



UNIVERSIDADE FEDERAL DA INTEGRAÇÃO LATINO-AMERICANA
INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE CIÊNCIAS DA VIDA E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA APLICADA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

FOZ DO IGUAÇU

2019



UNIVERSIDADE FEDERAL DA INTEGRAÇÃO LATINO-AMERICANA
INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE CIÊNCIAS DA VIDA E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA APLICADA

USO DE LÍQUIDOS IÔNICOS NA SÍNTESE DE ZnO PARA APLICAÇÃO EM
CÉLULAS FOTOELETROQUÍMICAS

SERGIO ANDRÉS ARGUELLO

ORIENTADOR: PROF. DR. MÁRCIO DE SOUSA GÓES
CO-ORIENTADORA: PROF. DRA. JANINE PADILHA BOTTON

FOZ DO IGUAÇU

2019

USO DE LÍQUIDOS IÔNICOS NA SÍNTESE DE ZNO para aplicação em CÉLULAS
FOTOELETROQUÍMICAS
SERGIO ANDRES ARGUELLO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física Aplicada da Universidade Federal da Integração Latino-Americana (PPGFISA-UNILA) como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Física Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Márcio de Sousa Góes

Coorientadora: Prof. Dra. Janine Padilha Botton

Banca Examinadora

Prof. Dr. Márcio de Sousa Góes
ILACVN, UNILA, Foz do Iguaçu, PR

Prof. Dr. Jefferson Luís Ferrari
IQ, UFU, Uberlândia, MG

Prof. Dr. Rodrigo Leonardo de Oliveira Basso
ILACVN, UNILA, Foz do Iguaçu, PR

FOZ DO IGUAÇU

2019

Catálogo elaborado pela Divisão de Apoio ao Usuário da Biblioteca Latino-Americana
Catálogo de Publicação na Fonte. UNILA - BIBLIOTECA LATINO-AMERICANA

A694

Arguello, Sergio Andrés.

Uso de líquidos iônicos na síntese de ZNO para aplicação em células fotoeletroquímicas / Sergio Andrés Arguello. - Foz do Iguaçu-PR, 2019.

106 f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da Integração Latino-Americana. Instituto Latino-Americano de Ciências da Vida e da Natureza. Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada. Foz do Iguaçu-PR, 2019.

Orientador: Márcio de Sousa Góes.

Coorientador: Janine Padilha Botton.

1. Líquido iônico. 2. Óxido de zinco. 3. Células solares. I. Góes, Márcio de Sousa. II. Botton, Janine Padilha. III. Universidade Federal da Integração Latino-Americana. IV. Título.

CDU 546.47:620.3

RESUMO

Materiais eletrocerâmicos estão sendo intensivamente estudados devido às suas propriedades físico-químicas e ao aumento da demanda por dispositivos mais funcionais e eficientes. O óxido de zinco (ZnO) têm chamado a atenção devido a suas aplicações em: sensores de gás, capacitores, células solares, entre outras. A preparação de ZnO cristalino pode beneficiar-se pela utilização de líquidos iônicos (LI) que atuam no crescimento e controle das nanoestruturas. Foram sintetizados os líquidos iônicos: tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF₄) e tetrafluoroborato de ácido 3-trietilamônio-propanosulfônico (TEA-PS·BF₄), e analisadas por RMN e FTIR. Os líquidos iônicos foram utilizados na síntese do ZnO em concentrações de 0, 1 e 10% (m/m). Em geral, foi obtido ZnO em única fase como mostraram os estudos de DRX e FTIR. O refinamento da estrutura cristalina pelo método de Rietveld mostrou que o LI influencia na microdeformação aumentando-a com a consequente diminuição do tamanho do cristalito com respeito ao pó de ZnO sem líquido iônico. Além disso, a adição de LI na síntese melhorou a isotropia dos cristalitos em relação ao ZnO sem LI. Os pós foram usados para preparação de uma pasta e depois aplicação em substrato condutor. Se observa com os resultados de MEV que os filmes possuem porosidade e com tamanhos diversos (entre 16 e 500 nm). Os dados obtidos - para os filmes como fotoeletrodos em células fotoeletroquímica - das curvas j-V mostraram que as células alcançaram eficiências de fotocorrente de até 0,71 %, fator de preenchimento de 0,62 e densidade de corrente de 2,11 mA.cm⁻² em um filme de ZnO sintetizado com 10 % m/m de BMI.BF₄. Já os filmes preparados com TEA-PS.BF₄ eficiência de 1,02 %, fator de preenchimento de 0,63 e densidade de corrente de 3,03 mA.cm⁻². Foi possível obter um aumento de até 78% na eficiência de fotoconversão para o fotoeletrodo com 1% m/m de TEA-PS.BF₄ comparado com a célula sem adição de líquido iônico.

Palavras-chave: líquido iônico, óxido de zinco, células solares, BMI.BF₄, TEA-PS.BF₄

ABSTRACT

Physicochemical properties and the increasing demand for more functional and efficient devices of electroceramic materials have made them an object of intense study. Zinc oxide (ZnO) has attracted attention due to the large number of applications (gas sensors, capacitors, solar cells, among others). The synthesis of nanomaterials can benefit from the use of ionic liquids (IL) that exhibit low vapor pressure, high thermal stability and offer chemical stability over a large electrochemical window. These properties are used in the preparation of crystalline ZnO, without secondary phase. The ionic liquids were synthesized: tetrafluoroborate of 1-butyl-3-methylimidazole (BMI.BF₄) and tetrafluoroborate of 3-triethylammonium-propanesulfonic acid (TEA-PS·BF₄). The ionic liquids were used in the synthesis of ZnO in concentrations of 0; 1 and 10wt%. In general, it was obtained a high purity ZnO and a single phase as shown by the DRX and FTIR studies. The refinement of the crystalline structure by the Rietveld method showed that the LI influences the microdeformation increasing it with the consequent reduction of the crystallite size in relation to the ZnO powder without ionic liquid. Moreover, the addition of LI in the synthesis made the crystals more isotropic in all cases. For preparation of a paste the powders were used and then application in conductive substrate. From the results of scanning microscopy can be seen that the films are porous and with agglomerated particles of different sizes (between 16 and 500 nm). The data obtained - for the films as photoelectrodes in photoelectrochemical cells - from the j-V curves showed that the cells achieved photocurrent efficiencies of up to 0.71 %, fill factor of 0.62 and current density of 2.11 mA.cm⁻² in a ZnO film with 10 wt% of BMI.BF₄. The films prepared with TEA-PS.BF₄ achieved efficiency of 1.02 %, fill factor of 0.63 and current density of 3.03 mA.cm⁻². The relationship between the percentage of LI and (micro)structural characteristics of ZnO was possible to obtain an increase of up to 78% in photoconversion efficiency for the photoelectrode with 1 wt% of TEA-PS.BF₄ compared to the cell without addition of ionic liquid.

Keywords: Ionic liquid. Zinc oxide. DSSCs. BMI.BF₄. TEA-PS.BF₄

Dedico a minha mãe Sonia Arguello, minha avó Julia Arguello, minhas tias Maria Ilda Arguello, Idalina Arguello e Ignacia Arguello, meu irmão Cesar Ivan Arguello e a toda minha família pelo apoio durante toda minha vida. A todos meus amigos que estiveram presentes me mandando forças, os quais foram essenciais nesta jornada.

*“Para nós os grandes homens não são
aqueles que resolveram os problemas, mas
aqueles que os descobriram”*

Albert Schweitzer

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores, o Prof. Dr. Márcio de Sousa Góes e a Prof. Dra. Janine Padilha Botton pela confiança para realizar esse trabalho, pela paciência e por todos os ensinamentos que permitiram o correto desenvolvimento desse trabalho.

A equipe de trabalho do Grupo de Pesquisa em Células Solares e Hidrogênio, em especial ao Cristian Stanhaus pela ajuda no refinamento pelo Método de Rietveld, e ao Vinicius Novais e Jacqueline Bernardi pela ajuda nos experimentos.

Ao pessoal do Grupo de Pesquisa em Baterias Industriais, pela parceria e pelo espaço físico concedido, em especial ao Adalberto Tavares, Rodrigo Palmer, Giovanni Grespan, Fabio Plut, Renato Gracioli, Charles Phillipus e Matheus Muller.

Ao Núcleo de Pesquisa em Hidrogênio (NUPHI) pelo espaço físico para realizar meus experimentos e o espaço para trabalho, agradeço especialmente a Carina Bonavigo, Angel Ambrocio Quispe, Victor Rivarola e ao Ricardo Ferracin.

Ao Laboratório Interdisciplinar de Ciências Físicas (LICF), UNILA, pelo uso Difratômetro de Raios X. Em especial, ao Eng. Diego Galeano, encarregado do Difratômetro de Raios X, pelo acompanhamento nas medidas e discussões diárias.

Ao Prof. Dr. Fernando Reinaldo Scremin, pelas discussões sobre líquidos iônicos e células solares, e pela ajuda na realização do FTIR dos líquidos iônicos sintetizados.

Ao Prof. Dr. Luis Fernando Cabeça, da Universidade Estadual de Londrina, em parceria com a Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR – Campus Londrina) pela ajuda na análise de RMN de ^1H e ^{13}C .

A técnica Priscila, do Laboratório Multiusuário Engenheira Enedina Alves Marques pelo acompanhamento nas medidas nos equipamentos multiusuários da UNILA, de FTIR.

A técnica Paula do Laboratório de Química da UNILA, pelo apoio e espaço para trabalhar no laboratório.

Ao Prof. Dr. Jefferson Luis Ferrari pelo convite na Universidade Federal de Uberlândia (UFU) para conhecer o grupo de trabalho e pelas discussões realizadas. Ao Gustavo Henrique Silva, da UFU, pela companhia durante minha estadia em Uberlândia.

Os autores agradecem ao Laboratório Multiusuário de Química na Universidade Federal de Uberlândia por fornecer o equipamento e suporte técnico pelos experimentos envolvendo microscopia eletrônica.

A todos meus amigos que me acompanharam diretamente durante esses anos, mesmo que desde a distância, ao Victor Mereles, Liz Gabriela De Leon, Azucena Ortiz, Clara Villasboa, Agustina Acuña, Alberto Henao por todas as conversas e risos.

Ao Eng. Nestor Fabian Acosta, por toda a parceria e amizade. A meus colegas de casa, o Luis Antonio Sucapuca, Wilson e Ramon. A meu amigo o Eng. Samuel Santos, por toda a companhia e apoio nesse tempo.

A Eng. Nathalie Danree Busti, pela amizade, companhia, pelas discussões sobre células solares e materiais nanoestruturados. Pelos filmes assistidos, batata frita, pizza e cerveja consumidos durante esses anos. Obrigado por todo o carinho.

À CAPES pela bolsa de mestrado concedida e pelo apoio financeiro.

À Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação pelo apoio na participação de eventos (Edital 73/2018).

As agências de fomento: CNPq, Fundação Araucária, FINEP e também a UNILA/PRPPG.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estruturas cristalinas do ZnO. (a) wurtzita hexagonal (b) blenda-de-zinco cúbica (c) cubico de sal-gema.....	18
Figura 2. Orientações comumente utilizados na fase wurtzita do ZnO, os planos (1120) e (1100) e as direções associadas são mostradas como projeções no plano basal (0001).....	19
Figura 3. Aplicações do ZnO.....	26
Figura 4. Representação de uma CSSC, partes e operação. S: Corante, S ⁺ : corante oxidado, S [*] : Corante fotoexcitado, e ⁻ : elétron, hv: energia do fóton (no qual h é a constante de Planck e ν é a frequência), ΔV : diferença entre o nível de Fermi da banda de condução do semiconductor e a energia redox do eletrólito, I ⁻ /I ₃ ⁻ : iodeto/triodeto.	28
Figura 5. Dinâmica de transferência de elétrons nas CSSCs.....	30
Figura 6. Circuito equivalente de uma célula solar.....	30
Figura 7. Curva característica de uma célula solar sob iluminação. V _{oc} : tensão de circuito aberto, V _m : tensão máxima; P _m : Potência máxima, P _{in} : Potência teórica, I _{sc} : corrente de curto-circuito, I _m : corrente máxima.	32
Figura 8. Temperatura de decomposição de alguns líquidos iônicos.....	43
Figura 9. Espectro de infravermelho para os LIs sintetizados: (a) BMI.BF ₄ e (b) TEA-PS.BF ₄	55
Figura 10. Espectro de ¹ H RMN (400 MHz, CDCl ₃) do BMI.BF ₄	58
Figura 11. Espectro de ¹³ C RMN (100 MHz, CDCl ₃) do BMI.BF ₄	58
Figura 12. Espectro de ¹ H RMN (400 MHz, CDCl ₃) do TEA-PS.BF ₄	59
Figura 13. Espectro de ¹³ C RMN (100 MHz, CDCl ₃) do TEA-PS.BF ₄	59
Figura 14. Método de síntese do ZnO em meio BMI.BF ₄	62
Figura 15. A CSSC tipo “sanduíche”.	63
Figura 16. Espectros de FTIR do pó de ZnO após síntese com e sem BMI.BF ₄ e tratamento térmico a 450 °C.....	66
Figura 17. Difractogramas de DRX do ZnO obtido via precipitação em meio LI e calcinadas a 450 °C (a) ZnO0, (b) ZnO01B e (c) ZnO10B	67
Figura 18. Gráficos de Rietveld para (a) ZnO0 (b) ZnO01B e (c) ZnO10B	68

Figura 19. MEV dos filmes de ZnO sintetizado por precipitação e em presença de BMI.BF ₄ %m/m. (a) ZnO0, (b) ZnO01B, (c) ZnO10B.....	71
Figura 20. Distribuição de tamanho de partículas para o ZnO sintetizado em meio de BMI.BF ₄ . (a) ZnO0, (b) ZnO01B, (c) ZnO10B.....	72
Figura 21. Curvas características j-V das CSSCs com fotoânodos feitos de ZnO sintetizados em meio BMI.BF ₄ (a) ZnO0, (b) ZnO01B, (c) ZnO10B	73
Figura 22. Método de síntese do ZnO em meio TEA-PS.BF ₄	77
Figura 23. Espectros de FTIR do ZnO sintetizados em meio de TEA-PS.BF ₄	79
Figura 24. Difractogramas de DRX do ZnO obtido via precipitação em meio TEA-PS.BF ₄ e calcinadas a 450 °C (a)ZnO0, (b) ZnO01T e (c) ZnO10T. * pico não identificado com nosso banco de dados.	80
Figura 25. Gráficos de Rietveld para (a) ZnO01T e (b) ZnO10T	81
Figura 26. MEV dos filmes de ZnO sintetizado por precipitação e em presença de TEA-PS.BF ₄ % m/m (a) ZnO0, (b) ZnO01T, (c) ZnO10T.....	84
Figura 27. Distribuição de tamanho de partículas para o ZnO sintetizado em meio de TEA-PS.BF ₄ para: (a) ZnO0, (b) ZnO01T e (c) ZnO10T.....	85
Figura 28. Curvas características j-V das CSSCs com fotoânodos feitos de ZnO sintetizados em meio do LI TEA-PS.BF ₄ (a) ZnO0, (b) ZnO01T e (c) ZnO10T.....	86
Figura 29. Textura dos filmes em 25x de magnificação para (a) ZnO01T e (b) ZnO10T.	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Vantagens e desvantagens de diferentes formas do ZnO ^(a)	20
Tabela 2. Métodos de síntese do Óxido de Zinco. (a) Síntese por fase de vapor (b) Síntese por via úmida.....	23
Tabela 3. Desempenho de CSSCs utilizando diferentes nanoestruturas de ZnO.	36
Tabela 4. Cátions utilizados em LI's ^(a)	38
Tabela 5. Ânions utilizados em LI's ^(a)	39
Tabela 6. Dependência do ponto de fusão do cátion EMI com a troca do ânion (X ⁻) ^(b)	42
Tabela 7. Características dos líquidos iônicos BMI.BF ₄ e TEA-PS.BF ₄	49
Tabela 8. Reagentes com suas respectivas procedências e teor de pureza.	51
Tabela 9. Identificação das bandas de FTIR do BMI.BF ₄	56
Tabela 10. Identificação das bandas de FTIR do TEA-PS.BF ₄	57
Tabela 11. Picos dos espectros de ¹ H e ¹³ C RMN do LI BMI.BF ₄	57
Tabela 12. Picos dos espectros de ¹ H e ¹³ C RMN do LI TEA-PS.BF ₄	59
Tabela 13. Código da amostra, porcentagem de BMI.BF ₄ na preparação e porcentagem de ZnO no filme após calcinação a 450 °C.....	64
Tabela 14. Dados obtidos após o refinamento pelo Método de Rietveld. Têm-se: Parâmetros da cela unitária, microestrutura (microdeformação e tamanho do cristalito), anisotropia da forma do cristalito e os índices de qualidade do refinamento.	69
Tabela 15. Porosidade e porcentagem de trincas nos filmes de ZnO.	73
Tabela 16. Parâmetros de desempenho do CSSC para filmes de ZnO testados sob condições iluminação de 100 mA.cm ⁻²	74
Tabela 17. Código da amostra, porcentagem de TEA-PS.BF ₄ na preparação e porcentagem de ZnO no filme após calcinação a 450 °C.....	77
Tabela 18. Dados obtidos após o refinamento pelo Método de Rietveld. Têm-se: Parâmetros da cela unitária, microestrutura (microdeformação e tamanho do cristalito), anisotropia da forma do cristalito e os índices de qualidade do refinamento.	82
Tabela 19. Porosidade e porcentagem de trincas nos filmes de ZnO.	85

Tabela 20. Parâmetros de desempenho do CSSC para filmes de ZnO testados sob condições de iluminação de 100 mA.cm^{-2} solar88

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Símbolos

% m/m	Porcentagem em massa
A	Área
BC	Banda de condução
c/a	Razão axial
h ν	Energia do fóton
I _D	Corrente de um diodo semicondutor no escuro
I _{inc}	Intensidade incidente
I _L	Corrente fotogerada pela absorção da radiação solar
I _o	Corrente de saturação reversa do diodo
I _{sc}	Do inglês <i>short circuit current</i>
I-V	Curva corrente-potencial
j _{sc}	Densidade de corrente de curto-circuito
K	Constante de Boltzmann
N	Fator de idealidade do diodo
η	Eficiência de fotoconversão
pH	Escala numérica para especificar acidez ou basicidade
P _m	Potência máxima
P _{in}	Potência incidente
Q	Carga do elétron
R _p	Resistência em paralelo
R _s	Resistência em série
S	Corante
S ⁺	Corante oxidado
T	Temperatura absoluta em Kelvin
u	Parâmetro u (medida da quantidade pela qual cada átomo é deslocado em relação ao próximo ao longo do eixo-c)
V _{oc}	Do inglês <i>open circuit voltage</i>
λ	Comprimento de onda
t	Tempo

Abreviaturas

AM	Do inglês <i>air mass</i>
CVD	<i>Chemical vapor deposition</i> , ou deposição química a partir da fase vapor
CVT	<i>Chemical vapor transport</i> , ou transporte químico de vapor
CE	Contraeletrodo
EQRE	Eletrodo de quase referência
FP	Fator de preenchimento
FTO	Do inglês <i>Fluorine-doped tin oxide</i>
FWHM	Do inglês <i>full-width at half-maximum</i>
LIs	Líquidos iônicos
MBE	Do inglês <i>molecular beam epitaxy</i> , ou epitaxia de feixe molecular
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MOCVD	<i>Organic chemical vapor deposition</i> , ou deposição química na fase vapor através de um organometálico

MOS	Do inglês <i>metal-oxide semiconductor</i>
MOVPE	Do inglês <i>metal organic vapor phase epitaxy</i> , ou epitaxia na fase vapor através de um organometálico
OCT	Óxido condutor transparente
N.D.	Não disponível na literatura
PLD	Do inglês <i>pulsed laser deposition</i> , ou deposição por laser pulsado
PVD	<i>Physical vapor deposition</i> , deposição física de vapor
PM	Peso molecular
RC	Do inglês <i>redox complex</i>
UV	Ultravioleta
VLS	Do inglês <i>vapor liquid solid</i> , ou vapor-líquido-sólido
WE	Do inglês <i>working electrode</i>
ZnAc	Acetato de Zinco

Unidades e Constantes

$\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$	Microlitro por minuto – Fluxo
μm	Micrômetro – unidade de medida (10^{-6} m)
Å	Ångström – unidade de medida (10^{-10} m)
cP	Centipoise – Viscosidade
eV	Elétron-volts – Energia
$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Gramas por centímetros cúbicos - Densidade
$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Gramas por mol – Massa molar
h	Hora – Tempo
Hz	Hertz – Frequência
$\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$	Joules por centímetro quadrado – Intensidade
K	Kelvin – Temperatura
$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	Quilograma por metro cúbico - Densidade
M	Molaridade
$\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	Metro quadrado por grama – Área superficial
mg	Miligramas – Massa
$\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$	Mililitro por minuto – Fluxo
$\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	MiliNewton por metro – Tensão superficial
$\text{mS}\cdot\text{m}^{-1}$	Milisiemens por metro – Condutividade
$\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$	Miliwatts por centímetro quadrado – Intensidade
nm	Nanômetro – unidade de medida (10^{-9} m)
ns	Nanosegundos – Tempo
°C	Graus Centígrados – Temperatura
Sccm	Do inglês <i>Standard Cubic Centimeters per Minute</i>
V	Volts – Potencial
W	Watts – Potência
π	3,142 – Pi
Ω/square	Ohms por square – Resistência de folha

Formulas Químicas

AlCl_4	Tetracloroaluminato
$[\text{AsF}_6]^-$	Hexafluoroarsênico
$[\text{BF}_4]^-$	Ânion Tetrafluoroborato
BMI	1-butil-3-metilimidazólio

BMMI	1-butil-2,3-dimetilimidazólio
[CB ₁₁ H ₁₂]	Do inglês <i>Carba-closo-dodecaborate anion</i>
[CF ₃ CO ₂] e [TA]	Trifluoroacetato
Cl ⁻	Ânion cloreto
[C _n min]	1-n-etil-3-metidimidazólio
[dca] ⁻	Ânion dicloroacético
DCA ⁻	Ácido dicloroacético
EMI	1-etil-3-metilimidazólio
I ⁻	Ânion iodeto
[N(CN) ₂]	Dicianamida
NO ₃ ⁻	Ânion nitrato
[NTf ₂] ⁻	Ânion bis(trifluorometilsulfonil)imida
[OTf] e [TfO]	Trifluorometanosulfonato
[PF ₆] ⁻	Ânion hexafluorofosfato
Al ₂ N ₃	Nitrato de alumínio
Al ₂ O ₃	Óxido de alumínio
CA	Ácido cítrico
CDCl ₃	Clorofórmio deuterado
N ₂	Nitrogênio
NaCl	Cloreto de Sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
Nb ₂ O ₅	Óxido de nióbio
NH ₄ OH	Hidróxido de amônio
Ni	Níquel
Au	Ouro
Cu	Cobre
DG	Dietilenoglicol
DMAc	Dimetilacetamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
EG	Etilenoglicol
Fe	Ferro
H ₂ PtCl ₆	Ácido hexacloroplatínico
I ₂	Iodo
KCl	Cloreto de potássio
LiI	Iodeto de Lítio
LiOH	Hidróxido de lítio
MBI	1-metilbenzilimidazólio
MgO	Óxido de magnésio
N719	Do inglês <i>cis-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)-ruthenium(II)bis-tetrabutylammonium</i>
O	Oxigênio
Pt	Platina
SiO ₂	Dióxido de silício
SiO ₂ /Si	Dióxido de silício/silício – Substrato
Sn	Estanho
SnO ₂	Dióxido de estanho
TEA	Trietanolamina
TEA-PS	3-trietilamônio-propanosulfato
TEA-PS·BF ₄	Tetrafluoroborato de ácido 3-trietilamônio-propanosulfônico

TiO_2	Dióxido de titânio
Zn	Zinco
$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Acetato de zinco dihidratado
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	Nitrato de zinco
ZnO	Óxido de Zinco
ZnSO_4	Sulfato de zinco

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
1.1 ESTRUTURA DE CRISTAL E SUPERFÍCIE DO ÓXIDO DE ZINCO	17
1.2 SÍNTESE DO ÓXIDO DE ZINCO	19
1.3 APLICAÇÕES DO ÓXIDO DE ZINCO	26
1.4 CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR CORANTE	27
1.4.1 Características elétricas das células solares	30
1.5 ZNO COMO FOTOELETRODO PARA CSSC	34
1.6 LÍQUIDOS IÔNICOS	37
1.7 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS LÍQUIDOS IÔNICOS	40
1.7.1 Pressão de vapor	41
1.7.2 Ponto de fusão	41
1.7.3 Estabilidade térmica	42
1.7.4 Condutividade	43
1.7.5 Propriedades eletroquímicas	44
1.8 APLICAÇÕES DOS LI'S	44
1.8.1 Uso do LI na síntese de materiais nanoestruturados	45
2 OBJETIVOS	48
3 LÍQUIDOS IÔNICOS: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO	49
3.1 CONSIDERAÇÕES E JUSTIFICATIVAS	49
3.2 PARTE EXPERIMENTAL	51
3.2.1 Solventes e reagentes	51
3.2.2 Síntese de líquidos iônicos	51
3.2.2.1 Preparação do líquido iônico TEA-PS·BF ₄	51
3.2.2.2 Preparação do líquido iônico BMI·BF ₄	52
3.2.3 Materiais e Caracterização	52
3.2.3.1 Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	52
3.2.3.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	53
3.2.3.3 Teste de íons cloreto em BMI·BF ₄	53
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
3.3.1 FTIR	55
3.3.2 RMN	57

3.4 CONCLUSÃO PARCIAL	60
4 O LI BMI.BF₄ NA SÍNTESE DE ZNO: APLICAÇÃO EM CSSCS.....	61
4.1 INTRODUÇÃO	61
4.2 MATERIAIS E INSTRUMENTAÇÃO	62
4.2.1 Síntese do ZnO	62
4.2.2 Preparação do fotoeletrodo de ZnO e montagem da CSSC	63
4.2.3 Caracterização	64
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	65
4.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho	65
4.3.2 Caracterização do pó de ZnO	66
4.3.3 Caracterização fotoelétrica das CSSCs	73
4.4 CONCLUSÃO PARCIAL	75
5 O LI TEA-PS.BF₄ NA SÍNTESE DE ZNO: APLICAÇÃO EM CSSCS	76
5.1 INTRODUÇÃO	76
5.2 MATERIAIS E INSTRUMENTAÇÃO	76
5.2.1 Síntese do ZnO	76
5.2.2 Preparação do fotoeletrodo de ZnO e montagem da CSSC	77
5.2.3 Caracterização	78
5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	79
5.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho	79
5.3.2 Caracterização do pó de ZnO	79
5.3.3 Caracterização fotoelétrica de CSSCs	85
5.4 CONCLUSÃO PARCIAL	89
6 CONCLUSÕES	90
7 PERSPECTIVAS.....	91
REFERÊNCIAS.....	92

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, os materiais nanoestruturados de ZnO são importantes e têm chamado a atenção devido a seu bom desempenho, em função de suas propriedades físico-químicas, em eletrônicos, ótica, fotônica e optoeletrônicas. O ZnO possui defeito ou impureza o qual o torna um semicondutor do tipo n, banda proibida (ou lacuna de energia – chamaremos nesse trabalho de *bandgap*) de ~3,4 eV, energia do éxciton de 60 meV e relativa facilidade para ser dopado por possuir uma estrutura cristalina “aberta”. Além disso, suas propriedades piezoelétricas e piroelétricas, resultantes da falta de um centro de simetria na estrutura wurtzita (Figura 1(a)) combinado com um grande acoplamento eletromecânico torna o ZnO um bom material para atuadores mecânicos e sensores [1, 2].

1.1 ESTRUTURA DE CRISTAL E SUPERFÍCIE DO ÓXIDO DE ZINCO

A ligação do ZnO em sua rede cristalina envolve uma hibridização sp^3 , levando a quatro orbitais equivalentes, e dirigidos em geometria tetraédrica. Cada ânion é circundado por quatro cátions nos vértices de um tetraedro, e vice-versa, formando uma ligação covalente. No cristal semicondutor resultante, a hibridização sp^3 de ligação constitui a banda de valência, enquanto a banda de condução se origina de sua contraparte antiligante. O ZnO exibe grande ionicidade e encontra-se na fronteira entre os semicondutores covalentes e iônicos, uma vez que, na tabela periódica, o Zn está no grupo 12 (II) e o O está no grupo 16 (IV) o que coloca o ZnO na classificação de semicondutores binários. Este caráter iônico aumenta o *bandgap* a partir da ligação covalente. O *bandgap* resultante é de 3,4 eV, à temperatura ambiente [3, 4, 5].

O ZnO apresenta basicamente três tipos de estrutura cristalina: wurtzita (Figura 1(a)), esfalerita (Figura 1(b)) e sal-gema (Figura 1(c)). Sendo que a estrutura termodinamicamente mais estável do ZnO é a wurtzita hexagonal. A estrutura de ZnO do tipo “Esfalerita” (blenda-de-zinco) é metaestável e pode ser estabilizada apenas pelo crescimento em substratos cúbicos, como: ZnS, GaAs/ZnS e Pt/Ti/SiO₂ via síntese por fase de vapor. A estrutura do sal-gema (NaCl) pode ser obtida a pressões relativamente altas [6].

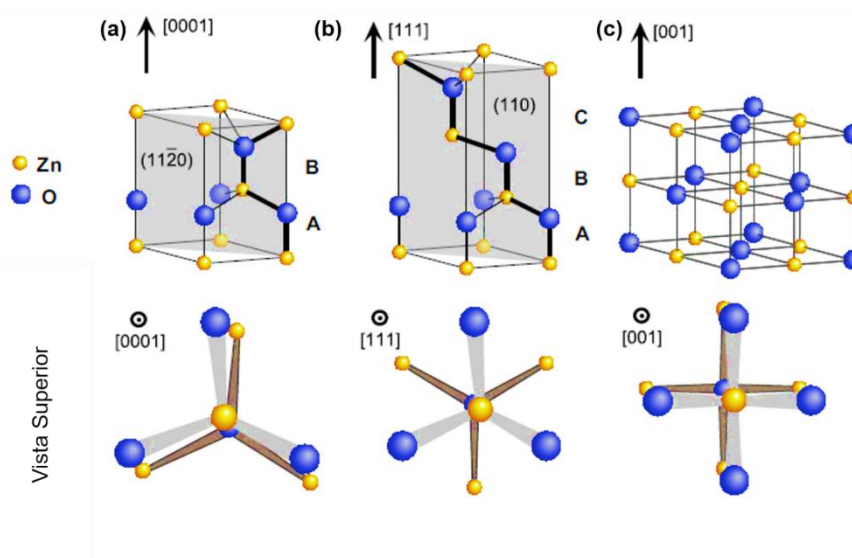


Figura 1. Estruturas cristalinas do ZnO. (a) wurtzita hexagonal (b) blenda-de-zinco cúbica (c) cubico de sal-gema.

Adaptado de ÖZGÜR, Ü.; AVRUTIN, V.; MORKOÇ, H. (2013) [6]

A coordenação tetraédrica dá origem à simetria polar ao longo do eixo hexagonal, polaridade que está relacionada as várias propriedades do ZnO como sua piezoelectricidade e polarização espontânea. Tais características influem, entre outros fatores, no crescimento do cristal e na sua morfologia [7]. As quatro terminações de faces mais comuns do ZnO (tipo wurtzita) são as faces polar do **Zn** orientadas para o eixo-c que terminam em (0001) e as do **O** terminadas em (000 $\bar{1}$); e as faces não polares (11 $\bar{2}$ 0) e (10 $\bar{1}$ 0) contendo ambos igual número de átomos de Zn e O. As faces polares possuem diferentes propriedades físico-químicas, as faces que terminam em **O** possuem uma estrutura diferente das outras faces. Três faces são importantes, a (0001) no *plano c*, a (11 $\bar{2}$ 0) no *plano a* e a (1 $\bar{1}$ 00) no *plano m*. O plano (0001) é basal e é a superfície mais utilizada para o crescimento do cristal, o plano (11 $\bar{2}$ 0) e (1 $\bar{1}$ 00) são importantes, pois representam as direções primárias de crescimento (em sínteses por epitaxia de feixe molecular), todos os planos estão mostrados na Figura 2 [6, 7].

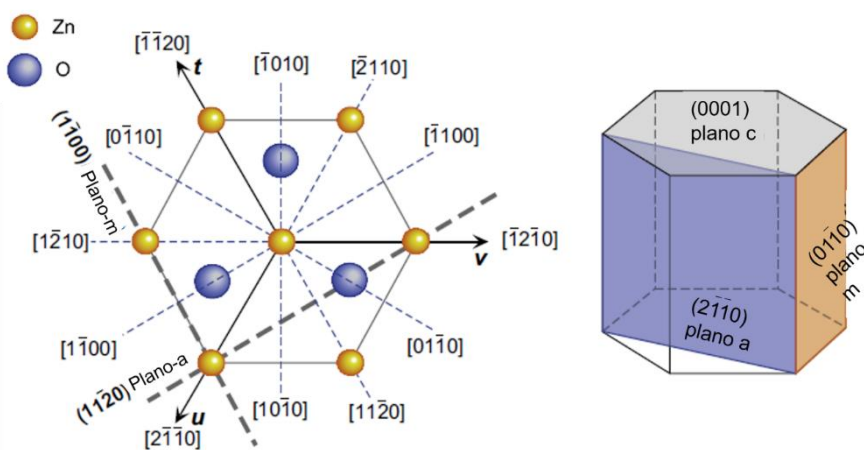


Figura 2. Orientações comumente utilizados na fase wurtzita do ZnO, os planos $(11\bar{2}0)$ e $(1\bar{1}00)$ e as direções associadas são mostradas como projeções no plano basal (0001) .

Adaptado de ÖZGÜR, Ü.; AVRUTIN, V.; MORKOÇ, H. (2013) [6]

Em um cristal de wurtzita ideal, a razão axial c/a e o parâmetro u (medida da quantidade pela qual cada átomo é deslocado em relação ao próximo ao longo do eixo- c) estão relacionadas por $uc/a = (3/8)^{1/2}$, em que $c/a = (8/3)^{1/2}$ e $u = 3/8$. Alterando esses valores (u e c/a) os cristais de ZnO se desviam do arranjo ideal, de forma que no tetraedro as distâncias são mantidas aproximadamente constantes na rede. Para ZnO do tipo wurtzita, os valores experimentais de u estão entre 0,3817 – 0,3856 e para c/a entre 1,593 -1,6035 [7].

Ressalta-se que em escala nanométrica as propriedades físico-químicas (como luminescência, condutividade, propriedades mecânicas, elétricas, entre outras) são distintas para o mesmo material [4, 5]. Além disso, essas propriedades do ZnO estão ligadas à estrutura e morfologia, sendo a rota e o controle da síntese essencial para obtenção de materiais com melhor desempenho ou aplicabilidade [5, 6, 7, 9].

1.2 SÍNTESE DO ÓXIDO DE ZINCO

Nos óxidos semicondutores, o *bandgap* e a separação dos portadores de carga, são dependentes do tamanho e forma da partícula, da fase cristalina e da cristalinidade. O controle das condições de preparação, como temperatura, tempo de crescimento, precursores, pH, entre outros, determinam o desempenho final do semicondutor [8, 9, 10].

Logo, dependendo das condições específicas de crescimento, as nanoestruturas podem, conforme já salientado, ser obtidas com uma ampla gama de características morfológicas, tais como nanopartículas, nanofios, filmes finos, entre outros. As vantagens e desvantagens dessas três formas para aplicações fotocatalíticas foram listadas por Zhang et al. (2012) e estão mostradas na Tabela 1 [10].

Tabela 1. Vantagens e desvantagens de diferentes formas do ZnO^(a).

Grupo	Vantagens	Desvantagens
Nanopartículas	<ul style="list-style-type: none"> - Podem ser facilmente suspensas em solução; - Excelente desempenho devido à sua grande área superficial. 	<ul style="list-style-type: none"> - Forma facilmente aglomerados em solução, o que contribui para reduzir a área de superfície efetiva; - Pós-Tratamento para remoção de catalisador é necessário; - A recuperação completa do catalisador é difícil.
Nanofios	<ul style="list-style-type: none"> - O crescimento pode ser facilmente realizado na maioria dos substratos; - Apresenta grande área superficial - Pós-Tratamento para remover o catalisador não é necessário; 	<ul style="list-style-type: none"> - As condições de crescimento são restritas; -Área de superfície inferior comparada às nanopartículas.
Filmes finos	<ul style="list-style-type: none"> - Pode ser revestido em certos substratos; - Pós-Tratamento para remover o catalisador não é necessário. 	<ul style="list-style-type: none"> - O desempenho é restrito a uma pequena área de superfície.

^(a)Adaptado da referência [10]

Geralmente, a síntese de nanoestruturas de ZnO pode ocorrer por dois métodos: síntese por fase de vapor e síntese de via úmida [9, 10].

A síntese por fase de vapor, geralmente feita pelo método vapor líquido sólido a qual ocorre em uma câmara fechada em um ambiente gasoso geralmente utilizando um catalisador metálico como Au, Cu, Ni, Fe, Sn, entre outros. Uma película fina de

catalisador é depositada no substrato o qual é aquecido até que o metal (catalisador) fique em estado líquido formando gotículas. Os reagentes em fase gasosa interagem com as gotículas do metal, servindo de sementes de nucleação para a cristalização das nanoestruturas, quando a liga metálica atinge sua supersaturação. O crescimento é contínuo enquanto houver reagentes e a temperatura estiver acima da temperatura eutética da liga metálica. A orientação de crescimento é dirigida pelas gotículas de metal, que continuam no topo das nanoestruturas durante o processo. As distintas formas geométricas são dependentes das condições de equilíbrio termodinâmico durante o crescimento, ou seja, favorecida pela formação de uma orientação ou facetas cristalinas específicas do ZnO. A temperatura do substrato, pressão parcial de oxigênio e escolha do catalisador também são parâmetros de controle importantes no processo [29, 30, 32].

Comumente, o método de síntese de fase de vapor inclui: o crescimento de vapor-líquido-sólido (VLS, do inglês *vapor liquid solid*), deposição química a partir da fase vapor (CVD, do inglês *chemical vapor deposition*), deposição física de vapor (PVD, do inglês *physical vapor deposition*), transporte químico de vapor (CVT do inglês *chemical vapor transport*), deposição química na fase vapor através de um organometálico (MOCVD do inglês *metal organic chemical vapor deposition*), deposição por laser pulsado (PLD do inglês *pulsed laser deposition*), epitaxia de feixe molecular (MBE do inglês *molecular beam epitaxy*) e epitaxia na fase vapor através de um organometálico (MOVPE do inglês *metal organic vapor phase epitaxy*). A desvantagem ou dificuldade do método de síntese por fase de vapor está no custo elevado dos equipamentos que são mais sofisticados, a utilização em fase gasosa de muitos dos reagentes e no controle dos tempos, pressão e temperatura durante a síntese [14-18].

No caso da síntese por via úmida o processo é relativamente mais “simples” e que consome menos energia operacional, já que a obtenção do material ocorre geralmente a temperaturas menores que 200 °C. Controlando as condições experimentais (temperatura, pH, tipo de precursor, etc.) a morfologia das nanoestruturas pode ser controlada e o processo de crescimento pode ser realizado em solução aquosa, orgânica ou em uma mistura de ambas. Em linhas gerais, há a vantagem de ser realizada com baixo custo, escalabilidade e facilidade de manuseio. Os métodos de síntese incluem: hidrotermal, sol-gel, (co)precipitação, microemulsão,

solvotermal, eletrodeposição, micro-ondas, poliol, método químico úmido e *eletrospinning* [19-28].

Na Tabela 2 apresenta-se as características do óxido de zinco, em função dos diferentes métodos de síntese, no qual se observa a escolha dos precursores e as condições de síntese, influem diretamente na morfologia e no tamanho da partícula do material obtido.

O método de precipitação/co-precipitação utiliza-se de equipamento de baixo custo e tem a vantagem de obter um produto com alta pureza e reprodutibilidade, que é importante para produção em escala na indústria. Algumas desvantagens (ou dificuldades) são a aglomeração de partículas e a dificuldade de controle do tamanho de partícula e sua morfologia. Nesse método um agente redutor, como álcalis inorgânicos (LiOH, NH₄OH ou NaOH), reage com o sal, como Zn(CH₃COO)₂·2H₂O ou ZnSO₄, produzindo um precipitado que posteriormente é lavado e calcinado para obter o produto final [11, 12]. As morfologias obtidas podem ser: nanobastões, nanopartículas, nanofios, estruturas hierárquicas, entre outros. Entre essas, as estruturas hierárquicas apresentam, segundo Xia et al (2016) [13], algumas vantagens quando comparadas as demais morfologias. São elas:

- Grande área superficial e estrutura porosa: o que aumenta as propriedades fotocatalíticas do material. Têm uma área de superfície acessível e uma melhor permeabilidade, as quais melhoram a uniformidade da distribuição de sítios ativos nos fotocatalisadores. O aumento da área de superfície contribui para o aumento dos defeitos superficiais, que podem atuar como locais ativos para reações fotocatalíticas.
- Melhor captação de luz: o que aumenta as propriedades fotocatalíticas do material. Os fotocatalisadores com estruturas hierárquicas poderiam aumentar o número de percursos de luz (efeito de dispersão de luz), aumentando o tempo de interação da luz no material e melhorando a eficiência de absorção.

Tabela 2. Métodos de síntese do Óxido de Zinco. (a) Síntese por fase de vapor (b) Síntese por via úmida.

(a)	Fabricação	Percursos	Condições	Morfologia	Tamanho de partícula (nm)	Ref.
Síntese por Fase de Vapor	VLS	- 3 nm Au - Pó ZnO e pó de diamante (3:1) - Ar foi usado como transportador de gás - Substrato: safira	Temperatura: 900 °C Fluxo N ₂ : 400 mL.min ⁻¹ Tempo: 30 min	Nanofios	comprimento de ~ 1 µm e diâmetro de 70 nm	[14]
	CVD	- ZnO e grafite (125 mg) - N ₂ foi usado como transportador de gás - Substrato: SiO ₂ /Si	Temperatura: 960 °C Fluxo N ₂ : 100 sccm Tempo: 30 min	Nanofios	comprimento de ~ 10 µm	[15]
	PVD	- ZnO - Substrato: Mg	Potência: 200 W Fluxo Ar: 175 sccm Tempo: 90 min	Nanofios	comprimento de ~ 1 µm	[16]
	MOCVD	- Dietilzinco - Água - Diborano	Temperatura: 150 - 210 °C Tempo: 30 min	Estrutura piramidal	14-18 nm	[17]
	PLD	- Alvo de ZnO - Substrato: quartzo	Temperatura: 551 °C λ=308nm, τ=20ns, repetição: 10 Hz, intensidade: 2 J.cm ⁻²	Nanofios	2,75 – 3,26 nm	[18]

(b)	Fabricação	Percursos	Condições	Morfologia	Tamanho de partícula (nm)	Ref.
Síntese por Via Úmida	Hidrotermal	<ul style="list-style-type: none"> - Acetato de Zinco dihidratado - Hidróxido de Sódio - Hidróxido de Potássio - Água Deionizada - Metanol 	Temperatura: 60 °C Tempo: 21 h	Nanobastões	90–250 nm com comprimento de 1–2µm	[19]
	Sol- gel	<ul style="list-style-type: none"> - Nitrato de Zinco - Trietanolamina (TEA) - Ácido cítrico (CA) 	Temperatura: 80 °C Tempo: 1 h	Relação molar TEA:CA foi de 4:4 = partículas semiesféricas TEA:CA foi de 4:0= nanofios à base de flores	Partículas semiesféricas 40 nm Nanofios à base de flores com diâmetro de 23,6 nm e comprimento de 5 µm	[20]
	Precipitação	<ul style="list-style-type: none"> - Acetato de Zinco dihidratado - Hidróxido de Sódio - Água Deionizada - Etanol 	Temperatura: 60 °C Tempo: 1 h	Nanopartículas hierárquicas	Metanol = 16 nm e área superficial de 84 m ² /g Água deionizada = 27 e área superficial de 60 m ² /g	[21]
	Micro-emulsão	<ul style="list-style-type: none"> - N-Butanol - Brometo de Cetrimônio - N-octano - Nitrato de zinco - Hidróxido de Sódio 	Temperatura: 40 - 70°C Fluxo: 4 – 6 mL.min ⁻¹	Nanopartículas	16 nm	[22]
	Solvotermal	<ul style="list-style-type: none"> - Dimetilacetamida (DMAc) - Acetato de Zinco - Água destilada 	Temperatura: 95 °C Tempo: 3 h	Relação molar Dmac:H ₂ O= 1:0 e 4:1= formas esféricas 3:2: forma de haltere 2:3 e 1:4: formas de varas	Esféricas de 90 nm Forma de haltere de 8 µm de comprimento	[23]

					Formas de varas de 0,7 μm de diâmetro e 3 μm de comprimento	
Eletr deposição	<ul style="list-style-type: none"> - Nitrato de zinco - Substrato de Silício - 1-feniloctano - Cetano - Água destilada 	Tensão: 0,8 V Tempo: 30 min	Nanofolhas	Espessura média de 20 nm	[24]	
Microondas	<ul style="list-style-type: none"> - Acetato de Zinco dihidratado - Dimetilformamida - Hidróxido de Sódio - Etanol 	Potência: 300 W Tempo: 1 h	Nanopartículas	24-26 nm	[25]	
Poliol	<ul style="list-style-type: none"> - Acetato de Zinco dihidratado - Etilenoglicol (EG) - Dietilenoglicol (DG) 	Temperatura: 180 °C Tempo: 20 min	EG: esferas ocas DG: nanobastões	Esferas ocas: diâmetro médio 400nm Nanobastões: comprimento de 365 nm e largura de 200 nm	[26]	
Método químico úmido	<ul style="list-style-type: none"> - Cloreto de Zinco - Trietanolamina - Etanol - Álcool polivinílico 	Temperatura: 80 °C Tempo: 3 h	Nanolápis	comprimento de ~ 1,5 μm e largura de 200-300 nm	[27]	
Nanofibras	<ul style="list-style-type: none"> - Polivinilpirrolidona - Dimetilformamida - Acetato de Zinco dihidratado 	Fluxo: 5 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ Tempo: 3 min	Nanofibras	diâmetro médio de 50 nm	[28]	

1.3 APLICAÇÕES DO ÓXIDO DE ZINCO

O ZnO possui uma vasta aplicabilidade, tais como tintas, cosméticos, produtos farmacêuticos, plásticos, baterias, equipamentos elétricos, borracha, sabão, têxteis, revestimento de superfícies, entre outros [29] (Figura 3).

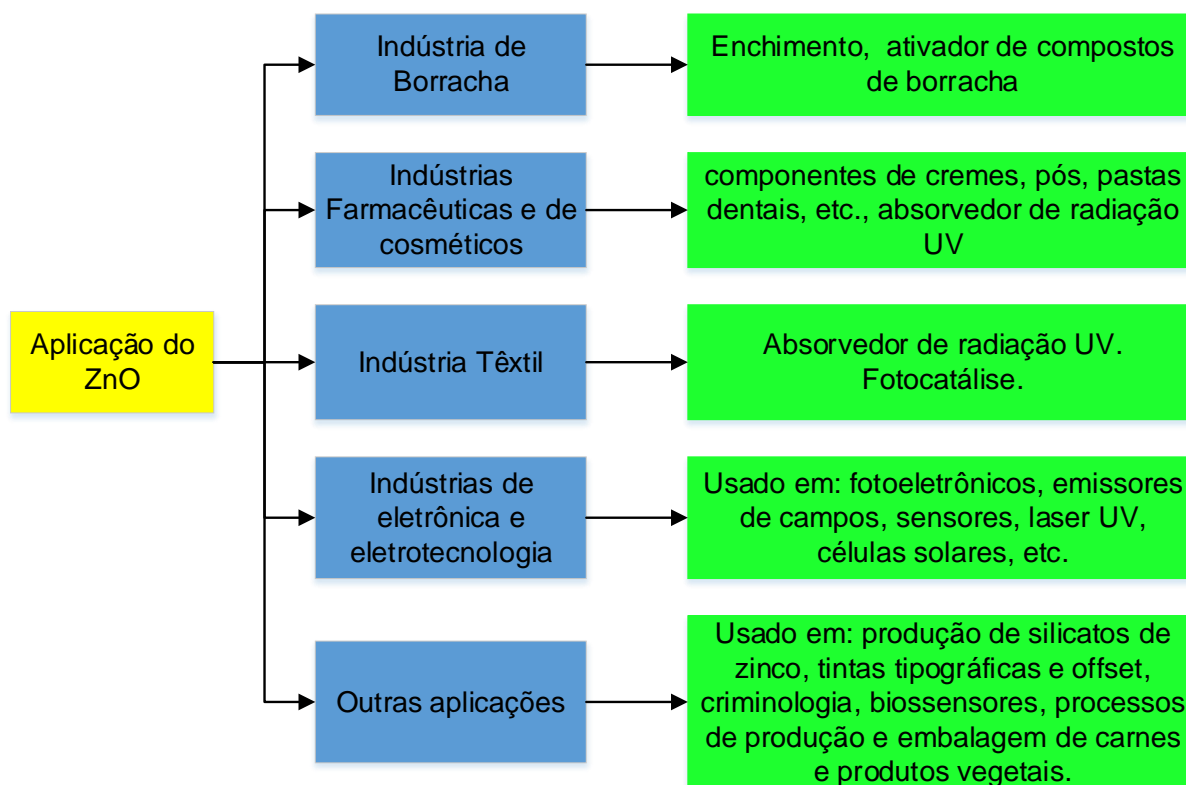


Figura 3. Aplicações do ZnO.

Adaptado de [30]

A maior parte da produção global de ZnO é consumida pela indústria de borracha para a fabricação de produtos de borracha reticulada. O ZnO e outros óxidos metálicos (como, por exemplo, Al_2O_3 , MgO e SiO_2), como pós metálicos e/ou partículas inorgânicas são utilizadas com a finalidade de melhorar a condutividade térmica da borracha de silicone enquanto retém sua resistência elétrica. Já na indústria farmacêutica e de cosmético, o ZnO é utilizado em função de suas propriedades antibacterianas, desinfetantes e de secagem. Seu uso em medicamento de aplicação local para cicatrização de feridas, contra inflamação e prurido. Em altas

concentrações, tem efeito de *peeling* (remoção das camadas externas da pele). Em odontologia é utilizado em cremes dentais e para obturações temporárias. O ZnO se encontra em produtos nutricionais e suplementos dietéticos. Uma combinação de ZnO e TiO₂ são bons em cremes solares, pois absorvem a radiação UV, não irritam a pele e são facilmente absorvidos por ela. Na indústria têxtil, a proteção UV, sua característica hidrofóbica, atividades de autolimpeza e a permeabilidade ao ar do ZnO possibilita sua aplicação nos tecidos [30].

Os nanomateriais de ZnO com boas propriedades físico-químicas (*bandgap* de ~3,4 eV, energia do éxciton de 60 meV e propriedades transparentes no visível a temperatura ambiente), torna-o um ótimo material na indústria de eletrônicos e eletrotecnologia para fabricação de equipamentos, tais como: fotodetectores UV, sensores de gás, em laser UV, chips de interconexões óticas, eletrodos transparentes, varistores, dispositivos piezoelétricos, transistores, materiais para spintrônica e em células solares como fotoeletrodo [30, 31, 32]. Sendo esse último objeto de estudo nesse trabalho.

1.4 CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR CORANTE

As células solares sensibilizadas por corante (CSSC) [33] são dispositivos de conversão de luz solar em energia elétrica, categorizadas como uma tecnologia de terceira geração, após os dispositivos de silício mono e policristalino (primeira geração) e dispositivos de filmes finos (segunda geração). As CSSCs têm sido utilizadas como módulos para mochilas, carregadores, luminárias, entre outros [34, 35, 36].

A Figura 4 mostra uma arquitetura típica da CSSCs montada em uma configuração de dois eletrodos. A CSSC é constituída por: um eletrodo de trabalho (WE, sigla em inglês para *Working electrode*) que consiste de um substrato de vidro, constituído por um óxido condutor transparente (OCT) e uma camada de um semicondutor (por exemplo, TiO₂, ZnO, entre outros) poroso. O conjunto semicondutor/OCT é imerso em um “fotossensibilizador” (geralmente, corante à base de rutênio) (S), que tem o papel de aumentar a faixa de absorção de luz no espectro da radiação eletromagnética. O eletrólito redox (solução condutora), e como contra-eletrodo (CE), um filme de contato metálico de platina sobre o OCT [37].

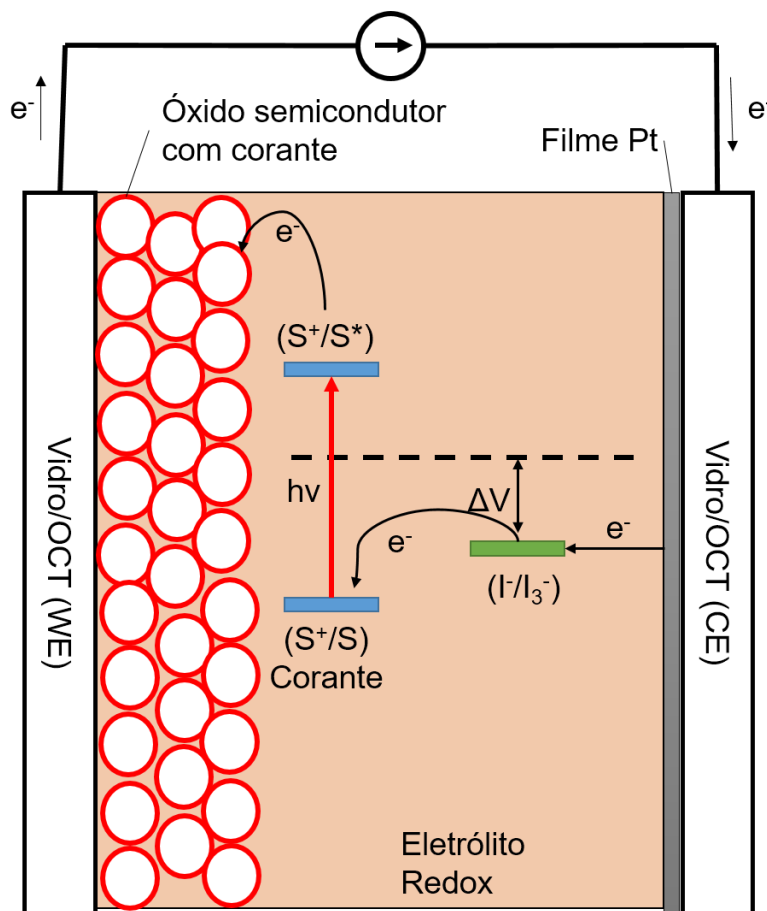


Figura 4. Representação de uma CSCC, partes e operação. S: Corante, S⁺: corante oxidado, S* : Corante fotoexcitado, e⁻: elétron, hv: energia do fóton (no qual h é a constante de Planck e v é a frequência), ΔV: diferença entre o nível de Fermi da banda de condução do semicondutor e a energia redox do eletrólito, I/I₃⁻: iodeto/triiodeto.

O processo de transferência de carga (elétron) é representado na Figura 4. No ânodo, os fótons incidentes excitam as moléculas do corante do estado fundamental (S) ao estado excitado (S*) (Eq. 1), produzindo a fotoexcitação, que causa a molécula do corante a transferência de elétrons desde o orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO, do inglês *highest occupied molecular orbital*) ao orbital molecular desocupado de menor energia (LUMO, do inglês *lowest unoccupied molecular orbital*), esses elétrons livres são injetados na banda de condução (BC) do óxido semicondutor (MOS, do inglês *metal-oxide semiconductor*) resultando na oxidação da molécula sensibilizadora (Eq. 2).



Os elétrons injetados se difundem através do MOS na direção do OCT e são retirados para o circuito externo e retornam ao sistema pela redução de um componente oxidado do complexo redox (RC^+ , sigla em inglês para *Redox Complex*) do eletrólito (Eq. 3). O corante oxidado (S^+) é finalmente regenerado pelo componente reduzido do complexo redox (RC) (Eq. 4) [38].



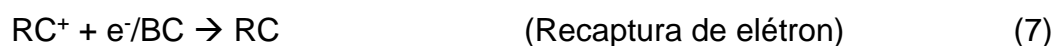
Durante os passos de transferência de carga (Eq. 1-4) ocorrem reações paralelas, com as quais se perdem. As três principais “perdas” são: a relaxação, recaptura do elétron e recombinação, como representado na Figura 5. A relaxação ocorre quando a molécula do corante excitada (ou fotossensibilizador) decai ao seu estado inicial, emitindo luz de comprimento de onda diferente (Eq. 5).



A recombinação acontece na interface MOS/Corante devido à ausência de um mediador redox para interceptar e reduzir rapidamente o corante (S^+), o efeito imediato é que a fotocorrente não é mensurável (Eq. 6).



A recaptura de elétron ocorre na interface MOS/eletrólito, acontecendo a regeneração do eletrólito pelo elétron no semiconductor (Eq. 7) [39, 40]



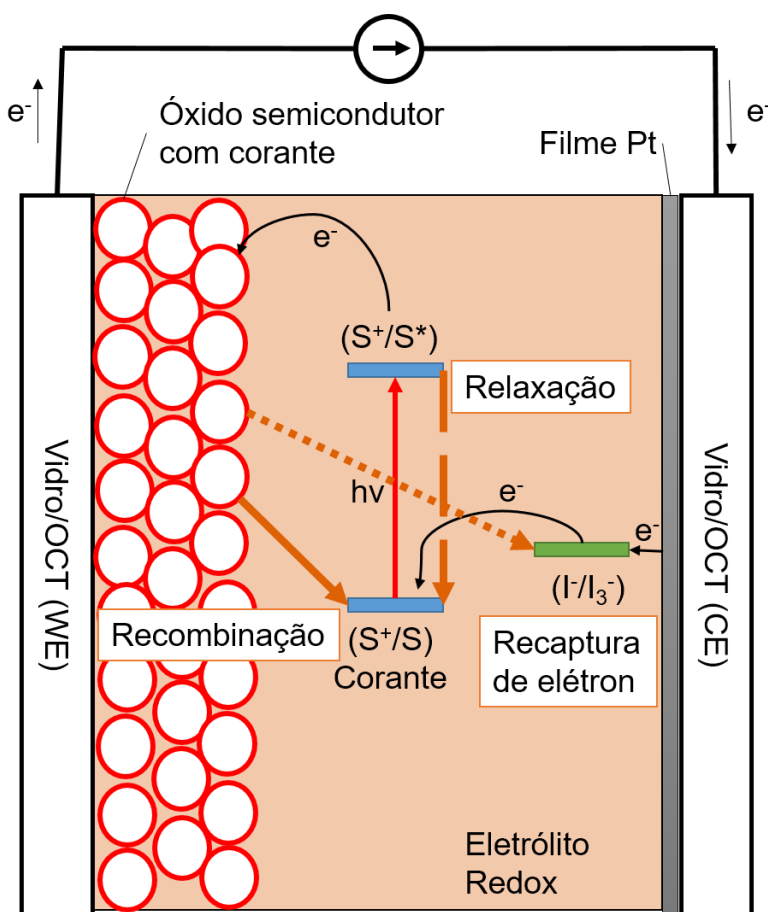


Figura 5. Dinâmica de transferência de elétrons nas CSCCs.

1.4.1 Características elétricas das células solares

Uma célula solar pode ser representada por um circuito elétrico equivalente (Figura 6. Circuito equivalente de uma célula solar. Figura 6).

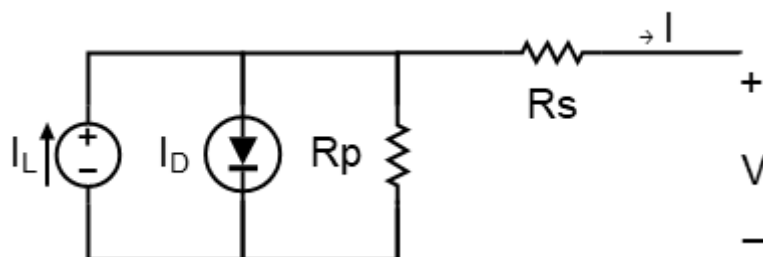


Figura 6. Circuito equivalente de uma célula solar.

A corrente elétrica (I) em uma célula solar é a soma da corrente de um diodo semicondutor no escuro (I_D) com a corrente foto gerada pela absorção da radiação solar (I_L) (Eq. 8)

$$I = I_L - I_D \quad (8)$$

A corrente do diodo semicondutor no escuro é obtida pela equação de Shockley (Eq. 9)

$$I_D = I_o \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] \quad (9)$$

no qual: V – Tensão; I_o – corrente de saturação reversa do diodo; n – fator de idealidade do diodo, número adimensional geralmente entre 1 e 2, obtido por ajuste de dados experimentais medidos; q – carga do elétron; k – constante de Boltzmann; T – temperatura absoluta em Kelvin.

Substituindo (9) em (8), obtém-se a Equação 10, que descreve a corrente em uma célula ideal com a qual pode ser construída a curva característica I-V (corrente – potencial) como mostrada na Figura 7.

$$I = I_L - I_o \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] \quad (10)$$

Considerando as resistências dos contatos durante o transporte dos portadores de carga e as correntes de fuga no interior do dispositivo, correspondentes às resistências em série e paralelo (R_s e R_p , respectivamente), a equação da célula ideal se torna a Equação 11:

$$I = I_L - I_o \left[\exp\left(\frac{qV + IR_s}{nkT}\right) - 1 \right] - \frac{V + IR_s}{R_p} \quad (11)$$

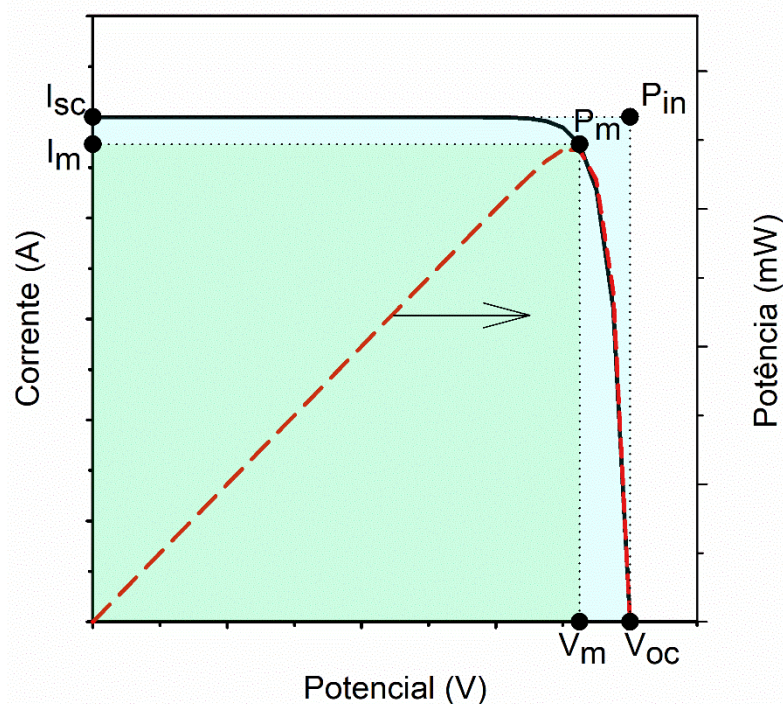


Figura 7. Curva característica de uma célula solar sob iluminação. V_{oc} : tensão de circuito aberto, V_m : tensão máxima; P_m : Potência máxima, P_{in} : Potência teórica, I_{sc} : corrente de curto-circuito, I_m : corrente máxima.

Da curva característica I-V podem ser coletados os parâmetros elétricos característicos das células solares como:

- **Tensão de circuito aberto (V_{oc} , do inglês *open circuit potential*):** ocorre quando a corrente na célula é nula, ou seja, não há elétrons circulando na célula, e a tensão que uma célula pode produzir é máxima. Depende da I_o , I_L e da temperatura, como mostrada na Eq. 12 e é dada pela derivada da Equação 10:

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \cdot \ln\left(\frac{I_L}{I_o} + 1\right) \quad (12)$$

Conforme citado por Góes (2010) o V_{oc} é uma característica cinética, já que é a diferença de energia entre o nível de Fermi do semicondutor e o potencial do par redox do eletrólito [39]. A dependência de I_o faz com que o V_{oc} esteja relacionado com a recombinação de cargas minoritárias no dispositivo.

- **Corrente de curto circuito (I_{sc} , do inglês *short circuit current*):** ocorre quando a tensão aplicada é nula e a corrente no dispositivo atinge seu máximo em

condições de resistência mínima. A I_{sc} depende da área da célula, da irradiância solar e de sua distribuição espectral. Está associada ao mecanismo de injeção de elétrons e ao transporte de carga dos portadores. Geralmente, é representada na forma de densidade corrente (j_{sc}) que é simplesmente I_{sc}/A , no qual A é a área do eletrodo exposta à luz. [37, 39, 41].

- **Potência máxima (P_m):** Produto entre a tensão e corrente gerada, a derivada em relação a tensão é nula e permite maximizar o valor da potência extraída do dispositivo (Eq. 13):

$$P_m = I_m \cdot V_m \quad (13)$$

- **Fator de preenchimento (FP):** é a razão entre a potência máxima e a potência teórica que uma célula pode fornecer (Eq. 14). Permite quantificar a recombinação e as fugas de corrente na célula, uma vez que depende do valor das resistências em série e em paralelo. No caso das CSSC, o FP relaciona-se com a interface entre o óxido semiconductor e o eletrólito [41]:

$$FP = \frac{I_m \cdot V_m}{I_{sc} \cdot V_{oc}} \quad (14)$$

- **Eficiência de fotoconversão (η):** razão entre a potência máxima da célula solar e a intensidade de luz incidente (I_{inc}) (Eq. 15):

$$\eta = \frac{P_m}{I_{inc}} \times 100 \quad (15)$$

A eficiência está relacionada diretamente as perdas de energia, sendo que a chave para aumentar a eficiência numa CSSC são a eficiência de injeção de elétrons em uma distribuição espectral alargada e a redução dos mecanismos de recombinação. As condições de medida padrão de uma célula solar deve ser: I_{inc} de 100 mW.cm^{-2} , espectro padrão AM 1,5 (do inglês *air mass*) e temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ [39, 41].

- **Resistência em série (R_s):** está associada à resistência dos contatos da célula (FTO e Platina) (Eq. 16). A R_s reduz a I_{sc} e o FP da célula, devendo ser minimizado. Para valores elevados de R_s a curva característica perde o formato tornando-se uma reta de inclinação $1/R_s$ [37, 41].

$$R_s = - \left(\frac{\partial V}{\partial I} \right)_{I=0} \quad (16)$$

- **Resistência em paralelo (R_p):** associada a fugas de corrente através das interfaces devido aos diferentes mecanismos de recombinação existentes (Eq. 17). Reduz a V_{oc} e o FP, sem influenciar na I_{sc} . Idealmente deve tender para infinito. Para baixos valores de R_p , a curva I-V se torna uma reta de inclinação $1/R_p$ [37, 41].

$$R_p = - \left(\frac{\partial V}{\partial I} \right)_{V=0} \quad (17)$$

1.5 ZnO COMO FOTOELETRODO PARA CSSC

Atualmente, vários semicondutores estão sendo testados para realizar a condução de elétrons nas CSSCs, entre eles estão o TiO_2 , ZnO , SnO_2 e Nb_2O_5 . O TiO_2 é o semicondutor que apresenta maior versatilidade, estabilidade e proporciona a maior eficiência de conversão solar na CSSC, chegando a 14 % e densidade de corrente de mais de $18 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ [39, 42]. Um dos requisitos mais importantes para considerar o semicondutor um bom candidato para CSSC é a alta mobilidade de transporte de carga, pois provoca a redução da resistência de transferência de elétron durante o processo de difusão e promove, como consequência, um rápido transporte de elétrons e aumento na eficiência do dispositivo [42]. A facilidade de fabricação nas diferentes morfologias de ZnO com uma grande área de superfície, é um fator essencial para maximizar a adsorção de corante. Além disso, o ZnO por apresentar alta mobilidade de elétrons possui potencialidade em substituir o TiO_2 [16, 32].

Segundo Retamal et al. (2012) o ZnO pode ser fabricado em várias morfologias com uma alta área superficial. A morfologia também está relacionada ao

transporte do elétron no ZnO [32, 43]. Em geral, a densidade de corrente de curto-circuito (j_{sc} , definida como a divisão entre a corrente de curto circuito e a área da célula) é proporcional à quantidade de corante absorvida [32]. Porém, Góes (2010) cita que um dos fatores que é a causa da baixa eficiência do ZnO aplicado em CSSC é a excessiva agregação do corante na superfície do ZnO, o que causa sua degradação, e seguidamente sua lenta injeção de elétrons do corante para o ZnO. A lenta injeção do corante (processo cinético) no fotoeletrodo de ZnO determina o processo de transferência de carga e a capacidade destes materiais como eletrodos ativos nas CSSCs [39]. Pauporté (2018) cita que a baixa eficiência da maioria das CSSCs com ZnO preparadas usando o corante N719 (corante ácido adsorvido) é provavelmente causada pela dissolução de ZnO em Zn^{2+} , seguida pela formação de uma camada isolante de Zn^{2+} e molécula do corante de rutênio. Isto ocasiona o bloqueio dos elétrons injetados das moléculas do corante para o semicondutor pela camada isolante [44].

Na Tabela 3 são mostradas as diferentes nanoestruturas de ZnO utilizadas em CSSCs. Comparando as nanoestruturas, pode-se notar uma relação entre a morfologia do fotoeletrodo e a eficiência de conversão das CSSCs. Por exemplo, as maiores eficiências e densidades de corrente se obtiveram em nanopartículas, seguidas de estruturas hierárquicas e agregados de nanopartículas, chegando a obter eficiências de até 6,58%. Neste sentido, muitas pesquisas estão sendo direcionadas em métodos simples de síntese de ZnO, objetivando:

- Grande transporte de elétrons;
- Boa absorção de corante;
- Alta I_{sc} e eficiência de conversão em CSSCs;
- Melhor estabilidade e durabilidade.

Entre os vários métodos de síntese de ZnO para aplicação em CSSC, o controle do tamanho das partículas e morfologia do óxido semicondutor, os líquidos iônicos estão sendo utilizados como mediador da síntese de materiais nanoestruturados [45, 46, 47].

Tabela 3. Desempenho de CSSCs utilizando diferentes nanoestruturas de ZnO.

Nanoestrutura	η (%)	V_{oc} (mV)	j_{sc} (mA.cm ²)	FP	Técnica de síntese
Filme nanocristalino	0,40	550	1,22	0,66	Sol-Gel
	2,80	550	9,10	0,57	Hidrotermal
Nanobastões	1,32	570	7,00	0,33	Precipitação
	4,70	710	10,70	0,62	Hidrotermal
Nanofibras	3,02	570	9,14	0,58	Nanofibras
Nanofios	1,50	710	5,85	0,38	Químico úmido
	0,84	500	3,40	0,49	Químico úmido
Nanofios com estrutura ramificada	0,40	620	1,84	0,40	CVD
Nanofios com estrutura de pilar	0,34	690	1,26	0,39	CVD
Nanoesferas	1,59	668	5,43	0,44	Químico úmido
	2,60	557	12,30	0,48	Hidrotermal
Nanotetrápode	1,02	580	3,76	0,47	PVD
	3,27	614	9,71	0,55	CVT
Nanoflores	1,60	580	8,75	0,32	Hidrotermal
	0,30	535	1,10	0,54	Hidrotermal
Nanoflores com nanopartículas de Au	2,50	500	15,00	0,33	Hidrotermal
Nanopartículas	0,87	670	2,25	0,58	Precipitação
	6,58	621	18,11	0,59	Sol-gel
	0,75	573	1,20	0,51	Hidrotermal
Nanofolhas	1,55	593	2,06	0,55	Hidrotermal
Filme fino de aerogel mesoporoso	2,40	600	8,32	0,48	Sol-Gel
Agregados de Nanopartículas	5,40	595	9,70	0,45	Poliol
Agregado de placas	1,90	554	8,40	0,41	Hidrotermal
Estrutura de rede	1,34	600	3,58	0,62	<i>Electrospinning</i>
Estrutura hierárquica	6,51	670	10,90	0,48	Solvotermal
Composto de Nanoesfera / filme	2,25	718	6,13	0,51	Químico úmido
Composto de nanofios/nanopartículas	2,20	610	6,30	0,58	Químico úmido
Nanofios ZnO/TiO ₂ (core/shell)	2,27	800	4,78	0,60	Químico úmido
	2,00	705	5,30	0,54	Hidrotermal
	2,00	704	5,30	0,53	Hidrotermal

Fonte: Retamal et al. (2012) [32]

1.6 LÍQUIDOS IÔNICOS

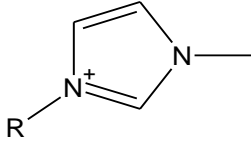
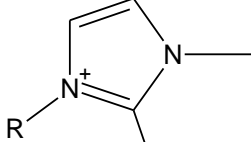
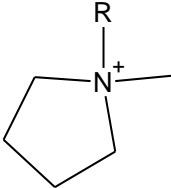
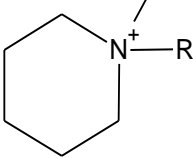
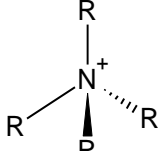
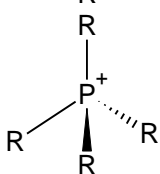
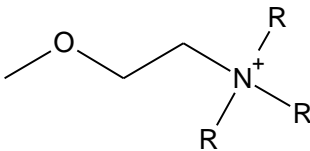
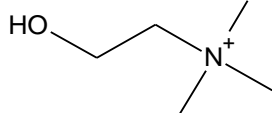
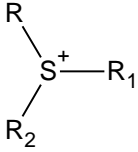
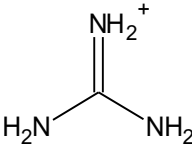
Os líquidos iônicos (LI's) são compostos orgânicos formados por íons (ânions e cátions), exibindo propriedades físico-químicas como: a negligenciável pressão de vapor, baixo ponto de fusão, boa estabilidade química e térmica, alta condutividade, ampla janela eletroquímica de potencial e viscosidade sintonizável [94, 95]. Essas propriedades são adequadas para eletrólitos e aplicações em supercapacitores, baterias, células fotoeletroquímicas, produção de hidrogênio, entre outros [48].

O baixo ponto de fusão dos LI's é influenciado pelas características estruturais dos íons constituintes: o tamanho, simetria do cátion, a flexibilidade do cátion e do ânion e o grau de pureza [49, 50]. O aumento dos íons (que causa a diminuição das interações eletrostáticas) e uma maior flexibilidade conformacional do ânion ou cátion (que acarreta o aumento dos graus de liberdade) diminui ponto de fusão dos LI's [51].

Os LI's não conseguem construir uma rede cristalina e tal efeito é conhecido como "empacotamento ineficiente". Esse empacotamento ineficiente é causado pelo grande tamanho dos cátions e a carga deslocada dos ânions envolvidos, no qual resulta em um composto em estado líquido à temperatura ambiente e com baixa tendência de cristalização [52, 53, 54].

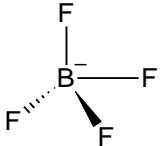
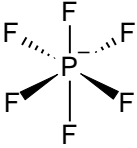
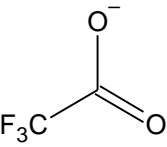
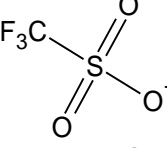
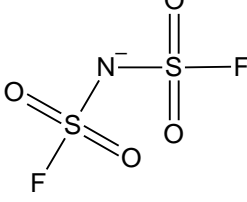
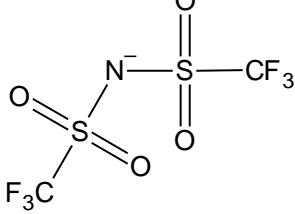
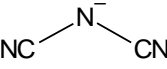
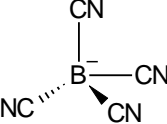
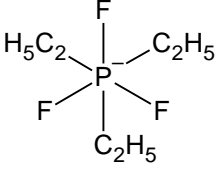
A escolha de alguns ânions, determina se o LI será hidrofílico ou hidrofóbico. Os cátions (Tabela 4) mais utilizados na síntese de LI's são: imidazólio, piridínio, polipiridínio, amônio quaternário, tetralquilfosfóricos, éteres, colínios, sulfônicos e guanidinas. Já os ânions utilizados na produção de líquidos iônicos estão listados na Tabela 5.

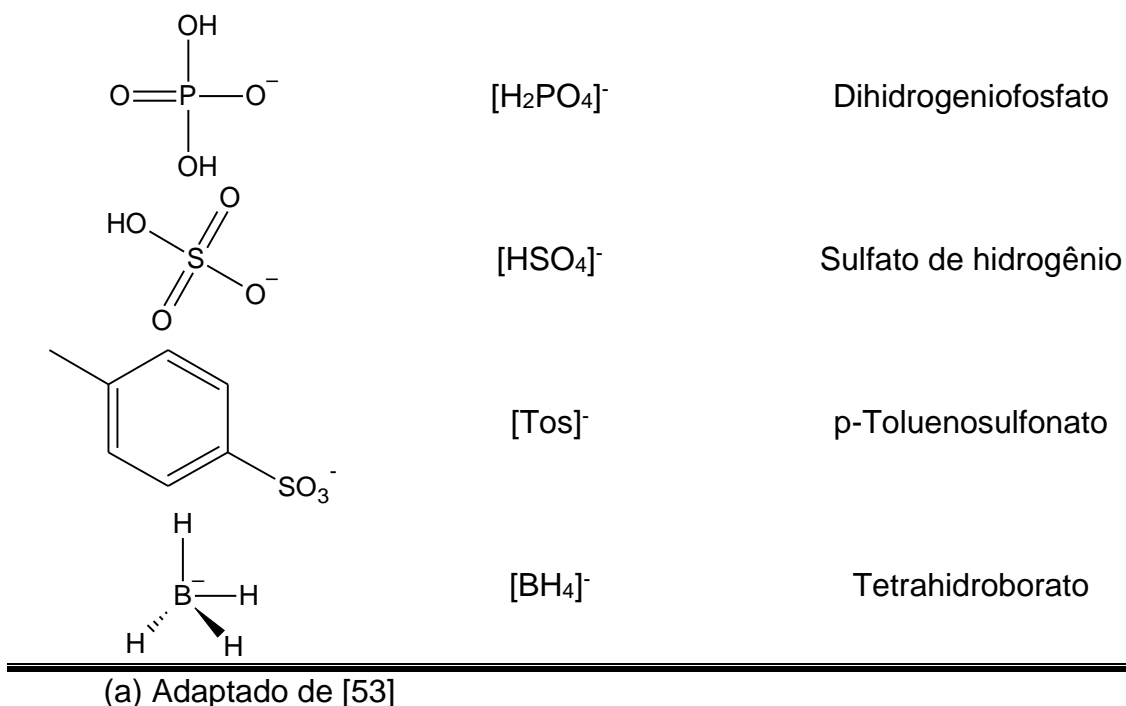
Tabela 4. Cátions utilizados em LI's^(a).

Estrutura	Abreviação	Cátion
	[C _n mim] ⁺	1,3-dialquilimidazólio
	[C _n dmim] ⁺	Alquildimetilimidazólio
	[C _n mpyr] ⁺	Alquilmetilpirolídeo
	[C _n mpip] ⁺	Alquilmetilpirrolídeo
	[N _{n,n,n,n}] ⁺	Tetraquilamônio
	[P _{n,n,n,n}] ⁺	Tetraquilfosfônico
	[N _{R,R,R,2O1}] ⁺	Éter funcionalizado
	[Ch] ⁺	Cholinio
	[S _{R,R1,R2}] ⁺	Trialquilsulfônico
	[Gdm] ⁺	Guanidina

^(a) Adaptado de [53]

Tabela 5. Ânions utilizados em LI's^(a).

Estrutura	Abreviação	Ânion
	[BF ₄] ⁻	Tetrafluoroborato
	[PF ₆] ⁻	Hexafluorofosfato
	[tfa] ⁻	Trifluoroacetato
	[CF ₃ SO ₃] ⁻	Triflato
	[N(SO ₂ F) ₂] ⁻	Bis(fluorosulfonyl)amida
	[N(SO ₂ F) ₂] ⁻	Bis(trifluorometanosulfonyl)amida
	[N(CN) ₂] ⁻	Dicianamida
	[B(CN) ₄] ⁻	Tetracyanoborato
	[fap] ⁻	Fluoroalquilfosfatos



É importante destacar, porém, que a lista de íons utilizados para a conformação dos LI's constantemente cresce em quantidade, existindo inúmeras combinações entre cátions e ânions com suas propriedades particulares e devido à facilidade de escolher certas propriedades para aplicações específicas. As propriedades físico-químicas dos LIs serão estudadas nas próximas seções.

1.7 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS LÍQUIDOS IÔNICOS

Dependendo do tipo de aplicação, os LI's são melhores como solventes quando comparados aos solventes orgânicos como os álcoois, éter e cetonas. Sua natureza iônica e composição atuam dissolvendo compostos polares, apolares, orgânicos, inorgânicos e materiais poliméricos. Conseqüentemente, é um composto com alta miscibilidade. A polaridade varia dependendo da natureza dos componentes dos líquidos iônicos, fato que promove uma característica intermediária entre a da água e os solventes orgânicos clorados. Outro ponto é que a troca da natureza dos íons nos LI's modifica sua interação com a água variando desde de completamente miscível a imiscível, em função da troca de ânion de $[\text{Cl}]^-$ por $[\text{PF}_6]^-$ quando o cátion utilizado é o 1-butil-3-metilimidazol [55].

A seguir, serão especificadas algumas dessas propriedades dos LI's.

1.7.1 Pressão de vapor

Nos LI's a baixa pressão de vapor à temperatura ambiente, geralmente negligenciável, é uma propriedade única deste tipo de composto, diferenciando-os dos solventes convencionais. Essa propriedade dos LI's torna-os solventes utilizados na química verde devido a suas vantagens de serem inodoros e não voláteis, os quais são menos agressivos ao meio ambiente [56]. Segundo a literatura, em determinados sistemas a baixa pressão de vapor é devido ao forte caráter iônico de alguns líquidos iônicos em combinação com o baixo ponto de fusão [57]. Também, em dada temperatura, a pressão de vapor diminui com o aumento das cadeias alquil [58].

1.7.2 Ponto de fusão

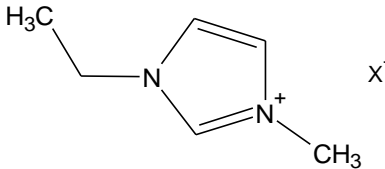
O ponto de fusão (PF) abaixo da temperatura ambiente é uma importante característica dos LI's e está relacionada diretamente à composição e estrutura dos íons. Portanto, a escolha dos íons determina o ponto de fusão do líquido iônico.

Conforme destacado por KOEL, em 2005 [59], tem-se que:

- Sais com um ânion halogênio, com um PF mais alto são utilizados como os precursores dos LI's.
- Cátions com a cadeia de alcano mais longa como C₁₀, possuem PF maior.
- O aumento do tamanho do ânion e sua substituição assimétrica levam a uma diminuição do PF.

O 1-etil-3-metilimidazólio (EMI) é um dos LIs mais estudados devido a suas propriedades e tem seu PF dependente da natureza do ânion como mostrada na Tabela 6 [60].

Tabela 6. Dependência do ponto de fusão do cátion EMI com a troca do ânion (X⁻)^(b).

Estrutura	Ânion (X ⁻)	PF (°C)	Nome
	[CB ₁₁ H ₁₂]	122	Carba-closo-dodecaborate de 1-etil-3-metilimidazólio
	[I]	80	Iodeto de 1-etil-3-metilimidazólio
	[PF ₆]	62	Hexafluorofosfato de 1-etil-3-metilimidazólio
	[NO ₃]	38	Nitrato de 1-etil-3-metilimidazólio
	[BF ₄]	15	Tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazólio
	[AlCl ₄]	7	Tetracloroaluminato de 1-etil-3-metilimidazólio
	[OTf]	-9	Trifluorometnosulfonato de 1-etil-3-metilimidazólio
	[NTf ₂]	-12	Bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazólio
	[CF ₃ CO ₂]	-14	Trifluoroacetato de 1-etil-3-metilimidazólio
	[N(CN) ₂]	-21	Dicianamida de 1-etil-3-metilimidazólio

^(b) Adaptado de [11]

1.7.3 Estabilidade térmica

Geralmente, os LI's são estáveis a temperaturas menores que 400 °C, como o [C₂mim]([TfO] e [Tf₂N]). E os fatores determinantes na estabilidade térmica são: as densidades de carga, a acidez do próton e a força de expansão do grupo do cátion. Também, a estabilidade se vê afetada pelo ânion associado ao cátion do líquido iônico, como mostrada por Hu e Peng (2014) para vários casos de cátion e ânions, para o [C₂mim]⁺ a estabilidade térmica aumenta com o ânion, como segue [TA]⁻ < [Cl]⁻ < [PF₆]⁻ < [BF₄]⁻ < [AsF₆]⁻ < [TfO]⁻ < [Tf₂N]⁻ < [Me]⁻ [61].

Trabalhos anteriores caracterizaram as temperaturas de decomposição do líquido iônico de 1-alkil-3-metilimidazólio $[C_n\text{mim}]^+$ com diferentes ânions ($[\text{Cl}]^-$, $[\text{I}]^-$, $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$). A Figura 8 mostra a temperatura de decomposição de alguns líquidos iônicos, na qual é observada a relação que existe entre cátions e ânions nos LIs. Para ânions similares a temperatura de decomposição é bem próxima, por exemplo, para o $[\text{Cl}]^-$ para diferentes cátions, a temperatura varia em um intervalo entre 250 a 300 °C [62].

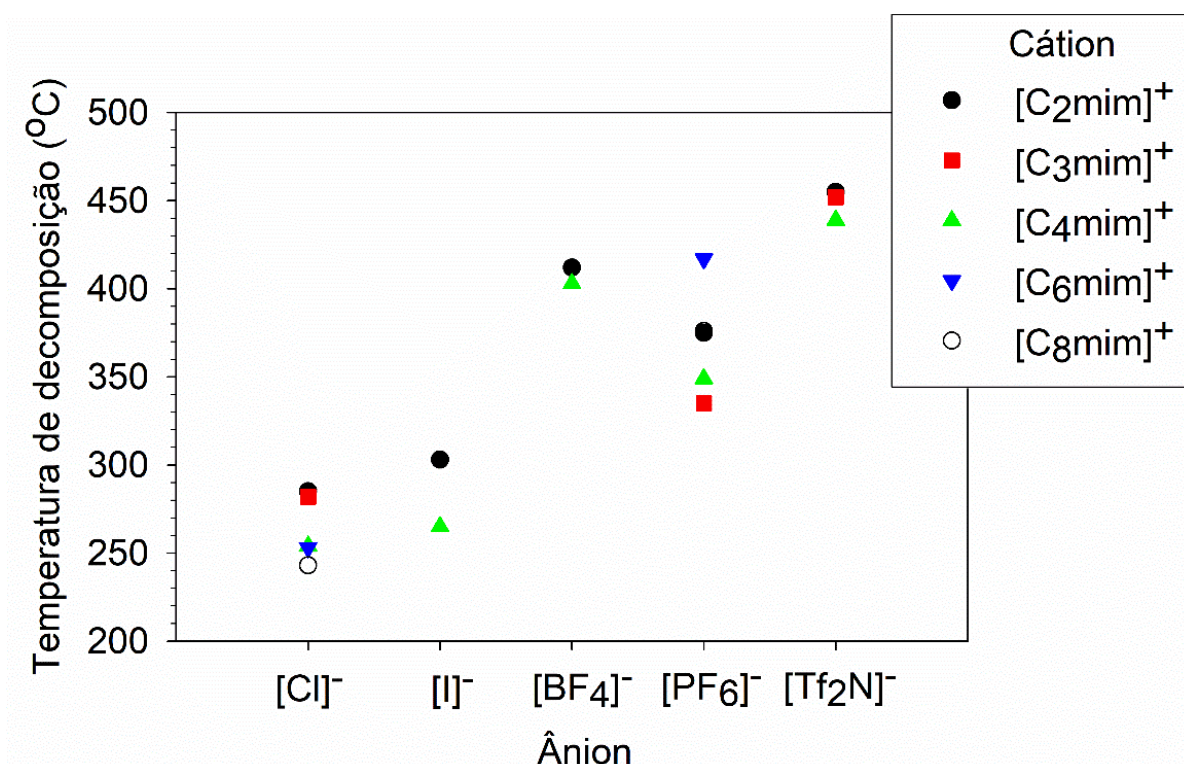


Figura 8. Temperatura de decomposição de alguns líquidos iônicos. Figura construída com os dados obtidos em [49]

1.7.4 Condutividade

A condutividade está relacionada ao transporte médio de todas as espécies com carga, sendo nos LI's dependente da viscosidade e da agregação dos íons no líquido. Essa agregação resulta numa condutividade variável influenciada pela força de interação entre o cátion e o ânion. Por exemplo, o efeito do tamanho da cadeia do líquido iônico bis(trifluorometano sulfonil)imida de 1-alkil-3-metilimidazólio ($[\text{RMI}][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$, para R = metil (m), etil (e), butil (b), hexil (C_6) e octil (C_8)), influência nas condutividades a 25 °C que decrescem na seguinte ordem [BMI] com

$48 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1} > [\text{MMI}]$ com $44 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1} > \text{EMI}$ com $36 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1} > [\text{C}_6\text{mim}]$ com $4 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1} > [\text{C}_8\text{mim}]$ com $1 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1}$ [63]. Esses exemplos demonstram a forte dependência da condutividade, conforme variação do cátion e do ânion na composição do LI.

O efeito da condutividade no cátion 1-butil-3-metilimidazólio ($[\text{BMI}]^+$) foi estudado com diferentes ânions, e obteve que a condutividade a 25°C , diminui na ordem $[\text{BMI}][\text{DCA}]$ com $819 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1} > [\text{BMI}][\text{TfO}]$ com $352 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1} > [\text{BMI}][\text{PF}_6]$, com $325 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1}$ [64]. É observada a alta condutividade dos líquidos iônicos com cátion $[\text{BMI}]^+$, comparada a de outros eletrólitos como solução de KCl $0,02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ a 25°C com condutividade de $270 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1}$.

1.7.5 Propriedades eletroquímicas

As propriedades eletroquímicas são aqueles referentes à estabilidade eletroquímica e condutividade iônica [51]. Ou seja, o intervalo de potencial em que o solvente é eletroquimicamente inerte, o qual é medido pela técnica de voltametria cíclica num sistema com três eletrodos. Os limites de potencial oxidação e redução são atribuídos quando a corrente de fundo (*background*) alcança um valor limite. A janela de potencial eletroquímico é a diferença entre esses limites de potencial anódico e catódico [65].

Os LI's têm uma janela eletroquímica, variando de 2,0 a 5,0 V, que são utilizadas em várias aplicações, principalmente em baterias, células solares, eletrodeposição e produção de hidrogênio [66, 67, 68]. Segundo estudos existe uma relação do valor de janela eletroquímica para vários líquidos iônicos, para a série de amoníacos entre 4,5 a 5,7 V, imidazólio de 3,1 a 5,2 V, sulfônico de 4,7 a 4,8 V dependem do ânion utilizado [69].

1.8 APLICAÇÕES DOS LI'S

Os LI's ao serem constituídos exclusivamente de íons têm diversas aplicações, desde reações de síntese, processo e extração de matérias e separação de gases, entre outros [70]. Na indústria farmacêutica, os LI's podem ser usados como sais, onde o ânion ou cátion é um ingrediente farmacêutico ativo. O baixo ponto de fusão elimina a possibilidade do sal cristalizar em algum polimorfo sem atividade [51, 71, 72, 73].

No processo e reciclagem de terras raras, as propriedades de solubilização dos LI's e sua boa estabilidade eletroquímica são ótimas para esse fim, tanto como extrator iônico para separação e também, como meio iônico na eletrodeposição das terras raras [74, 75].

Na eletrólise da água, células a combustíveis e outras aplicações eletroquímicas, a estabilidade eletroquímica dos LI's favorece o uso desses como eletrólitos. Na produção de hidrogênio, os LI's diminuem a sobretensão elevando a produção de hidrogênio com menos energia e mais eficiência. Nas células a combustíveis os LI's são bons condutores de próton aumentando sua eficiência [76, 77, 78].

Como meio em várias aplicações de síntese (orgânicas, inorgânicas, biológicas, entre outros), os LI's têm grande solubilidade para dissolver materiais que são insolúveis em solventes orgânicos. O aspecto iônico dos LI's influencia na síntese de uma variedade de materiais ajudando na estabilização das dispersões das nanopartículas [79, 80], sendo, ao final, objeto de interesse nesse trabalho.

1.8.1 Uso do LI na síntese de materiais nanoestruturados

Materiais nanoestruturados são aqueles materiais nas quais seus elementos estruturais têm dimensões no intervalo de 1 a 100 nm. Segundo Moriarty (2001) são interessantes devido às notáveis variações nas propriedades elétricas, ópticas e magnéticas fundamentais que ocorrem como um desenvolvimento de um sólido "infinitamente estendido" para uma partícula de material que consiste em um número contável de átomos [81].

Os materiais nanoestruturados podem ser sintetizados na presença de líquido iônico, a qual, são capazes de modificar sua morfologia e estrutura final. Na preparação de partículas, a viscosidade tem um efeito muito importante, reduzindo a difusão de partículas sólidas através do líquido. Os LI's geralmente têm uma alta viscosidade, a qual é vantajosa para o processo de crescimento das nanopartículas. A preparação de materiais por via úmida pode resultar na formação de partículas com uma ampla distribuição de tamanho, ocorrendo facilmente a aglomeração de nanopartículas, a qual é minimizada usando solventes de alta viscosidade. Os solventes utilizados no controle de aglomeração na preparação de nanomateriais são: polivinilpirrolidona (PVP) ou poli(álcool vinílico) (sigla em inglês, PVA), sais de amônio

quaternário, surfactantes ou polioxoanions que atuam na diminuição da agregação e controle do tamanho das nanopartículas agindo como um ligante e inibindo o seu crescimento [82 ,83 ,84].

Algumas vantagens do uso de líquidos iônicos segundo Kang et al. (2016) são: (i) os LI's podem se dissolver em precursores orgânicos e inorgânicos; (ii) a taxa de nucleação aumenta devido à baixa tensão superficial dos LI's; (iii) os LI's têm a capacidade de estabilizar partículas que previnem sua agregação efetivamente; e (iv) os LI's interagem com os materiais formados, atuando como agentes direcionadores de estrutura sintonizáveis ou agentes de revestimento para controlar a morfologia dos materiais [79].

Voepel e Smarsly (2017), analisaram a síntese de nanoestruturas de óxido de titânio (TiO_2) e seu efeito em meio líquido iônico. Os autores concluíram que os LI's atuam como um agente de direcionamento da estrutura, que leva ao crescimento orientado em certas direções. O cátion do LI fornece mesoporosidade intrínseca no óxido formado. A influência do ânion do LI permanece pouco conclusiva, tendo possível relação com o controle das fases do óxido de titânio (rutilo e anatase). Outros parâmetros como temperatura e tempo de síntese, também influenciam, juntamente com a escolha do ânion. Adicionalmente, a síntese em meio iônico, tem vantagens como menores tempos de reação, baixas temperaturas e alta cristalinidade [85].

Zhu et al. (2006) usaram os líquidos iônicos do complexo de zinco-alquilamina na síntese de nanoestruturas de óxido de zinco mediante síntese isotérmica e mostraram que o LI pode ser usado como solvente e precursor de crescimento de nanoestruturas. Os autores mostraram que a morfologia do ZnO depende fortemente da natureza dos precursores (ligantes) fornecendo condições "únicas" para controlar as condições de crescimento. O uso de LI's apresentou as seguintes vantagens: (1) a capacidade de ajustar as propriedades do solvente através da adaptação de estruturas de ligantes para íons metálicos e (2) o potencial de substituir íons de zinco por outros íons de metais de transição para a síntese de nucleação homogênea de outros óxidos metálicos ternários [86].

Wang et al. (2008), estudou a o mecanismo de formação de nanoestruturas de ZnO na presença de líquidos iônicos da família imidazol, como o tetrafluorato de 1-etil-3-metilimidazólio ($\text{EMI}[\text{BF}_4]$), tetrafluorato de 1-butil-2,3-dimetilimidazólio ($[\text{BMI}][\text{BF}_4]$) e tetrafluorato de 1-n-butil-2, 3-dimetilimidazólio ($[\text{bdimim}][\text{BF}_4]$). Com

estes, obteve-se nanopartículas, nanobastões e nanofios, com diâmetro médio de 10 a 200 nm dependendo do LI. As estruturas do LI afetam a morfologia do ZnO, a posição do átomo de hidrogênio no anel imidazol e os átomos de oxigênio de O-Zn desempenham um papel fundamental no crescimento preferencial das nanoestruturas. O comprimento das cadeias alquílicas do anel imidazol afetam as morfologias dos produtos finais [87].

Oprea et al (2014), sintetizou nanopartículas de ZnO em meio de LI da família de imidazol, como o (EMI[BF₄]), ([BMI][BF₄]) e ([BMMI][BF₄]), com solvente orgânico como (DMSO) e (EG), analisando os efeitos na morfologia, tamanho e propriedades das nanopartículas de ZnO. Obtendo ZnO esférico, tamanhos de partícula entre 11-18 nm sendo menor para o EMIM.BF₄ + EG, e *bandgap* entre 3,25 e 3,28 eV e alta atividade fotocatalítica para azul de metileno sendo o melhor para o EMIM.BF₄ [88].

Em suma, com o uso de líquidos iônicos na obtenção de ZnO se obtém propriedades interessantes e que acreditamos com potencial aplicação como fotoeletrodos. Essas propriedades dependem de vários fatores como o método de síntese que influem na morfologia das partículas e, como consequência, na resposta final do dispositivo de conversão de energia (como, como exemplo, a CSSC).

2 OBJETIVOS

Tem-se por objetivo geral obter nanomateriais de ZnO sintetizados com líquidos iônicos e sua aplicação em dispositivos de CSSCs. Já os objetivos específicos são:

- Síntese dos LIs: BMI.BF₄ e TEA-PS·BF₄.
- Sintetizar (nano)partículas ZnO utilizando diferentes concentrações de LIs.
- Caracterizar e estudar o efeito dos LIs na morfologia final das (nano)partículas de ZnO;
- Montar e caracterizar as CSSCs à base ZnO preparadas diferentes concentrações de LIs.

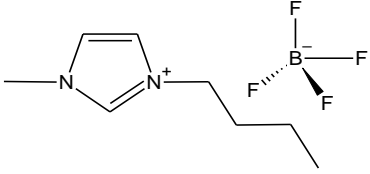
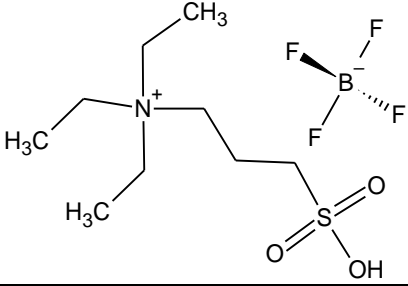
3 LÍQUIDOS IÔNICOS: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO

Este capítulo tem por objetivo mostrar a síntese dos líquidos iônicos, bem como sua caracterização para serem utilizados nesse trabalho.

3.1 CONSIDERAÇÕES E JUSTIFICATIVAS

Os líquidos iônicos como o tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF₄) e o tetrafluoroborato de ácido de 3-trietilamônio-pronanosulfônico (TEA-PS.BF₄) podem ser usados como meio de crescimento de nanoestruturas e como eletrólitos em diferentes reações eletroquímicas [78, 89, 90, 94]. Suas principais características são mostradas na Tabela 7.

Tabela 7. Características dos líquidos iônicos BMI.BF₄ e TEA-PS.BF₄.

Caraterística	BMI.BF ₄ ^(a)	TEA-PS.BF ₄ ^(e)
		
Densidade 10 ⁻³ (kg.m ⁻³)	1,1711 ^(b)	1,07 ^(g)
Tensão superficial (mN.m ⁻¹)	45,74 ^(b)	N.D
Viscosidade (cP)	0,0233 ^(c)	3,05 ^(g)
Índice Refrativo	1,4626 ^(b)	N.D
Condutância específica (S.m ⁻¹)	5,77 ^(d)	2,42 ^(h)
Limite Catódico (V)	-1,8 ^(d) vs Ag/Ag ⁺	-3,6 ⁽ⁱ⁾ vs Pt (EQRE)
Limite Anódico (V)	2,5 ^(d) vs Ag/Ag ⁺	N.D
Janela eletroquímica (V)	4,3 ^(e)	N.D

^(a) Dados do BMI.BF₄ adaptado de Liu et al. (2006) [91].

^(b) Líquido iônico puro a 25 °C.

^(c) Adaptado de Consorti et al (2001) [92].

^(d) Para BMI.BF₄ medida feita a 30 °C do líquido iônico puro.

^(e) Propriedades eletroquímicas realizadas com voltametria cíclica, com velocidade de varredura de 10 mV.s⁻¹ com eletrodo de trabalho de platina (1,96 x 10⁻³ cm²). Os limites anódicos e catódicos foram definidos como o potencial onde a densidade de corrente alcança 1 mA.cm⁻². Medidas feitas a temperatura ambiente. Adaptado de [93]

^(f) Valores aproximados. Adaptado de Fiegenbaum (2015) [94]

^(g) Para 0,7 M. ^(h) Em 0,75 M

⁽ⁱ⁾ Em cronoamperometria com intervalos de 100 mV.s^{-1} com eletrodo de trabalho de platina ($0,23 \text{ cm}^2$). O limite catódico foi definido como o potencial onde a densidade de corrente alcança 1 A.cm^{-2} . Medidas feitas a temperatura ambiente.

EQRE: Eletrodo de quase referência

N.D: Não disponível na literatura

Os dois líquidos iônicos possuem diferentes características que podem influenciar de maneira particular o crescimento das nanopartículas [79]. A utilização de líquidos iônicos com diferentes propriedades físico-químicas, como densidade e viscosidade é esperado que afetem a morfologia e tamanho de partícula do ZnO.

3.2 PARTE EXPERIMENTAL

3.2.1 Solventes e reagentes

Os seguintes reagentes e solventes foram utilizados sem purificação prévia (Tabela 8).

Tabela 8. Reagentes com suas respectivas procedências e teor de pureza.

Reagente	Massa Molecular ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Marca	Teor (%)
1-metilimidazol	82,10	Sigma-Aldrich	99
1-clorobutano	92,57	Sigma-Aldrich	99
1,3-propanossultona	122,14	Sigma-Aldrich	98
Tetrafluoroborato de potássio	125,9	Sigma-Aldrich	99,99
Trietilamina	101,19	Neon	98
Ácido tetrafluorobórico	87,81	Sigma-Aldrich	48
Pentóxido de fósforo	88,11	Vetec	99
Sulfato de cálcio	172,17	Dinâmica	98

Os demais reagentes foram purificados previamente e estão descritos a seguir:

- Acetonitrila (marca: Merck, PM 41,05 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, teor: 99,9 %), refluxada por 2 horas a 100 °C com pentóxido de fósforo e destilada à pressão ambiente.

- Acetato de etila (marca: Synth, PM 88,11 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, teor: 99,5 %), refluxado por 2 horas a 100 °C com pentóxido de fósforo (marca: Vetec, PM 141,95 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, teor: 99 %) e destilado à pressão ambiente.

- Acetona (marca: Dinâmica, PM 58,08 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, teor: 99,5 %), refluxada por 2 horas a 50 °C com sulfato de cálcio (previamente seco em forno tipo mufla por 6 h a 100 °C para ficar anidro) e destilada à pressão ambiente.

3.2.2 Síntese de líquidos iônicos

3.2.2.1 Preparação do líquido iônico TEA-PS-BF₄

A preparação do precursor 3-trietilamônio-propanossulfônico (TEA-PS) foi realizada tendo como referencial o trabalho de Fiegenbaum (2014) [94]. Em um balão, 51,38 g (0,42 mol) de 1,3-propanosultona e 42,46 g (0,42 mol) de trietilamina foram misturados com 20 mL de acetato de etila. A reação foi agitada a 50 °C por 2 h e filtrada. Após, o produto foi seco, foi colocado o balão em banho de glicerina líquida a 100 °C, o mesmo balão foi conectado a um *trap* e uma bomba a pressão reduzida (~

-1 atm) por 2 h, produzindo 3-trietilamônio-propanossulfônico (TEA-PS) como um sólido branco.

O TEA-PS·BF₄ foi preparado pela reação de 53,14 g (0,26 mol) de TEA-PS dissolvido em 5 mL de água e 60,10 mL (0,46 mol) de ácido tetrafluorobórico em temperatura ambiente. Depois de 2 h a 90 °C, a água foi removida sob pressão reduzida, produzindo 94,46 g de tetrafluoroborato de ácido 3-trietilamônio-propanossulfônico (TEA-PS·BF₄).

3.2.2.2 Preparação do líquido iônico BMI.BF₄

O método escolhido para a síntese do líquido iônico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF₄) foi o do trabalho de Botton (2007) [95]. A síntese começou com o precursor, o cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.Cl) no qual 20,1 mL (0,25 mol) de 1-metilimidazol, 31,8 mL (0,30 mol) de 1-clorobutano e 20 mL de acetonitrila foram misturados em um balão normal de fundo redondo. O sistema foi aquecido a 80 °C e colocado sob refluxo por 48 horas. Ao final deste período, à temperatura ambiente, foi retirada a metade do volume de acetonitrila que estava presente. A solução remanescente foi gotejada em 140 mL de acetato de etila contendo um cristal de BMI.Cl, resultando um precipitado branco. Após a precipitação, o solvente foi retirado sob pressão reduzida e se obteve 40,52 g (0,23 mol) de BMI.Cl, com rendimento de 84 %.

Na etapa seguinte, sintetizou-se o BMI.BF₄, na qual o 40,52 g (0,23 mol) de BMI.Cl reagiram com 28,96 g (0,23 mol) de tetrafluoroborato de potássio em 80 mL de acetona. Esta reação permaneceu sob agitação por 24 h e, após, filtrada, sendo a parte líquida, o líquido iônico dissolvido em acetona e a sólida, o KCl, subproduto desta reação. Obteve-se 44,08 g (0,19 mol) de BMI.BF₄ com rendimento de 63%.

3.2.3 Materiais e Caracterização

3.2.3.1 Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR, do inglês *Fourier-transform infrared spectroscopy*) se baseia no fenômeno de absorção de radiação infravermelha (para compostos orgânicos no número de onda de 4000 a 400 cm⁻¹) a qual ocasiona a variação do estado vibracional e rotacional das moléculas mostrando a presença de bandas características de grupos funcionais. Foi obtido os

espectros de absorção no infravermelho relacionados à síntese do líquido iônico do TEA-PS.BF₄ e BMI.BF₄ em um espectrômetro Perkin Elmer Spectrum 100, no modo refletância total atenuada (ATR), sendo os dados obtidos no modo transmitância no intervalo de número de onda de 4000 cm⁻¹ a 650 cm⁻¹, numa resolução espectral de 1 cm⁻¹ na Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Campus Medianeira, Medianeira/PR, com auxílio do Prof. Dr. Fernando Reinaldo Scremin.

3.2.3.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

O RMN se baseia na medida de radiação eletromagnética na região de radiofrequência, entre 3 kHz a 300 GHz, no processo de absorção que envolve os núcleos dos átomos (geralmente, ¹H e ¹³C). Para isso, a amostra é analisada com um solvente deuterado, registrando um espectro que cujas áreas são proporcionais ao número de núcleos (de hidrogênio ou carbono) que elas representam. Os espectros de RMN de ¹³C e ¹H foram registrados no Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear da Universidade Estadual de Londrina – (UEL), Londrina/PR, utilizando-se um RMN Bruker 400 MHz. Toda a experimentação foi feita em cooperação e parceria com o Prof. Dr. Luis Fernando Cabeça, da UTFPR, Campus Londrina, Londrina/PR.

3.2.3.3 Teste de íons cloreto em BMI.BF₄

Os testes de íons são seguidos como descrito na literatura [95]. Estando o BMI.BF₄ sintetizado, antes de seu uso, foi feito o teste com AgNO₃ (10 % m/m) para verificar a presença de íons cloreto na solução. Com essa finalidade goteja-se 2 gotas do líquido iônico em 2 mL de água destilada e adicionam-se 3 gotas de nitrato de prata. Se ocorrer turvação ou precipitação da solução, AgCl sólido é formado, indicando a presença de íons cloreto. Caso houver mudança na solução, o líquido iônico precisa passar por processo de purificação antes de ser usado, pois cloretos podem interferir nos resultados posteriores.

Se for positivo o teste, o líquido iônico é agitado com acetona e carvão ativado por 2 horas à temperatura ambiente. Em seguida, a solução é passada em uma coluna contendo aproximadamente 10 g de alumina básica (Al₂O₃) capaz de remover os íons de cloro do líquido iônico. Finalmente o LI deve ser seco novamente e é repetido o teste com solução de AgNO₃. Sendo negativo o resultado, o LI pode ser utilizado no procedimento seguinte.

Na síntese do BMI.BF₄, o teste foi positivo em três ocasiões. Após remoção dos íons cloro, o teste deu negativo, podendo ser utilizado o LI no processo de síntese do ZnO.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1 FTIR

As estruturas do BMI.BF₄ e do TEA-PS.BF₄ sintetizados foram analisadas por meio dos espectros de infravermelho mostrados na Figura 9(a) e (b), respectivamente.

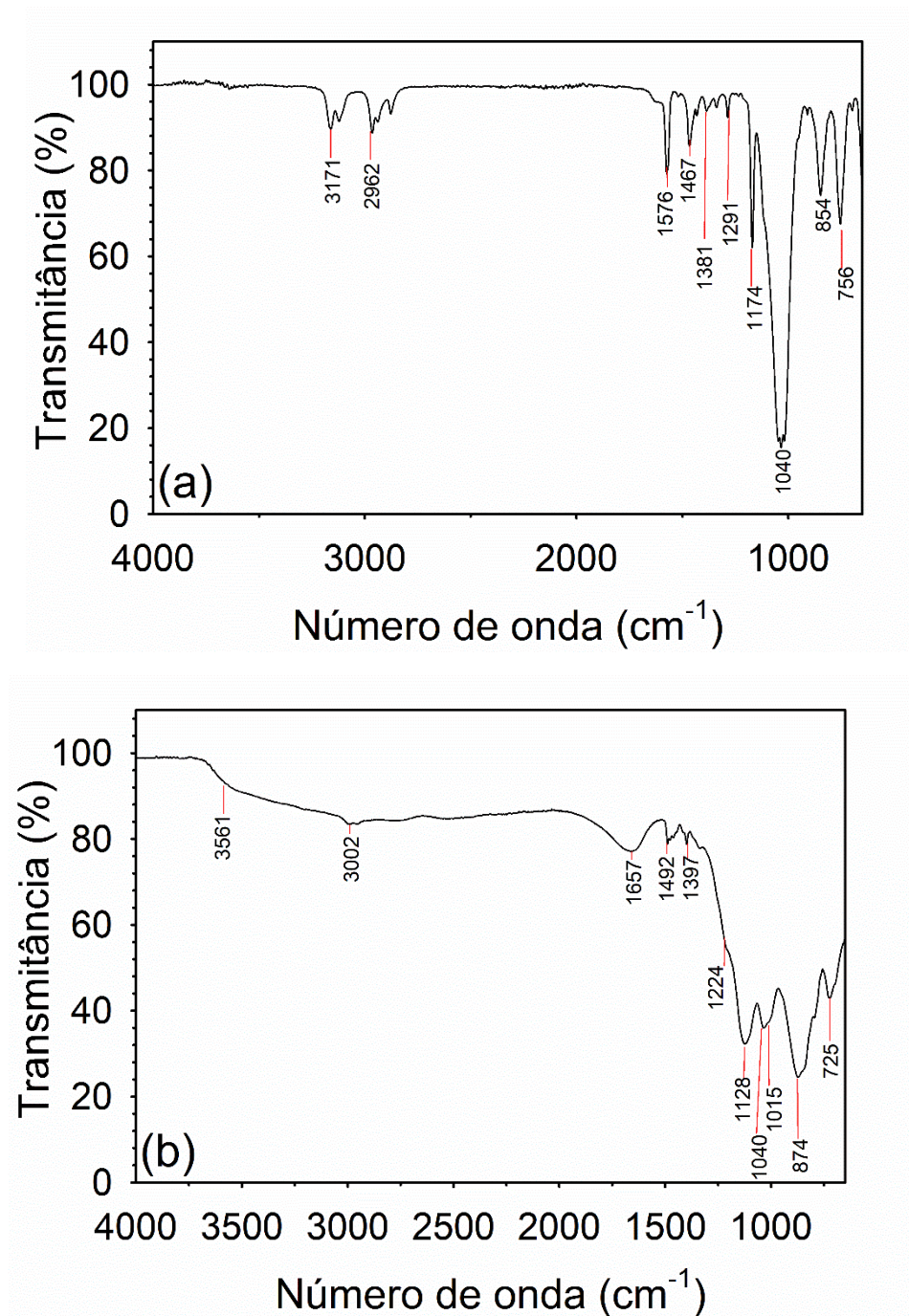


Figura 9. Espectro de infravermelho para os LIs sintetizados: (a) BMI.BF₄ e (b) TEA-PS.BF₄.

O espectro do BMI.BF₄ (Figura 9(a)), mostra dois picos, um em 3171 cm⁻¹ e outro em 2962 cm⁻¹, correspondentes à deformação axial das ligações C-H do ciclo de BMI⁺. Já em 1576 e 1467 cm⁻¹ atribuídos às ligações C-C e C=N do ciclo de BMI⁺, respectivamente. Em 1381 cm⁻¹ aparecem as deformações axiais das ligações C-H dos -CH₂ e do -CH₃ da cadeia butílica. Os picos em 1291 e 1179 cm⁻¹ corresponde às deformações da ligação C-N. Os picos em 1040 e 756 cm⁻¹ corresponde às ligações B-F do íon BF₄⁻. Em 854 cm⁻¹ se observa as ligações C-N-C. A Tabela 9 mostra a identificação das bandas com seu grupo funcional e a atribuição vibracional de cada uma, e compara os valores de número de onda relatados na literatura. Os nossos valores são similares aos mostrados em [96, 97].

Tabela 9. Identificação das bandas de FTIR do BMI.BF₄.

Grupo funcional	Número de onda (cm ⁻¹)		Descrição da atribuição vibracional
	Obtido	Literatura ^(a)	
C-H	3171	3122	Deformação axial do anel
	2962	2965	Deformação axial simétrica assimétrico
C-C	1576	1575	Deformação axial e assimétrica do anel
C=N	1467	1467	Deformação axial assimétrico do anel
-CH ₂	1381	1385	Deformação axial e angular da O-H
-CH ₃			Deformação axial simétrico
C-N	1291	1339	Deformação axial simétrica e assimétrica do anel
	1174	1172	
B-F	1040	1060	Deformação angular assimétrica fora do plano (torção) e axial simétrica
	756	756	
C-N-C	854	850	Deformação angular no plano

^(a) Adaptado de Chiaro (2011) [97].

No caso do espectro de infravermelho do TEA-PS.BF₄ (Figura 9 (b)) tem-se uma deformação axial da ligação O-H na região do 3561 cm⁻¹. No pico 3002 cm⁻¹ ocorre a deformação axial da ligação C-H e no 1492 e 1397 cm⁻¹ há a deformação angular da ligação C-H. Em 1657 cm⁻¹ tem-se a deformação axial da ligação C-N. Em 1224 e 1128 cm⁻¹ observa-se a deformação axial assimétrica da ligação S=O. Em 1040 e 725 cm⁻¹ a deformação axial da ligação B-F e em 1015 cm⁻¹ a deformação axial da ligação S-O. Em 874 cm⁻¹ a deformação angular no plano da ligação C-N-C. Na Tabela 10 mostra a identificação das bandas com seu grupo funcional e a atribuição

vibracional de cada uma, e compara os valores de número de onda obtido apresentados na literatura [94, 97, 98].

Tabela 10. Identificação das bandas de FTIR do TEA-PS.BF₄.

Grupo funcional	Número de onda (cm ⁻¹)		Descrição da atribuição vibracional
	Obtido	Literatura ^(a, b)	
O-H	3561	3434	Deformação axial e angular da O-H
C-H	3002	2938	Deformação axial
C-H	1492	1492	Deformação angular
	1397	1397	
C-N	1657	1641	Deformação axial
S=O	1224	1224	Deformação axial assimétrica
	1128	1187	
S-O	1015	1037	Deformação axial
B-F	1040	1039	Deformação axial
	725	756 ^(b)	
C-N-C	874	850 ^(b)	Deformação angular no plano

Adaptado de ^(a)Lima (2017) [98] e ^(b)Chiaro (2011) [97].

Os resultados de FTIR dão a indicação da obtenção dos líquidos iônicos BMI.BF₄ e TEA-PS.BF₄.

3.3.2 RMN

Para o BMI.BF₄ o RMN de ¹H e ¹³C, estão mostradas na **Figura 10** e **Figura 11**, respectivamente. A Tabela 11 descreve os picos e sua multiplicidade (singleto: s, dubleto: d, tripleto: t, multiplete: m) e os deslocamentos para os carbonos na Figura 11. Os picos estão de acordo com os mostrados na literatura [95, 96].

Tabela 11. Picos dos espectros de ¹H e ¹³C RMN do LI BMI.BF₄.

Posição	2	3	4	5	6	7	8	9
Descolamento ¹ H (ppm)	8,79	3,96	7,50	6,95	4,22	1,87	1,37	0,93
Multiplicidade	s	s	d	D	t	m	m	t
Deslocamento ¹³ C (ppm)	135,80	35,78	123,54	122,25	49,33	31,61	19,00	13,02

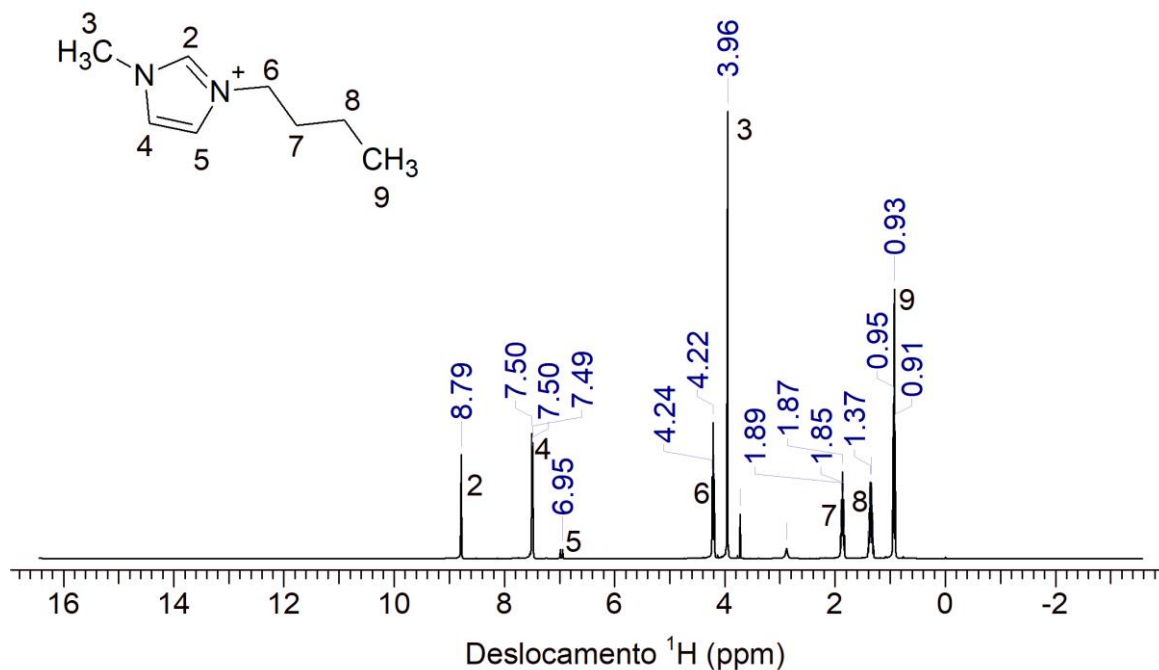


Figura 10. Espectro de ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) do BMI. BF_4 .

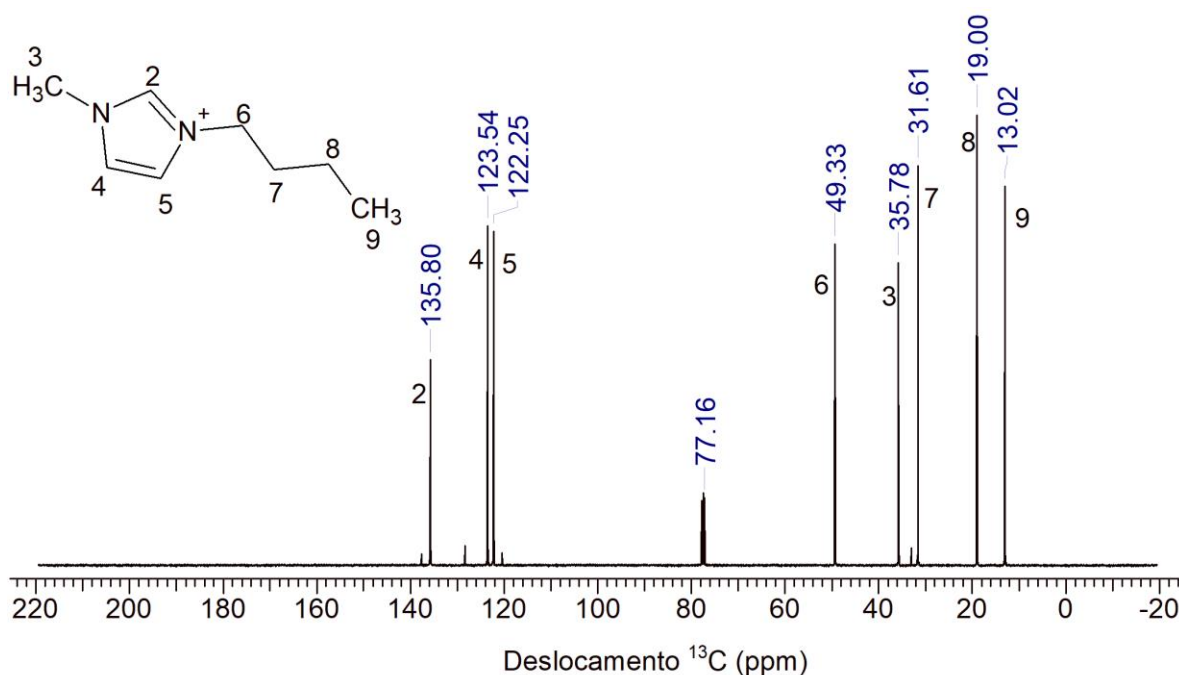
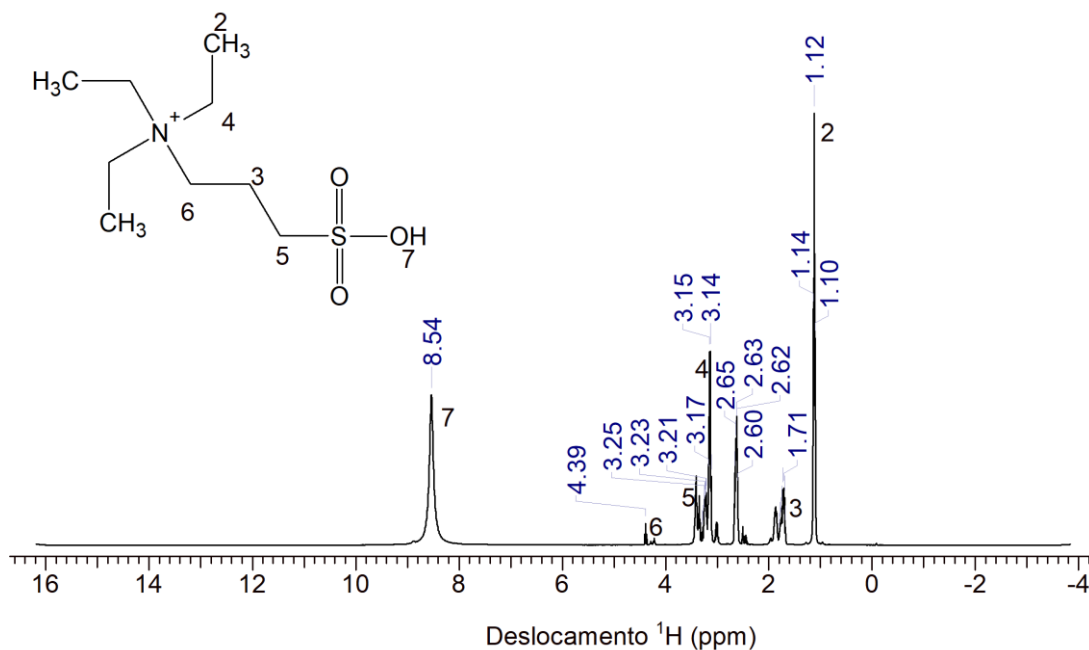
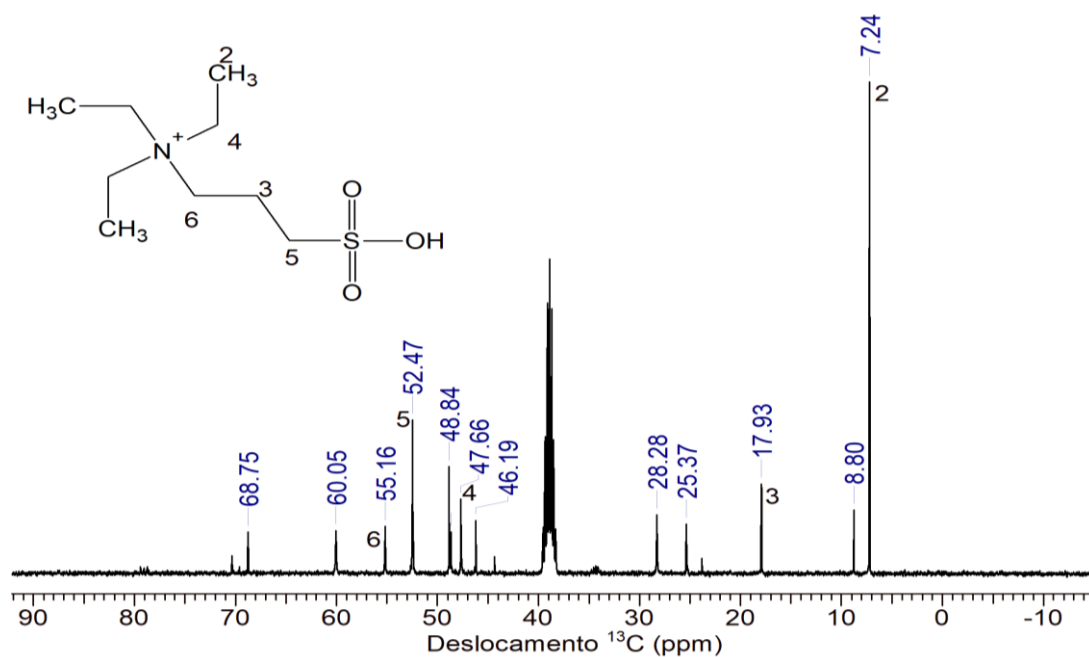


Figura 11. Espectro de ^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3) do BMI. BF_4 .

Para o TEA-PS. BF_4 o RMN de ^1H e ^{13}C estão mostradas na Figura 12 e Figura 13, respectivamente. A Tabela 12 descreve os picos, sua multiplicidade e os deslocamentos para os carbonos na Figura 13. Os picos estão de acordo aos mostrados na literatura [94, 98].

Tabela 12. Picos dos espectros de ^1H e ^{13}C RMN do LI TEA-PS.BF $_4$.

Posição	2	3	4	5	6	7
Deslocamento ^1H (ppm)	1,12	1,71	3,15	3,25	4,39	8,54
Multiplicidade	t	m	m	m	m	s
Deslocamento ^{13}C (ppm)	7,24	17,93	47,66	52,47	55,16	-

Figura 12. Espectro de ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) do TEA-PS.BF $_4$.Figura 13. Espectro de ^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3) do TEA-PS.BF $_4$.

3.4 CONCLUSÃO PARCIAL

Os espectros de FTIR medidos na faixa de 4000 a 650 cm^{-1} (Figura 9) mostra os distintos modos de vibração do BMI.BF₄ e TEA-PS.BF₄. A Tabela 9 e Tabela 10, resume a identificação das bandas obtidas e a compara com a literatura. Os espectros de RMN de ¹H e ¹³C dos líquidos iônicos sintetizados BMI.BF₄ e TEA-PS.BF₄ são mostradas da Figura 10 a Figura 13, respectivamente. A Tabela 11 e Tabela 12 mostram os deslocamentos de cada núcleo com seu respectiva multiplicidade, para o BMI.BF₄ e TEA-PS.BF₄, respectivamente. Os resultados das análises, corroboram a obtenção dos LIs sintetizados pelos métodos descritos na seção 3.2.2, e apresentam pureza para sua aplicação na síntese de ZnO.

4 O LI BMI.BF₄ NA SÍNTESE DE ZnO: APLICAÇÃO EM CSSCS

Neste capítulo será analisada os efeitos do BMI.BF₄ na preparação de ZnO como fotoânodo.

4.1 INTRODUÇÃO

Conforme ressaltado anteriormente, o óxido de zinco tem diversas propriedades de interesse que podem ser aplicadas em vários dispositivos. Com *bandgap* (BG) de aproximadamente 3,4 eV [1, 2], estrutura de cristal wurtzita e propriedades elétricas e fotoelétricas, que lhe proporciona aplicabilidade em células fotoeletroquímicas (tais como as CSSCs).

Devido a seu BG elevado, o ZnO absorve em comprimentos de onda em torno de ~ 376 nm, tornando-o insensível ao espectro eletromagnético na região do visível (~ 400 – 700 nm) e limita sua eficiência de conversão da luz solar ao absorver próximo a região do ultravioleta (~400 nm). Os fotosensibilizadores são impregnados ao ZnO (mediante imersão) os quais ajudam a absorção de fótons de luz na região do visível, deslocando os elétrons da região HOMO para a LUMO do fotossensibilizador, os elétrons deslocados são posteriormente injetados na banda de condução do ZnO. Sendo a BG do ZnO menor do que a energia com que o elétron é injetado [39].

Segundo Sousa (2010) o processo cinético - que está relacionado com a lenta injeção por parte do corante- que envolvem o ZnO como fotoanodo determina o processo de transferência de carga e capacidade destes materiais como elétrodos ativos nas CSSCs [39].

Em linhas gerais, os fotoeletrodos, devem ter alta mobilidade de transporte do portador de carga para reduzir a resistência de transporte de elétrons, por isto, os procedimentos de preparação são importantes. Procedimentos esses que determinam o tipo de estrutura cristalina e morfologia formada ao final do processo de síntese [99, 100, 21, 101]. Sendo sua conformação como filme um processo nada trivial.

O método de precipitação tem a vantagem de ser realizada à temperaturas relativamente baixas (máximo de 60 °C), além de ser mais controlável e reproduzível e o tamanho de partícula obtida pode ser facilmente controlada [21, 102, 103]. A

síntese de ZnO pode ser realizada na presença de líquidos iônicos (LIs) [48, 104, 105, 106, 107] que potencializa sua aplicabilidade.

4.2 MATERIAIS E INSTRUMENTAÇÃO

4.2.1 Síntese do ZnO

A síntese do ZnO foi realizada seguindo os trabalhos de Gao et al. (2013) [21]. Primeiramente 3,6 g de acetato de zinco dihidratado (0,016 mol) e BMI.BF₄ (0, 1 e 10% em massa com respeito a massa do acetato de zinco) foi adicionado em 20 mL de água destilada e 1,6 g de NaOH dissolvido em 500 mL de etanol a 60 °C. A solução de acetato de etila com BMI.BF₄ foi adicionada no etanol em agitação constante, com pH 11,31, obtido em pHmetro (Marca: BEL Engineering® PHS3BW). A solução foi concentrada por centrifugação a 3000 rpm por 30 min. Foi calcinado em forno tipo mufla a 450 °C durante 2 horas com rampa de aquecimento de 2 °C·min⁻¹. Na Figura 14 tem-se uma representação esquemática da metodologia utilizada.

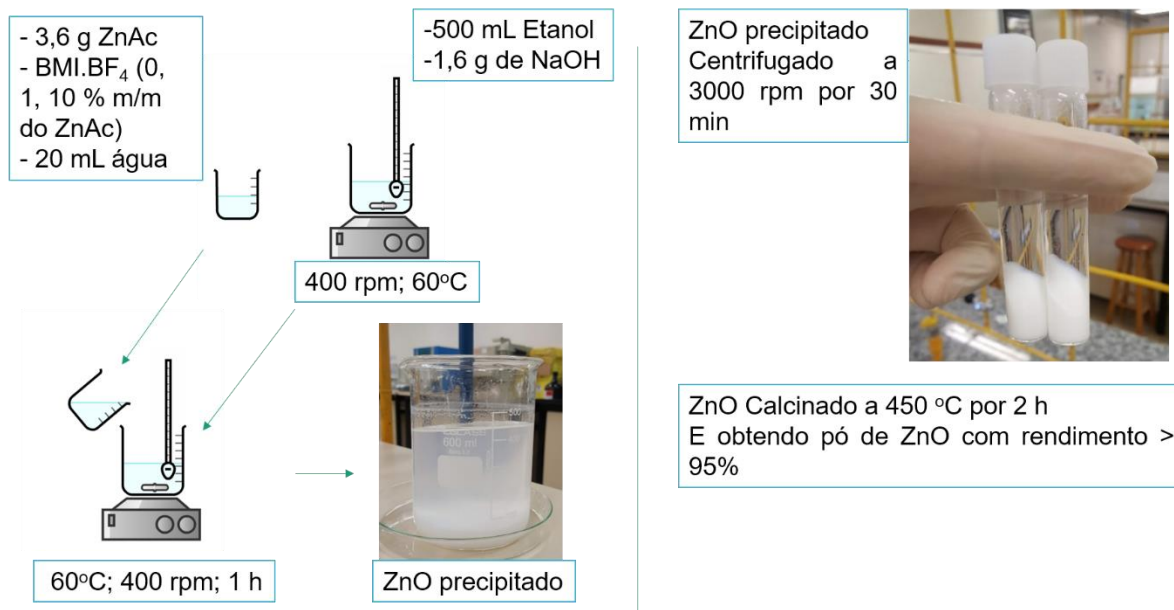


Figura 14. Método de síntese do ZnO em meio BMI.BF₄.

4.2.2 Preparação do fotoeletrodo de ZnO e montagem da CSSC

O substrato óxido condutor transparente de FTO (do inglês, *fluorine doped tin oxide*, $\text{SnO}_2:\text{F}$, $15 \Omega\cdot\text{sq}^{-1}$) foi limpo em detergente Extran e etanol, lavado em água e etanol e, posteriormente, seco em ar quente.

Para a preparação do contraeletrodo, foi depositada Pt no FTO via decomposição termal de H_2PtCl_6 a 450°C por 30 min.

Para a preparação da pasta de ZnO, foram utilizados 0,20 g do pó de ZnO com 100 μL de ácido acético (5% em volume) e 100 μL de Triton X-100 misturados em um cadinho até obter uma pasta com consistência adequada para deposição. A pasta de ZnO foi usada para a deposição de filme no substrato de FTO pelo método de espalhamento mecânico para posterior aplicação com fotoeletrodo nas CSSCs. Os filmes com área de aproximadamente $0,30 \text{ cm}^2$ foram secos em dessecadora e tratados a 450°C por 20 min.

Para a adsorção de corante, o filme foi submerso por 24 h em uma solução de 0,5 mM do corante comercial N719 (*Di-tetrabutylammonium cis-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)Ru(II)*, Solaronix) em etanol absoluto.

O eletrodo de trabalho com corante absorvido foi montado como uma célula tipo *sanduíche* (configuração de 2 eletrodos) e selado com termoplástico (50 μm , Surlyn 1702) em prensa quente a 120°C por 90 s. Em seguida foi adicionado eletrólito (0,5 M LiI, 0,5 M MBI, 0,05 M I_2 em acetonitrila) entre o eletrodo de trabalho e contraeletrodo. A CSSC tipo “*sanduíche*” está representada na Figura 15.

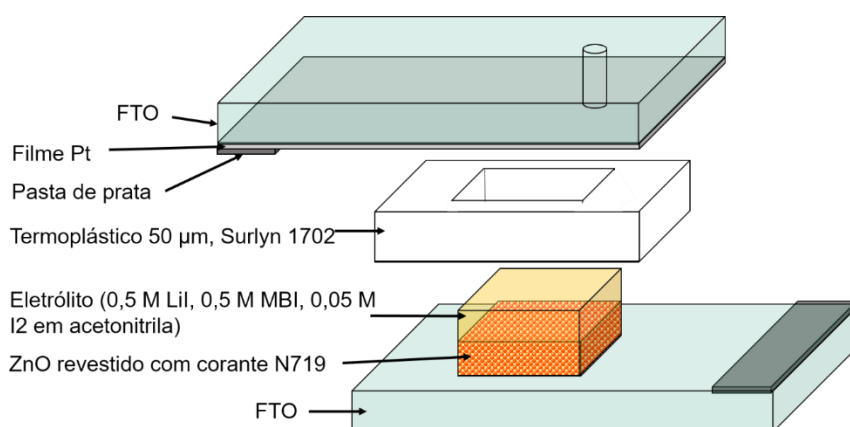


Figura 15. A CSSC tipo “sanduíche”.

Foram feitos quatro fotoeletrodos, duas utilizadas para caracterização e duas montadas como CSSC. As células foram medidas em triplicata, sendo os resultados uma média dessa triplicata. As características de cada célula estão mostradas na Tabela 13, o nome da amostra foi adequada com respeito à porcentagem de BMI.BF₄ utilizada na síntese de ZnO e, posteriormente, calcinada a 450 °C. A porcentagem de ZnO é a razão entre a massa final da pasta de ZnO no FTO após calcinação por 30 min a 450 °C e a massa inicial da pasta de ZnO no substrato de FTO após espalhamento mecânico (antes da calcinação). Já área de filme foi calculada fotografando os fotoeletrodos (após imersão em corante) sobre uma folha milimétrica, e calculando a área com respeito à quantidade de pixels no fotoeletrodo e uma área de 1 cm² da folha milimétrica, o software de edição de imagem foi utilizado para essa finalidade.

Tabela 13. Código da amostra, porcentagem de BMI.BF₄ na preparação e porcentagem de ZnO no filme após calcinação a 450 °C.

Amostra	%m/m BMI.BF₄	%ZnO⁽¹⁾	Área (cm²)
ZnO0	0	42	0,3682
ZnO01B	1	72	0,2925
ZnO10B	10	55	0,3351

⁽¹⁾Após calcinação a 450 °C por 20 min.

4.2.3 Caraterização

As amostras de ZnO, calcinadas a 450 °C após da preparação da pasta para aplicação em CSSC foram caracterizadas por FTIR em amostras em forma de pastilha com KBr no equipamento Perkin Elmer Frontier na faixa de 4000 a 300 cm⁻¹ e resolução espectral de 2 cm⁻¹.

Para determinação das fases cristalinas foi obtido o difratograma do pó de ZnO sintetizado com e sem LI, usando o difratômetro PANalytical, modelo EMPYREAN (40 kV x 30 mA) com radiação Cu K_α ($\lambda_{K\alpha 1}=1,5405 \text{ \AA}$, $\lambda_{K\alpha 2}=1,5444 \text{ \AA}$, $I_{K\alpha 1}/I_{K\alpha 2}=0,5$), intervalo 2 θ entre 20° e 120°, em varredura contínua e fenda de divergência de 0,76 mm. As medidas de DRX foram realizadas no Laboratório Interdisciplinar de Ciências Físicas (LICF), UNILA.

Para fazer os cálculos pelo método de Rietveld, foi utilizado o programa GSAS (do inglês *General Structure Analysis System*) [108]. A função pseudo-Voigt de

Thompson-Cox Hastings foi empregada para ajustar os perfis dos picos [109]. Para o cálculo da anisotropia e microdeformação foi utilizado o modelo de Peter Stephens [110]. Os valores experimentais foram comparados aos teóricos mediante a utilização das fichas ICSD (do inglês *Inorganic Crystal Structure Database*) e COD (do inglês *Crystallography Open Database*). Para ZnO0: ICSD 57450; ZnO01B: ICSD 76641 e para ZnO10B: COD 9004178.

No filme de ZnO, a topografia (morfologia e área superficial) dos filmes foram avaliadas por microscópio eletrônico de varredura (MEV), Vega 3 LMU – Tescan (medida realizada na UFU, Uberlândia-MG). O diâmetro das partículas foi calculado a partir das imagens do MEV, utilizando o software de análise de imagens ImageJ [111]. A porosidade foi calculada seguindo o trabalho de Abdullah e Khairurrijal (2009) e utilizando o software OriginPro® [112]. A porcentagem de trincas foi calculada utilizando o software análise de imagens ImageJ [111].

As eficiências das CSSCs foram obtidas mediante a iluminação das células com uma lâmpada de LED (marca BMC, modelo DB 1007, calor de temperatura 3200K, modelo da lâmpada E27, cor branca, potência de 7W) a 100 mW·cm⁻², temperatura de 25 °C, mas não em condições de massa de ar padrão de 1,5. Os dados de corrente-potencial (j-V) no potencial de 0 até próximo ao potencial de circuito aberto (V_{oc}) foram obtidas com um potenciostato Autolab PGSTAT204.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho

Conforme salientado a análise por FTIR tem como objetivo principal a determinação do grupo funcional do ZnO e verificação da presença de composto orgânico que poderiam interferir na característica final do filme de ZnO pela formação de poros resultantes da liberação de gases durante o tratamento térmico o filme [113, 114, 115].

A Figura 16 mostra os espectros de FTIR do pó de ZnO após síntese em meio LI e calcinado a 450°C. Os picos em 3400 e 2371 cm⁻¹ corresponde ao modo de vibração O-H da água, e sua presença está relacionada à absorção de água na superfície do filme calcinado e/ou pela absorção de água pelo KBr utilizado nas análises.

O pico em 1560 cm^{-1} corresponde ao alongamento assimétrico da vibração de C=O. O alongamento assimétrico ocorreu em 1435 cm^{-1} devido a presença de C-O. Ambos os picos têm intensidades diferentes devido às morfologias estruturais divergentes em condições alcalinas [113]. O pico correspondente às ligações C–O–C foi observado em 1080 cm^{-1} .

Entre os intervalos $620\text{-}365\text{ cm}^{-1}$ aparece o pico de ZnO (mostrado no pico 414 cm^{-1}), os picos são mais alargados para o ZnO sintetizados em meio de LI, possivelmente devido aos mecanismos de nucleação e crescimento onde o BMI.BF₄ participa. Segundo Zhao (2017) há interação entre o cátion do líquido iônico e Zn(OH)₄²⁻ devido à atração eletrostática. Com a formação do núcleo do ZnO, os cátions do LI podem ser absorvidos na superfície do núcleo do ZnO afetando a estrutura cristalina do óxido. A estrutura especial do LI pode induzir a crescimento de ZnO em certas direções preferenciais [116].

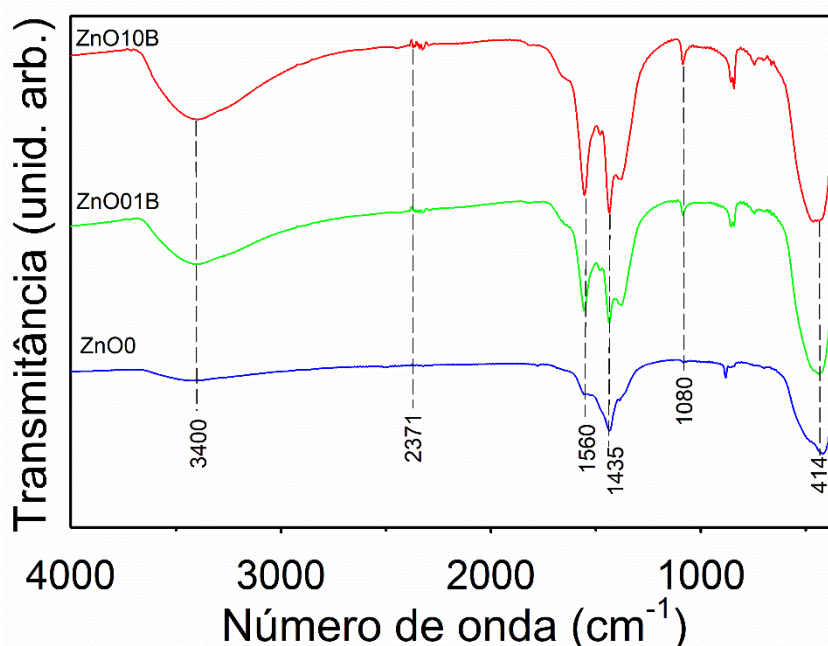


Figura 16. Espectros de FTIR do pó de ZnO após síntese com e sem BMI.BF₄ e tratamento térmico a 450 °C.

4.3.2 Caracterização do pó de ZnO

Os difratogramas de DRX do pó de ZnO obtidos em meio de LI estão mostrados na Figura 17. A condição de calcinação dos pós possibilitou a cristalização do ZnO em uma estrutura hexagonal. O produto é puramente ZnO já que não são

observados, dentro do limite de detecção, outros picos de impureza e não ocorreu nenhuma transformação de fase no tratamento térmico aplicado.

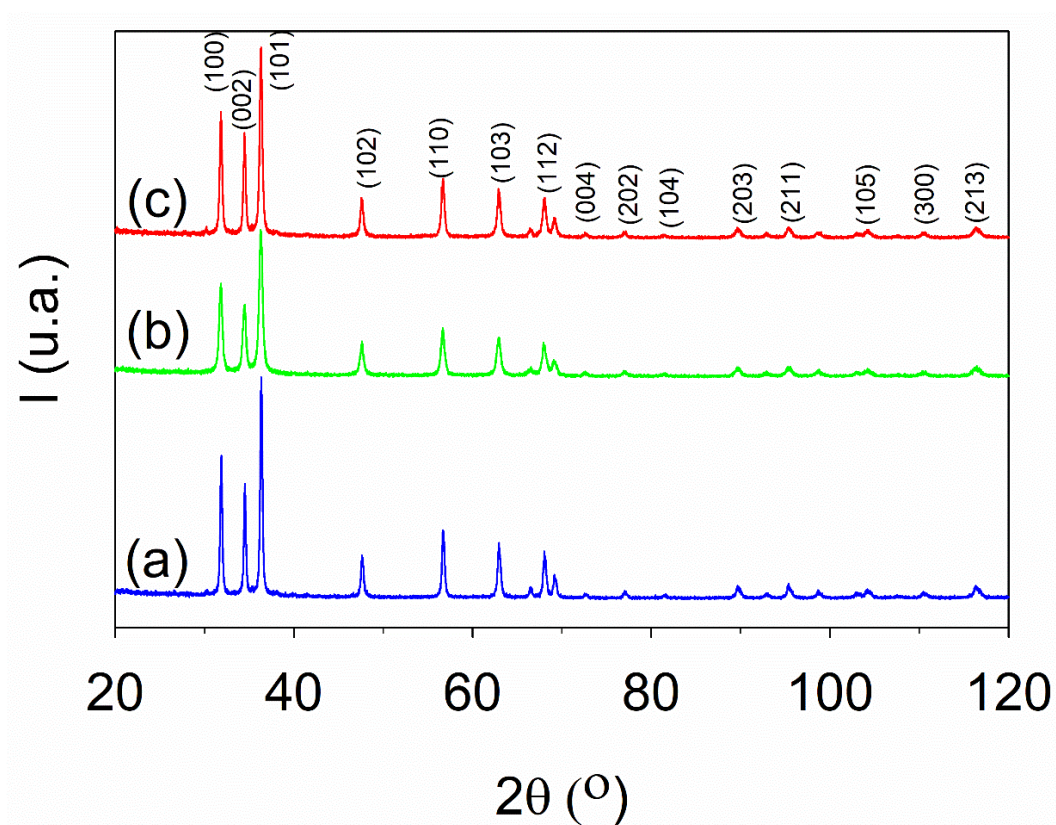


Figura 17. Difratoogramas de DRX do ZnO obtido via precipitação em meio LI e calcinadas a 450 °C (a) ZnO0, (b) ZnO01B e (c) ZnO10B

Os pós de ZnO cristalino foram examinados usando o método de Rietveld, na Figura 18 observa-se os gráficos de Rietveld para ZnO, ZnO01B e ZnO10B.

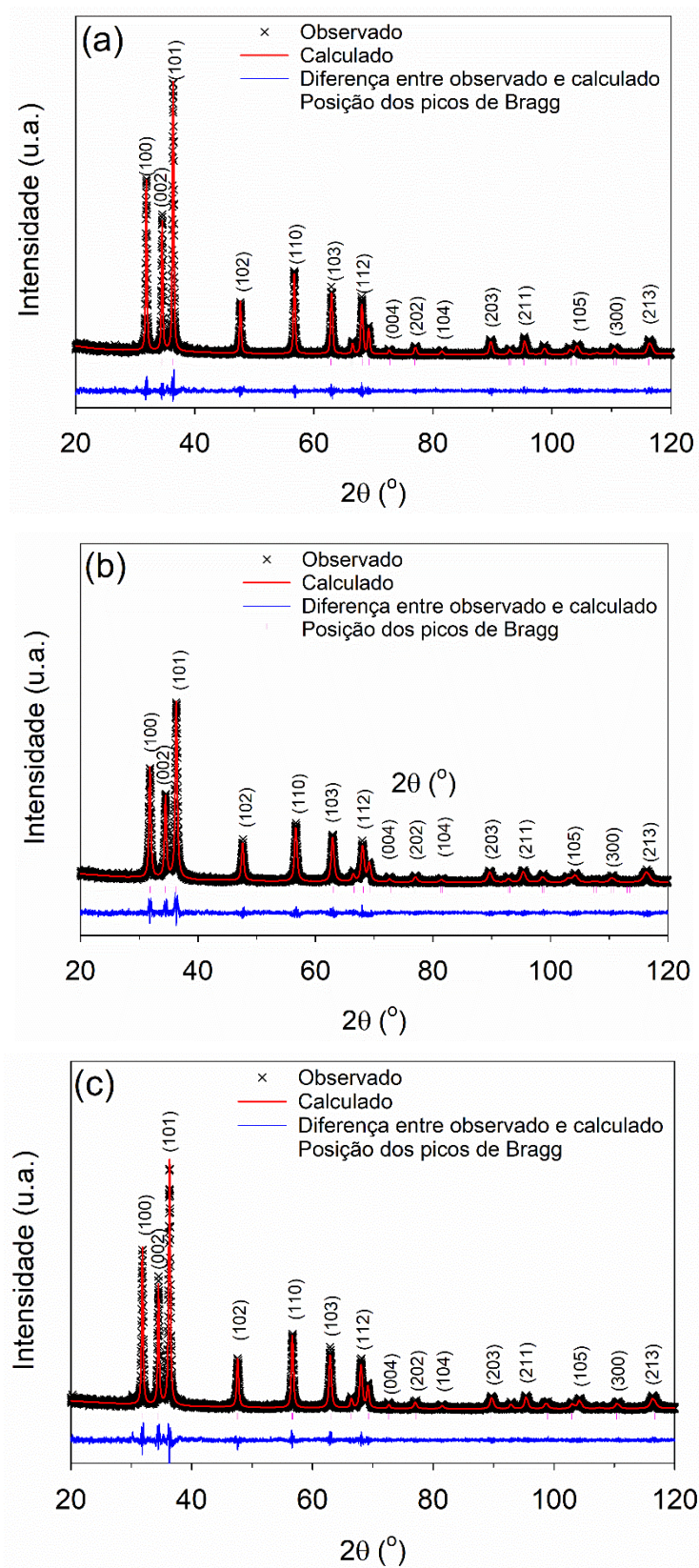


Figura 18. Gráficos de Rietveld para (a) ZnO0 (b) ZnO01B e (c) ZnO10B

Na Tabela 14, estão apresentados os resultados obtidos com o refinamento de Rietveld para as amostras analisadas.

Tabela 14. Dados obtidos após o refinamento pelo Método de Rietveld. Têm-se: Parâmetros da cela unitária, microestrutura (microdeformação e tamanho do cristalito), anisotropia da forma do cristalito e os índices de qualidade do refinamento.

Parâmetros		Amostra		
		ZnO0	ZnO01B	ZnO10B
Volume da cela unitária	V (Å ³)	47,615(3)	47,645(4)	47,630(4)
	ε ₁₀₀ (%)	0,159	0,565	0,343
Microdeformação	ε ₁₁₀ (%)	0,053	0,188	0,114
	ε ₀₀₃ (%)	0,327	0,602	0,340
Tamanho do cristalito	⟨t _{//} ⟩ (nm)	108,5	49,6	73,2
	⟨t _⊥ ⟩ (nm)	81,9	45,1	69,2
Anisotropia da forma do cristalito ⟨t _{//} ⟩/⟨t _⊥ ⟩	τ	1,32	1,10	1,06
Valores da cela unitária	a=b	3,24952(8)	3,2502(1)	3,2499(1)
	c	5,2068(1)	5,2078(2)	5,2070(2)
	c/a	1,6023	1,6023	1,6021
Densidade	g.cm ⁻³	5,676	5,673	5,674
Index de qualidade do refinamento	R _{wp} (%)	16,73	16,96	16,79
	χ ²	1,274	1,346	1,318
	R _F ² (%)	9,33	9,99	8,33
	R _B (%)	4,08	4,20	4,16

Na Tabela 14 observa-se que o volume da cela unitária é ligeiramente maior para amostra com LIs, assim como a microdeformação da rede. Em geral, a adição de BMI.BF₄ aumentou o volume da cela unitária e a microdeformação, sendo estes mais acentuados em pequenas quantidades do LI (1% m/m BMI.BF₄). A anisotropia da forma do cristalito diminui (mais isotrópicos) com a adição de BMI.BF₄. O LI não interfere significativamente na relação de c/a. Logo, a estrutura cristalina está próxima da forma “ideal”, como citado na Seção 1.1, com a adição do LIs.

Os valores de ⟨t_{//}⟩ são relativamente maiores (49,5 ≤ ⟨t_{//}⟩ ≤ 108,5) que para aquelas de ⟨t_⊥⟩ (45,1 ≤ ⟨t_⊥⟩ ≤ 81,9), indicando a presença de anisotropia na forma do cristalito. A anisotropia do cristalito, τ (=⟨t_{//}⟩/⟨t_⊥⟩) é maior para ZnO0 e diminui com a adição de BMI.BF₄. A análise do tamanho de cristalito revela que as componentes paralela e perpendicular ao eixo anisotrópico do cristalito (⟨t_{//}⟩ e ⟨t_⊥⟩) são maiores para

ZnO0 chegando a 108,5 e 81,9 nm, respectivamente. Sendo menor para ZnO01B com 49,5 e 45,1 nm. Em geral, as componentes paralela e perpendicular diminuíram com a adição de LI, mas sendo menor com baixa adição de BMI.BF₄. O tamanho do cristalito diminui com a adição de 1% m/m e 10% m/m de BMI.BF₄ com respeito a referência que é o ZnO sem líquido iônico, possivelmente devido aos mecanismos de nucleação e formação do ZnO, sendo o BMI.BF₄ facilmente absorvido nos núcleos dos óxidos por ligação de hidrogênio, formado pelo H ácido do imidazólio e o O do ZnO, confinando e diminuindo a taxa de crescimento do óxido em algumas direções, levando ao crescimento preferencial dos cristais de ZnO [88, 117, 118].

Os valores de ϵ_{110} são menores que aquelas para ϵ_{100} e ϵ_{003} , indicando a presença de microdeformações anisotrópicas. As microdeformações são pequenas na direção [110] ($0,053 \leq \epsilon_{110} \leq 0,188$) e grandes na direção [100] ($0,159 \leq \epsilon_{100} \leq 0,565$) e [003] ($0,327 \leq \epsilon_{003} \leq 0,602$). Tanto para ϵ_{110} , ϵ_{100} e ϵ_{003} os valores tem um máximo para ZnO01B, e todos os valores de microdeformação são maiores com respeito a ZnO sem LI, o que provavelmente indica um aumento nos (micro)defeitos nos cristalitos para o ZnO com adição de BMI.BF₄. Além disso, observa-se que o tamanho do cristalito diminui com o conseqüente aumento da microdeformação da rede cristalina, o que pode ser explicado pelo aumento das tensões internas no cristal na medida em que os cristalitos são menores [119].

A Figura 19, mostra as imagens de MEV para os filmes obtidos após o tratamento térmico da pasta preparada após tratamento térmico a 450 °C. As imagens do MEV mostram aglomerados de morfologia arredondada com uma ampla distribuição de tamanhos no material.

A Figura 20 mostra a distribuição do diâmetro de partícula para o ZnO0, ZnO01B e ZnO10B. Pode-se notar um pó disperso com diferentes tamanhos de partículas, com aglomerados de aproximadamente 2 μm e com partículas de 16 a 500 nm. A distribuição de diâmetros de partículas é bem dispersa para todos os casos.

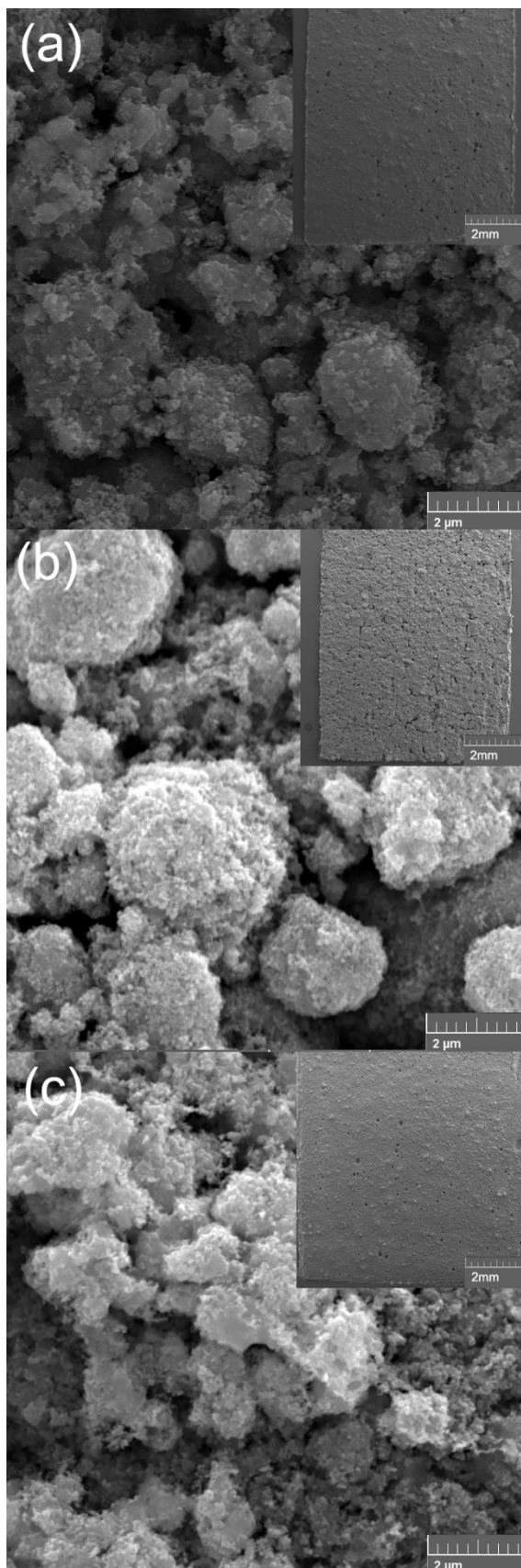


Figura 19. MEV dos filmes de ZnO sintetizado por precipitação e em presença de BMI.BF₄ %m/m. (a) ZnO0, (b) ZnO01B, (c) ZnO10B.

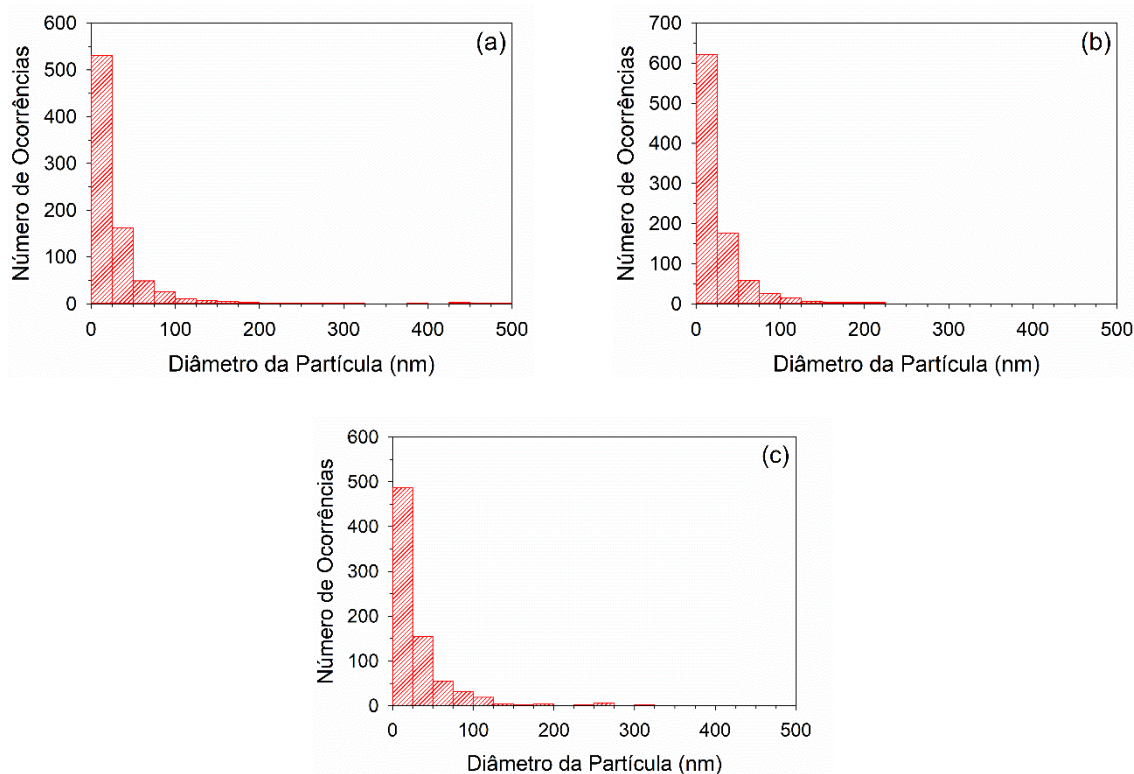


Figura 20. Distribuição de tamanho de partículas para o ZnO sintetizado em meio de BMI.BF₄. (a) ZnO0, (b) ZnO01B, (c) ZnO10B

Na Tabela 15, estão mostrados os resultados de porosidade e porcentagem de trincas nos filmes. Os filmes de agregados nanocristalinos de ZnO aparentam ser mais porosos a medida que é aumentada a quantidade de BMI.BF₄. A porcentagem de trincas nos filmes tem a ver com a textura dos filmes sintetizados, quanto menor a quantidade de trincas e a textura for similar em todo o filme melhor para aplicação nas CSSCs. As trincas aparecem após o tratamento térmico dos filmes a 450°C e podem ser criados por bolhas diminutas na pasta preparada ou no material orgânico presente no material. Nota-se que o filme com menor quantidade de trincas é o ZnO10B, seguida pelo ZnO0 e com mais trincas o ZnO01B.

Para estabilizar as nanopartículas de ZnO é necessária uma modificação de superfície, já que tendem a se agregar devido a sua alta energia superficial. Assim, o BMI.BF₄ está atuando como um agente de superfície que é absorvido nas superfícies das partículas que as cobrem durante o processo de cristalização [120, 121].

Tabela 15. Porosidade e porcentagem de trincas nos filmes de ZnO.

Amostra	Porosidade (%)	Trincas nos filmes (%)
ZnO0	45	2
ZnO01B	49	5
ZnO10B	52	1

4.3.3 Caracterização fotoelétrica das CSSCs

As características de densidade de corrente versus potencial (curva j-V) das CSSC analisadas com o ZnO (0, 1 e 10 % m/m de BMI.BF₄) como fotoânodo à temperatura ambiente e intensidade de 1 sol (100 mW.cm⁻²) estão mostradas na Figura 21. Na Tabela 16 tem-se os parâmetros derivados das curvas j-V.

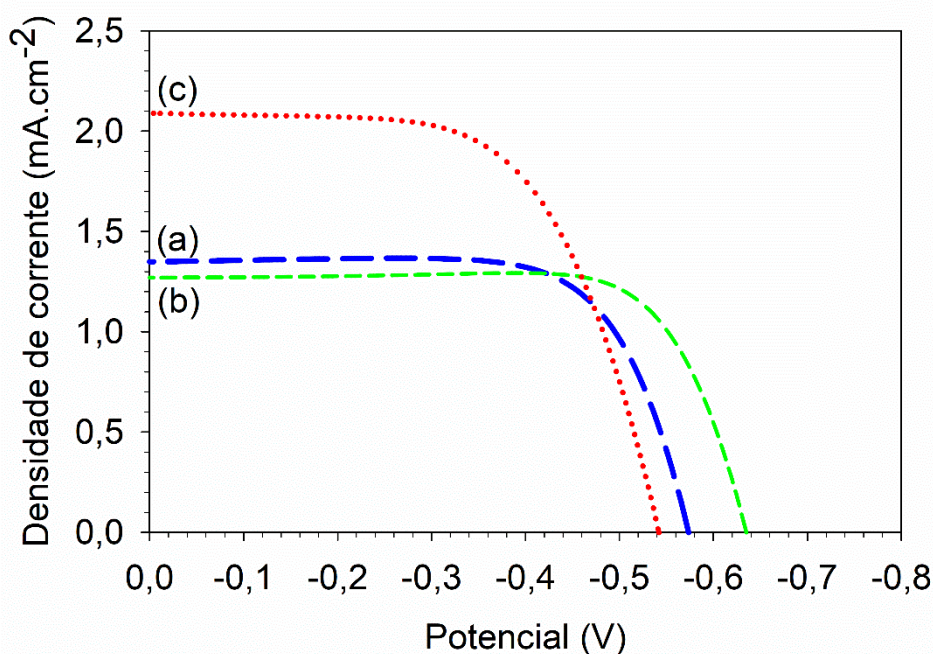


Figura 21. Curvas características j-V das CSSCs com fotoânodos feitos de ZnO sintetizados em meio BMI.BF₄ (a) ZnO0, (b) ZnO01B, (c) ZnO10B

As células analisadas mostram curvas características para cada amostra de ZnO, as mudanças observadas nos parâmetros das células estão diretamente relacionadas às variações no j_{sc} e FP. A variação no valor do V_{oc} é relativamente baixa entre as células solares, mantendo-se quase constante. Comparados o ZnO0 (método de precipitação sem adição de BMI.BF₄) e ZnO10B (método de precipitação com 10%

do BMI.BF₄), há um aumento do j_{sc} de 1,70 mA.cm⁻² para 2,11 mA.cm⁻², uma fotocorrente de melhoria relativa de 25%.

Tabela 16. Parâmetros de desempenho do CSSC para filmes de ZnO testados sob condições iluminação de 100 mA.cm⁻².

Filme	Área (cm ²)	V _{oc} (V)	j _{sc} (mA.cm ⁻²)	FP	η(%)
ZnO0	0,3682	0,5681	1,7028	0,6750	0,6544
ZnO01B	0,2925	0,6381	1,3442	0,7386	0,6336
ZnO10B	0,3351	0,5420	2,1153	0,6195	0,7103

Quando o FP é aumentado, ocorre o decréscimo de j_{sc} para ZnO01B, e o inverso acontece em ZnO10B. Como resultado, a eficiência da CSSCs com 10% (m/m) do BMI.BF₄ atingiu 0,71% sob o simulador solar LED em 100 mW.cm⁻² de intensidade de luz e 25 °C na célula, mostrando melhor desempenho comparando com o dispositivo sem LI. A densidade de corrente é menor onde apresentou maior microdeformação, por outro lado, a densidade de corrente é maior onde apresentou menor anisotropia, ou seja, onde o cristalito é mais isotrópico.

As CSSCs com 10% (m/m) do BMI.BF₄ possuem densidade de corrente e eficiência maior na célula com porosidade (~ 52%) e menor quantidade de trincas (~ 1%, segundo os dados da Tabela 15) comparadas as outras amostras. Isto, é causado possivelmente pela melhor fixação das nanopartículas no substrato FTO onde há uma melhor homogeneidade no filme do ZnO (ao ser a porcentagem de trincas menor que nas outras amostras) promovendo uma melhor conectividade entre as partículas do ZnO e, como consequência, um melhor ganho na densidade de corrente [39].

Comparados a trabalhos que utilizaram líquidos iônicos na síntese de nanomateriais [122, 123, 124], os obtidos neste trabalho também apresentam algumas vantagens. A síntese via precipitação com BMI.BF₄ como meio de síntese, além de ter menor gasto de tempo, energia e temperatura, tem como resposta o aumento porosidade dos filmes de ZnO nas amostras onde foram utilizadas o BMI.BF₄ e com respeito ao ZnO sem LI. Isto demonstra melhoria usando o BMI.BF₄ como meio de síntese de ZnO nanoestruturado, com a otimização adicional da fabricação do dispositivo, um melhor desempenho de conversão de energia pode ser alcançado.

4.4 CONCLUSÃO PARCIAL

(Nano)partículas de ZnO, foram sintetizadas utilizando o método de precipitação com e sem presença do líquido iônico BMI.BF₄. A obtenção do pó de ZnO foi verificada pelos estudos de DRX e FTIR. O método de Rietveld mostrou que o LI influencia na microdeformação, tamanho do cristalito e volume da cela unitária do ZnO. O tamanho dos cristalitos diminui com a adição de BMI.BF₄ criando tensões internas no material, demonstrada pelo aumento das microdeformações no cristal. O comportamento do volume da cela quanto à razão c/a apresentou pouca variação. Os filmes obtidos foram altamente porosos, com estruturas de aglomerados de 2 µm e aglomerados de nanopartículas de tamanho entre 16 e 500 nm segundo análise feita nas imagens do MEV.

A caracterização fotoelétrica, com iluminação de 1 sol (100 mW.cm⁻² e fonte de luz LED) a temperatura ambiente, fez com que o sistema alcançasse uma eficiência de fotocorrente de até 0,71% com fator de preenchimento de 0,62 e densidade de corrente de 2,11 mA.cm⁻² em um filme de ZnO sintetizado com 10% m/m de BMI.BF₄. Esta síntese facilitada de ZnO em nanoestruturas porosas utilizando o BMI.BF₄ como meio de síntese mostrou um aumento na eficiência de fotocorrente em aplicação em CSSCs com respeito as células à base de ZnO sem líquido iônico.

5 O LI TEA-PS.BF₄ NA SÍNTESE DE ZnO: APLICAÇÃO EM CSSCs

Neste capítulo será analisada os efeitos do TEA-PS.BF₄ na preparação de ZnO para aplicação em CSSC.

5.1 INTRODUÇÃO

O TEA-PS.BF₄ é utilizado como eletrólito na produção de hidrogênio. Fiegenbaum et al (2015) utilizou 0,1 M de TEA-PS.BF₄ na produção de hidrogênio através da eletrólise da água com eletrodo de trabalho de platina, obtendo densidades de corrente de até 1,77 A cm⁻² (80 °C) e energia de ativação baixa de 12 kJ.mol⁻¹ e até 9,3 kJ.mol⁻¹ com 0,7 M de TEA-PS.BF₄ [125]. Lima et. al (2016) estudou cátodos de carbono modificados com nanopartículas, como PtNi/C e PtMo/C na produção de hidrogênio via eletrólise da água, utilizando o TEA-PS.BF₄ como eletrólito. A -2,0 V as densidades de corrente chegaram a 89 e 97 mA.cm⁻², para PtMo/C e PtNi/C, respectivamente. A energia de ativação foi de 6,9 kJ.mol⁻¹ para PtNi/C e 6,4 kJ.mol⁻¹ para PtMo/C [126]. O bom desempenho como eletrólito do TEA-PS.BF₄ e as características físico-químicas como condutividade, estabilidade térmica, densidade e viscosidade, chamaram nossa atenção para aplicação na síntese de nanomateriais de ZnO e sua posterior aplicação em CSSCs.

5.2 MATERIAIS E INSTRUMENTAÇÃO

5.2.1 Síntese do ZnO

A síntese do ZnO foi realizada seguindo os trabalhos de Gao et al. (2013) [21]. Como foi especificado na Seção 4.2.1, diferenciando o líquido iônico aplicado, para este caso, foi utilizado o TEA-PS.BF₄ (0, 1 e 10% em massa com respeito a massa do acetato de zinco), 3,6 g de acetato de zinco dihidratado em 20 mL de água destilada e 1,6 g de NaOH dissolvido em 500 mL de etanol a 60 °C. Na Figura 22 representa os passos da metodologia seguida.

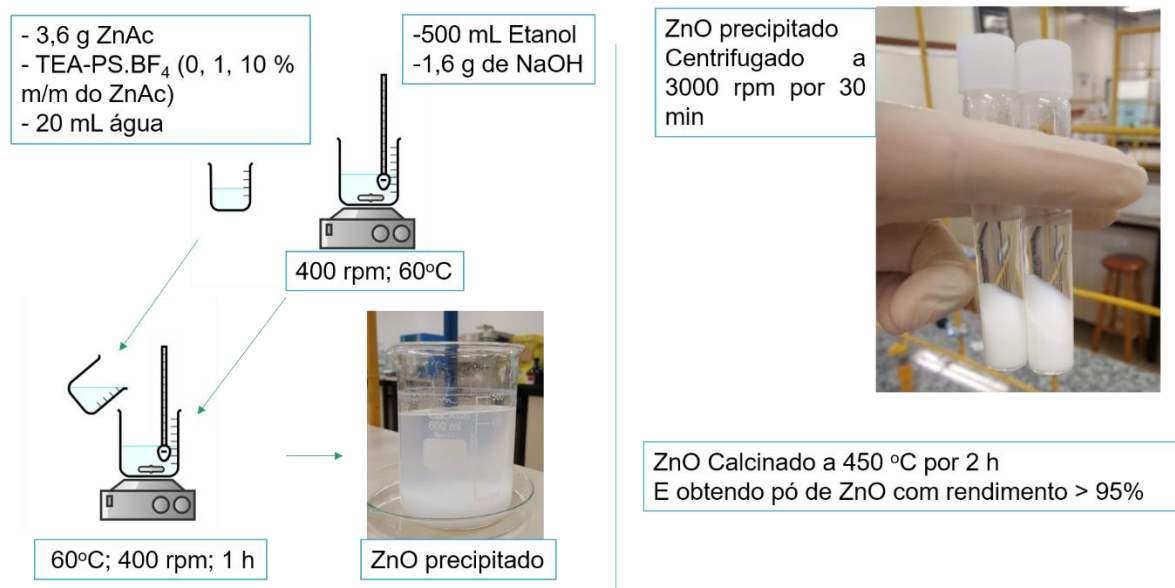


Figura 22. Método de síntese do ZnO em meio TEA-PS.BF₄

5.2.2 Preparação do fotoeletrodo de ZnO e montagem da CSSC

A preparação da pasta foi realizada como detalhado na Seção 4.2.2 utilizando 0,20 g do pó de ZnO, 100 μ L de ácido acético (5%v/v em água) e 100 μ L de Triton X-100. Obtendo uma pasta homogênea de ZnO. Mediante espalhamento mecânico foi feito o eletrodo de trabalho das CSSCs. Os filmes preparados apresentaram uma área de aproximadamente de $\sim 0,30$ cm², e são tratados a 450 °C por 20 min. Os filmes foram submersos por 24 h em uma solução de 0,5 mM do corante comercial N719 (Solaronix) em etanol absoluto. O eletrodo de trabalho com corante absorvido foi montado como uma célula tipo sanduiche e colado com termoplástico (Surlyn 1702) em prensa quente a 120 °C por 90 s. Em seguida, foi adicionado eletrólito entre o eletrodo de trabalho e o contraeletrodo. As características de cada célula são mostradas na Tabela 17.

Tabela 17. Código da amostra, porcentagem de TEA-PS.BF₄ na preparação e porcentagem de ZnO no filme após calcinação a 450 °C.

Amostra	%m/m TEA-PS.BF ₄	%ZnO ⁽¹⁾	Área (cm ²)
ZnO0	0	42	0,3682
ZnO01T	1	39	0,3454
ZnO10T	10	34	0,2501

⁽¹⁾ Após calcinação a 450 °C por 20 min

5.2.3 Caracterização

As mesmas técnicas de caracterização detalhadas na Seção 4.2.3 foram utilizadas da mesma maneira nessa etapa. Sendo a única variação o LI usado, nesse caso o TEA-PS.BF₄. As fichas para realizar o método de Rietveld foram: para ZnO0: ICSD 57450; ZnO01T: ICSD 57478 e para ZnO10T: ICSD 76641.

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho

A Figura 23 mostra os espectros de FTIR do ZnO sintetizado com TEA-PS.BF₄. Comparadas ao gráfico da Seção 4.3.1 não existem modificações significantes na estrutura do pó sintetizado.

Analogamente, o pico em 3400 cm⁻¹ corresponde ao modo de vibração O-H da água. O pico em 1560 cm⁻¹ corresponde ao alongamento assimétrico da vibração de C=O. O pico de C – O – C foi observado entre 1080 cm⁻¹. O pico entre os intervalos 620-365 cm⁻¹ corresponde ao ZnO (mostrado no pico 414 cm⁻¹).

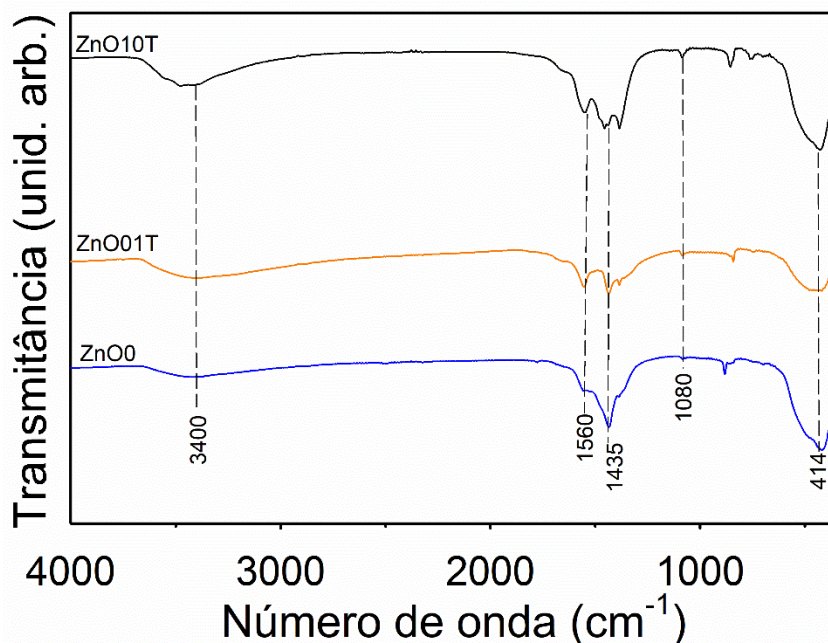


Figura 23. Espectros de FTIR do ZnO sintetizados em meio de TEA-PS.BF₄

5.3.2 Caracterização do pó de ZnO

Os difratogramas de DRX do pó de ZnO obtidos em meio de TEA-PS.BF₄ estão mostrados na Figura 24. A condição de calcinação dos pós possibilitou a cristalização do material em uma estrutura hexagonal de ZnO. No ZnO10T observou-se, após a calcinação a 450 °C, um pico de difração em 38,86° (2θ), no qual não foi possível a identificá-lo com nosso banco de dados. Nas outras amostras observa-se

somente o ZnO puro e sem nenhuma transformação de fase durante o tratamento térmico.

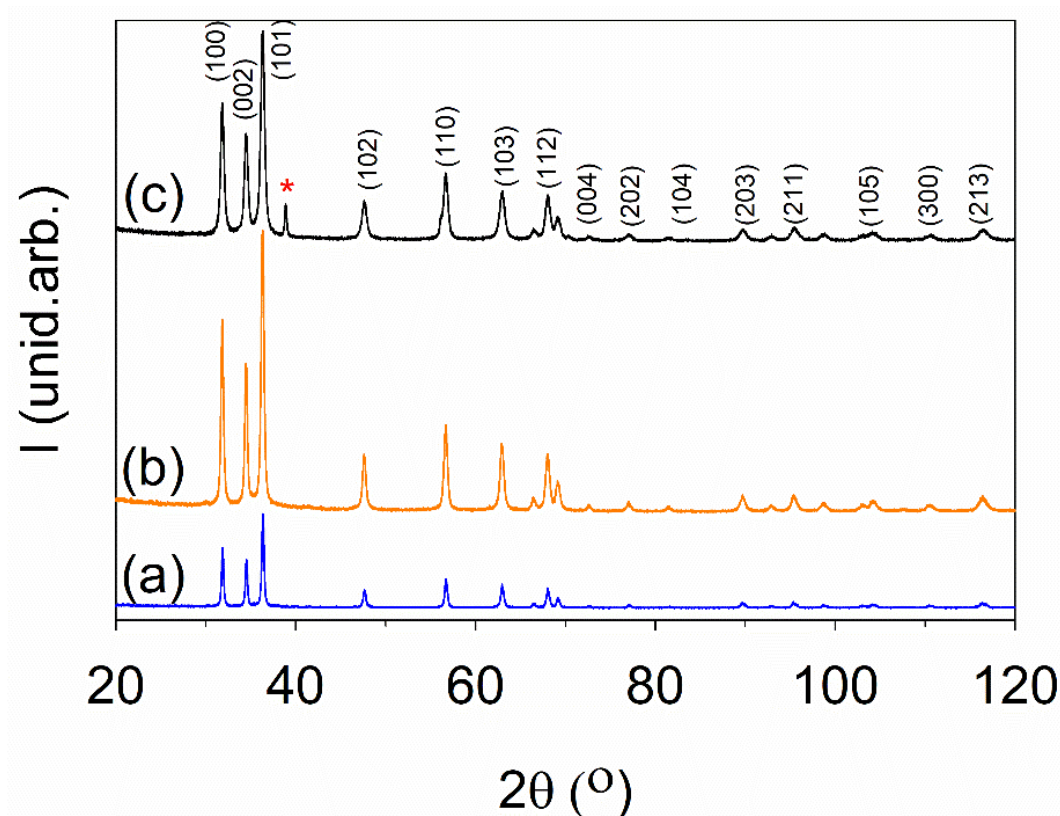


Figura 24. Difratomogramas de DRX do ZnO obtido via precipitação em meio TEA-PS.BF₄ e calcinadas a 450 °C (a) ZnO0, (b) ZnO01T e (c) ZnO10T. * pico não identificado com nosso banco de dados.

O método de Rietveld foi utilizado para analisar a estrutura cristalina dos pós de ZnO obtidos em meio de TEA-PS.BF₄ e calcinados a 450 °C. A Figura 25 observa-se os gráficos de Rietveld para ZnO01T e ZnO10T. O gráfico de Rietveld para o ZnO sem LI é o mesmo apresentado na Figura 18(a) da Seção 4.3.2.

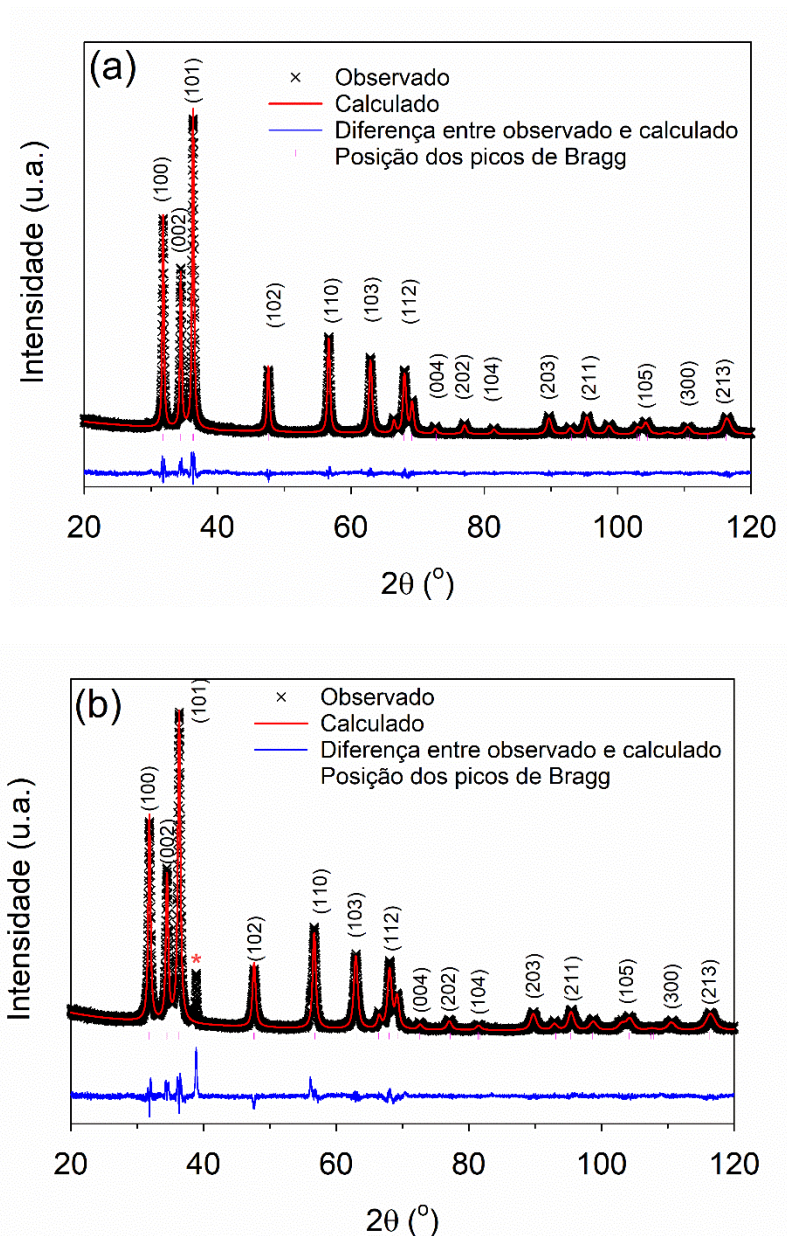


Figura 25. Gráficos de Rietveld para (a) ZnO₀₁T e (b) ZnO₁₀T

Na Tabela 18, estão apresentados os resultados obtidos após o refinamento de Rietveld para as amostras. Da Tabela 18 observa-se que o volume da cela unitária diminui com a adição de TEA-PS.BF₄. As dimensões da cela unitária apresentam baixa variação com a adição de LI.

Tabela 18. Dados obtidos após o refinamento pelo Método de Rietveld. Têm-se: Parâmetros da cela unitária, microestrutura (microdeformação e tamanho do cristalito), anisotropia da forma do cristalito e os índices de qualidade do refinamento.

Parâmetros		Amostras		
		ZnO0	ZnO01T	ZnO10T
Volume da cela unitária	$V (\text{Å}^3)$	47,615(3)	47,614(2)	47,599(4)
Microdeformação	ϵ_{100} (%)	0,159	0,651	1,105
	ϵ_{110} (%)	0,053	0,217	0,552
	ϵ_{003} (%)	0,327	0,684	0,928
Tamanho do cristalito	$\langle t_{//} \rangle$ (nm)	108,5	99,1	48,8
	$\langle t_{\perp} \rangle$ (nm)	81,9	87,4	45,9
Anisotropia da forma do cristalito $\langle t_{//} \rangle / \langle t_{\perp} \rangle$	τ	1,32	1,13	1,06
Valores da cela unitária	a=b	3,24952(8)	3,24952(6)	3,2493(1)
	c	5,2068(1)	5,2067(1)	5,2057(2)
	c/a	1,6023	1,6023	1,6021
Densidade	g.cm^{-3}	5,676	5,676	5,678
Index de qualidade do refinamento	R_{wp} (%)	16,73	9,70	12,27
	χ^2	1,274	1,733	2,816
	R_F^2 (%)	9,33	6,28	5,69
	R_B (%)	4,08	2,37	2,26

Os valores de ϵ_{110} são menores que aquelas para ϵ_{100} e ϵ_{003} , indicando a presença de microdeformações anisotrópicas. As microdeformações são pequenas na direção [110] ($0,053 \leq \epsilon_{110} \leq 0,552$) e são grandes na direção e [003] ($0,327 \leq \epsilon_{003} \leq 0,928$) e [100] ($0,159 \leq \epsilon_{100} \leq 1,105$). Tanto para ϵ_{110} , ϵ_{100} e ϵ_{003} os valores crescem quase linearmente com a adição de LI, indicando que há um aumento nos defeitos cristalinos para o ZnO com adição de TEA-PS.BF₄.

Os valores de $\langle t_{//} \rangle$ são relativamente maiores ($48,8 \leq \langle t_{//} \rangle \leq 108,5$) que para aquelas de $\langle t_{\perp} \rangle$ ($45,9 \leq \langle t_{\perp} \rangle \leq 81,9$), indicando a presença de anisotropia na forma do cristalito. A anisotropia do cristalito, $\tau (= \langle t_{//} \rangle / \langle t_{\perp} \rangle)$ diminui com a adição de TEA-PS.BF₄, sendo mais isotrópico. A relação de c/a como no caso anterior, permaneceu sem grandes variações ficando quase “ideal” (Seção 1.1).

Neste caso, também se observa que o tamanho do cristalito diminui com o conseqüente aumento da microdeformação da rede cristalina, o que pode ser explicado pelo aumento das tensões internas no cristal na medida em que os cristalitos são menores.

A Figura 26, mostra as imagens de MEV para os filmes obtidos após tratamento térmico a 450°C. Como no caso anterior, a morfologia do filme está composta por aglomerados. A Figura 27 mostra a distribuição do diâmetro de partícula para o ZnO0, ZnO01T e ZnO10T com aglomerados de nanoestruturas maiores a 2 µm e com tamanho de partículas de 16 a 500 nm.

Na Tabela 19, estão mostrados os resultados de porosidade e porcentagem de trincas nos filmes. Os filmes de agregados nanocristalinos de ZnO aparentam ter uma maior porosidade com quantidades de LI elevadas, a porosidade é mínima para o ZnO01T, com respeito as outras amostras, sendo possivelmente devido as formas de interação do TEA-PS.BF₄ na síntese de ZnO. Outro ponto é que a alta viscosidade deste LI afeta na síntese do ZnO. A porcentagem de trincas nos filmes é menor para o ZnO0 e ZnO01T, seguida pelo ZnO10T (mais trincas).

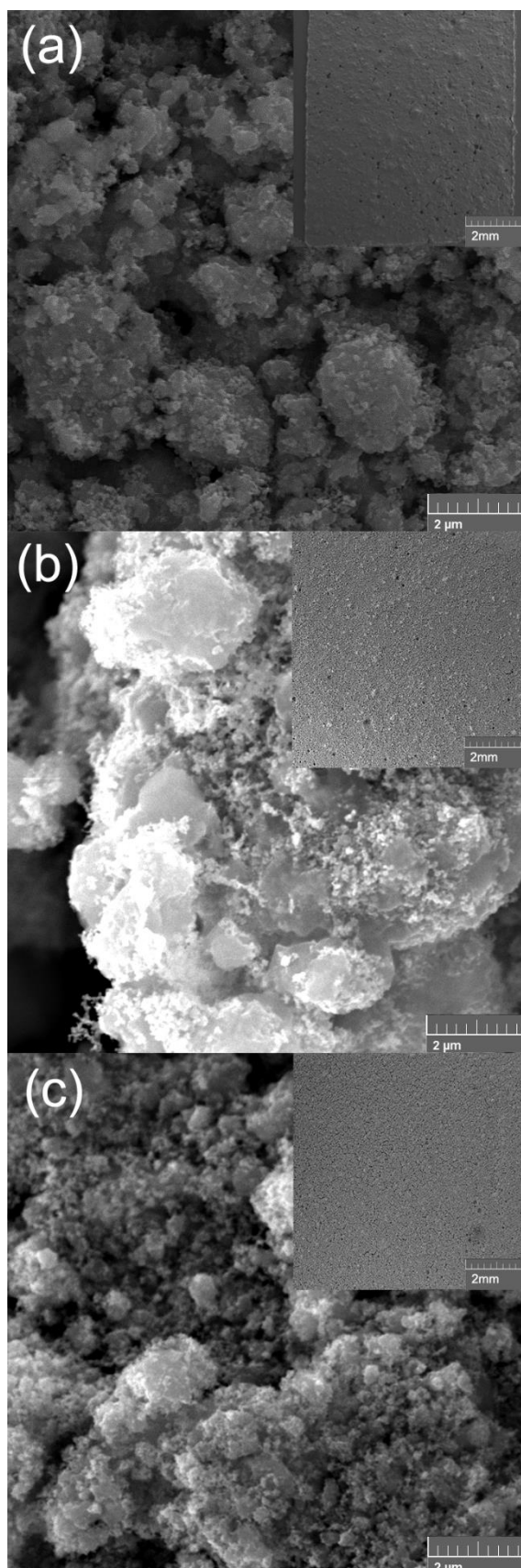


Figura 26. MEV dos filmes de ZnO sintetizado por precipitação e em presença de TEA-PS.BF4 % m/m (a) ZnO0, (b) ZnO01T, (c) ZnO10T.

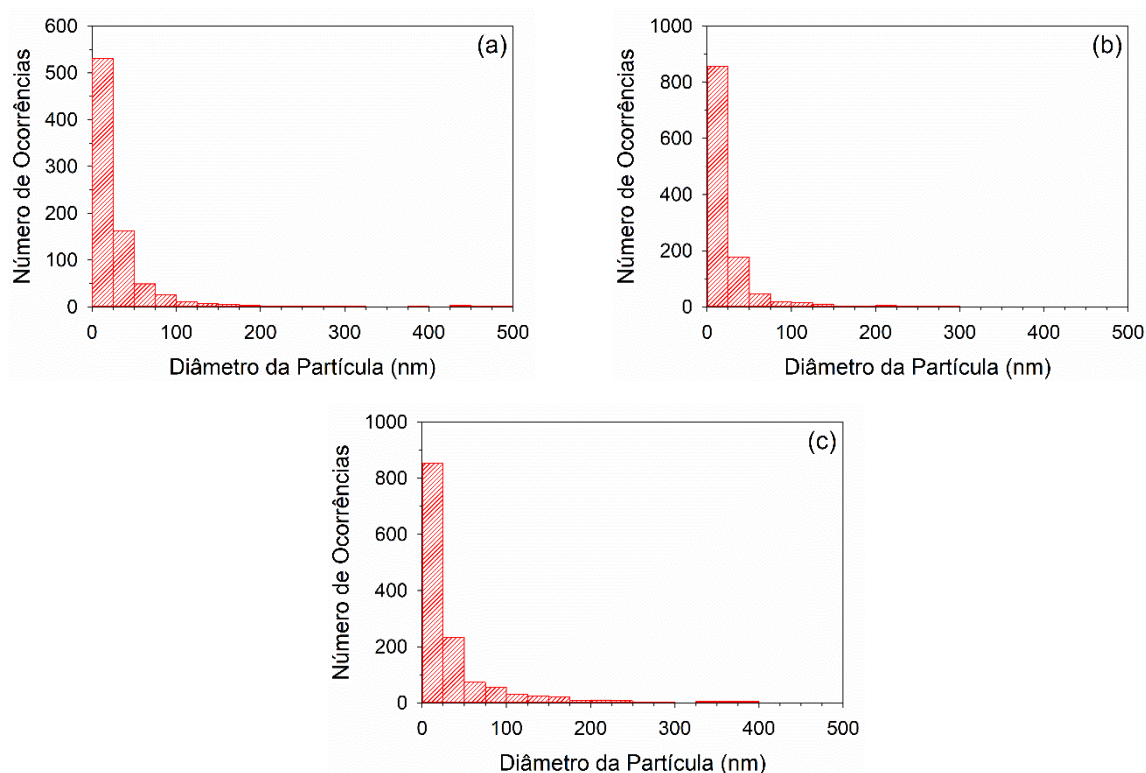


Figura 27. Distribuição de tamanho de partículas para o ZnO sintetizado em meio de TEA-PS.BF₄ para: (a) ZnO0, (b) ZnO01T e (c) ZnO10T.

Tabela 19. Porosidade e porcentagem de trincas nos filmes de ZnO.

Amostra	Porosidade (%)	Trincas nos filmes (%)
ZnO0	45	2
ZnO01T	43	2
ZnO10T	58	6

5.3.3 Caracterização fotoelétrica de CSSCs

As curvas j-V características das CSSC testadas com fotoânodo feito com o pó de ZnO sintetizado em meio de 0, 1 e 10 % m/m de TEA-PS.BF₄ à temperatura ambiente e intensidade de 1 sol (100 mW.cm⁻²) são mostradas na Figura 28 e na Tabela 20 são mostrados os parâmetros V_{oc} , j_{sc} , FP e eficiência (η).

As células testadas mostram curvas características, comparada ao ZnO0 –sem adição de LI na síntese – o ZnO01T, com adição de LI (1% m/m de TEA-PS.BF₄) se obteve uma considerável densidade de corrente de mais de 3 mA.cm⁻² e eficiência de

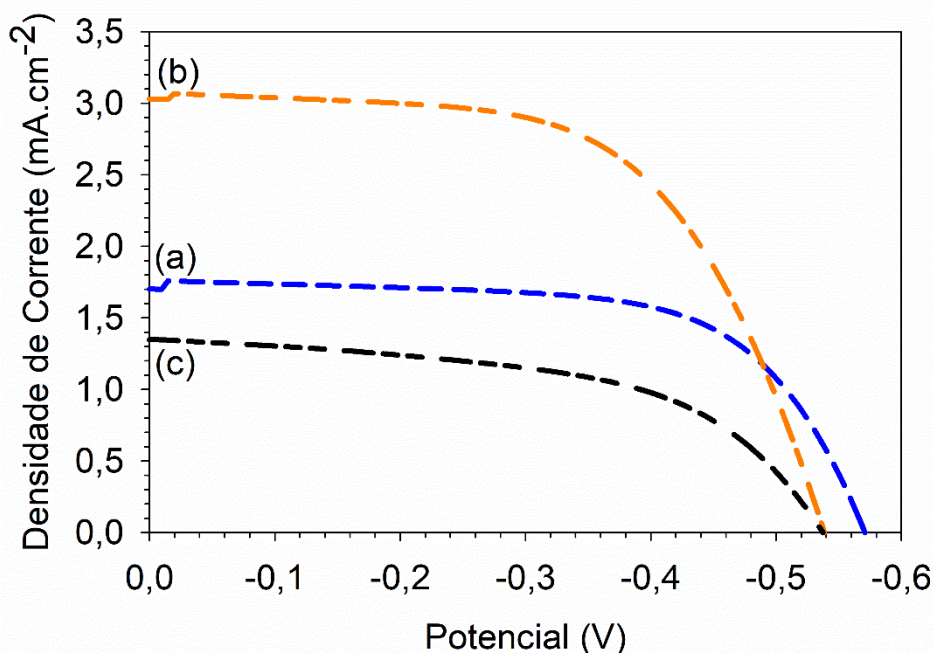


Figura 28. Curvas características j-V das CSSCs com fotoânodos feitos de ZnO sintetizados em meio do LI TEA-PS.BF₄ (a) ZnO0, (b) ZnO01T e (c) ZnO10T.

1,02 %. Para ZnO10T foram obtidos os menores resultados, até mesmo inferiores aos obtidos com ZnO0, utilizado como referência. Na Tabela 19 pode se notar que a porcentagem de trincas nos filmes é maior para ZnO10T (~6%) comparado aos valores obtidos para ZnO0 e ZnO01T (~2%). Na Figura 29, está mostrada a superfície das células ZnO01T e ZnO10T, pode-se notar uma textura porosa e contínua no ZnO01T, enquanto para ZnO10T uma textura com mais trincas, a qual pode promover uma menor eficiência. Segundo a literatura as trincas levam a uma desconexão elétrica da parte relevante do filme fotoativo que reduz drasticamente a eficiência da célula solar, afetam o carregamento de corante, e pioram a dispersão de luz e a condutividade para o transporte de carga [127, 128].

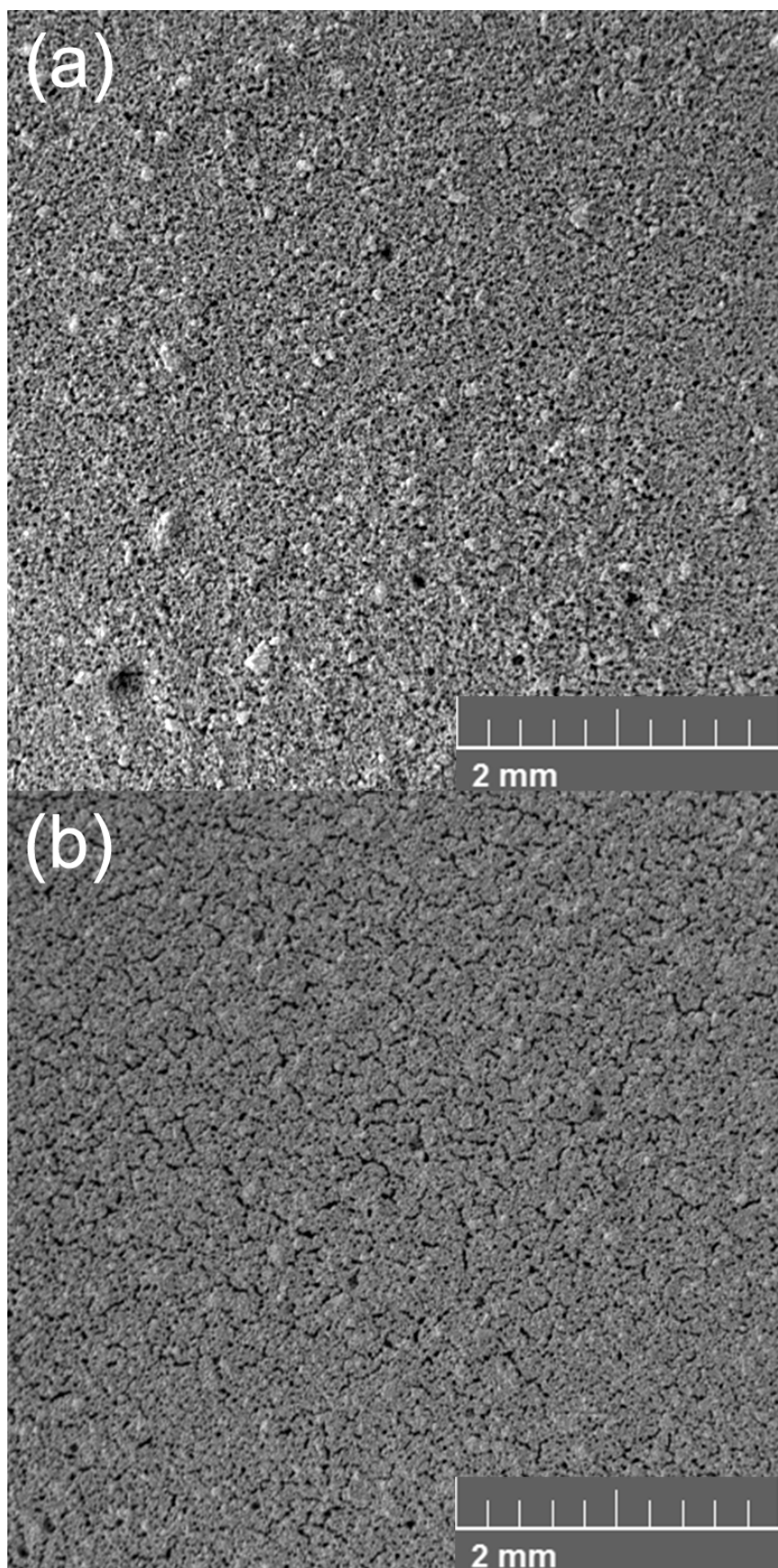


Figura 29. Textura dos filmes em 25x de magnificação para (a) ZnO01T e (b) ZnO10T.

Comparados, o ZnO0 e ZnO01T, o aumento do j_{sc} foi de $1,70 \text{ mA.cm}^{-2}$ para $3,03 \text{ mA.cm}^{-2}$, respectivamente. Uma melhoria relativa de 78%. O resultado foi possivelmente pelo efeito da síntese do ZnO em meio LI e pela textura do filme obtido.

Tabela 20. Parâmetros de desempenho do CSSC para filmes de ZnO testados sob condições de iluminação de 100 mA.cm^{-2} solar

Filme	Área (cm^2)	V_{oc} (V)	j_{sc} (mA.cm^{-2})	FP	$\eta(\%)$
ZnO0	0,3682	0,5681	1,7028	0,6750	0,6544
ZnO01T	0,3454	0,5372	3,0314	0,6312	1,0276
ZnO10T	0,2501	0,5388	1,3497	0,5655	0,4117

Para o CSSC com o filme preparado com TEA-PS.BF₄, o V_{oc} permanece constante em aproximadamente 0,54 V, enquanto que o FP diminui até 0,57 para ZnO10T e tem um valor considerável de 0,63 para ZnO01T. A eficiência da célula tem valores de até 1,03 % para a célula de ZnO01T seguida pelo ZnO0 com 0,65 % e por último a ZnO10T com 0,41 %. As mudanças observadas no desempenho do CSSC são regidas pelas variações observada em j_{sc} e FP. Como resultado a célula de ZnO01T com melhor desempenho para aplicação em CSSC, obteve eficiência de 1,03 %, mostrando melhor desempenho comparando com o dispositivo sem LI.

A densidade de corrente é menor na amostra com maior microdeformação e anisotropia do cristalito menor. Isto pode ser explicado, pela baixa uniformidade do filme como mostra a Figura 29.

Resultados preliminares em nosso grupo mostram que o TEA-PS.BF₄ afeta as características cristalinas e microestruturas do TiO₂ comercial. Em linhas gerais o TEA-PS.BF₄ proporciona uma diminuição na anisotropia, no tamanho do cristalito e na microdeformação da rede quando comparada com a amostra sem o LI, promovendo uma variação na eficiência das CSSCs [129, 130] com diferentes semicondutores.

Os filmes com 1 % m/m de TEA-PS.BF₄ tem uma porosidade menor com respeito as outras amostras e tem uma textura de filme mais uniforme, essas características o tornam adequados para aplicação em CSSCs. Otimizando os componentes da célula solar espera-se alcançar eficiências mais elevadas.

5.4 CONCLUSÃO PARCIAL

Foram obtidas (nano)partículas de ZnO mediante síntese por precipitação e aplicadas em células solares sensibilizadas por corante. Os estudos de DRX e FTIR mostram a formação de ZnO, com mais pureza para ZnO01T deduzido qualitativamente pela forma e intensidade do pico principal. O método de Rietveld mostrou que o LI influencia na microdeformação e tamanho do cristalito. A adição de TEA-PS.BF₄ diminui o tamanho dos cristalitos criando tensões internas no material, aumentando suas microdeformações.

Os filmes utilizados como fotoeletrodos foram estudados por MEV mostrando aglomerados de partículas de até 2 µm com tamanho de partículas de 16 a 500 nm, sendo uma estrutura porosa. Foram observadas trincas no filme com ZnO10T a qual afeta a qualidade do filme, supondo que aconteceu no momento de sinterização do filme e ocorreu devido ao material orgânico possivelmente presente no pó.

A caracterização fotoelétrica, em iluminação de 100 mW.cm⁻² e fonte de luz LED, alcançou uma eficiência da fotocorrente de até 1,02 % com fator de preenchimento de 0,63 e densidade de corrente de 3,03 mA.cm⁻² em um filme de ZnO sintetizado com 1% m/m de TEA-PS.BF₄. Esta síntese facilitada de ZnO em nanopartículas altamente porosas mostrou características promissoras para aplicação em CSSCs.

6 CONCLUSÕES

Os líquidos iônicos de BMI.BF₄ e TEA-PS.BF₄ são compostos que possuem propriedades físico-químicas interessantes para aplicação em síntese de nanoestruturas de ZnO, que podem ser aplicadas em células solares sensibilizadas por corante.

A rota de síntese dos LIs utilizadas apresentou rendimento elevado e o produto obtido foi estudado por FTIR e por RMN de ¹H e ¹³C.

As análises por refinamento de Rietveld, indicam a presença de microdeformações anisotrópicas. As microdeformações são pequenas na direção [110] e são grandes na direção e [003] e [100] nos dois LIs usados nesse trabalho. Os valores de $\langle t \rangle$ são maiores que $\langle t_{\perp} \rangle$, indicando a presença de anisotropia na forma do cristalito. Há o indicativo que as tensões internas no cristal são altas, uma vez há um aumento na microdeformações da rede cristalina.

Filmes porosos à base de ZnO com e sem LI apresentaram estruturas aglomeradas de 2 μ m e (nano)partículas de tamanho entre 16 e 500 nm para ambos LI (BMI.BF₄ e TEA-PS.BF₄), segundo imagens obtidas pelo MEV.

Os filmes mesoporosos obtidos foram utilizadas para serem utilizados como ânodos em CSSCs fazendo uma caracterização elétrica, obtendo a curva j-V em iluminação de 100 mW.cm⁻², à temperatura ambiente. Sendo as células solares com melhor eficiência alcançaram fotocorrente de até 0,71% com fator de preenchimento de 0,62 e densidade de corrente de 2,11 mA.cm⁻² em um filme de ZnO sintetizado com 10% m/m de BMI.BF₄. Para o filme de ZnO sintetizado com 1% m/m de TEA-PS.BF₄ se obteve eficiência de 1,02 % com fator de preenchimento de 0,63 e densidade de corrente de 3,03 mA.cm⁻².

A diferença nos resultados, tanto para o BMI.BF₄ e TEA-PS.BF₄, está estreitamente ligada as características físico-químicas e de composição de cada LI, sendo que para aplicação em CSSCs, o BMI.BF₄ teve bom desempenho com adição de 10% m/m, por outro lado, com TEA-PS.BF₄ o melhor desempenho se obteve em 1% m/m.

7 PERSPECTIVAS

O trabalho desenvolvido abre novas perspectivas de estudos atrelados, principalmente, a possibilidade de aperfeiçoar a utilização do BMI.BF₄ e TEA-PS.BF₄ na obtenção de diversas nanoestruturas e buscando métodos de síntese que utilizem baixa energia e tempo de síntese. Estudando os mecanismos de formação, nucleação de nanopartículas em meio de líquido iônico pode levar a correlações para aumentar a cristalinidade das nanoestruturas.

A continuação deste trabalho também envolve o estudo mais aprofundado dos efeitos do líquido iônico relacionados ao aumento da eficiência de fotoconversão nas CSSC em diferentes proporções, como acontece com o BMI.BF₄ e TEA-PS.BF₄. Além disso, uma relação que proporcione filmes mais homogêneos controlando os parâmetros físico-químicos dos LI's como viscosidade, que poderá contribuir para uma melhora na resposta das CSSCs.

REFERÊNCIAS

- 1 WANG, Z. L. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. *Journal of physics: condensed matter*, v. 16, n. 25, p. 829, 2004.
- 2 CAPPER, P.; KASAP, S.; WILLOUGHBY, A. Zinc oxide materials for electronic and optoelectronic device applications. John Wiley & Sons, 2011.
- 3 MORKOÇ, H.; ÖZGÜR, Ü. Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology. John Wiley & Sons, 2008.
- 4 GEURTS, J. Crystal structure, chemical binding, and lattice properties. In: *Zinc Oxide*. Springer, Berlin, Heidelberg, p. 7-37, 2010.
- 5 FENG, Z. C. (Ed.). *Handbook of zinc oxide and related materials: volume two, devices and nano-engineering*. CRC press, 2012.
- 6 ÖZGÜR, Ü.; AVRUTIN, V.; MORKOÇ, H. Zinc oxide materials and devices grown by MBE. In: *Molecular Beam Epitaxy*. p. 369-416, 2013.
- 7 COLEMAN, V. A.; JAGADISH, C. Basic properties and applications of ZnO. In: *Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures*. p. 1-20, 2006.
- 8 LI, M.; LI, J. C. Size effects on the band-gap of semiconductor compounds. *Materials Letters*, v. 60, n. 20, p. 2526-2529, 2006.
- 9 ONG, C. B.; NG, L. Y.; MOHAMMAD, A. W. A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 81, p. 536-551, 2018.
- 10 ZHANG, Y.; RAM, M. K.; STEFANAKOS, E. K.; GOSWAMI, D. Y. Synthesis, characterization, and applications of ZnO nanowires. *Journal of Nanomaterials*, v. 2012, p. 20, 2012.
- 11 PURWANINGSIH, S. Y.; PRATAPA, S.; TRIWIKANTORO; DARMINTO. Synthesis of nano-sized ZnO particles by co-precipitation method with variation of heating time. In: *AIP Conference Proceedings*. AIP Publishing, p. 030040, 2016.
- 12 WEST, A. R. *Solid state chemistry and its applications*. John Wiley & Sons, 2014.
- 13 XIA, Y.; WANG, J.; CHEN, R.; ZHOU, D.; XIANG, L. A review on the fabrication of hierarchical ZnO nanostructures for photocatalysis application. *Crystals*, v. 6, n. 11, p. 148, 2016.
- 14 ROSO, S.; GÜELL, F.; MARTÍNEZ-ALANIS, P. R.; URAKAWA, A.; LLOBET, E. Synthesis of ZnO nanowires and impacts of their orientation and defects on their gas sensing properties. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 230, p. 109-114, 2016.

-
- 15 XU, L.; LI, X.; ZHAN, Z.; WANG, L.; FENG, S.; CHAI, X.; SUN, J. Catalyst-free, selective growth of ZnO nanowires on SiO₂ by chemical vapor deposition for transfer-free fabrication of UV photodetectors. *ACS applied materials & interfaces*, v. 7, n. 36, p. 20264-20271, 2015.
- 16 BAKHSHESHI-RAD, H. R.; HAMZAH, E.; DIAS, G. J.; SAUD, S. N.; YAGHOUBIDOUST, F.; HADISI, Z. Fabrication and characterisation of novel ZnO/MWCNT duplex coating deposited on Mg alloy by PVD coupled with dip-coating techniques. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 728, p. 159-168, 2017.
- 17 MAEJIMA, K.; KOIDA, T.; SAI, H.; MATSUI, T.; SAITO, K.; KONDO, M.; TAKAGAWA, T. Influences of deposition temperature on characteristics of B-doped ZnO films deposited by metal-organic chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, v. 559, p. 83-87, 2014.
- 18 ZAWADZKA, A.; PŁÓCIENNIK, P.; EL KOUARI, Y.; BOUGHARRAF, H.; SAHRAOUI, B. Linear and nonlinear optical properties of ZnO thin films deposited by pulsed laser deposition. *Journal of Luminescence*, v. 169, p. 483-491, 2016.
- 19 EDALATI, K.; SHAKIBA, A.; VAHDATI-KHAKI, J.; ZEBARJAD, S. M. Low-temperature hydrothermal synthesis of ZnO nanorods: Effects of zinc salt concentration, various solvents and alkaline mineralizers. *Materials Research Bulletin*, v. 74, p. 374-379, 2016.
- 20 MOUSAVI, S. F.; DAVAR, F.; LOGHMAN-ESTARKI, M. R. Controllable synthesis of ZnO nanoflowers by the modified sol-gel method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 27, n. 12, p. 12985-12995, 2016.
- 21 GAO, R.; LIANG, Z.; TIAN, J.; ZHANG, Q.; WANG, L.; CAO, G. ZnO nanocrystallite aggregates synthesized through interface precipitation for dye-sensitized solar cells. *Nano Energy*, v. 2, n. 1, p. 40-48, 2013.
- 22 WANG, Y.; ZHANG, X.; WANG, A.; LI, X.; WANG, G.; ZHAO, L. Synthesis of ZnO nanoparticles from microemulsions in a flow type microreactor. *Chemical Engineering Journal*, v. 235, p. 191-197, 2014.
- 23 FENG, W.; HUANG, P.; WANG, B.; WANG, C.; WANG, W.; WANG, T.; CHEN, S.; LV, R.; QIN, Y.; MA, J. Solvothermal synthesis of ZnO with different morphologies in dimethylacetamide media. *Ceramics International*, v. 42, n. 2, p. 2250-2256, 2016.
- 24 XIAO, C.; YANG, T.; CHUAI, M.; XIAO, B.; ZHANG, M. Synthesis of ZnO nanosheet arrays with exposed (100) facets for gas sensing applications. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 18, n. 1, p. 325-330, 2016.
- 25 KUMAR, V.; GOHAIN, M.; SOM, S.; KUMAR, V.; BEZUINDENHOUDT, B. C. B.; SWART, H. C. Microwave assisted synthesis of ZnO nanoparticles for lighting and dye removal application. *Physica B: Condensed Matter*, v. 480, p. 36-41, 2016.

-
- 26 KIM, S. W.; NGUYEN, T.K.; VAN THUAN, D.; DANG, D. K.; HUR, S. H.; KIM, E. J.; HAHN, S. H. Polyol-mediated synthesis of ZnO nanoparticle-assembled hollow spheres/nanorods and their photoanode performances. *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 34, n. 2, p. 495-499, 2017.
- 27 SHIMPI, N. G.; JAIN, S.; KARMAKAR, N.; SHAH, A.; KOTHARI, D. C.; MISHRA, S. Synthesis of ZnO nanopencils using wet chemical method and its investigation as LPG sensor. *Applied Surface Science*, v. 390, p. 17-24, 2016.
- 28 DI MAURO, A.; ZIMBONE, M.; FRAGALÀ, M. E.; IMPELLIZZERI, G. Synthesis of ZnO nanofibers by the electrospinning process. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 42, p. 98-101, 2016.
- 29 COLEMAN, V. A.; JAGADISH, C. Basic properties and applications of ZnO. In: *Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures*. p. 1-20, 2006.
- 30 KOŁODZIEJCZAK-RADZIMSKA, A.; JESIONOWSKI, T. Zinc oxide—from synthesis to application: a review. *Materials*, v. 7, n. 4, p. 2833-2881, 2014.
- 31 ELLMER, K.; KLEIN, A.; RECH, B. (Ed.). *Transparent Conductive Zinc Oxide: Basics and Applications in Thin Film Solar Cells*. Springer Series in Materials Science, 104. Springer, 2008.
- 32 RETAMAL, J. R. D.; CHEN, C. Y.; LAI, K. Y.; HE, J. H. ZnO based Nanostructures. *Handbook of Zinc Oxide and Related Materials: Volume Two, Devices and Nano-Engineering*, v. 2, p. 133, 2012.
- 33 SUGATHAN, V.; JOHN, E.; SUDHAKAR, K. Recent improvements in dye sensitized solar cells: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 52, p. 54-64, 2015.
- 34 DAI, S.; WENG, J.; SUI, Y.; CHEN, S.; XIAO, S.; HUANG, Y.; KONG, F.; PAN, X.; HU, L.; ZHANG, C.; WANG, K. The design and outdoor application of dye-sensitized solar cells. *Inorganica Chimica Acta*, v. 361, n. 3, p. 786-791, 2008.
- 35 GCELL. *Smart Sustainable Solar*. GCell brochure. 2014.
- 36 FAKHARUDDIN, A.; JOSE, R.; BROWN, T.M.; FABREGAT-SANTIAGO, F.; BISQUERT, J. A perspective on the production of dye-sensitized solar modules. *Energy & Environmental Science*, v. 7, n. 12, p. 3952-3981, 2014.
- 37 PINHO, J. T.; GALDINO, M. A. *Manual de engenharia para sistemas fotovoltaicos*. Rio de Janeiro, v. 1, p. 47-499, 2014.
- 38 GORLOV, M.; KLOO, L. Ionic liquid electrolytes for dye-sensitized solar cells. *Dalton Transactions*, n. 20, p. 2655-2666, 2008.
- 39 GÓES, M. S. *Análise de nanoestruturas por espectroscopia de impedância para células fotoeletroquímicas*. 2010. Tese (Doutorado). Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2010.

-
- 40 KALYANASUNDARAM, K. Photochemical and photoelectrochemical approaches to energy conversion. Dye-sensitized solar cells, p. 1-43, 2010.
- 41 SEQUEIRA, S. I. H. Células solares sensibilizadas por novos corantes derivados de cumarinas. 2012. Tese (Mestrado). Faculdade de Ciências. Universidade de Lisboa, Lisboa, 2012.
- 42 KAKIAGE, K.; AOYAMA, Y.; YANO, T.; OYA, K.; FUJISAWA, J.I.; HANAYA, M. Highly-efficient dye-sensitized solar cells with collaborative sensitization by silyl-anchor and carboxy-anchor dyes. *Chemical Communications*, v. 51, n. 88, p. 15894-15897, 2015.
- 43 MARTINSON, A.B.; GÓES, M.S.; FABREGAT-SANTIAGO, F.; BISQUERT, J.; PELLIN, M.J.; HUPP, J.T. Electron transport in dye-sensitized solar cells based on ZnO nanotubes: evidence for highly efficient charge collection and exceptionally rapid dynamics. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 113, n. 16, p. 4015-4021, 2009.
- 44 PAUPOITÉ, T. Synthesis of ZnO Nanostructures for Solar Cells—A Focus on Dye-Sensitized and Perovskite Solar Cells. In: *The Future of Semiconductor Oxides in Next-Generation Solar Cells*. . p. 3-43, 2018.
- 45 ZHU, H.; HUANG, J.F.; PAN, Z.; DAI, S. Ionothermal synthesis of hierarchical ZnO nanostructures from ionic-liquid precursors. *Chemistry of materials*, v. 18, n. 18, p. 4473-4477, 2006.
- 46 SINGH, N.; HAQUE, F. Z. Synthesis of zinc oxide nanoparticles with diFPerent pH by aqueous solution growth technique. *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, v. 127, n. 1, p. 174-177, 2016.
- 47 THANIKACHALAM, V.; ARUNPANDIYAN, A.; KARUNAKARAN, C.; JAYABHARATHI, J. Enhancing photoresponse of ionic liquid–ZnO composite: Molecular docking study. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 220, p. 814-821, 2015.
- 48 MACFARLANE, D. R.; TACHIKAWA, N.; FORSYTH, M.; PRINGLE, J. M.; HOWLETT, P. C.; ELLIOTT, G. D.; DAVIS, J. H.; WATANABE, M.; SIMON, P.; ANGELL, C. A. Energy applications of ionic liquids. *Energy & Environmental Science*, v. 7, n. 1, p. 232-250, 2014.
- 49 KOEL, M. (Ed.). *Ionic liquids in chemical analysis*. CRC press, 2008.
- 50 SEDDON, K. R.; STARK, A.; TORRES, M. J. Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids. *Pure and Applied Chemistry*, v. 72, n. 12, p. 2275-2287, 2000.
- 51 MACFARLANE, D. R.; KAR, M.; PRINGLE, J. M. *Fundamentals of ionic liquids: From chemistry to applications*. John Wiley & Sons, 2017.

-
- 52 LARSEN, A. S.; HOLBREY, J. D.; THAM, F. S.; REED, C. A. Designing ionic liquids: Imidazolium melts with inert carborane anions. *Journal of the American Chemical Society*, v. 122, n. 30, p. 7264-7272, 2000.
- 53 DEAN, P. M.; PRINGLE, J. M.; MACFARLANE, D. R. Structural analysis of low melting organic salts: perspectives on ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 12, n. 32, p. 9144-9153, 2010.
- 54 ARMAND, M.; ENDRES, F.; MACFARLANE, D. R.; OHNO, H.; SCROSATI, B. Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future. *Nature materials*, v. 8, n. 8, p. 621, 2009.
- 55 HOLBREY, J. D.; REICHERT, W. M.; REDDY, R. G.; ROGERS, R. D. Ionic liquids as green solvents: progress and prospects. In: *ACS symposium series*. American Chemical Society Washington, DC, p. 121-133, 2003
- 56 ROGERS, R. D.; SEDDON, K. R. Ionic liquids--solvents of the future?. *Science*, v. 302, n. 5646, p. 792-793, 2003.
- 57 BIER, M.; DIETRICH, S. Vapour pressure of ionic liquids. *Molecular Physics*, v. 108, n. 2, p. 211-214, 2010.
- 58 GARIST, I. V.; VEREVKIN, S. P.; SAMAROV, A. A.; BARA, J. E.; HINDMAN, M. S.; DANIELSEN, S. P. Building blocks for ionic liquids: vapor pressures and vaporization enthalpies of 1-(n-alkyl)-benzimidazoles. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 57, n. 6, p. 1803-1809, 2012.
- 59 KOEL, M. Ionic liquids in chemical analysis. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, v. 35, n. 3, p. 177-192, 2005.
- 60 JODRY, J. J.; MIKAMI, K. 2 Ionic liquids. *Green reaction media in organic synthesis*, p. 9, 2008.
- 61 HU, Y.; PENG, X. Effect of the structures of ionic liquids on their physical chemical properties. In: *Structures and Interactions of Ionic Liquids*. Springer, Berlin, Heidelberg, p. 141-174, 2014.
- 62 HUDDLESTON, J. G.; VISSER, A. E.; REICHERT, W. M.; WILLAUER, H. D.; BROKER, G. A.; ROGERS, R. D. Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation. *Green chemistry*, v. 3, n. 4, p. 156-164, 2001.
- 63 TOKUDA, H.; HAYAMIZU, K.; ISHII, K.; SUSAN, M. A. B. H.; WATANABE, M. Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids. 2. Variation of alkyl chain length in imidazolium cation. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 109, n. 13, p. 6103-6110, 2005.
- 64 ZECH, O.; STOPPA, A.; BUCHNER, R.; KUNZ, W. The conductivity of imidazolium-based ionic liquids from (248 to 468) KB Variation of the anion. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 55, n. 5, p. 1774-1778, 2010.

-
- 65 WASSERSCHIED, P.; WELTON, T. (Ed.). Ionic liquids in synthesis. John Wiley & Sons, 2008.
- 66 ZHAO, Y.; BOSTROM, T. Application of ionic liquids in solar cells and batteries: a review. *Current Organic Chemistry*, v. 19, n. 6, p. 556-566, 2015.
- 67 DE SOUZA, R. F.; PADILHA, J. C.; GONÇALVES, R. S.; DE SOUZA, M. O.; RAULT-BERTHELOT, J. Electrochemical hydrogen production from water electrolysis using ionic liquid as electrolytes: towards the best device. *Journal of Power Sources*, v. 164, n. 2, p. 792-798, 2007.
- 68 ENDRES, F.; ABBOTT, A.; MACFARLANE, D. R. (Ed.). Electrodeposition from ionic liquids. John Wiley & Sons, 2017.
- 69 TRULOVE, P. C.; MANTZ, R. A. Electrochemical properties of ionic liquids. *Ionic liquids in synthesis*, p. 368, 2003.
- 70 BORJA, F. C. Líquidos iónicos: métodos de síntesis y aplicaciones. *Conciencia Tecnológica*, n. 49, p. 52-56, 2015.
- 71 KUMAR, V.; MALHOTRA, S. V. Ionic liquids as pharmaceutical salts: a historical perspective. *Ionic liquid applications: Pharmaceuticals, therapeutics, and biotechnology*, p. 1-12, 2010.
- 72 HOUGH, W.L.; SMIGLAK, M.; RODRÍGUEZ, H.; SWATLOSKI, R. P.; SPEAR, S. K.; DALY, D. T.; PERNAK, J.; GRISEL, J. E.; CARLISS, R. D.; SOUTULLO, M. D.; DAVIS JR, J. H. The third evolution of ionic liquids: active pharmaceutical ingredients. *New Journal of Chemistry*, v. 31, n. 8, p. 1429-1436, 2007.
- 73 MARRUCHO, I. M.; BRANCO, L. C.; REBELO, L. P. N. Ionic liquids in pharmaceutical applications. *Annual review of chemical and biomolecular engineering*, v. 5, p. 527-546, 2014.
- 74 LIU, Y.; CHEN, J.; LI, D. Application and perspective of ionic liquids on rare earths green separation. *Separation Science and Technology*, v. 47, n. 2, p. 223-232, 2012.
- 75 YANG, F.; KUBOTA, F.; BABA, Y.; KAMIYA, N.; GOTO, M. Selective extraction and recovery of rare earth metals from phosphor powders in waste fluorescent lamps using an ionic liquid system. *Journal of hazardous materials*, v. 254, p. 79-88, 2013.
- 76 FABRE, B.; LI, G.; GOUTTEFANGEAS, F.; JOANNY, L.; LOGET, G. Efficiency and stability of transition metal electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction using ionic liquids as electrolytes. *international journal of hydrogen energy*, v. 34, n. 1, p. 84-90, 2009.
- 77 PADILHA, J. C.; MARTINI, E. M. A.; BRUM, C.; DE SOUZA, M. O.; DE SOUZA R. F. Study of molybdenum electrodes for hydrogen evolution reaction. *Journal of Power Sources*, v. 194, n. 1, p. 482-485, 2009.

-
- 78 PADILHA, J. C.; BASSO, J.; DA TRINDADE, L. G.; MARTINI, E. M.; DE SOUZA, M. O.; DE SOUZA, R. F. Ionic liquids in proton exchange membrane fuel cells: Efficient systems for energy generation. *Journal of Power Sources*, v. 195, n. 19, p. 6483-6485, 2010.
- 79 KANG, X.; SUN, X.; HAN, B. Synthesis of functional nanomaterials in ionic liquids. *Advanced Materials*, v. 28, n. 6, p. 1011-1030, 2016.
- 80 MORRIS, R. E. Ionothermal synthesis—ionic liquids as functional solvents in the preparation of crystalline materials. *Chemical Communications*, n. 21, p. 2990-2998, 2009.
- 81 MORIARTY, P. Nanostructured materials. *Reports on Progress in Physics*, v. 64, n. 3, p. 297, 2001.
- 82 GARCIA, H.; NAVALON, S. Photochemistry in Ionic Liquids. In: *Catalysis in Ionic Liquids*. p. 474-507, 2014.
- 83 THANH, N. T.; MACLEAN, N.; MAHIDDINE, S. Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution. *Chemical reviews*, v. 114, n. 15, p. 7610-7630, 2014.
- 84 WEGNER, S.; JANIÁK, C. Metal nanoparticles in ionic liquids. *Topics in Current Chemistry*, v. 375, n. 4, p. 65, 2017.
- 85 VOEPEL, P.; SMARSLY, B. M. Synthesis of titanium oxide nanostructures in ionic liquids. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, v. 643, n. 1, p. 3-13, 2017.
- 86 ZHU, H.; HUANG, J. F.; PAN, Z.; DAI, S. Ionothermal synthesis of hierarchical ZnO nanostructures from ionic-liquid precursors. *Chemistry of materials*, v. 18, n. 18, p. 4473-4477, 2006.
- 87 WANG, L.; CHANG, L.; ZHAO, B.; YUAN, Z.; SHAO, G.; ZHENG, W. Systematic investigation on morphologies, forming mechanism, photocatalytic and photoluminescent properties of ZnO nanostructures constructed in ionic liquids. *Inorganic Chemistry*, v. 47, n. 5, p. 1443-1452, 2008.
- 88 OPREA, O.; CIOCIRLAN, O.; BADANOIU, A.; VASILE, E. Synthesis and characterization of ZnO nanostructures obtained in mixtures of ionic liquids with organic solvents. *Open Chemistry*, v. 12, n. 7, p. 749-756, 2014.
- 89 SONG, J. K.; ZHENG, M. B.; YANG, Z. J.; CHEN, H. Q.; WANG, H. Y.; LIU, J. S.; JI, G. B.; ZHANG, H. Q.; CAO, J. M. Synthesis of novel flower-like Zn(OH)F via a microwave-assisted ionic liquid route and transformation into nanoporous ZnO by heat treatment. *Nanoscale research letters*, v. 4, n. 12, p. 1512, 2009.
- 90 KOHLRAUSCH, E. C. Efeito do líquido iônico BMI. BF₄ na síntese de nanopartículas de TiO₂ e sua aplicação em células solares sensibilizadas por corantes. 2015. Tese (Graduação). Universidade Federal Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

-
- 91 LIU, W.; ZHAO, T.; ZHANG, Y.; WANG, H.; YU, M. The physical properties of aqueous solutions of the ionic liquid [BMIM][BF₄]. *Journal of Solution Chemistry*, v. 35, n. 10, p. 1337-1346, 2006.
- 92 CONSORTI, C. S.; SOUZA, R. F. D.; DUPONT, J.; SUAREZ, P. A. Z. Líquidos iônicos contendo o cátion dialquilimidazólio: estrutura, propriedades físico-químicas e comportamento em solução. *Química nova*. São Paulo. Vol. 24, n. 6 (nov./dez. 2001), p. 830-837, 2001.
- 93 MIN, G. H.; YIM, T. E.; LEE, H. Y.; HUH, D. H.; LEE, E. J.; MUN, J. Y.; OH, S. M.; KIM, Y. G. Synthesis and properties of ionic liquids: imidazolium tetrafluoroborates with unsaturated side chains. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, v. 27, n. 6, p. 847-852, 2006.
- 94 FIEGENBAUM, F. Novos líquidos iônicos para produção de hidrogênio via eletrólise da água. 2014. Tese (Mestrado). Universidade Federal Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.
- 95 BOTTON, J. P. Líquidos iônicos como eletrólitos para reações eletroquímicas. 2007. Tese (Doutorado). Universidade Federal Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.
- 96 VELÁSQUEZ, Y. A. F. Membranas poliméricas de PVA modificadas com zeólita NaA e líquido iônico para uso em célula a combustível de etanol direto. 2010. Tese (Mestrado). Universidade Federal Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.
- 97 CHIARO, S. S. X. Atividade hidrogenante de Pd, Pt e Rh em catalisadores contendo líquido iônico imobilizado. 2011. Tese (Doutorado). Universidade Federal Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.
- 98 LIMA, D. W. Materiais eletródicos à base de carbono para produção de hidrogênio a partir da eletrólise da água em meio do líquido iônico TEA-PS. BF₄. 2017. Tese (Mestrado). Universidade Federal Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.
- 99 HASNIDAWANI, J. N.; AZLINA, H. N.; NORITA, H.; BONNIA, N. N.; RATIM, S.; ALI, E. S. Synthesis of ZnO nanostructures using sol-gel method. *Procedia Chemistry*, v. 19, p. 211-216, 2016.
- 100 EBADI, M.; ZARGHAMI, Z.; MOTEVALLI, K. 40% Efficiency enhancement in solar cells using ZnO nanorods as shell prepared via novel hydrothermal synthesis. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, v. 87, p. 199-204, 2017.
- 101 LEE, C. P.; LI, C. T.; FAN, M. S.; LI, S. R.; HUANG, Y. J.; CHANG, L. Y.; TSENG, C. M.; SUN, S. S.; LIN, J. J.; HO, K. C. Microemulsion-assisted zinc oxide synthesis: morphology control and its applications in photoanodes of dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, v. 210, p. 483-491, 2016.
- 102 ZHANG, Q.; CHOU, T. P.; RUSSO, B.; JENEKHE, S. A.; CAO, G. Aggregation of ZnO nanocrystallites for high conversion efficiency in dye-sensitized solar cells. *Angewandte Chemie*, v. 120, n. 13, p. 2436-2440, 2008.

-
- 103 SHI, Y.; ZHAN, C.; WANG, L.; MA, B.; GAO, R.; ZHU, Y.; QIU, Y. Polydisperse Spindle-Shaped ZnO Particles with Their Packing Micropores in the Photoanode for Highly Efficient Quasi-Solid Dye-Sensitized Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, v. 20, n. 3, p. 437-444, 2010.
- 104 ANTONIETTI, M.; KUANG, D.; SMARSLY, B.; ZHOU, Y. Ionic liquids for the convenient synthesis of functional nanoparticles and other inorganic nanostructures. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 43, n. 38, p. 4988-4992, 2004.
- 105 ESHETU, G. G.; ARMAND, M.; OHNO, H.; SCROSATI, B.; PASSERINI, S. Ionic liquids as tailored media for the synthesis and processing of energy conversion materials. *Energy & Environmental Science*, v. 9, n. 1, p. 49-61, 2016.
- 106 MACFARLANE, D.R.; FORSYTH, M.; HOWLETT, P.C.; KAR, M.; PASSERINI, S.; PRINGLE, J.M.; OHNO, H.; WATANABE, M.; YAN, F.; ZHENG, W.; ZHANG, S. Ionic liquids and their solid-state analogues as materials for energy generation and storage. *Nature Reviews Materials*, v. 1, n. 2, p. 15005, 2016.
- 107 WATANABE, M.; THOMAS, M. L.; ZHANG, S.; UENO, K.; YASUDA, T.; DOKKO, K. Application of ionic liquids to energy storage and conversion materials and devices. *Chemical reviews*, v. 117, n. 10, p. 7190-7239, 2017.
- 108 VON DREELE, R. B.; LARSON, A. C. General structure analysis system. Regents of the University of California, p. 210-213, 2001.
- 109 FINGER, L. W.; COX, D. E.; JEPHCOAT, A. P. A correction for powder diffraction peak asymmetry due to axial divergence. *Journal of Applied Crystallography*, v. 27, n. 6, p. 892-900, 1994.
- 110 STEPHENS, P. W. Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction. *Journal of Applied Crystallography*, v. 32, n. 2, p. 281-289, 1999.
- 111 SCHNEIDER, C. A.; RASBAND, W. S.; ELICEIRI, K. W. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. *Nature Methods*, v. 9, n. 7, pag. 671-675, 2012.
- 112 ABDULLAH, M.; KHAIRURRIJAL. A Simple Method for Determining Surface Porosity Based on SEM Images Using OriginPro Software. *Indonesian Journal of Physics*, v. 20, n. 2, p. 37-40, 2009.
- 113 ALIAS, S. S.; MOHAMAD, A. A. ZnO: Effect of pH on the Sol-Gel Process. In: *Synthesis of Zinc Oxide by Sol-Gel Method for Photoelectrochemical Cells*. Springer, Singapore, 2014. p. 9-25.
- 114 SOUZA, I. A. Propriedades ferroelétricas, microestruturais e ópticas dos materiais cerâmicos Ba_{0,5} Sr_{0,5} (Ti_{1-y}Sn_y) O₃. 2006. Tese (Doutorado). Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2006.
- 115 NTWAEABORWA, O. M.; Mofokeng, S. J.; KUMAR, V.; KROON, R. E. Structural, optical and photoluminescence properties of Eu³⁺ doped ZnO nanoparticles.

Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, v 182, p. 42–49, 2017.

116 Zhao, S.; Zhang, Y.; Zhou, Y.; Zhang, C.; Sheng, X.; Fang, J.; Zhang, M.; Yang, Y. Ionic liquid-assisted synthesis of highly dispersive bowknot-like ZnO microrods for photocatalytic applications. *Applied Surface Science*, v 400, p. 269–276, 2017.

117 WANG, L.; ZHAO, B.; CHANG, L.; ZHENG, W. Fabrication of ZnO nanorods in ionic liquids and their photoluminescent properties. *Science in China Series B: Chemistry*, v. 50, n. 2, p. 224-229, 2007.

118 QUANSHUI, C.; JUGONG, Z.; XIAODONG, L.; TING, Y. Synthesis of nano-sized ZnO structure in ionic liquid. In: *Nanoelectronics Conference, 2008. INEC 2008. 2nd IEEE International*. IEEE, p. 297-299, 2008.

119 ANDRADE, A. V. C. Análises estrutural, nanoestrutural, e quantitativa de fases em materiais cerâmicos de interesse tecnológico, utilizando difração de raios X pelo método do pó. 2003. Tese (Doutorado). Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2003.

120 RABIEH, S.; BAGHERI, M.; HEYDARI, M.; BADIEI, E. Microwave assisted synthesis of ZnO nanoparticles in ionic liquid [Bmim] cl and their photocatalytic investigation. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 26, p. 244-250, 2014.

121 GOHARSHADI, E. K.; DING, Y.; NANCARROW, P. Green synthesis of ZnO nanoparticles in a room-temperature ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 69, n. 8, p. 2057-2060, 2008.

122 AZACETA, E.; IDIGORAS, J.; ECHEBERRIA, J.; ZUKAL, A.; KAVAN, L.; MIGUEL, O.; GRANDE, H. J.; ANTA, J. A.; TENA-ZAERA, R. ZnO–ionic liquid hybrid films: electrochemical synthesis and application in dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 1, n. 35, p. 10173-10183, 2013.

123 LEE, B. R.; CHOI, H.; SUNPARK, J.; LEE, H. J.; KIM, S. O.; KIM, J. Y.; SONG, M. H. Surface modification of metal oxide using ionic liquid molecules in hybrid organic–inorganic optoelectronic devices. *Journal of Materials Chemistry*, v. 21, n. 7, p. 2051-2053, 2011.

124 LEKPHET, W.; KE, T. C.; SU, C.; KATHIRVEL, S.; SIREESHA, P.; AKULA, S. B.; LI, W. R. Morphology control studies of TiO₂ microstructures via surfactant-assisted hydrothermal process for dye-sensitized solar cell applications. *Applied Surface Science*, v. 382, p. 15-26, 2016.

125 FIEGENBAUM, F.; DE SOUZA, M. O.; BECKER, M. R.; MARTINI, E. M.; DE SOUZA, R. F. Electrocatalytic activities of cathode electrodes for water electrolysis using tetra-alkyl-ammonium-sulfonic acid ionic liquid as electrolyte. *Journal of Power Sources*, v. 280, p. 12-17, 2015.

126 LIMA, D. W.; FIEGENBAUM, F.; TROMBETTA, F.; DE SOUZA, M. O.; MARTINI, E. M. PtNi and PtMo nanoparticles as eFPicient catalysts using TEA-PS. BF₄ ionic liquid as electrolyte towards HER. international journal of hydrogen energy, v. 42, n. 9, p. 5676-5683, 2017.

127 TALEB, A.; MESGUISH, F.; YANPENG, X.. Effect of cracking and aggregation on the eFPiciency of CSSC. In: Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC), 2014 International. IEEE, 2014. p. 46-51.

128 WANG, X.; XI, M.; ZHENG, F.; DING, B.; FONG, H.; ZHU, Z. Reduction of crack formation in TiO₂ mesoporous films prepared from binder-free nanoparticle pastes via incorporation of electrospun SiO₂ or TiO₂ nanofibers for dye-sensitized solar cells. Nano Energy, v. 12, p. 794-800, 2015.

129 STANHAUS, C.; NOVAIS, V.; ARGUELLO, S. A.; BOTTON, J. P.; GÓES, M. S. Análise pelo método de Rietveld do efeito do líquido iônico TEA-PS-BF₄ na microestrutura do fotoânodo à base de TiO₂. 3º CONGRESSO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS APLICADAS NAS TRÊS FRONTEIRAS, 2018, Foz do Iguaçu. Anais MEC3F 2018. Foz do Iguaçu: Instituto Federal de São Paulo - Unila, p. 89, 2018.

130 BERNARDI, J. H.; ARGUELLO, S. A.; BOTTON, J. P.; GÓES, M. S. Síntese de materiais nanoestruturados para aplicação em células fotoeletroquímicas. 1a SEMANA INTEGRADA DE ENSINO, PESQUISA E EXTENSÃO, 2018, Foz do Iguaçu. Anais da 1a Semana Integrada de Ensino, Pesquisa e Extensão. Foz do Iguaçu: Universidade Federal da Integração Latino-americana, p. 1512, 2018.