Os eletrólitos com os maiores valores de condutividade (PVB04, PF04 e P04) foram aplicados em dispositivos eletrocromicos. A janela apresentou 12% de mudança de coloração entre transparente e azul, quando se utilizou o PVB04, 11% quando se utilizou o P04 e 9% quando se utilizou o PF04. As densidades de carga inserida/extraída de -1,8 mC/cm² e -1,5 mC/cm² para as janelas com PF04 e P04, respectivamente. As janelas mostraram uma razão de carga inserida/extraída de 0,82 e 0,59 para as janelas com eletrólitos PF04 e P04, respectivamente. Os eletrólitos com o plastificante GBL também foram aplicados em dispositivos eletrocromicos, as janelas apresentaram uma mudança de coloração entre transparente e azul de aproximadamente 7% e 2% quando se utilizou P047 e PF047, respectivamente. As densidades de carga foram de -1,55 mC/cm² e -0,56 mC/cm² para os ECD contendo eletrólitos P047 e PF047, respectivamente. A janela com o eletrólito PF045 teve menor valor de densidade de carga inserido de -1,7 mC/cm², mas foi a que apresentou a melhor reversibilidade de 1. Por fim, os eletrólitos sem aditivo foram aplicados em pequenas células solares, revelando uma eficiência média de 0,41%. A adição de

GBL à composição de eletrólito promoveu um aumento de eficiência fotovoltaica para 2,1%. Esses resultados são promissores para futuras investigações e eventuais aplicações práticas.

REFERÊNCIAS

- [1] FENTON, D. E.; PARKER, J. M.; WRIGHT, P. V. Complexes of alcali-metal ions with poly(ethylene oxide). **Polymer**, v. 14, n. 11, p. 589-589, 1973.
- [2] WRIGHT, P. V. Electrical conductivity in ionic complexes of poly(ethylene oxide). **British Polymer Journal**, v. 7, n. 5, p. 319-327, 1975.
- [3] ARMAND, M.; DUCLOT, M. T.; CHABAGNO, J. M. Polymeric solid electrolytes. In: Second International Meeting on Solid State Electrolytes, 1978, St. Andrews, Scotland, p. 6-5.
- [4] ARMAND, M. B.; CHABAGNO, J. M.; DUCLOT, M. J. Poly-ethers as solid electrolytes. In: International Conference on Fast Ion Transport in Solids, Electrodes and Electrolytes, 1979, Lake Geneva, Wisconsin, U.S.A., Elsevier North-Holland, New York, Amsterdam, Oxford, p.
- [5] ARMAND, M. B. Polymer Electrolytes. **Annual Review of Materials Science**, v. 16, n., p. 245-261, 1986.
- [6] ARMAND, M. Polymer electrolytes - An overview. **Solid State Ionics**, v. 9-10, n. DEC, p. 745-754, 1983.
- [7] WRIGHT, P. V. Electrical conductivity in complexes of poly(ethylene oxide). **British Polymer Journal**, v. 7, n., p. 319-327, 1975.
- [8] GRAY, F. M. Transport properties: effects of dynamic disorder. In: Solid Polymer Electrolytes: Fundamentals and Technological Applications. New York, USA: VCH Publishers Inc., 1991. p.
- [9] GRAY, F. M. An Interpretation of Raman Spectral Data for Polymer Electrolytes in the Light of New Evidence for Ion Association in Dilute-Solution. **Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics**, v. 29, n. 11, p. 1441-1445, 1991.
- [10] VIEIRA, D. F.; AVELLANEDA, C. O.; PAWLICKA, A. Conductivity study of a gelatin-based polymer electrolyte. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 4, p. 1404-1408, 2007.
- [11] PRADHAN, D. K.; CHOUDHARY, R. N. P.; SAMANTARAY, B. K.; KARAN, N. K.; KATIYAR, R. S. Effect of plasticizer on structural and electrical properties of polymer nanocomposite electrolytes. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 2, n. 11, p. 861-871, 2007.

- [12] FAUTEUX, D.; MASSUCCO, A.; MCLIN, M.; VANBUREN, M.; SHI, J. Lithium Polymer Electrolyte Rechargeable Battery. **Electrochimica Acta**, v. 40, n. 13-14, p. 2185-2190, 1995.
- [13] BRUCE, P. G.; GRAY, F. M.; SHI, J.; VINCENT, C. A. Ionic Transport in Polymer Electrolytes. **Philosophical Magazine a-Physics of Condensed Matter Structure Defects and Mechanical Properties**, v. 64, n. 5, p. 1091-1099, 1991.
- [14] KUFIAN, M. Z.; AZIZ, M. F.; SHUKUR, M. F.; RAHIM, A. S.; ARIFFIN, N. E.; SHUHAIMI, N. E. A.; MAJID, S. R.; YAHYA, R.; AROF, A. K. PMMA–LiBOB gel electrolyte for application in lithium ion batteries. **Solid State Ionics**, v. 208, n. 0, p. 36-42, 2012.
- [15] VONDRÁK, J.; AMP, X.; SEDLAŘI; KOVÁ, M.; VELICKÁ, J.; KLÁPŠTĚ, B.; NOVÁK, V.; TĚZSLAV; REITER, J. Gel polymer electrolytes based on PMMA. **Electrochimica Acta**, v. 46, n. 13–14, p. 2047-2048, 2001.
- [16] STEVENS, J. R.; SUCH, K.; CHO, N.; WIECZOREK, W. Polyether-PMMA adhesive electrolytes for electrochromic applications. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 39, n. 2–4, p. 223-237, 1995.
- [17] ANDRE, D.; LENEST, J. F.; CHERADAME, H. Ionic-Conductivity of Macromolecular Networks .2. Networks with Nitrocellulose and Polyether Bases, Charged with Sodium Tetraphenyl Boride. **European Polymer Journal**, v. 17, n. 1, p. 57-61, 1981.
- [18] REGIANI, A. M.; PAWLICKA, A.; CURVELO, A. A. S.; GANDINI, A.; LE NEST, J. F. Hidroxietil celulose enxertada com poliéteres **Polímeros, Ciência e Tecnologia**, v., n., p. 45-50, 1999.
- [19] PONEZ, L. Ion-Conducting Membranes Based on Gelatin and Containing LiI/I₂ for Electrochromic Devices. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 554, n. 1, p. 239, 2012.
- [20] IWAKI, Y. O. Sodium Alginate-Based Ionic Conducting Membranes. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 554, n. 1, p. 221, 2012.
- [21] RAPHAEL, E.; AVELLANEDA, C. O.; MANZOLLI, B.; PAWLICKA, A. Agar-based films for application as polymer electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 4, p. 1455-1459, 2010.

- [22] MATTOS, R. I. Enhancement of Electrical Conductivity in Plasticized Chitosan Based Membranes. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 554, n. 1, p. 150, 2012.
- [23] PAWLICKA, A.; SENTANIN, F.; FIRMINO, A.; GROTE, J. G.; KAJZAR, F.; RAU, I. Ionically conducting DNA-based membranes for eletrochromic devices. **Synthetic Metals**, v. 161, n. 21–22, p. 2329-2334, 2011.
- [24] LEDWON, P.; ANDRADE, J. R.; LAPKOWSKI, M.; PAWLICKA, A. Hydroxypropyl cellulose-based gel electrolyte for electrochromic devices. **Electrochimica Acta**, v. 159, n. 0, p. 227-233, 2015.
- [25] XU, J.; LI, Y. B.; GE, D. Y.; LIU, B. H.; ZHU, M. Y. Experimental investigation on constitutive behavior of PVB under impact loading. **International Journal of Impact Engineering**, v. 38, n. 2-3, p. 106-114, 2011.
- [26] GOPAL, S.; AGNIHOTRY, S. A.; GUPTA, V. D. Ionic conductivity in poly(vinyl butyral) based polymeric electrolytes: Effect of solvents and salts. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 44, n. 3, p. 237-250, 1996.
- [27] OZER, N.; TEPEHAN, F.; BOZKURT, N. An all-gel electrochromic device. **Thin Solid Films**, v. 219, n. 1-2, p. 193-198, 1992.
- [28] KOBAYASHI, N.; MIURA, S.; NISHIMURA, M.; GOH, Y. Gel electrolyte-based flexible electrochromic devices showing subtractive primary colors. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 4, p. 1643-1647, 2007.
- [29] WATANABE, M.; MIZUMURA, T. Conductivity study on ionic liquid/polymer complexes. **Solid State Ionics**, v. 86-8, n., p. 353-356, 1996.
- [30] GOPAL, S.; RAMCHANDRAN, R.; AGNIHOTRY, R. S. A. Polyvinyl butyral based solid polymeric electrolytes: Preliminary studies. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 45, n. 1, p. 17-25, 1997.
- [31] KOBAYASHI, N.; CHINONE, H.; MIYAZAKI, A. Polymer electrolyte for novel electrochromic display. **Electrochimica Acta**, v. 48, n. 14-16, p. 2323-2327, 2003.
- [32] HONG, B. C.; KAWANO, K. Organic dye-doped thin films for wavelength conversion and their effects on the photovoltaic characteristics of CdS/CdTe solar cell. **Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers**, v. 43, n. 4A, p. 1421-1426, 2004.

[33] ARMAND, M.; TARASCON, J. M. Building better batteries. **Nature**, v. 451, n. 7179, p. 652-657, 2008.

[34] MONK, P. M. S.; MORTIMER, R. J.; ROSSEINSKY, D. R. **Electrochromism, Fundamentals and Applications**. Federal Republic of Germany: VCH Weinheim, 1995.

[35] KOBOSEW, N.; NEKRASSOW, N. I. Formation of free hydrogen atoms in the cathode polarisation of metals. **Zeitschrift Fur Elektrochemie Und Angewandte Physikalische Chemie**, v. 36, n., p. 529-544, 1930.

[36] BRIMM, E. O.; BRANTLEY, J. C.; LORENZ, J. H.; JELLINEK, M. H. Sodium and potassium tungsten bronzes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 11, p. 5427-5432, 1951.

[37] PLATT, J. R. ELECTROCHROMISM, A POSSIBLE CHANGE OF COLOR PRODUCIBLE IN DYES BY AN ELECTRIC FIELD. **Journal of Chemical Physics**, v. 34, n. 3, p. 862-&, 1961.

[38] DEB, S. K. A novel electrophotographic system. **Applied Optical Supplements**, v. 3, n., p. 192-195, 1969.

[39] DEB, S. K. Optical and photoelectric properties and color centers in thin-films of tungsten oxide. **Philosophical Magazine**, v. 27, n. 4, p. 801-822, 1973.

[40] DEB, S. K. **Electrophotographic element with reversible image formation - has ion conductive layer and electrochromic layer contg. material which alters in absorption state in electric field** n. US4324622-A.

[41] PAWLICKA, A. Development of electrochromic devices. **Recent Patents on Nanotechnology**, v. 3, n., p. 177-181, 2009.

[42] NIKLASSON, G. A.; GRANQVIST, C. G. Electrochromics for smart windows: thin films of tungsten oxide and nickel oxide, and devices based on these. **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, n. 2, p. 127-156, 2007.

[43] ROSSEINSKY, D. R.; MORTIMER, R. J. Electrochromic systems and the prospects for devices. **Advanced Materials**, v. 13, n. 11, p. 783-793, 2001.

[44] "DreamLiner, Boeing 787." <http://www.boeing.com/commercial/787/> . Acesso em: 08/09/2015.

- [45] MA, C.; TAYA, M.; XU, C. Y. Smart Sunglasses Based on Electrochromic Polymers. **Polymer Engineering and Science**, v. 48, n. 11, p. 2224-2228, 2008.
- [46] GRANQVIST, A. **Handbook of Inorganic Electrochromic Materials** Elsevier Science, 1995.
- [47] LAMPERT, C. M. Smart switchable glazing for solar energy and daylight control. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 52, n. 3-4, p. 207-221, 1998.
- [48] VIEIRA, D. F.; PAWLICKA, A. Optimization of performances of gelatin/LiBF₄-based polymer electrolytes by plasticizing effects. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 4, p. 1489-1494, 2010.
- [49] ASSIS, L. M. N.; PONEZ, L.; JANUSZKO, A.; GRUDZINSKI, K.; PAWLICKA, A. A green-yellow reflective electrochromic device. **Electrochimica Acta**, v. 111, n., p. 299-304, 2013.
- [50] GRANQVIST, C. G.; AVENDANO, E.; AZENS, A. Electrochromic coatings and devices: survey of some recent advances. **Thin Solid Films**, v. 442, n. 1-2, p. 201-211, 2003.
- [51] HEUSING, S.; AEGERTER, M. A. Sol-gel coatings for electrochromic devices. In: *Handbook of Sol-Gel Science and Technology - Applications of sol-gel technology* S. Sakka. Boston: Kluwer, 2005. p. 719-760.
- [52] SENTANIN, F.; PONEZ, L.; PAWLICKA, A. Electrochromic windows with PVB electrolytes. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 604, n., p. 107-116, 2014.
- [53] FERNANDES, M.; LEONES, R.; COSTA, A. M. S.; SILVA, M. M.; PEREIRA, S.; MANO, J. F.; FORTUNATO, E.; REGO, R.; DE ZEA BERMUDEZ, V. Electrochromic devices incorporating biohybrid electrolytes doped with a lithium salt, an ionic liquid or a mixture of both. **Electrochimica Acta**, v. 161, n. 0, p. 226-235, 2015.
- [54] MONK P.M.S., M. R. J., ROSSEINSKY D.R., VCH WEINHEIM. *Electrochromism, Fundamentals and Applications*. **Federal Republic of Germany**, v., n., 1995.
- [55] AVELLANEDA, C. O.; VIEIRA, D. F.; AL-KAHLOUT, A.; HEUSING, S.; LEITE, E. R.; PAWLICKA, A.; AEGERTER, M. A. All solid-state electrochromic devices with gelatin-based electrolyte. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 92, n. 2, p. 228-233, 2008.

[56] HEEGER, A. J. 25th Anniversary article: bulk heterojunction solar cells: understanding the mechanism of operation. **Advanced Materials**, v. 26, n. 1, p. 10-28, 2014.

[57] IBGE, "IDS 2010: país evolui em indicadores de sustentabilidade, mas ainda há desigualdades socioeconômicas e impactos ao meio ambiente". <https://groups.google.com/forum/#!topic/ceeapbh/oEw7wbM177A>. Acesso em: 12/11/15.

[58] AGENCIA EFE (2010). "AIE revisão para cima consumo mundial de petróleo para 2010 e 2011". <http://g1.globo.com/mundo/noticia/2010/08/aie-revisa-para-cima-consumo-mundial-de-petroleo-para-2010-e-2011.html>. Acesso em: 12/11/2015.

[59] "Radiação solar." Disponível em: https://pt.wikipedia.org/wiki/Radia%C3%A7%C3%A3o_solar . Acesso em: 08/09/2015.

[60] AGNALDO, J.; BASTOS, J.; CRESSONI, J.; VISWANATHAN, G. Células Solares de TiO₂ sensibilizado por corante. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 28, n. 1, p. 77-84, 2006.

[61] CRESESB, (2011). "Energia Solar - Princípios e Aplicações." http://www.cresesb.cepel.br/download/tutorial/tutorial_solar_2006.pdf . Acesso em: 12/11/2015.

[62] BECQUEREL, A. Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires. **Comptes Rendus**, v. 9, n. 567, p. 1839, 1839.

[63] ADAMS, W.; DAY, R. The Action of Light on Selenium. **Proceedings of the Royal Society of London**, v. 25, n. 171-178, p. 113-117, 1876.

[64] NOGUEIRA, A. F. **Celulas solares de" Gratzel" com eletrolito polimerico**. 2001. 171p. -Instituto de Química de Unicamp, Universidade de Campinas-UNICAMP, Campinas, 2001.

[65] GREEN, M. A. Silicon photovoltaic modules: a brief history of the first 50 years. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 13, n. 5, p. 447-455, 2005.

[66] SOLARTEC (2015). <http://www.solartec.com.br/> . Acesso em: 12/11/2015.

[67] KROEZE, J. E.; HIRATA, N.; SCHMIDT-MENDE, L.; ORIZU, C.; OGIER, S. D.; CARR, K.; GRATZEL, M.; DURRANT, J. R. Parameters influencing charge separation in solid-state dye-sensitized solar cells using novel hole conductors. **Advanced Functional Materials**, v. 16, n. 14, p. 1832-1838, 2006.

[68] NOGUEIRA, A. F.; LONGO, C.; DE PAOLI, M. A. Polymers in dye sensitized solar cells: overview and perspectives. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 248, n. 13-14, p. 1455-1468, 2004.

[69] GRÄTZEL, M. Photoelectrochemical cells. **Nature**, v. 414, n., p. 338, 2001.

[70] LORENZO, E.; ARAUJO, G. **Electricidad solar: ingeniería de los sistemas fotovoltaicos**. Madrid: Universidad Politécnica de Madrid, 1994.

[71] HANMIN, T.; XIAOBO, Z.; SHIKUI, Y.; XIANGYAN, W.; ZHIPENG, T.; BIN, L.; YING, W.; TAO, Y.; ZHIGANG, Z. An improved method to estimate the equivalent circuit parameters in DSSCs. **Solar Energy**, v. 83, n. 5, p. 715-720, 2009.

[72] RAUSCHENBACH, H. S. **Solar Cell Array Design Handbook: The Principles and Technology of Photovoltaic Energy Conversion**: Springer Netherlands, 2012.

[73] BEQUEREL, E. Studies of the effect of actinic radiation of sunlight by means of electrical currents. **Academic Science**, v. 9, n., p. 145, 1839.

[74] DESILVESTRO, H. (2008). "What Physical Factors Affect Current-Voltage Characteristics of Dye Solar Cells?". Disponível em: <
https://www.dyesol.com/media/wysiwyg/Documents/dsc-resource-library/What_Physical_Factors_Affect_Current-Voltage_Characteristics_of_Dye_Solar_Cells-Dyesol-Hans-Desilvestro-2008.pdf> . Acesso em: 22/10/2015.

[75] BENEDETTI, J. E.; DE PAOLI, M. A.; NOGUEIRA, A. F. Enhancement of photocurrent generation and open circuit voltage in dye-sensitized solar cells using Li⁺ trapping species in the gel electrolyte. **Chemical Communications**, v., n. 9, p. 1121-1123, 2008.

[76] BENEDETTI, J. E.; GONÇALVES, A. D.; FORMIGA, A. L. B.; DE PAOLI, M.-A.; LI, X.; DURRANT, J. R.; NOGUEIRA, A. F. A polymer gel electrolyte composed of a poly(ethylene oxide) copolymer and the influence of its composition on the dynamics and performance of dye-sensitized solar cells. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 4, p. 1246-1255, 2010.

[77] AVELLANEDA, C. O.; GONÇALVES, A. D.; BENEDETTI, J. E.; NOGUEIRA, A. F. Preparation and characterization of core-shell electrodes for application in gel electrolyte-based dye-sensitized solar cells. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 4, p. 1468-1474, 2010.

- [78] GLASSER, L.; JENKINS, H. D. B. Lattice Energies and Unit Cell Volumes of Complex Ionic Solids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, n. 4, p. 632-638, 2000.
- [79] YOSHIKAWA, M.; HIRAO, M.; ITO-AKITA, K.; OHNO, H. Ion conduction in zwitterionic-type molten salts and their polymers. **Journal of Materials Chemistry**, v. 11, n. 4, p. 1057-1062, 2001.
- [80] WANG, Y.-J.; PAN, Y.; WANG, L.; PANG, M.-J.; CHEN, L. Conductivity studies of plasticized PEO-Lithium chlorate-FIC filler composite polymer electrolytes. **Materials Letters**, v. 59, n. 24-25, p. 3021-3026, 2005.
- [81] WOLFENSON, A. E.; TORRESI, R. M.; BONAGAMBA, T. J.; DE PAOLI, M. A.; PANEPUCCI, H. ¹³C NMR and conductivity measurements of ethylene oxide-epychloridrine copolymer doped with LiClO₄. **Solid State Ionics**, v. 85, n. 1-4, p. 219-223, 1996.
- [82] KREUER, K. D. Proton conductivity: Materials and applications. **Chemistry of Materials**, v. 8, n. 3, p. 610-641, 1996.
- [83] SILVA, V. P. R.; CALIMAN, V.; SILVA, G. G. Polímeros com condutividade iônica: desafios fundamentais e potencial tecnológico. **Polímeros**, v. 15, n., p. 249-255, 2005.
- [84] PAS, S. J.; INGRAM, M. D.; FUNKE, K.; HILL, A. J. Free volume and conductivity in polymer electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 19, p. 3955-3962, 2005.
- [85] BANDYOPADHYAY, S.; MARZKE, R. F.; SINGH, R. K.; NEWMAN, N. Electrical conductivities and Li ion concentration-dependent diffusivities, in polyurethane polymers doped with lithium trifluoromethanesulfonimide (LiTFSI) or lithium perchlorate (LiClO₄). **Solid State Ionics**, v. 181, n. 39-40, p. 1727-1731, 2010.
- [86] MORITA, M.; ARAKI, F.; KASHIWAMURA, K.; YOSHIMOTO, N.; ISHIKAWA, M. Ionic structure and conductance behavior of plasticized polymeric electrolytes containing multivalent cations. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 8-9, p. 1335-1340, 2000.
- [87] PAWLICKA, A.; MATTOS, R. I.; TAMBELLI, C. E.; SILVA, I. D. A.; MAGON, C. J.; DONOSO, J. P. Magnetic resonance study of chitosan bio-membranes with proton conductivity properties. **Journal of Membrane Science**, v. 429, n., p. 190-196, 2013.
- [88] WIECZOREK, W. Temperature dependence of conductivity of mixed-phase composite polymer solid electrolytes. **Materials Science and Engineering: B**, v. 15, n. 2, p. 108-114, 1992.

[89] WU, I. D.; CHANG, F. C. Determination of the interaction within polyester-based solid polymer electrolyte using FTIR spectroscopy. **Polymer**, v. 48, n. 4, p. 989-996, 2007.

[90] DE FREITAS, J. N.; GONCALVES, A. D.; DE PAOLI, M. A.; DURRANT, J. R.; NOGUEIRA, A. F. (2008) The role of gel electrolyte composition in the kinetics and performance of dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta* **53**, 7166-7172 DOI: 10.1016/j.electacta.2008.05.009. Disponível em:<<Go to ISI>://000258977900019>. Acesso em: ^Oct.

[91] ZIEGAST, G.; PFANNEMÜLLER, B. Resonance Raman studies of amylose — iodine complexes. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 4, n. 7, p. 419-424, 1982.

[92] DE FREITAS, J. N.; GONCALVES, A. D.; 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. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 24, p. 7166-7172, 2008.

[93] HENDERSON, W. A.; PASSERINI, S. Ionic conductivity in crystalline–amorphous polymer electrolytes – P(EO)6:LiX phases. **Electrochemistry Communications**, v. 5, n. 7, p. 575-578, 2003.

[94] SHUKLA, N.; THAKUR, A. Role of salt concentration on conductivity optimization and structural phase separation in a solid polymer electrolyte based on PMMA-LiClO₄. **Ionics**, v. 15, n. 3, p. 357-367, 2009.

[95] NOOR, I. S. M.; MAJID, S. R.; AROF, A. K.; DJURADO, D.; PAWLICKA, A. Characteristics of gellan gum - LiCF₃SO₃ polymer electrolyte. **Solid State Ionics**, v. 225, n., p. 649–653, 2012.

[96] RAJENDRAN, S.; SIVAKUMAR, M.; SUBADEVI, R. Li-ion conduction of plasticized PVA solid polymer electrolytes complexed with various lithium salts. **Solid State Ionics**, v. 167, n. 3–4, p. 335-339, 2004.

[97] RAMESH, S.; LIEW, C.-W.; RAMESH, K. Evaluation and investigation on the effect of ionic liquid onto PMMA-PVC gel polymer blend electrolytes. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 357, n. 10, p. 2132-2138, 2011.

[98] GREENE, J. P.; WILKES, J. O. Steady-State and Dynamic Properties of Concentrated Fiber-Filled Thermoplastics. **Polymer Engineering and Science**, v. 35, n. 21, p. 1670-1681, 1995.

- [99] KIM, Y. T.; SMOTKIN, E. S. The effect of plasticizers on transport and electrochemical properties of PEO-based electrolytes for lithium rechargeable batteries. **Solid State Ionics**, v. 149, n. 1-2, p. 29-37, 2002.
- [100] KAMIŃSKA, A.; KACZMAREK, H.; KOWALONEK, J. Cobalt(II) chloride catalysed oxidative degradation of poly(ethylene oxide) by a short wavelength UV-radiation. **Polymer**, v. 40, n. 21, p. 5781-5791, 1999.
- [101] MACCALLUM J. R., V. C. A. Polymer Electrolyte Reviews. **Elsevier**, v. 1, n., 1987.
- [102] **Thermal analysis of polymers: fundamentals and applications**. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2009.
- [103] DRAGUNSKI, D. C.; PAWLICKA, A. Starch based solid polymeric electrolytes. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 374, n., p. 561-568, 2002.
- [104] MONK, P. M. S.; MORTIMER, R. J.; ROSSEINSKY, D. R. **Electrochromism and electrochromic devices**. New York: Cambridge University Press, 2007.
- [105] NOGUEIRA, V. C.; LONGO, C.; NOGUEIRA, A. F.; SOTO-OVIEDO, M. A.; DE PAOLI, M. A. Solid-state dye-sensitized solar cell: Improved performance and stability using a plasticized polymer electrolyte. **Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry**, v. 181, n. 2-3, p. 226-232, 2006.
- [106] ROBERSON, L. B.; POGGI, M. A.; KOWALIK, J.; SMESTAD, G. P.; BOTTOMLEY, L. A.; TOLBERT, L. M. Correlation of morphology and device performance in inorganic-organic TiO₂-polythiophene hybrid solid-state solar cells. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 248, n. 13-14, p. 1491-1499, 2004.

ANEXO

Artigos Publicados em periódicos

SENTANIN, FRANCIANI C.; PONEZ, LUCAS; PAWLICKA, AGNIESZKA.
Electrochromic windows with PVB electrolytes. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* (Philadelphia, Pa: 2003), v. 604, p. 107-116, 2014.

ASSIS, L.M.N.; PONEZ, L.; JANUSZKO, A.; GRUDZINSKI, K.; PAWLICKA, A. A
green-yellow reflective electrochromic device. *Electrochimica Acta*, v. 111, p. 299-304, 2013.

PONEZ, L.; SENTANIN, F. C.; MAJID, S. R.; AROF, A. K.; PAWLICKA, A. Ion-
Conducting membranes based on gelatin and containing LiI/I for electrochromic
devices. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* (Philadelphia, Pa.: 2003), v. 554, p. 239-251, 2012

Resumos Publicados em Anais de Congressos

PONEZ, L.; SENTANIN, F. C.; PAWLICKA, A. Plasticizer free polymer electrolytes of
poly(vinyl butyrate) for solar cells. In: XI International Conference on Frontiers of
Polymers and Advanced Materials, 2011, Pretória. Plasticizer free polymer
electrolytes of poly(vinyl butyrate) for solar cells.

PONEZ, L.; SENTANIN, F. C.; PAWLICKA, A. Ionic conducting membranes based
on gelatin and containing LiI/I₂ for electrochromic devices. In: XIII International
Symposium on Polymeric Electrolytes, 2010, Pádova. Ionic conducting membranes
based on gelatin and containing LiI/I₂ for electrochromic devices.