

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENGENHARIA QUÍMICA

CAROLINE DOS SANTOS RIBAS

**AVALIAÇÃO DE LÍQUIDOS IÔNICOS PARA APLICAÇÕES EM
CÉLULAS FOTOVOLTAICAS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

FRANCISCO BELTRÃO
2018

CAROLINE DOS SANTOS RIBAS

AVALIAÇÃO DE LÍQUIDOS IÔNICOS PARA APLICAÇÕES EM CÉLULAS FOTOVOLTAICAS

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do Curso de Engenharia Química do Departamento Acadêmico de Engenharia Química - DAENQ - da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro Químico.

Orientadora: Prof^a Dra. Tânia Maria Cassol

Coorientador: Prof Dr. Claiton Zanini Brusamarello.

FRANCISCO BELTRÃO
2018



TERMO DE APROVAÇÃO

Trabalho de Conclusão de Curso – TCC2

**AValiação de Líquidos Iônicos para Aplicações em Células
Fotovoltaicas**

por

CAROLINE DOS SANTOS RIBAS

Trabalho de Conclusão de Curso 2 apresentado às 13 horas, do dia 13 de junho de 2018, como requisito para aprovação da disciplina Trabalho de Conclusão de Curso 2, do Curso de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Francisco Beltrão. O candidato foi arguido pela Banca Avaliadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Avaliadora considerou o trabalho APROVADO.

Banca Avaliadora:

André Zuber

Coordenador do Curso

Tânia Maria Cassol

Professora Orientadora

Alexsander Ramos Duarte

Membro da Banca

Claiton Zanini Brusamarello

Professor Coorientador

Michelle Di Domenico

Professora do TCC2

A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso.

AGRADECIMENTOS

A Deus sempre e por tudo, Ele é quem me guia e me ilumina.

A Prof^a Dra. Tânia Maria Cassol por todas as oportunidades, por toda dedicação a este trabalho e por acompanhar toda a minha trajetória desde a iniciação científica até a realização deste trabalho. Agradeço ao Prof Dr. Marcel Joly que com toda sua paciência e dedicação esteve sempre disposto a nos ajudar.

Ao Prof Dr. Claiton Zanini Brusamarello pelas orientações, sugestões, disponibilidade em me coorientar e pelos inúmeros seminários os quais me tornaram muito mais segura para apresentar um trabalho. Ao Prof Dr. Alexander Ramos Duarte por toda ajuda e por ter engrandecido meu trabalho com seu conhecimento. Ao Prof Dr. Paulo Ricardo Garcia Fernandes pela disponibilidade e grande auxílio nas análises.

Agradeço imensamente a Guilherme Henrique Berton, por todo amparo e por toda disponibilidade em me ajudar.

Em especial, a minha mãe Cleusa dos Santos Ribas e ao meu pai Humberto do Carmo Ribas que são a razão de tudo, que sempre me incentivaram e que nunca mediram esforços para que meus sonhos se realizassem. Essa conquista é para vocês!

Agradeço a minha avó Laura Ribas dos Santos, que nunca me permitiu desistir, que é meu exemplo de força e de coragem, minha aroeira, minha inspiração.

A minha amada tia Izaura Ribas, esteja aonde estiver, agradeço por todo amor e carinho, um dia estaremos juntas novamente.

A Rafael Nesi que acompanhou todos os meus passos nessa trajetória, que me incentivou, que me apoiou, que tornou tudo mais leve, que sempre esteve ao meu lado e que se preocupou tanto quanto eu com este trabalho.

Agradeço a todas as minhas amigas e amigos vocês foram imprescindíveis, fizeram meus dias felizes e nossas histórias boas ou ruins inesquecíveis.

A Universidade Estadual de Maringá, pela oportunidade e disponibilidade para realização das análises.

Por fim, a Universidade Tecnológica Federal do Paraná, e a todo o excelente corpo docente toda a minha gratidão.

RESUMO

RIBAS, Caroline dos Santos. **Avaliação de Líquidos Iônicos para Aplicações em Células Fotovoltaicas**. 2018. 34f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Francisco Beltrão, 2018.

O presente trabalho trata-se de uma avaliação de líquidos iônicos para aplicações em células fotovoltaicas. Dentre as células fotovoltaicas, existem as chamadas células sensibilizadas por corantes, que funcionam basicamente por uma reação de oxirredução do corante. Esse corante é contido em um solvente, e devido ao difícil encapsulamento de solventes voláteis isso torna-se um dos principais problemas e faz com que essas células não sejam eficientes. As células sensibilizadas por corantes ainda não fazem parte do mercado, entretanto, por apresentarem muitas vantagens comparadas as demais células, muitos pesquisadores vêm estudando esses dispositivos, principalmente buscam encontrar compostos que substituam esses solventes voláteis. Os líquidos iônicos são compostos orgânicos formados por um ou mais cátions e um ânion e que apresentam propriedades intrínsecas como não-volatilidade, não inflamabilidade, alta condutividade iônica e estabilidade térmica e por isso são uma aposta para substituir esses solventes. Portanto, este trabalho teve como objetivo selecionar líquidos iônicos, sintetizá-los, analisar a impedância destes em estado puro e em solução e identificar a viscosidade dos mesmos. Os líquidos iônicos selecionados foram o Brometo de ácido 2-(3-metilimidazol) etoxi-4-oxobutanóico (Líquido Iônico do Anidrido Succínico) e o Brometo de ácido 2-(3-metilimidazol-etoxi-carboxil) benzóico-ftálico (Líquido Iônico do Anidrido Ftálico), por terem apresentado melhores rendimentos, ou seja, uma maior conversão. A análise da impedância foi feita através da técnica de Espectroscopia de Impedância, que mostrou sucintamente o comportamento desses compostos e revelou uma maior estabilidade quando estes estão em solução aquosa. Quanto a viscosidade, inicialmente propôs-se realizar a reologia das amostras, porém, logo verificou-se que o tempo necessário para cada análise extrapolaria o tempo que se dispunha para a realização deste trabalho. Tentou-se então realizar a análise da viscosidade por meio de laboratórios de físico-química, entretanto isso não foi possível devido ao grande volume de amostra requerido.

PALAVRAS-CHAVE: células sensibilizadas por corantes, líquido iônicos, solventes, espectroscopia de impedância.

ABSTRACT

RIBAS, Caroline dos Santos. **Evaluation of Ionic Liquids for Applications in Photovoltaic Cells**. 2018. 34p. Completion of Course Work (Graduation in Chemical Engineering) - Federal Technological University of Paraná. Francisco Beltrão, 2018.

The present study deals with an evaluation of ionic liquids for applications in photovoltaic cells. Among the photovoltaic cells there are the so-called dye sensitized solar cells that basically work by a oxireduction reaction of the dye. The dye is restrained in a solvent and due to the difficult encapsulation of volatile solvents it is one of the main problems making these cells not efficient. These cells are not yet part of the market, however, because they have many advantages compared to other cells, many researchers have been studying these devices, mainly in search of compounds that replace these volatile solvents. Ionic liquids are organic compounds formed by one or more cations and one or more anions with intrinsic properties such as non-volatility, non-flammability, high ionic conductivity and thermal stability and therefore they are very promising to replace the volatile solvents. The aim of this work was to select ionic liquids, to make the synthesis and then to analyze the impedance in the pure state and in solution and to identify their viscosity. The selected ionic liquids were the 2-(3-methylimidazolyl-1-yl)etoxy-4-oxobutanoico acid bromide (Ionic Liquid of Succinic Anhydride) and the 2-(3-methylimidazolyl-1-yl)-etoxy-carbonyl-benzoic-phthalic acid bromide, because they presented better yields. The impedance analysis was performed using the Impedance Spectroscopy technique which showed the briefly behavior of these compounds and revealed a higher stability when they are in aqueous solution. As for viscosity, it was initially proposed to perform the rheology of the samples, but soon it was verified that the time required for each analysis would extrapolate the time that was available for the accomplishment of this work. The viscosity analysis was then attempted by physical-chemical laboratories, but this was not possible due to the large volume of sample required.

KEYWORDS: dye sensitized solar cells, ionic liquids, solvents, impedance spectroscopy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Funcionamento da célula sensibilizada por corante.....	14
Figura 2 - Exemplo de Líquido Iônico com cátion imidazolio.....	19
Figura 3 - Reação de síntese de líquidos iônicos baseado na reação de Riisager et al.	19
Figura 4 - Reação de síntese do material de partida.....	20
Figura 5 - Sistema de refluxo com agitação magnética.....	21
Figura 6 - Rotaevaporador.	21
Figura 7 - Síntese do LI do Anidrido Succínico.	22
Figura 8 - Síntese do LI do Anidrido Ftálico.	22
Figura 9 - Componentes do sistema.	23
Figura 10 - Sistema montado e conectado a ponte de impedância.....	24
Figura 11 - Corte transversal do porta amostra.....	25
Figura 12- Parte real e imaginária da impedância para o LI do Anidrido Ftálico puro.	26
Figura 13- Parte real e imaginária da impedância para o LI do Anidrido Ftálico a 50% <i>m/m</i>	27
Figura 14- Parte real e imaginária da impedância para o LI do Anidrido Succínico puro.	28
Figura 15- Parte real e imaginária da impedância para o LI do Anidrido Succínico a 50% <i>m/m</i>	29
Figura 16- Influência da temperatura e da água para o LI do Anidrdo Ftálico e para o LI do Anidrido Succínico.....	30

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	8
2 OBJETIVOS	11
2.1 OBJETIVO GERAL	11
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	11
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	12
3.1 A NOVA GERAÇÃO: CÉLULAS SENSIBILIZADAS POR CORANTES (DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS, DSSC)	12
3.1.1 Histórico	12
3.1.2 Vantagens das dye-sensitized solar cells sobre as de silício.	13
3.1.3 Composição e funcionamento	13
3.1.3.1 O semicondutor	14
3.1.3.2 O corante.....	15
3.1.3.3 O eletrólito	15
3.2 LÍQUIDOS IÔNICOS.....	16
3.2.1 Alternativas sob consideração.....	16
3.3 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA.....	17
4 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS	19
4.1 SÍNTESE DOS LÍQUIDOS IÔNICOS.....	20
4.2 PREPARO DAS AMOSTRAS	22
4.3 ARRANJO EXPERIMENTAL	22
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	26
5.1 ANÁLISE DA ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA.....	26
5.1.1 Líquido Iônico do Anidrido Ftálico	26
5.1.2 Líquido Iônico do Anidrido Succínico	28
5.1.3 Influência da Temperatura e da Diluição em Água.....	29
6 CONCLUSÃO	31
7 PERSPECTIVAS	32
REFERÊNCIAS	33

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da atividade humana vem historicamente acompanhado de um aumento no consumo de energia. Os avanços tecnológicos, desde a invenção da máquina a vapor até os dispositivos tidos hoje como indispensáveis, necessitam de energia para seu funcionamento. A relação direta existente entre disponibilidade de eletricidade e melhoria do desenvolvimento social confirma a importância das fontes energéticas para a humanidade (SHAYANI, 2006).

A questão energética vem sendo uma preocupação em nível mundial, muito se tem discutido sobre a otimização do uso dos recursos naturais e a utilização cada vez maior de fontes de energia com baixa emissividade de gases de efeito estufa, e pequenos impactos ambientais (MIRANDA, 2014). O aproveitamento da energia solar, tanto como fonte de calor quanto de luz, é hoje uma das alternativas energéticas mais promissoras para prover a energia necessária ao desenvolvimento sustentável humano (GALDINO; PINO, 2014).

A conversão de energia solar em energia elétrica pode ser obtida através do chamado “efeito fotovoltaico”, descoberto em 1839 pelo físico francês Edmond Becquerel ao observar que certos materiais geram corrente elétrica quando expostos à luz (FREITAS, 2006). De maneira simples pode-se definir o efeito fotovoltaico como uma diferença de potencial entre dois materiais semicondutores de propriedades elétricas diferentes, devido à incidência de luz na região de junção desses materiais (MATSUMOTO, 2013).

Em 1877, Adams e Day construíram o primeiro aparato fotovoltaico, porém esse sistema foi considerado de eficiência muito reduzida segundo Freitas (2006) e, então, somente em 1956 iniciou-se a produção industrial, alavancada pelo crescimento da área eletrônica. Inicialmente foram empregadas células fotovoltaicas para fornecer energia elétrica em estações remotas de telecomunicação, devido a comprovação das suas características e desempenho no espaço (NASCIMENTO, 2004).

Posteriormente, o sistema fotovoltaico atraiu o interesse do programa espacial americano na época da chamada “corrida espacial” e, até os dias atuais, continua sendo o meio mais adequado para fornecer a quantidade de energia necessária

para longos períodos de alimentação de equipamentos eletroeletrônicos no espaço, de acordo com Galdino e Pino (2014).

Outro agente impulsionador das pesquisas foi a crise do petróleo em 1973, ocasião em que o mundo ocidental percebeu que os recursos naturais eram finitos e que se precisava então de formas alternativas de energia. Nessa época, a energia solar, apesar de restrita devido aos altos custos, foi utilizada em aplicações como sinalização marítima e terrestre, eletrificação rural, bombeamento de água, ou seja, em aplicações tendo como características comuns o baixo consumo e a localização distante de redes convencionais de energia (PRIEB, 2002).

Mais recentemente, de 1990 até os dias atuais, o mercado fotovoltaico, por motivos financeiros e ecológicos, sofreu uma grande expansão e hoje, as indústrias de sistemas fotovoltaicos geram cerca de 1,5 bilhões de dólares americanos ao ano (PRIEB, 2002). Esses sistemas são compostos por um conjunto de pequenas unidades que são chamadas de células, as quais são classificadas em três grandes grupos: as células de primeira geração, as de segunda geração e as de terceira geração.

As de primeira geração são representadas pelas células de silício cristalino e correspondem a 90% do mercado. Hoje em dia essas células são capazes de obter até 21% de eficiência, porém sua técnica de fabricação é bastante complexa e cara. (MATSUMOTO, 2013)

As de segunda geração correspondem as células em que se aplica a tecnologia de películas finas e semicondutores sobre substratos de vidro ou flexíveis. Apresentam conversão em energia entre 12% e 16%, tempo de vida de aproximadamente 20 anos e correspondem a aproximadamente 10% do mercado. Tem como desvantagem a degradação em tempo mais curto e menor eficiência, porém o processo de fabricação é mais simples e podem apresentar flexibilidade (MATSUMOTO, 2013).

Já as de terceira geração compreendem a nanotecnologia para formação de películas finas sobre substratos flexíveis, e utilizam materiais semicondutores orgânicos. Essas células ainda não fazem parte do mercado, pois possuem conversão em energia muito baixa, em torno de 7% e tempo de vida muito curto, mas apresentam vantagens como flexibilidade, transparência, baixo custo de produção, matéria prima barata e grandes áreas de camada fina. Por apresentarem muitas vantagens acredita-se que as células orgânicas vão competir com as

inorgânicas futuramente, mas para que isso aconteça elas precisam atingir pelo menos 10% de eficiência (MATSUMOTO, 2013).

Dentre as células solares de terceira geração existem as chamadas células sensibilizadas por corantes, do inglês *dye-sensitized solar cells* (DSSC) que, diferentemente dos sistemas convencionais de silício onde o semicondutor assume tanto a tarefa de absorção de luz quanto de transporte de carga, nessas células as duas funções estão separadas. A luz é absorvida por um sensibilizador, um corante que se encontra na superfície de um semicondutor de óxido, a separação da carga e geração de corrente ocorre na interface devido a injeção de elétrons induzida pelo efeito da luz no corante (GRATZEL, 2004).

Esse corante é contido em um solvente e, devido ao difícil encapsulamento de solventes voláteis, especialmente para DSCs com uma matriz de plástico, isso torna-se um dos principais problemas durante a operação a longo prazo. Essa dificuldade acarreta vazamento e evaporação do solvente. Com isso a célula é danificada (WANG; ZAKEERUDDIN; GRATZEL, 2003).

Uma possível solução é o uso de líquidos iônicos, que são compostos orgânicos formados por um ou mais cátions e um ânion e que apresentam propriedades intrínsecas como não-volatilidade devido a baixa pressão de vapor, não inflamabilidade, alta condutividade iônica e estabilidade térmica e química, ou seja, apresentam aparentemente as características mais adequadas para substituir os solventes voláteis usados nas células solares (KAWANO et al., 2013). Entretanto esses compostos apresentam alta viscosidade, em alguns casos cerca de 100 vezes maior que a da acetonitrila e até 30 vezes maior que a da água à temperatura ambiente, esse fator gera uma resistência à passagem de corrente elétrica e torna a célula menos eficiente (KAWANO et al., 2013).

Cerca de 600 líquidos iônicos vêm sendo usados atualmente para diversos fins e existem pelo menos um milhão com possível potencial e essa diversidade permite que os mesmos sejam projetados e manipulados de forma a apresentar as características desejáveis para cada processo e por isso são uma aposta para as células solares (ROGERS; SEDDON, 2003).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar líquidos iônicos para aplicação em células fotovoltaicas identificando alternativas que apresentem características ideais para substituir os solventes voláteis hoje empregados em células solares do tipo DSSC.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Selecionar líquidos iônicos com base no cátion imidazolio, sintetizá-los, analisar a impedância destes em estado puro e em solução e identificar a viscosidade dos mesmos.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 A NOVA GERAÇÃO: CÉLULAS SENSIBILIZADAS POR CORANTES (DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS, DSSC)

3.1.1 Histórico

A sensibilização de semicondutores por corantes está ligada ao desenvolvimento da fotografia. Em 1912 um fotoquímico italiano chamado Giacomo Ciamician acreditava no potencial de absorção de luz por corantes, e no final dos anos 60 foi proposto por Gerischer o primeiro modelo teórico de semicondutor sensibilizado. Por volta dos anos 70 complexos de coordenação de rutênio com ligantes bipyridínicos começaram a ser usados como corantes por apresentarem intensa absorção na região do visível, tempo de excitação longo e fotoestabilidade (NOGUEIRA apud DURHAM et al., 1982). Alguns avanços foram realizados, mas as células sensibilizadas eram consideradas de baixa conversão, a limitação era dada pela pouca absorção de luz dos corantes devido a pequena área superficial dos cristais do semicondutor (NOGUEIRA, 2001)

Somente na década seguinte, na Universidade de Lausanne, um grupo do professor Michael Gratzel desenvolveu células sensibilizadas com grande área superficial dos cristais do semicondutor. Novos testes foram realizados utilizando diferentes corantes, o que resultou em uma eficiência surpreendente (NOGUEIRA, 2001). Eles substituíram o semicondutor compacto por um poroso, de estrutura nanocristalina e de alta rugosidade superficial, e com isso obtiveram uma maior absorção de radiação e conseqüentemente uma maior eficiência, pois antes com a monocamada de corante a absorção era muito pequena e mesmo que se fizessem multicamadas não seria resolvido o problema pois as camadas mais internas funcionariam como isolante. A estrutura porosa além de permitir uma maior absorção da radiação, facilita que o eletrólito se espalhe por toda estrutura e regenere o corante (NOGUEIRA, 2001).

Desde então as DSSC ou também conhecidas por células de Gratzel têm chamado atenção de muitos pesquisadores. Estudos têm sido realizados em busca de novos corantes, novos filmes nanocristalinos, estudos teóricos do processo de transporte e principalmente estudos na busca de eletrólitos sólidos, pois são os

eletrólitos líquidos que impedem essas células de adentrarem o mercado fotovoltaico (NOGUEIRA, 2001).

3.1.2 Vantagens das *dye-sensitized solar cells* sobre as de silício.

Segundo Nogueira (2001) podemos elencar inúmeras vantagens das *dye-sensitized solar cells* em relação as células tradicionais de silício, dentre elas:

- Construção de módulos transparentes, que podem ser instalados em tetos solares de carros, janelas, entre outros;
- Devido a presença dos corantes a faixa de absorção luminosa é muito maior,
- São menos sensíveis ao ângulo de incidência da radiação e menos sensíveis as condições de nebulosidade parcial;
- Podem ser construídas para operarem em temperaturas até 70° C. As de silício têm seu desempenho reduzido com o aumento de temperatura;
- São produzidas a partir de materiais de baixa e média pureza e o processo de produção é feito sob condições normais, isso diminui os custos;
- O desenvolvimento dessas células é compatível com as questões ambientais.

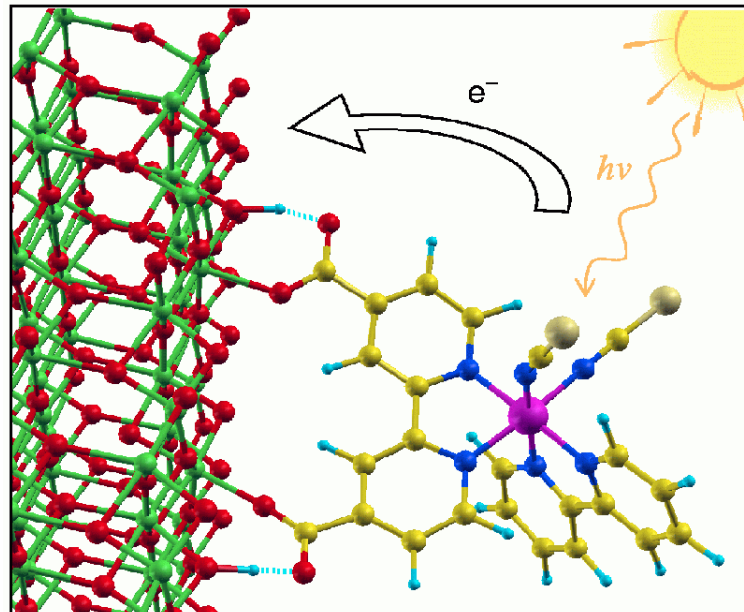
3.1.3 Composição e funcionamento

As *dye-sensitized solar cells* são compostas por um semicondutor nano cristalino de dióxido de titânio (TiO₂), um corante molecular e um eletrólito líquido, geralmente solventes orgânicos contendo um casal redox como iodeto/triiodeto (KAWANO, et al. 2013). O princípio da operação é dado através de uma reação de oxirredução. O corante absorve a luz incidente ficando em um estado foto-excitado e injeta os elétrons na banda de condução do semicondutor (Figura 1). Com isso o corante torna-se um cátion e o seu estado original é subseqüentemente restaurado por doação de elétrons do eletrólito, ou seja, o eletrólito tem como função reduzir o corante (GRATZEL, 2003).

A regeneração do corante pelo iodeto intercepta a recaptura do elétron da banda de condução pelo corante oxidado. O iodeto é regenerado através da redução do triiodeto no contraeletrodo e o circuito é completado pela migração dos elétrons de carga externa, segundo Gratzel (2003). A tensão que é gerada é devido a

diferença entre o nível do Fermi dos elétrons injetados, que é a energia do nível mais energético ocupado, e o potencial redox do eletrólito (GRATZEL, 2003).

Figura 1 - Funcionamento da célula sensibilizada por corante.



Fonte: OJAMAE; LENZ; LUNDQVIST (2018).

3.1.3.1 O semicondutor

O semicondutor é formado por uma rede tridimensional de partículas de óxidos, em forma de filme, na qual são interconectadas para promover a passagem de corrente. Estes filmes apresentam uma área superficial muito grande e, por isso, são muito utilizados em dispositivos eletrônicos. Entre os óxidos nanocristalinos o TiO_2 é o mais usado nas DSSC's por ser um composto barato e não tóxico (NOGUEIRA, 2001).

O semicondutor TiO_2 também apresenta vantagens em relação ao transporte de carga, em virtude da sua alta constante dielétrica, ele fornece uma boa proteção eletrostática ao elétron injetado em relação ao corante adsorvido na superfície do óxido, impedindo sua recombinação antes da redução do mesmo pelo mediador e, assim o elétron injetado se difunde rapidamente através do filme. Em síntese, a função do TiO_2 além de fornecer suporte para o corante permitindo um maior aproveitamento da luz incidente, ele atua como coletor e condutor de carga (NOGUEIRA, 2001).

3.1.3.2 O corante

O corante pode ser definido como uma molécula que é solúvel no meio em que é exposta, mantendo-se dispersa com pouca tendência de aglomeração (FREITAS, 2006) O corante representa o elemento chave da célula, ele é usado para aumentar a faixa de absorção de luz. Com o corante as células absorvem luz no visível e infravermelho, sem o corante as células absorveriam luz apenas no ultravioleta, ou seja, utilizariam apenas 5% da energia solar (NOGUEIRA, 2001).

Dentre as características desejáveis para o uso em DSSC's estão: ser capaz de absorver luz numa ampla faixa espectral, injetar elétrons na banda de condução no seu estado excitado e apresentar estabilidade para suportar o maior tempo de vida operacional possível (FREITAS,2006). Complexos de rutênio estão entre os corantes mais utilizados, muitas pesquisas em DSSC's estão focadas em encontrar o corante que resultará em maior eficiência da célula (MACHADO; MIRANDA, 2015).

3.1.3.3 O eletrólito

Nos primeiros estudos das células sensibilizadas por corante o eletrólito utilizado era o par redox iodo/ iodeto dissolvido em carbonato de etileno ou carbonato de propileno (O'REGAN; GRATZEL, 1991). Nestes solventes o iodo prefere manter-se como triiodeto, sendo assim o par redox iodo/iodeto em solução torna-se triiodeto/iodeto (KEBEDE; LINDQUIST, 1999 apud NOGUEIRA, 2001). Segundo Nogueira (2001) estes solventes que eram usados sofriam oxidação, reagiam com o par redox e formavam um composto amarelado que se acumulava na superfície do óxido, por esse motivo a acetonitrila começou a ser usada como solvente, posteriormente ela foi substituída pelo solvente metóxi-propionitrila que é menos volátil e apresenta a mesma viscosidade.

Atualmente o par redox triiodeto/iodeto é o que apresenta melhores resultados, porém são perdidos cerca de 0,4 V na regeneração do corante, estudos mostram que a concentração do par redox é muito importante pois se sua concentração estiver muito baixa podem ocorrer danos irreversíveis ao corante (GRUNWALD; TRIBUTSCH, 1997 apud NOGUEIRA, 2001).

O fato do eletrólito ser líquido é um grande problema nas DSSC's, pois de acordo com Nogueira (2001) é muito difícil vedar líquidos a temperatura ambiente e

os processos de vedação com elevadas temperaturas provocam a evaporação do solvente. A vedação é necessária não somente para evitar perda do eletrólito, mas também para impedir a entrada de impurezas e umidade na célula (NOGUEIRA, 2001).

Eletrólitos na forma de gel têm sido estudados, e eficiências próximas as de eletrólitos líquidos foram obtidas, entretanto esses eletrólitos ainda contêm grande parte do volume como líquido volátil, poucos trabalhos apresentaram eficiências consideráveis. Eletrólitos polímeros também são uma aposta, mas até então a eficiência obtida não foi suficiente (NOGUEIRA, 2001). No trabalho de Nogueira (2001) foram estudados eletrólitos poliméricos e os problemas encontrados eram relacionados a baixa condutividade iônica e ineficiente penetração do eletrólito nos poros do semiconductor. Os líquidos iônicos, que são a aposta desse trabalho, também apresentam problemas, nesse caso em relação a alta viscosidade que interfere no fluxo da corrente elétrica.

3.2 LÍQUIDOS IÔNICOS

3.2.1 Alternativas sob consideração

A substituição de materiais clássicos por LI's tem trazido muitos benefícios a diversas áreas como exemplo na melhora do desempenho de reações catalíticas, na simplificação processos de separação de produtos ou de catalisadores e principalmente na redução dos riscos e prejuízos relacionados ao uso de solventes voláteis e inflamáveis (KROSSING et al., 2006). A substituição dos solventes voláteis pelos LI's é hoje a principal área de pesquisa desses compostos (ROGERS; SEDDON, 2003)

Os estudos de LI's relacionados às DSSC's buscam encontrar compostos que apresentem viscosidade compatível com a condução elétrica, ou seja, compostos não voláteis em que a viscosidade não atrapalhe a eficiência da célula. Wang et al. (2004) alcançaram uma eficiência em torno de 8% usando como eletrólito o líquido iônico tiocianato de 1-etil-3-metilimidazolio. Kawano et al. (2004) obteve 5,5% de eficiência usando dicianamida de 1-etil-3-metilimidazolio.

Uma pesquisa muito relevante foi feita por Abbot, que mostrou que a "teoria dos buracos" pode ser aplicada aos LI's, essa teoria explica a mobilidade dos íons

em sais fundidos. Essa teoria diz que para que íons se movimentem precisam estar perto de buracos suficientemente grandes para que se movam, e segundo Abbot (2005) os LI's apresentam pouquíssimos buracos suficientemente grandes e por isso pouca mobilidade, conseqüentemente a viscosidade desses compostos é alta. Com isso foi possível prever a viscosidade e condutividade de alguns LI's com sucesso, mas isso não funcionou para todos os compostos (KROSSING et al., 2006).

Outros estudos foram realizados, como por exemplo por Seddon (2006) e a precisão desejada não foi obtida, isso mostra que ainda é preciso muito trabalho para desenvolver modelos teóricos simples que possam prever as propriedades fundamentais desses compostos como viscosidade, condutividade e constantes dielétricas (KROSSING et al., 2006).

3.3 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

A espectroscopia de impedância é uma técnica muito utilizada pelos profissionais e estudantes nas áreas de física, físico-química ou ciências dos materiais, que necessitam caracterizar o comportamento elétrico de materiais sólidos ou líquidos e dispositivos eletrônicos (CHINAGLIA et al., 2008). Essa técnica fornece uma visão completa e detalhada das características elétricas da interface eletrodo/solução, é utilizada em ampla gama de estudos, abrangendo desde o transporte eletrônico em dispositivos semicondutores até o estudo de processos cinéticos eletroquímicos das mais diferentes naturezas, ou seja, processos que ocorrem em baterias de íons lítio, células fotovoltaicas, sistemas de corrosão e/ou processos eletrocatalíticos (CARVALHO; ANDRADE; BUENO, 2006).

De uma maneira geral, a técnica consiste em colocar a amostra do material entre dois eletrodos, aplicar um estímulo elétrico e observar a resposta resultante. São medidas as partes real e imaginária da impedância em função da frequência. Os gráficos da parte real e da parte imaginária da impedância em função da frequência compõem o espectro de impedância para aquele dispositivo formado com a amostra do material e os dois eletrodos (CHINAGLIA et al., 2008).

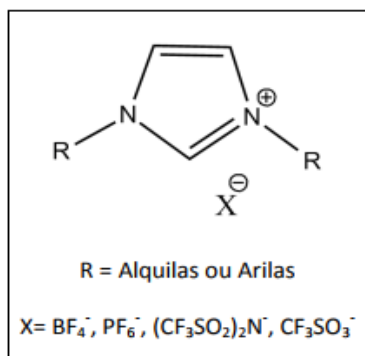
Segundo Chinaglia et al. (2008) os parâmetros derivados de um espectro de frequência situam-se geralmente em duas categorias, aqueles pertinentes ao material em si, tais como condutividade, constante dielétrica, mobilidade de cargas,

concentração de equilíbrio de cargas, taxa de geração/recombinação de cargas e aqueles pertinentes a uma interface entre o material e o eletrodo, tais como capacitância da região interfacial, coeficiente de difusão, injeção e acumulação de carga, por exemplo.

4 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

A partir da revisão bibliográfica dos líquidos iônicos já estudados tem-se que os líquidos iônicos com cátion imidazolio (Figura 2) apresentam potencial para uso em DSSC's, por esse motivo escolheu-se para análise uma série de líquido iônicos funcionalizados desta classe.

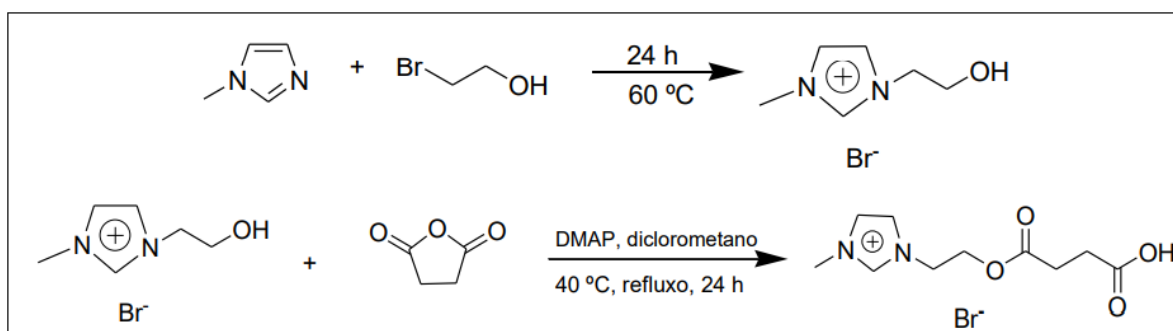
Figura 2 - Exemplo de Líquido Iônico com cátion imidazolio.



Fonte: Autoria própria.

Toda a manipulação experimental foi realizada com base em técnicas clássicas de laboratório sendo que a primeira parte experimental consistiu na síntese dos líquidos selecionados. A metodologia para síntese desses líquidos foi otimizada anteriormente em projetos de pesquisa baseados na reação de Riisager et al. (2006) (Figura 3). Uma série desses líquidos já havia sido sintetizada com bons rendimentos, em torno de 68 a 80%.

Figura 3 - Reação de síntese de líquidos iônicos baseado na reação de Riisager et al.



Fonte: Adaptado de Riisager et al (2006).

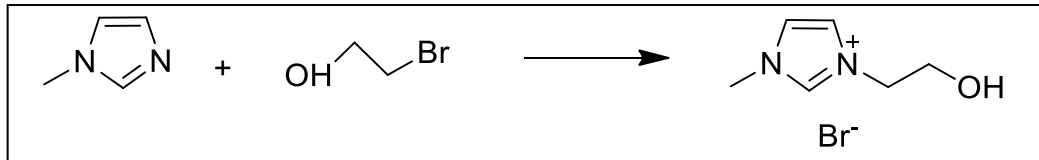
Na segunda etapa realizou-se a análise da condutividade elétrica dos líquidos iônicos puros e em solução através da espectroscopia de impedância usando um Analisador de Impedância do tipo Solartron 1260A e Porta Amostra 12962A. Este método consistiu na aplicação de um estímulo elétrico através de eletrodos.

4.1 SÍNTESE DOS LÍQUIDOS IÔNICOS

Dentre uma série de líquidos iônicos escolheu-se o LI do Anidrido Succínico e o LI do Anidrido Ftálico, por terem apresentado melhor rendimento (pureza) dentre os demais. Estes então foram sintetizados baseados na reação de Riisager et al. (2006) da seguinte maneira:

- i) Primeiro sintetizou-se o material de partida (MP) figura 4, que é a base para os Líquidos Iônicos, colocando-se em um balão de fundo redondo 100mmols de Metilimidazol (8,20g) e 100mmols de 2-Bromoetanol (12,96g) sob agitação, a 60° C por 12h.

Figura 4 - Reação de síntese do material de partida.



Fonte: Autoria Própria (2018).

- ii) Após a síntese, purificou-se o MP com 30mL de Acetonitrila aquecendo-o com um secador para melhor dissolução. Posteriormente com o decaimento da temperatura o MP cristalizou-se e então fez-se a retirada do solvente e de impurezas por filtração a vácuo. Por fim colocou-se os cristais em uma estufa, para completa remoção do solvente, a uma temperatura em torno de 30°C.
- iii) Com o MP purificado e cristalizado fez-se as reações de síntese dos LI's. Colocou-se 10mmols do MP (2,069g), 10mmols de Anidrido Ftálico (1,481g), 5mmols de Acetonitrila e 0,122g de DEMAP em um sistema de refluxo, com agitação magnética, a 70°C por 24 horas (Figura 5). Em outro aparato colocou-se 10mmols do MP (2,069g), 10mmols do Anidrido Succínico (1,001g), 5mL de Acetonitrila e 0,122g de DEMAP nas mesmas condições.

Figura 5 - Sistema de refluxo com agitação magnética.



Fonte: Autoria Própria (2018).

- iv) Após a síntese dos LI's, fez-se a purificação dos mesmos lavando-os com Acetato de Etila 3 vezes e posteriormente retirou-se o que ficou de solvente em um rotaevaporador (Figura 6), o qual submeteu a amostra à aquecimento e pressão negativa.

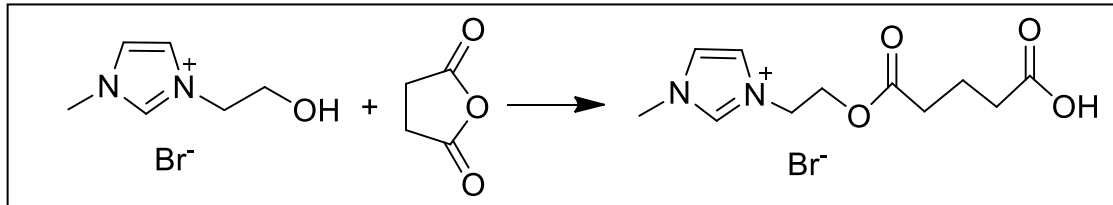
Figura 6 - Rotaevaporador.



Fonte: Autoria Própria (2018).

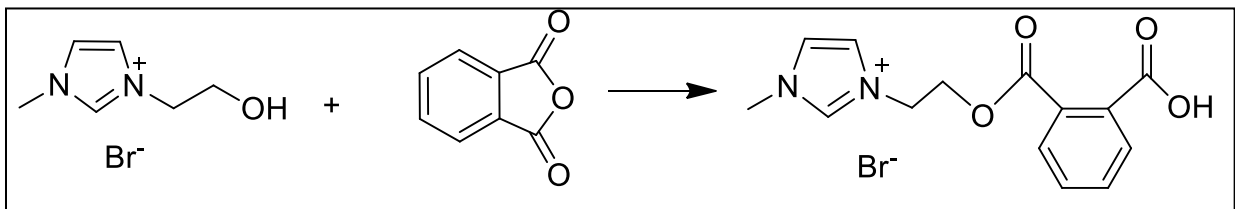
As estruturas das reações são mostradas a seguir, síntese do LI do Anidrido Succínico (Figura 7) e síntese do LI do Anidrido Ftálico (Figura 8):

Figura 7 - Síntese do LI do Anidrido Succínico.



Fonte: Autoria Própria (2018).

Figura 8 - Síntese do LI do Anidrido Ftálico.



Fonte: Autoria Própria (2018).

4.2 PREPARO DAS AMOSTRAS

As amostras foram levadas ao laboratório de fluídos complexos da Universidade Estadual de Maringá em pequenos frascos hermeticamente fechados. Utilizou-se para as análises amostras puras e amostras diluídas com concentrações de 50% m/m. As diluições foram feitas com água Mili- Q tipo 1, que consiste em um tipo de água caracterizada por apresentar um alto nível de pureza (1 partícula/mL).

4.3 ARRANJO EXPERIMENTAL

Primeiramente fez-se a limpeza dos componentes dos eletrodos (Figura 9), sendo eles da esquerda para a direita anel de guarda, reservatório, placa inferior, placa superior, anel de borracha (*o – ring*) e porca. Colocou-se os componentes do sistema, exceto o anel de borracha e a porca, em béqueres contendo acetona para remover uma possível deposição de gordura e então inseriu-se esses béqueres em um banho ultrassônico (L200-Schuster) por cinco minutos à 40°C em uma frequência de 40 kHz. Ao término da agitação retirou-se as peças com cuidado e colocou-as

para secagem na estufa, por dez minutos. Após todo o procedimento de limpeza iniciou-se a montagem do aparato.

Figura 9 - Componentes do sistema.



Fonte: PETRUCCI (2013).

O sistema foi montado da seguinte forma: primeiro inseriu-se o anel de guarda no reservatório, em seguida inseriu-se o eletrodo inferior no reservatório, prendeu-se com o anel de borracha e a porca, formando o conjunto inferior. Colocou-se o eletrodo superior no porta amostra e inseriu-se todo o conjunto inferior no porta amostra. O anel de guarda minimizou os efeitos de borda, fazendo com que as linhas de campo elétrico fossem paralelas por toda a parte da amostra, influenciando diretamente nas medidas de impedância elétrica. Após a montagem, o sistema (*Sample holder – 12962 Solartron*), foi conectado através de cabos a ponte de impedância elétrica (*Impedance/Gain – Phase Analyzer SI 1260 – Solartron*) (Figura 10).

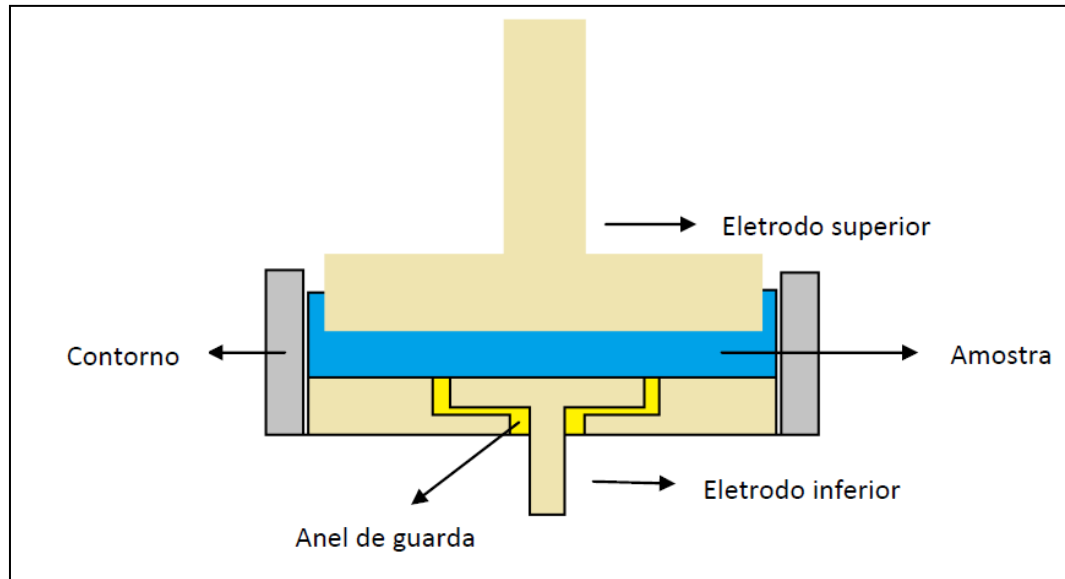
Figura 10 - Sistema montado e conectado a ponte de impedância.



Fonte: Autoria Própria (2018).

Com as etapas de limpeza e conexão dos cabos entre o suporte e a ponte de impedância concluídas, injetou-se 3 mL da primeira amostra e posicionou-se a placa superior a uma distância de 0,5mm da parte inferior, sendo essa espessura totalmente preenchida pela amostra (Figura 11). Durante todas as análises foi possível controlar a temperatura das amostras devido a um sistema de circulação de água que interligava a base do eletrodo a um banho térmico através de mangueiras. Um termômetro foi conectado diretamente à amostra para auxiliar no controle de temperatura.

Figura 11 - Corte transversal do porta amostra.



Fonte: PETRUCCI (2013).

Com o uso do Software chamado *ZPlot*, conectado a ponte de impedância elétrica, submeteu-se as amostras a um intervalo de frequência de 10^{-2} Hz a 10^6 Hz e amplitude de tensão de 10mV. Cada amostra foi analisada em triplicata nas temperaturas de 10°C, 25°C, 35°C e 50°C, o tempo de espera entre as tomadas de dados foi de 20 minutos. A média dos resultados de cada triplicata foi feita através do Software *Origin Pro*.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

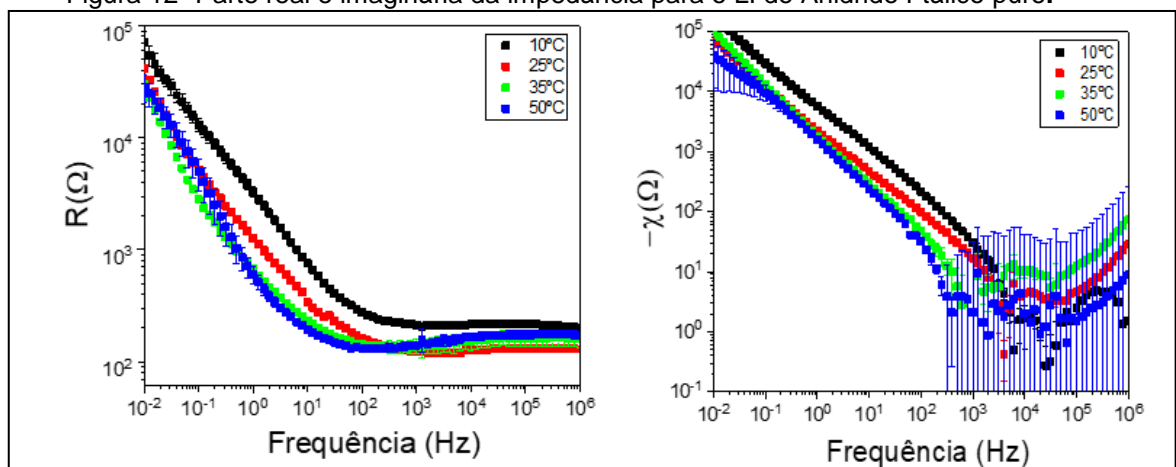
5.1 ANÁLISE DA ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

Realizou-se a análise das medias de impedância avaliando-se o comportamento da parte real (R) e da parte imaginária ($-\chi$) da impedância em função da frequência. O intervalo de frequência explorado nas análises foi de 10^{-2} Hz a 10^6 Hz, abrangendo um total de aproximadamente 80 pontos medidos. Estes resultados acompanhados de suas respectivas barras de incerteza são mostrados nas figuras a seguir. Todas as medidas foram realizadas sob as mesmas condições de forma a se obter uma comparação mais apropriada entre as diferenças observadas. Para uma melhor visualização, os gráficos foram plotados em escala logarítmica.

As análises podem ser divididas em duas partes: baixas frequências e altas frequências, na parte de alta frequência avalia-se a resposta dos íons ao campo elétrico aplicado a amostra, na parte de baixa frequência avalia-se a resposta na região de interface do eletrodo e da amostra. Na parte de alta frequência caracteriza-se um regime mais indutivo da amostra, enquanto que a baixas frequências predomina-se um regime mais capacitivo, no qual armazena-se energia através do campo elétrico.

5.1.1 Líquido Iônico do Anidrido Ftálico

Figura 12- Parte real e imaginária da impedância para o LI do Anidrido Ftálico puro.



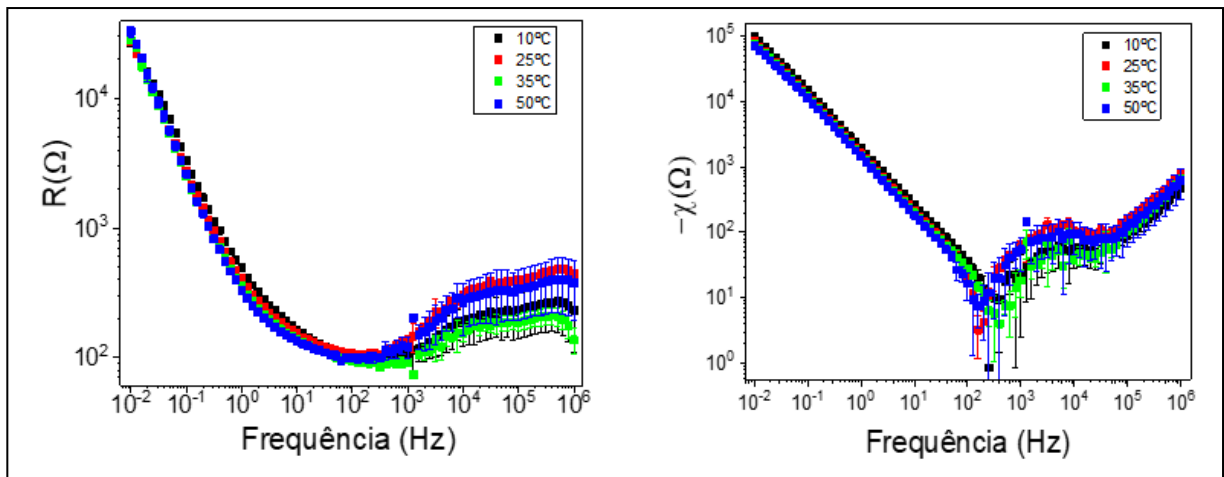
Fonte: Autoria Própria (2018).

Na parte real da impedância observa-se um comportamento usual em todas as curvas, ou seja, um patamar na região de alta frequência e um acréscimo no valor de R da impedância a medida em que se diminui a frequência. Observa-se que os valores da impedância para a temperatura de 10°C são sempre maiores que os das demais curvas em todo o intervalo de frequências caracterizando uma menor mobilidade dos íons, logo a 10°C a amostra apresenta uma maior resistividade.

Observa-se que na parte de alta frequência os valores da parte real da impedância variam pouco, pois a mobilidade dos íons torna-se pequena devido a rápida mudança de polaridade. Comparando-se as curvas de 25°C , 35°C e 50°C observa-se que a altas frequências a medida em que se aumenta a temperatura, aumenta-se a mobilidade dos íons, os quais posicionam-se na superfície do eletrodo, tornando o volume da amostra mais resistivo devido à ausência de íons. Em torno de 10^2Hz observa-se uma mudança de regime para as curvas de 25°C , 35°C e 50°C , a medida em que se aumenta a temperatura a impedância diminui e tende a valores próximos, apresentando um comportamento menos resistivo.

A parte imaginária é caracterizada pela reatância (capacitância + indutância). Para todas as temperaturas a parte indutiva (altas frequências) é desprezada pois seus valores são muito pequenos comparados a parte capacitiva (baixas frequências). Na região de ultrabaixa frequência as curvas tendem a valores próximos. Para todas as curvas a baixas frequências observa-se um comportamento usual, tendendo a linearidade. A altas frequências percebe-se que o equipamento não conseguiu valores confiáveis.

Figura 13- Parte real e imaginária da impedância para o LI do Anidrido Ftálico a 50%/m.



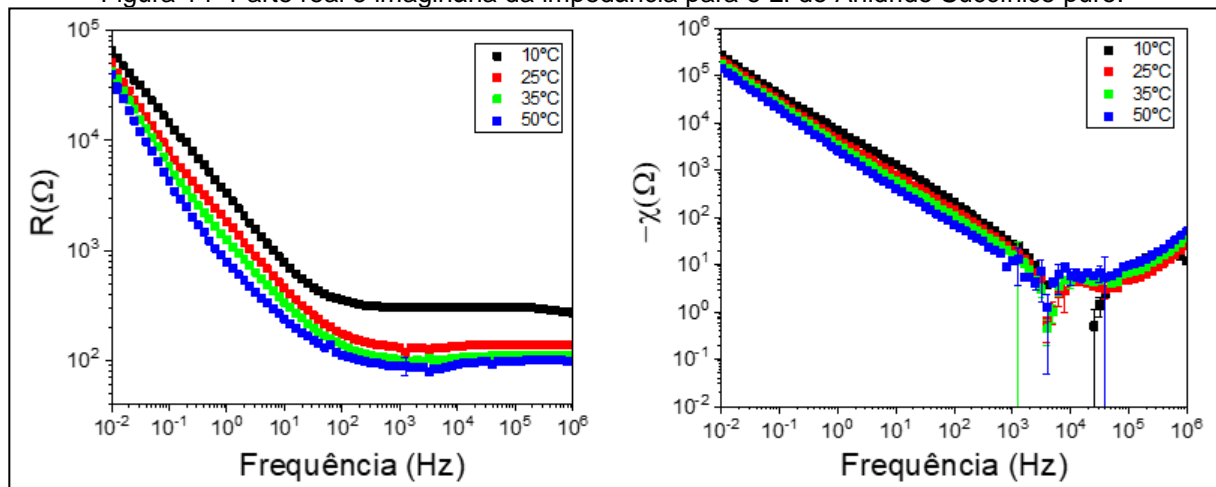
Fonte: Autoria Própria (2018).

Comparando-se a parte real do composto puro e a parte real da solução observa-se que a curva de 10°C para a solução apresentou um comportamento semelhante as demais curvas. A parte real da impedância teve uma leve diminuição para baixas frequência. Essas alterações são devido ao acréscimo de íons provenientes da água. Para altas frequências, não se pode definir nenhum comportamento específico.

Para a parte imaginária a baixas frequências a variação de temperatura não foi significativa. Comparando-se de maneira geral o composto puro e a solução percebe-se que a água proporciona uma maior estabilidade para a amostra. Percebe-se também que com a diluição os pontos mínimos das curvas na parte imaginária vão se deslocando para frequências menores.

5.1.2 Líquido Iônico do Anidrido Succínico

Figura 14- Parte real e imaginária da impedância para o LI do Anidrido Succínico puro.



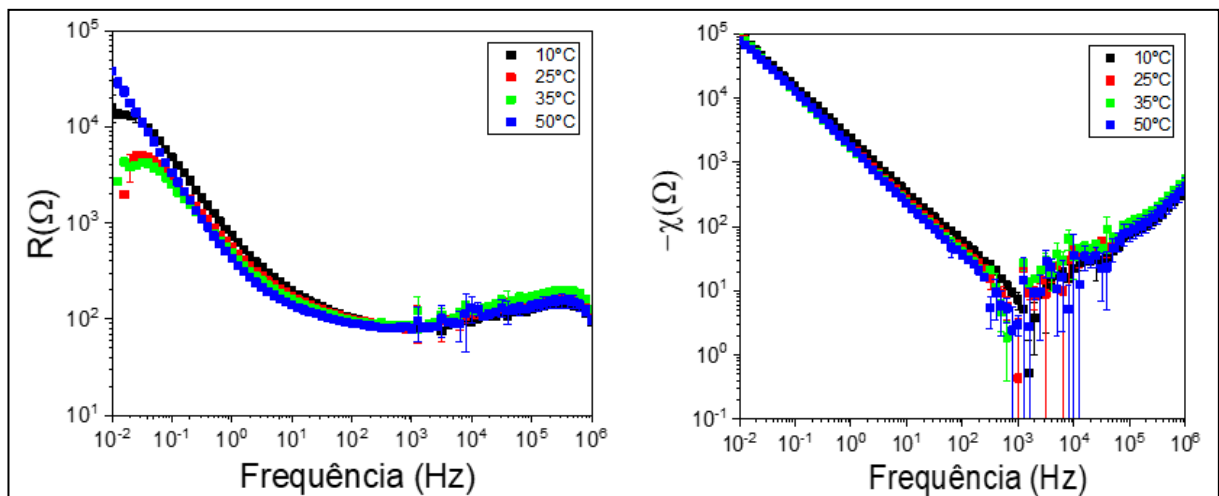
Fonte: Autoria Própria (2018).

O comportamento da parte real da impedância para o LI do Anidrido Succínico é semelhante ao do LI do Anidrido Ftálico, observa-se que para todo o intervalo de frequência avaliado, os valores da impedância para a temperatura de 10°C são sempre maiores que os das demais curvas. Entretanto, percebe-se que a altas frequências as curvas de 25°C, 35°C e 50°C tendem a valores próximos, enquanto que a curva de 10°C mantém-se em um patamar mais elevado, diferenciando-se do LI do Anidrido Ftálico no qual ambas as curvas tendem a valores

próximos. Percebe-se então que a amostra a 10°C do LI do Anidrido Succínico continua bem mais resistiva que as demais.

Para a parte imaginária observa-se que para todo intervalo de frequência as curvas tendem a valores próximos, ou seja, a diferença de temperatura não é muito significativa, percebe-se também que os pontos mínimos da impedância ocorrem em altas frequências.

Figura 15- Parte real e imaginária da impedância para o LI do Anidrido Succínico a 50%*m/m*.



Fonte: Autoria Própria (2018).

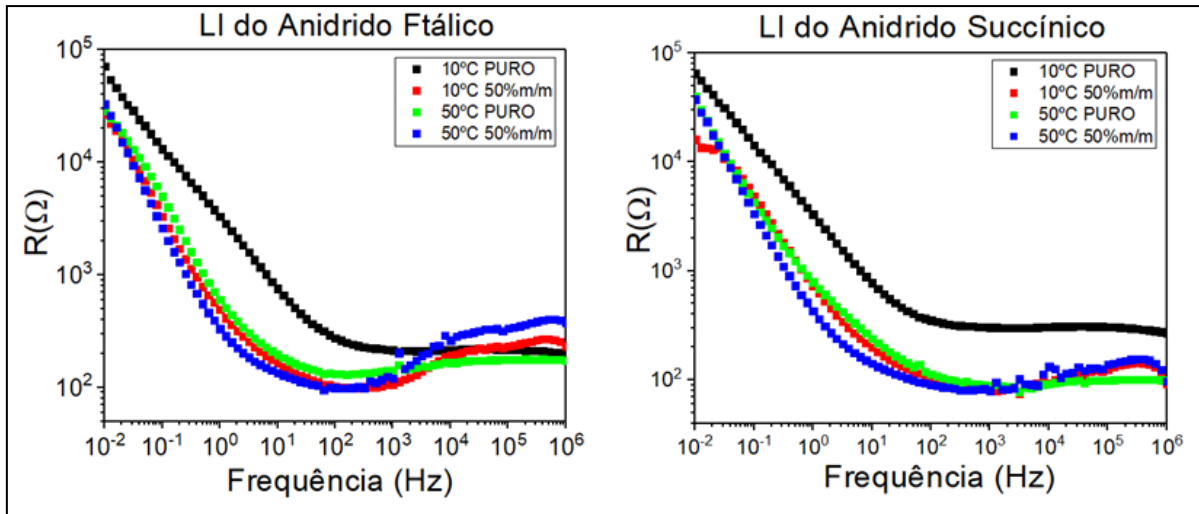
Para a parte real da impedância observa-se que na região de ultrabaixa frequência as curvas apresentam valores muito distintos em relação a diferença de temperatura. Para todas as demais frequências percebe-se que as curvas tendem a valores próximos, ou seja, a temperatura tem uma influência menor sobre a amostra.

Assim como para o composto puro, na parte imaginária as curvas tendem a valores próximos para frequências menores que 10² Hz. Comparando-se de maneira geral o composto puro e a solução percebe-se que a água proporciona uma maior estabilidade para a amostra. Percebe-se também que com a diluição os pontos mínimos das curvas, na parte imaginária, vão se deslocando para frequências menores.

5.1.3 Influência da Temperatura e da Diluição em Água.

Para uma melhor visualização da influência da temperatura e da água plotou-se os gráficos a seguir (Figura 16):

Figura 16- Influência da temperatura e da água para o LI do Anidrido Ftálico e para o LI do Anidrido Succínico.



Fonte: Autoria Própria (2018).

Observa-se de maneira mais clara a influência da água e da temperatura. Em relação a água percebe-se uma grande influência para a temperatura de 10°C, enquanto que para a temperatura de 50°C o acréscimo da água não foi tão significativo. Observa-se que o aumento da temperatura e o acréscimo da água nas amostras tem resultados semelhantes.

6 CONCLUSÃO

A espectroscopia de impedância é uma técnica bem conhecida e muito utilizada para o estudo de sistemas eletroquímicos. O método é de fácil medição, mas a interpretação correta dos resultados precisa de muito estudo. No caso de células solares sensibilizadas por corantes a estrutura é muito complexa, esta é a razão pela qual os modelos de impedância publicados até hoje, para descrever o comportamento dessas células, estão restritos a certas condições ou aplicam-se apenas a partes separadas da célula, como foi feito neste trabalho.

Os dados experimentais obtidos indicam a possibilidade de estudos mais aprofundados desses compostos por meio da técnica de Espectroscopia de Impedância. Estes dados poderão trazer informações relevantes sobre os LI, e com isso atrair ainda mais a atenção de pesquisadores para torná-los os solventes das células sensibilizadas por corantes.

Todos os resultados obtidos foram consistentes, indicando uma diferença significativa entre as curvas de impedância das amostras avaliadas. Observou-se que para ambos os compostos puros, à temperatura de 10°C, um comportamento de estado sólido, ou seja, uma baixa mobilidade de íons o que influencia diretamente a condutividade elétrica. Porém observa-se que para ambos os compostos em solução aquosa esse problema é minimizado, devido a presença dos íons da água que solvatam os íons dos líquidos iônicos, isso foi observado em todas as temperaturas analisadas, porém de maneira muito mais significativa para a temperatura de 10°C. A 50°C aumenta-se o estado de agitação dos íons, logo eles apresentam mobilidade maior, e por isso observa-se que não há uma diferença tão significativa entre as amostras puras e diluídas.

Quanto a viscosidade, inicialmente propôs-se realizar a reologia das amostras, porém, logo verificou-se que o tempo necessário para cada análise extrapolaria o tempo que se dispunha para a realização deste trabalho. Posteriormente buscou-se laboratórios de físico-química para realização da análise de viscosidade, entretanto, o volume mínimo de amostra necessário era de 500mL o que é inviável para Líquidos Iônicos, os quais são produzidos em pequena escala devido ao seu alto custo e por esses motivos não foi possível realizar um estudo da viscosidade das amostras.

7 PERSPECTIVAS

Pretende-se realizar um estudo de um modelo teórico para melhor compreender os resultados experimentais, o qual pode ser um circuito elétrico ou fenomenológico. Um estudo da janela eletroquímica também é esperado, para assim avaliar o potencial de condução iônica.

Deseja-se também realizar um estudo da reologia desses compostos para avaliar detalhadamente a viscosidade e sua influência na condução iônica. A partir de maiores informações sobre esses compostos é possível realizar a manipulação de suas estruturas moleculares, obtendo então os resultados desejados.

Após uma caracterização completa das amostras como parte elétrica, ótica, físico-química e molecular, um possível avanço pode ser obtido por meio do desenvolvimento de protótipos das células sensibilizadas por corantes em parcerias com empresas ou centros de pesquisas direcionados para este fim

REFERÊNCIAS

- CARVALHO, Liliâne A.; ANDRADE, Adalgisa R; BUENO, Paulo R. **Espectroscopia de Impedância Eletroquímica Aplicada ao Estudo das Reações Heterogêneas em Ânodos Dimensionalmente Estáveis**. Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo. 2006.
- CHINAGLIA, D.L et al. **Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino**. Departamento de Física, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista. Rio Claro, 2008.
- FREITAS, Fábio E. **Célula Solar de SNO₂/TiO₂ Preparada por “Spray” – Pirólise Ativada com Corante Orgânico**. 2006. 106 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual de São Paulo, Ilha Solteira, 2006.
- GALDINO, Marco A.; PINHO, João T. **Manual de Engenharia para Sistemas Fotovoltaicos**. Rio de Janeiro, 2014.
- GRATZEL, Michael. **Conversion of Sunlight to Electric Power by Nanocrystalline dye-sensitized solar cells**. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2004.
- KAWANO, Ryuji. et al. **High Performance dye-sensitized solar cells Using Ionic Liquids as their Electrolytes**. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2003.
- KROSSING, Ingo et al. **Why Are Ionic Liquids Liquid? A Simple Explanation Based on Lattice and Solvation Energies**. 2006.
- MACHADO, Carolina T; MIRANDA, Fabio S. **Energia Solar Fotovoltaica: uma Breve Revisão**. 2005.
- MATSUMOTO, Agatha. **Desenvolvimento de Células Fotovoltaicas Orgânicas e Flexíveis**. 2013. 128 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.
- MIRANDA, Arthur B. C. M. **Análise de Viabilidade Econômica de um Sistema Fotovoltaico Conectado à Rede**. Projeto de Graduação (Graduação em Engenharia Elétrica) - Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- NASCIMENTO, Cássio A. do. **Princípio de Funcionamento da Célula Fotovoltaica**. 2004. 21 f. Monografia (Especialização em Fontes Alternativas de Energia) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2004.
- NOGUEIRA, Ana F. **Células Solares de “Gratzel” com Eletrólito Polimérico**. 2001. 181 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

OJAMAE, Lars; LENZ, Annika; LUNDQVIST, Maria. **Dye- sensitized solar cells.** Disponível em: <<http://www.ifm.liu.se/compchem/research/solarcells/>> Acesso em: 20 de maio de 2018.

O' REGAN, Brian; GRATZEL, Michael. **A low- cost, high- efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films.** 1991.

PRIEB, César W. M. **Desenvolvimento de um Sistema de Ensaio de Módulos Fotovoltaicos.** 2002. 67 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

RIISAGER, Anders et al. **Supported ionic liquids: versatile reaction and separation media.** 2006.

ROGERS, Robin D; SEDDON Kenneth R. **Ionic Liquids – Solvents of the Future?.** 2003.

SHAYANI, Rafael A. **Medição do Rendimento Global de um Sistema Fotovoltaico Isolado Utilizando Módulos de 32 Células.** 2006. 225 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) – Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, Brasília, 2006.

WANG, Peng; ZAKEERUDDIN, Shaik M.; GRATZEL, Michael. **A New Ionic Liquid Electrolyte Enhances the Conversion Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells.** 2003.

WANG et al. **A Solvent-Free, SeCN⁻/(SeCN)₃⁻ Based Ionic Liquid Electrolyte for High-Efficiency Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells.** 2004.