



Aplicações de líquidos iónicos para painéis solares

Disciplina de Líquidos Iónicos e Sistemas Supercríticos
Mestrado em Química Tecnológica

Faculdade de Ciências
Departamento de Química e Bioquímica

Salomé Vieira

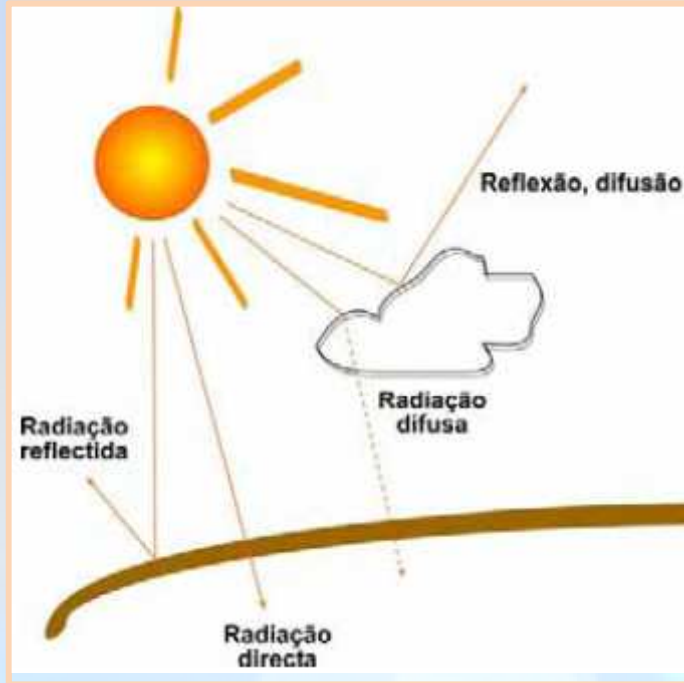
18 de Junho de 2008

Objectivos



- Dar a conhecer o papel dos líquidos iónicos na conversão da energia solar
 - Líquidos iónicos como **electrólitos** para células fotovoltaicas
 - Líquidos iónicos como **fluidos de transferência térmica** para colectores concentradores
 - Líquidos iónicos como **aditivos para tintas** aplicadas em colectores solares

Radiação solar: parâmetros que influenciam a interacção com a matéria

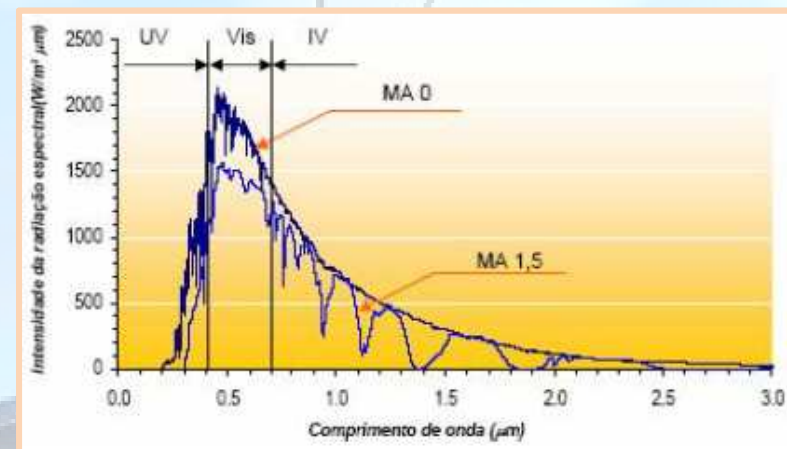


- MA = 1.5 (razão entre percurso óptico da radiação a 48.2° e percurso óptico da radiação normal à superfície da Terra)

- Propagação da energia solar sob a forma de radiação electromagnética

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$$

- Apenas 40% da energia solar que atinge a atmosfera terrestre chega à superfície do globo



Conversão da energia solar: painéis solares



Conversão da energia solar em energia eléctrica

- Painéis solares fotovoltaicos (conjunto de células solares fotovoltaicas)
- Fornecimento de electricidade a:
 - Edifícios,
 - Lugares remotos: montagem de linhas eléctricas apresenta maiores custos,
 - Equipamentos de sinalização, sistemas de comunicação,
 - Veículos espaciais,
 - Em teoria, qualquer equipamento que funcione com energia eléctrica.

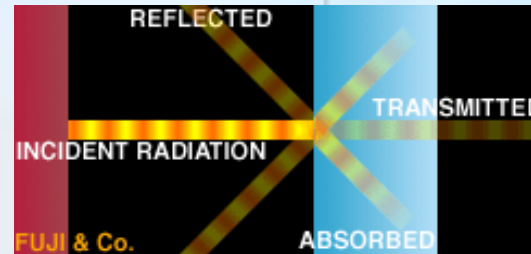
Conversão da energia solar em energia térmica

- Painéis solares térmicos (colectores solares)
- Fornecimento de calor a:
 - Água sanitária para uso doméstico, em hospitais e hotéis,
 - Água para piscinas,
 - Água destinada a uso industrial (água usada em processos químicos e obtenção de vapor para produção de energia eléctrica),
 - Climatização de ambientes.

Conversão da energia solar: superfícies selectivas

- Lei da conservação da energia

$$\alpha_{\lambda} + \rho_{\lambda} + \tau_{\lambda} = 1$$



- Geralmente os materiais utilizados em construção, nos estados sólido e líquido são opacos ($\tau_{\lambda} = 0$). Segundo a Lei de Kirchoff:

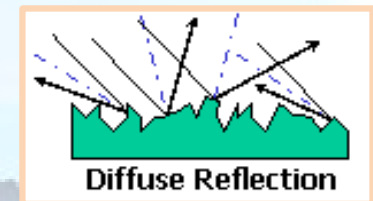
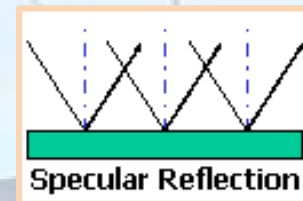
$$\alpha_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} = 1 - \rho_{\lambda}$$

Material em equilíbrio térmico

- Superfícies espectralmente selectivas:

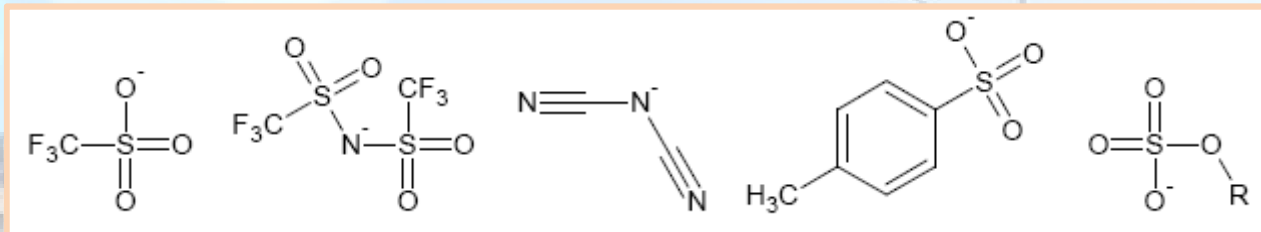
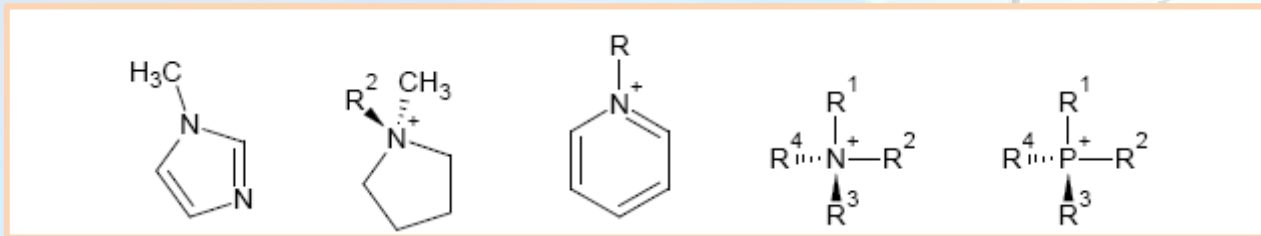
Elevada α no UV/Vis

Baixa ε no IV térmico



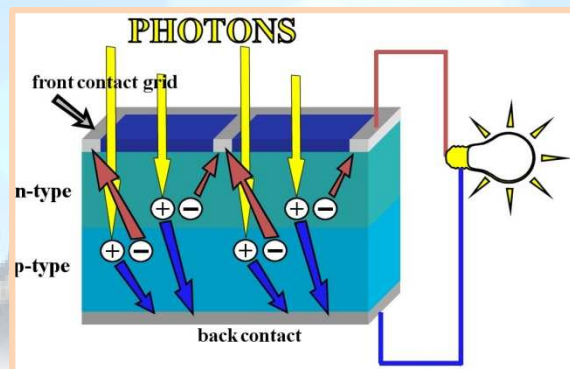
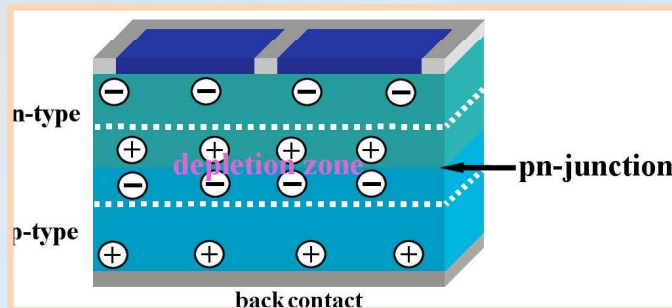
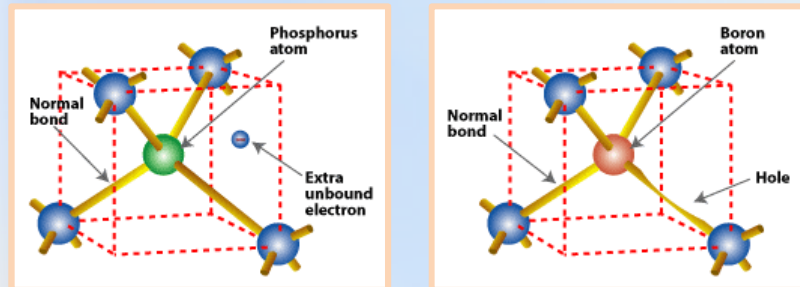
Líquidos Iônicos

- Os líquidos iônicos são, por definição, sais constituídos por grandes catiões orgânicos e aniões inorgânicos com um ponto de fusão abaixo dos 100 °C.
 - Estabilidade térmica
 - Pressão de vapor desprezável
 - Diminuta flamabilidade
 - Larga janela electroquímica
- Alternativas aos solventes usados em painéis solares

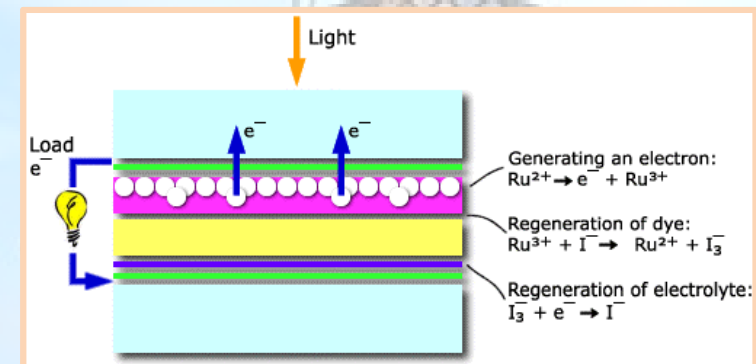
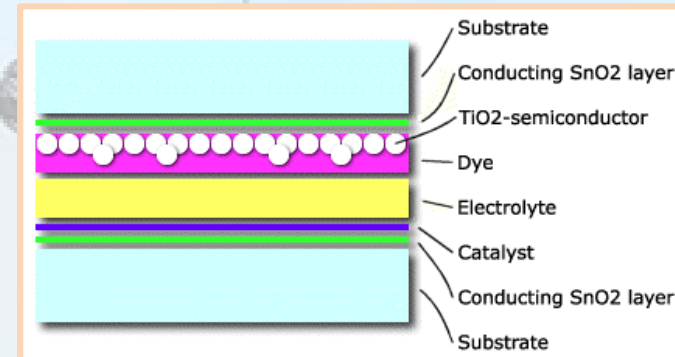


Líquidos iónicos: electrólitos em células solares orgânicas

Célula fotovoltaica: funcionamento geral



Célula solar orgânica: caso particular



$$\eta'(\%) = \frac{J_{sc}}{I_s} V_{oc} FF = SV_{oc} FF$$

Líquidos iónicos: electrólitos em células solares orgânicas

LI's com **[mim]⁺** mais usados como solventes para electrólitos

Viscosidade mais elevada que solventes orgânicos

Diminuição na difusão por I^-/I_3^- , eficiência na redução da molécula oxidada do corante =>

Diminuição de η'

Diminuição da viscosidade do electrólito e aumento de η'

[emim][SCN], **[emim][C(CN)₃]**, **[emim][B(CN)₄]** e **[emim][N(CN)₂]** usados em misturas binárias ou ternárias no mesmo electrólito

LI's de menor viscosidade: **solventes de electrólitos componentes de electrólitos semicristalinos**

Adição de pequenas quantidades de solventes orgânicos para baixar viscosidade

LI's **[R₂R'S]I**, **[NR₄]I**, **[PR¹R²R³R⁴]I**, também foram usados com algum sucesso

Electrólitos semicristalinos, ao invés dos líquidos, demonstraram maior durabilidade e produção com maior rendimento

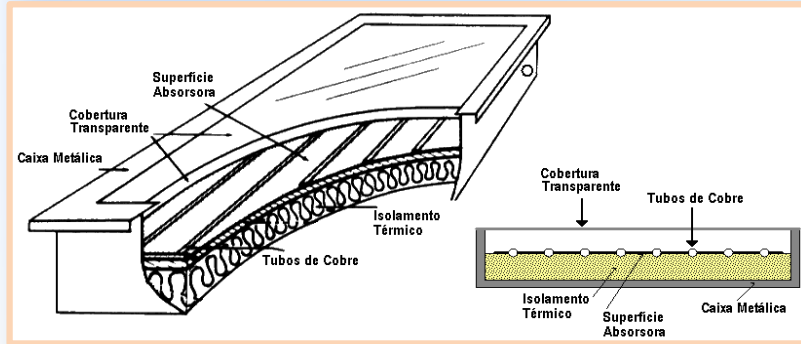
Obtenção:

- adicionar gelificador
- introduzir material inorgânico
- promover reacção de polimerização num LI como solvente

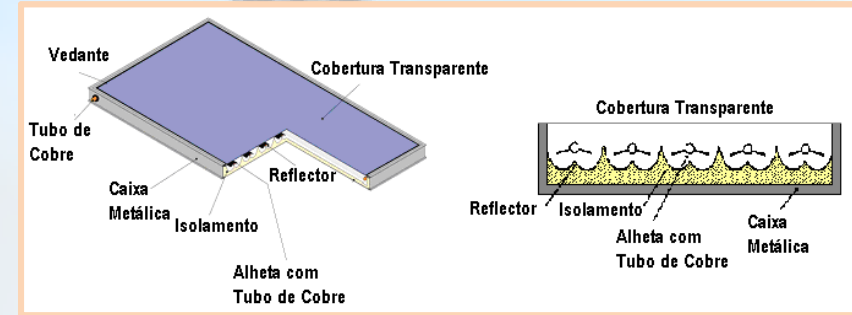
Electrólitos semicristalinos não são considerados LI's por si só, mas sim electrólitos baseados num sal orgânico disperso no polímero ou no gel

Líquidos iônicos: fluidos de transferência térmica para colectores solares

Colector solar plano

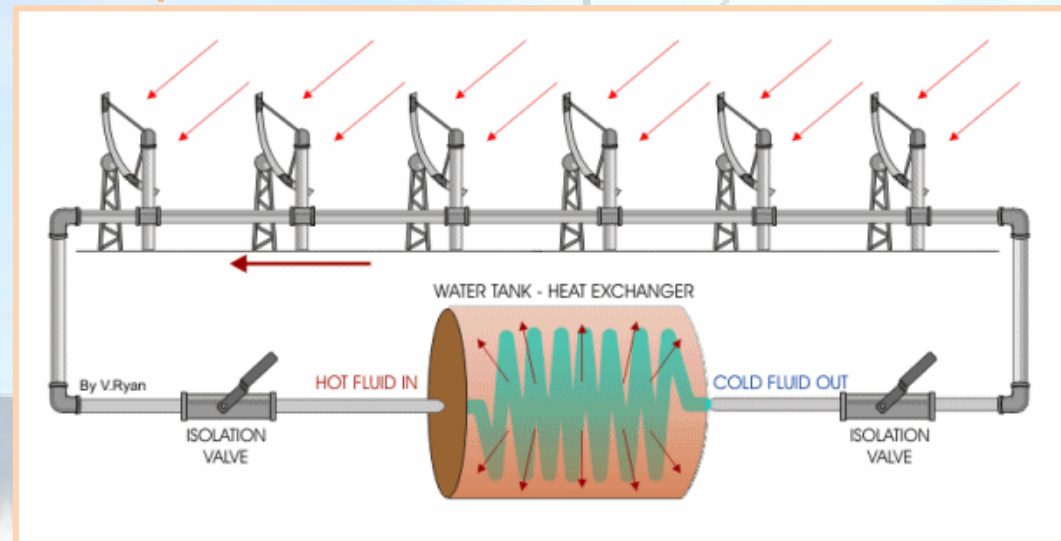
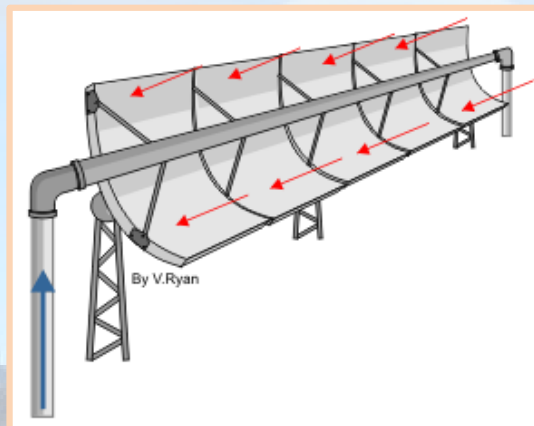


Concentrador parabólico composto



$$\eta = \frac{Q_u}{IA_c} = \frac{F_R [(\tau\alpha)I - U_L (T_i - T_a)]}{I}$$

Colector concentrador para centrais termoeléctricas



Líquidos iônicos: fluidos de transferência térmica para colectores solares

		[EMIM][BF ₄]	[BMIM][BF ₄]	[DMPI][Tf ₂ N]
TGA onset (°C)	Puro	445	424	457
	Com H ₂ O	433	423	460
	H ₂ O (% m/m)	30.99±0.66	20.83±0.11	1.39±0.04
Cond Térmica a 298K (Wm ⁻¹ K ⁻¹)	Puro	0.200±0.0003	0.186±0.001	0.131±0.001
	25% H ₂ O (m/m)	0.276±0.003	0.279±0.004	0.132±0.002
Densidade a 20°C (gcm ⁻³)	Puro	1.2829	1.2018	1.4584
	Com H ₂ O	1.2481	1.1779	1.4541
	H ₂ O (% m/m)	8.3	9.6	0.67
Viscosidade a 25°C (cP)	Puro	36.07±0.17	119.78±1.28	90.05±0.51
	Com H ₂ O	9.21±0.058	15.77±0.05	70.18±0.34
	H ₂ O (% m/m)	8.3	9.6	0.67

- Determinação da **estabilidade térmica por termogravimetria, condutividade térmica pelo método do fio aquecido em regime transiente, densidade e viscosidade**, antes e depois da contaminação com água.
- **[DMPI][Tf₂N]** é LI termicamente **mais estável** e cujo comportamento se aproxima mais de um **fluido de transferência térmica comercial**
- Estudo verificou que a **água não afecta significativamente a estabilidade e condutividade térmica** dos três LI, embora torne os líquidos **menos densos e viscosos**.

Líquidos iônicos: fluidos de transferência térmica para colectores solares

- Determinação dos efeitos de $[\text{HMIM}][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$, $[\text{BMPy}][\text{F}_3\text{CSO}_3]$, $[\text{EdMPN}][\text{Tf}_2\text{N}]$ e $[\text{BMPy}][\text{Tf}_2\text{N}]$ em contacto com ligas metálicas.
- **Ligas metálicas:** Aço inoxidável e aço carbono.
- **Imersão das ligas nos LI's**, em contacto com o ar, $t=48\text{h}$, $T=220^\circ\text{C}$.
- **SEM-EDX:** Formação película escura e aderente à superfície.
 - Amostras em $[\text{EdMPN}][\text{Tf}_2\text{N}]$: contaminação desprezável.
 - Composição película: Flúor e Enxofre (encontrados na estrutura dos LI's estudados).
- **Conclusão:** Maioria dos LI's decompõe-se a 220°C . Tal observação não está de acordo com os dados da literatura quando LI's são analisados por DSC ou TGA.
- **Hipótese:** DSC ou TGA - amostras aquecidas em intervalos de tempo curtos. Decomposição LI's acelerada em contacto com metais.
- **Futuro:** Apesar da resistência à corrosão das ligas metálicas em contacto com LI's ainda não ser satisfatória para trocas térmicas expostas ao ar, melhores resultados podem ser obtidos para sistemas em atmosferas inertes.

Líquidos iônicos: componentes de tintas

Pigmentos universais aquosos aplicados em tintas aquosas e em tintas a solvente, não apresentam o mesmo resultado

Tintas a solvente com baixa %COV's evidenciam diminuição do poder de cobertura do revestimento, o que leva a desempenhos inferiores

Aumento custos de produção pois é necessário ter diferentes aparelhos que otimizem cada coloração

LI's aditivos **dispersantes/molhantes**: tornam os pigmentos verdadeiramente universais.

LI's que contêm $[NR^1R^2R^3R^4]^+$ apresentam maior interesse para a indústria das tintas visto serem mais baratos que aqueles que contêm o $[mim]^+$

LI's utilizados de 3 modos:

- 3º componente adicionado à mistura da base** de tinta branca e pigmento universal
- solvente da base de tinta branca**, tornando-a capaz de dispersar diferentes pigmentos universais
- componente do pigmento universal** adicionado a tintas a solvente com resinas acrílicas

Conclusões

- Estudos mais centrados nos painéis fotovoltaicos, mas já se verifica interesse no uso em colectores solares.
- Células solares orgânicas que utilizam LI's como componentes de electrólitos $\eta'=8\%$ em laboratório
- Embora ainda se tenha que proceder a uma optimização em questões como a elevada viscosidade, alguma corrosibilidade e dificuldade de purificação destes materiais que tornam os processos de conversão da energia solar menos eficientes, a aplicação dos LI's está apenas no início.
- A aplicação dos LI's como aditivos em tintas que utilizam o negro de fumo torna-os bastante vantajosos para painéis solares. Tal deve-se ao facto de se melhorar o poder de cobertura deste pigmento preto, que é o mais utilizado para superfícies absororas.