

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**COMPORTAMENTO  
FOTOELETROQUÍMICO DA POLIANILINA**

**TESE DE MESTRADO**

**Fernando Luís de Castro Miquelino**

**Orientador: Prof. Dr. Marco Aurélio De Paoli**

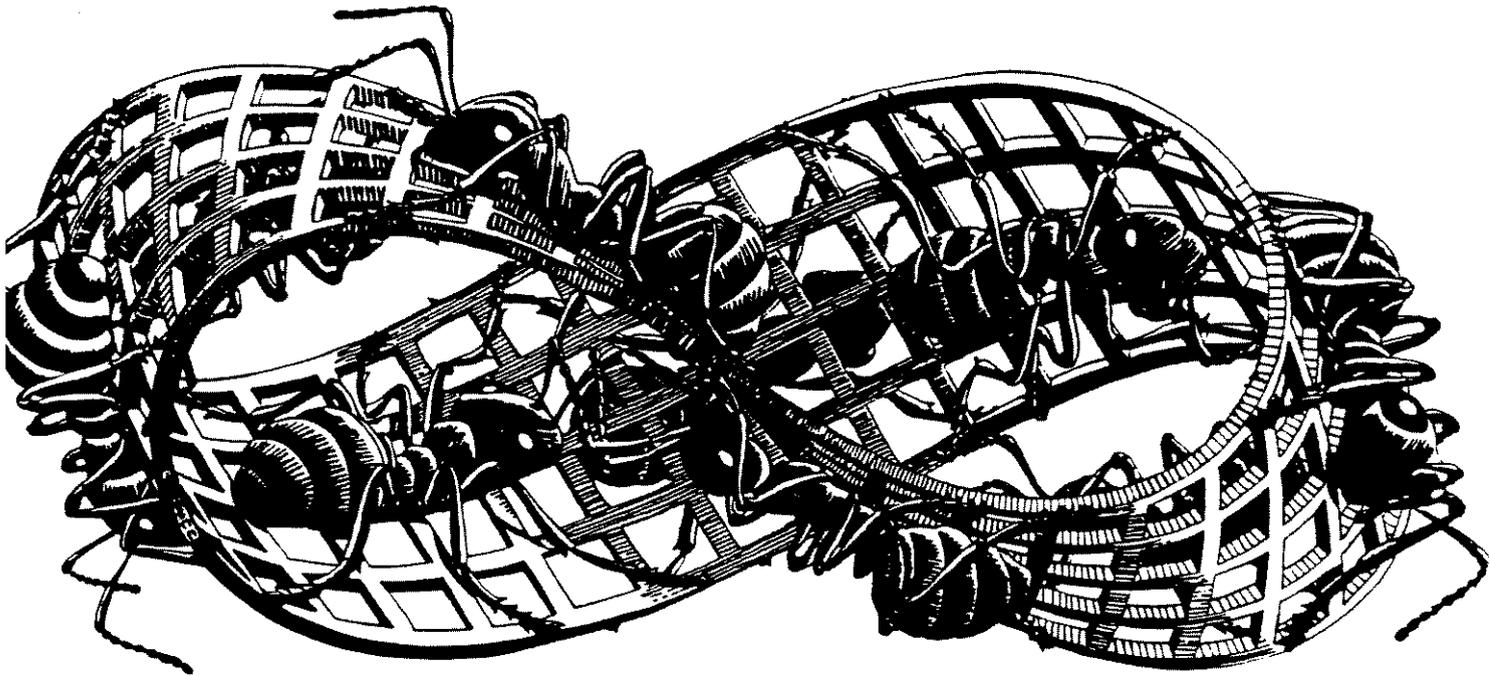
*Tese preparada no Laboratoire D'Electrochimie Moleculaire du Département de Recherche Fondamentale du Centre  
D'Études Nucléaires de Grenoble (France)*

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL

3551

**NOUS SAURIONS BIEN DES CHOSES SI  
NOUS SAVIONS EXACTEMENT CE QU'EST  
UN RAYON DE LUMIERE ...**

*Louis de Broglie \**



*Scher*

*\* M. Boll, "Qu'est-ce que:", Librairie Larrousse, Paris, (1931)111.*

**Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por**

**Fernando Luís de Castro Miquelino**

**Defesa em 15 de Agosto de 1991**

**e aprovada pela Comissão Julgadora composta por:**

**Prof. Dr. Marco Aurélio de Paoli**

**Prof. Dr. Eugene M. Genies**

**Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves**

**Profa. Dra. Maria Vargas**

**no Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas**

**Campinas, 10 de Setembro de 1991**



**Prof. Dr. Marco Aurélio de Paoli  
Presidente da Comissão Julgadora**

Este trabalho foi realizado através de cooperação científica entre a Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da TELEBRÁS – CPqD e *Centre D'Études Nucléaires de Grenoble – CENG*, com suporte financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq. Agradeço às direções destas entidades.

A conclusão desta Tese contou com a colaboração de colegas e amigos, aos quais expresse meus profundos agradecimentos:

Dr. M. P. De Paoli, professor da UNICAMP, pela orientação desta Tese com dedicação e competência, desde o meu ingresso em sua equipe, despertando motivação e crítica, indispensáveis na condução de um trabalho científico;

Dr. E. M. Genies, professor da *Université Joseph Fourier*, pela gentileza em me receber sob sua direção no *CENG*, fornecendo-me linha rica de pesquisa, todos os insumos materiais disponíveis e seus conselhos, sugestões e encorajamentos, amparados na competência adquirida após vários anos de dedicação à ciência;

Eng<sup>o</sup> J. H. Oliveira, Chefe do Departamento de Rede Externa do CPqD, pelo seu exemplo em manter sob sua gerência, uma equipe em evolução e, especialmente, por sua amizade e incentivo de fundamental importância à condução deste trabalho;

Eng<sup>o</sup> G. Bidan, Chefe da Equipe d'Electrochimie Moléculaire do DRF-CENG, por me receber em seu grupo e pelas interessantes discussões técnicas;

Dr. E. Vieil, Pesquisador do CEA-CENG, pelos conselhos, amizade e sua disposição em transmitir seus conhecimentos;

Eng<sup>o</sup> M. S. Cardoso, pelo incentivo, amizade e, especialmente, pela sensibilidade com respeito à importância dos materiais nas telecomunicações;

Dr. O. L. Alves, professor da UNICAMP, pela participação na banca de julgamento deste trabalho;

Dra. M. Vargas, professora da UNICAMP, pela participação na banca de julgamento deste trabalho;

Drs. A. Gorenstein e F. B. Pessine, professores da UNICAMP, pela avaliação e sugestões durante Exame de Qualificação;

M. F. Carlini, E. Quadra, R. C. Bigaran, N. Nardesi e A. Morelli, cuja dedicação e criatividade colaboraram para dourar com arte este trabalho;

J. M. Pernaut, F. M. Viegas, J. E. Azarite, J. Bertolino, M. Marchisielo, H. P. Barbosa, D. S. Rosa, J. R. Silva, S. Silveira, J. E. Volponi, G. B. Pinheiro, F. S. Souza, M. L. Souza, S. Sahão Jr., pelo apoio e incentivo;

Dr. C. A. Santos, Professor da Universidade Federal do Rio Grande do Norte e professor visitante ao DRF-CENG, pela amizade, incentivo e exemplo demonstrado por sua motivação e experiência científica;

S. Langlois, T. Matencio, A. Boyle, S. Chardon, S. Servagent, C. Lopes, B. Fabre, M. N. Coullomb, P. Noel, B. Blohorn, M. Fouletier e A. M. Vieira, do CENG, pela receptividade e ambiente amigável de discussões científicas e culturais;

R. Perez, V. F. Juliano, E. Tassi, M. A. Rodrigues, R. Giesse, R. Zoppi e vários outros colegas do grupo da UNICAMP pelo apoio e avaliação crítica;

Manos M. M. Fenerich e G. Fenerich pelo intenso apoio, estímulo e participação.

Família Genies, pela recepção, apoio e atenção à família Miquelino em território francês;

*À minha família*

*Neusa*

*Dudu*

*Xande*

*À minha Mãe*

---

## COMPORTAMENTO FOTOELETROQUÍMICO DA POLIANILINA

### RESUMO:

Este trabalho é dedicado ao estudo do comportamento fotoeletroquímico da polianilina, quando em contato com meios eletrolíticos orgânico e aquosos. O fenômeno foi tratado utilizando-se as técnicas de Voltametria Cíclica e Cronoamperometria de filmes finos, sob incidência de luz pulsada. Estudou-se os efeitos de diversas variáveis: natureza e concentração da solução eletrolítica, faixa de potenciais de trabalho, método de síntese da polianilina, natureza do eletrodo de trabalho e comprimento de onda da luz incidente. Um modelo de barreira foi proposto para explicação do fenômeno, visando justificar a intensidade e sinal da fotocorrente eletroquímica da polianilina com vistas à teoria tradicional de semicondutores e teorias atuais de condutividade e mobilidade de cargas em polímeros condutores. Filmes preparados tanto eletroquímica como quimicamente apresentaram fotocorrentes eletroquímicas na ordem de décimos das intensidades apresentadas por semicondutores inorgânicos comerciais ( $20 \mu\text{A}$ ) na faixa de maior intensidade e estabilidade do polímero, isto é, na região de oxidação da forma esmeraldina, entre 0.3 e 0.5 V (Vs.Ag/Ag<sup>+</sup>10<sup>-2</sup> M). Esta é a faixa de potenciais onde se verifica a principal eletroatividade do polímero. Experimentos foram conduzidos em meios inorgânicos (HClO<sub>4</sub> e NH<sub>4</sub>F.2,3HF) e meio orgânico (LiClO<sub>4</sub>/acetonitrila). A polianilina mostrou fotocorrente eletroquímica de maior intensidade e estabilidade em meio orgânico, comportando-se como semicondutor do tipo-p e, respondendo a pulsos luminosos na região do infravermelho.

## **PHOTOELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF POLY(ANILINE)**

### **ABSTRACT:**

The photoelectrochemical behavior of poly(aniline) was studied when in contact with organic and aqueous electrolytical solutions. Using cyclic voltametry and cronoamperometry of thin polymer films, exposed to pulsed polychromatic light, the fast photocurrent was analysed in function of nature and concentration of the electrolytical solution, potential range, method of synthesis, nature of work electrode and wavelenght. A junction semiconductor model was proposed to explain this photoelectrochemical behavior of the poly(aniline). Chemically or Electrochemically prepared poly(aniline) films showed fast electrochemical photocurrent which is similar to photodiode inorganic type-p semiconductors systems.

**Key words:** Poly(aniline), photoelectrochemical, electrochemical photocurrent, photodiode.

---

## Índice

INTRODUÇÃO GERAL	1
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	3
Capítulo 1 POLIANILINA, UM EXEMPLO ADEQUADO	5
1.1 INTRODUÇÃO	5
1.2 MECANISMOS E MÉTODOS DE SÍNTESE	7
1.3 PREPARAÇÃO DOS FILMES	12
1.3.1 CÉLULA PARA FOTOELETROQUÍMICA	12
1.3.2 ELETRODOS	14
1.3.2.1 ELETRODOS DE TRABALHO	14
1.3.2.2 ELETRODO AUXILIAR	15
1.3.2.3 ELETRODO DE REFERÊNCIA	16
1.3.3 APARELHAGEM E REAGENTES	16
1.3.4 SÍNTESE QUÍMICA	17
1.3.5 SÍNTESE ELETROQUÍMICA	18
1.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	20
1.5 CONCLUSOES	39
1.6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	40
Capítulo 2 FENÔMENO DA FOTOCORRENTE ELETROQUÍMICA	43
2.1 INTRODUÇÃO	43
2.2 CARACTERIZAÇÃO FOTOELETROQUÍMICA DOS FILMES	52
2.2.1 APARELHAGEM	52
2.2.2 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	54
2.2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
2.3 CONCLUSÕES	62
2.4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63

Capítulo 3 EFEITO DO ELETRODO DE TRABALHO	65
3.1 INTRODUÇÃO .....	65
3.2 CARACTERIZAÇÕES FOTOELETROQUÍMICAS E FOTOFÍSICAS .....	66
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	68
3.4 CONCLUSÕES .....	71
3.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	72
 Capítulo 4 PARTICIPAÇÃO DO FILME NA FOTOCORRENTE ELETROQUÍMICA	73
4.1 INTRODUÇÃO .....	73
4.2 CARACTERIZAÇÕES FOTOELETROQUÍMICAS .....	77
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	77
4.4 CONCLUSÕES .....	80
4.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	81
 Capítulo 5 PARTICIPAÇÃO DA SOLUÇÃO NA FOTOCORRENTE ELETROQUÍMICA	83
5.1 INTRODUÇÃO .....	83
5.2 CARACTERIZAÇÕES FOTOELETROQUÍMICAS .....	87
5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	87
5.4 CONCLUSÕES .....	90
5.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	91
 CONCLUSÃO GERAL	92
 Apêndice A FOTOCORRENTE ELETROQUÍMICA EM OUTROS POLÍMEROS	95
A.1 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	98

## Figuras

Figura 1.1: ESTRUTURA CONJUGADA POLIAROMÁTICA DA POLIANILINA .....	6
Figura 1.2: PRIMEIRA ETAPA DA OXIDACÃO DO MONÔMERO,GERACÃO DO RADICAL CATION .....	7
Figura 1.3: FORMAS CANÔNICAS DO RADICAL CATION .....	7
Figura 1.4: MECANISMO DE FORMAÇÃO DA PADPA .....	8
Figura 1.5: INCORPORAÇÃO SUBSEQUENTE TIPO ECE .....	8
Figura 1.6: REPRESENTAÇÃO DA POLIMERIZAÇÃO DA POLIANILINA E OS ESTADOS DE OXIDAÇÃO .....	9
Figura 1.7: DIAGRAMA DE FASES DA MISTURA AMÔNIA/ÁCIDO FLUORÍDRICO.A) $\text{NH}_4\text{F},\text{HF}$ , B) $\text{NH}_4\text{F},3\text{HF}$ , C) $\text{NH}_4\text{F},5\text{HF}$ ..	11
Figura 1.8: CÉLULA FOTOELETROQUÍMICA .....	14
Figura 1.9: DIAGRAMA DO SISTEMA DAS SÍNTESES E CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS, T= Eletrodo de trabalho, R= Eletrodo de referência, A= eletrodo auxiliar, C= Coulometro, P= Potenciostato, I= Registrador .....	18
Figura 1.10: DEPÓSITO DE POLIANILINA QUÍMICA SOBRE ELETRODO DE OURO/POLIÉSTER .....	19
Figura 1.11: MONÔMERO ANILINA .....	20
Figura 1.12: REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DA POLIANILINA POR PERSULFATO DE AMÔNIO EM MEIO ÁCIDO .....	20
Figura 1.13: SEMI-REAÇÕES DE REAGENTES DE OXIDAÇÃO A) Persulfato, B) Permanganato, C) Dicromato, D) Iodato ..	21
Figura 1.14: VOLTAMPEROGRAMA DO FILME DE POLIANILINA QUÍMICA. Meio $\text{LiClO}_4$ 0,1M/Acetonitrila, 20 mV/s, Ouro/Poliéster (Vs. $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ $10^{-2}\text{M}$ ) .....	23
Figura 1.15: VOLTAMPEROGRAMA DO FILME DE POLIANILINA QUÍMICA. Meio $\text{HClO}_4$ 3M, 20 mV/s, Ouro/Poliéster (Vs. $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ $10^{-2}\text{M}$ ) .....	24

Figura 1.16: JANELA DE TRABALHO DO ELETRODO DE PLATINA. Meio $\text{LiClO}_4$ 0,1M/Acetonitrila, 20mV/s (Vs. $\text{Ag}/\text{Ag}^+ 10^{-2}\text{M}$ )	.25
Figura 1.17: LINHAS DE CAMPO ENTRE ELETRODOS. A) Placas Planas Paralelas, B) Placa/Fio Irregular, C) Placa/Fio Regular	. . . . .26
Figura 1.18: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA POLIANILINA POTENCIOSTÁTICA. Meio $\text{NH}_4\text{F} \cdot 2,35\text{HF}$ Ouro/Poliéster (Vs. $\text{Cu}/\text{CuF}_2$ .A) Voltamperograma do Filme Após a Síntese, 20mV/s, B) Cronoamperograma de Síntese.	. . . . .27
Figura 1.19: VOLTAMPEROGRAMA DO FILME POTENCIOSTÁTICO PRODUZIDO. Meio $\text{HClO}_4$ 3 M, 20 mV/s, ouro/poliéster (vs. $\text{Ag}/\text{Ag}^+ 10^{-2}\text{M}$ )	. . . . .28
Figura 1.20: VOLTAMPEROGRAMA DE SÍNTESE. Meio $\text{NH}_4\text{F} \cdot 2,35\text{HF}$ , 50mV/s, Ouro/Poliéster, $E_m$ 1ºCiclo = 0,85V (Vs. $\text{Cu}/\text{CuF}_2$ )	. .29
Figura 1.21: PRIMEIRO CICLO VOLTAMÉTRICO DE OXIDAÇÃO DA ANILINA. Meio $\text{HClO}_4$ 3M, 50mV/s, Platina (Vs. $\text{Ag}/\text{Ag}^+ 10^{-2}\text{M}$ )	. . . . .31
Figura 1.22: FORMAS CANÔNICAS DO CÁTION NITRÊNIO	. . . . .31
Figura 1.23: VOLTAMPEROGRAMA DE SÍNTESE EM SOBREPOTENCIAL. Meio $\text{HClO}_4$ 3M, 50mV/s, Platina, $E_m = 0,6\text{V}$ (Vs. $\text{Ag}/\text{Ag}^+ 10^{-2}\text{M}$ )	. . . . .32
Figura 1.24: VOLTAMPEROGRAMA DO FILME EM SOBREPOTENCIAL. Meio $\text{HClO}_4$ 3M, 1ºCiclo após Síntese, 20mV/s, Platina (Vs. $\text{Ag}/\text{Ag}^+ 10^{-2}\text{M}$ )	. . . . .33
Figura 1.25: VOLTAMPEROGRAMA DE SÍNTESE. Meio $\text{HClO}_4$ 3M, 50mV/s, Ouro/Poliéster, $E_m$ 1º Ciclo= 0,6V (Vs. $\text{Ag}/\text{Ag}^+ 10^{-2}\text{M}$ )	. . . . .34
Figura 1.26: ESTRUTURA DOS POLARONS E BIPOLARONS NO PROCESSO REDOX DA POLIANILINA	. . . . .35
Figura 1.27: VOLTAMPEROGRAMA DO FILME DE POLIANILINA. Meio $\text{NH}_4\text{F} \cdot 2,35\text{HF}$ Ouro/Poliéster, 20mV/s (Vs. $\text{Cu}/\text{CuF}_2$ )	. . .37
Figura 1.28: VOLTAMPEROGRAMA DO FILME DE POLIANILINA. Meio Perclórico Ouro/Poliéster, 20mV/s (Vs. $\text{Ag}/\text{Ag}^+ 10^{-2}\text{M}$ )	.38
Figura 2.1: DIAGRAMA REPRESENTATIVO DA ASSOCIAÇÃO INTERATÔMICA PARA FORMAÇÃO DE BANDAS EM UM CRISTAL	. . . . .44

Figura 2.2: DIAGRAMA REPRESENTATIVO DE UM METAL COM DISTÂNCIA INTERATÔMICA DE EQUILÍBRIO $d_M$ , MOSTRANDO SOBREPOSIÇÃO ENTRE BANDAS DE VALÊNCIA E CONDUÇÃO .....	45
Figura 2.3: DIAGRAMA REPRESENTATIVO DE UM ISOLANTE COM DISTÂNCIA INTERATÔMICA DE EQUILÍBRIO $d_I$ , E A BANDA DE VALÊNCIA PREENCHIDA SEPARADA DA BANDA DE CONDUÇÃO POR UM GRANDE <i>gap</i> .....	45
Figura 2.4: DIAGRAMA REPRESENTATIVO DE UM SEMICONDUTOR COM DISTÂNCIA INTERATÔMICA DE EQUILÍBRIO $d_S$ , COM A BANDA DE VALÊNCIA PREENCHIDA SEPARADA DA BANDA DE CONDUÇÃO POR UM PEQUENO <i>gap</i> ....	46
Figura 2.5: REPRESENTAÇÃO DE BANDAS DE UM SEMICONDUTOR .....	47
Figura 2.6: DOPAGEM DA POLIANILINA. A) Cadeia Neutra, B) <i>Polaron</i> , C) <i>Bipolaron</i> .....	49
Figura 2.7: BARREIRA DE SCHOTTKY. Metal/ Semicondutor Tipo-p em contato retificante ( $\phi_S > \phi_M$ ) .....	51
Figura 2.8: CONTATO ÔMICO. Metal/Semicondutor Tipo-p ( $\phi_S < \phi_M$ ) ..	51
Figura 2.9: FOTOELETRODO SEMICONDUTOR. Fotocatodo Tipo-p ..	52
Figura 2.10: DIAGRAMA DO SISTEMA DE CARACTERIZAÇÕES FOTOELETROQUÍMICA. T= Eletrodo de Trabalho, A= Eletrodo Auxiliar, R= Eletrodo de Referência, CF= Célula Fotoeletroquímica, B= Filtro, L= Colimador, F= Flash, E= Fontes CC, S= Sistema Relê, G= Gerador de Função/Trigger, P= Potenciostato, I= Registrador, C= Coulômetro .....	53
Figura 2.11: FOTOVOLTAMPEROGRAMA DA POLIANILINA. Meio Perclorato de Lítio 0,1 M/Acetonitrila, 2 mV/s Ouro/Poliéster (Vs. Ag / Ag <sup>+</sup> 10 <sup>-2</sup> M) .....	55
Figura 2.12: FOTOVOLTAMPEROGRAMA DA POLIANILINA. Meio NH <sub>4</sub> F.2,35HF, 5 mv/s, Ouro/Poliéster (Vs. Cu/CuF <sub>2</sub> ) .....	56
Figura 2.13: FOTOVOLTAMPEROGRAMA DA POLIANILINA. Meio Ácido Perclórico 1 mv/s, Ouro/Poliéster (Vs. Ag/Ag <sup>+</sup> 10 <sup>-2</sup> M) .....	57
Figura 2.14: MODELOS DO SISTEMA DE FOTOELETROQUÍMICA PARA A CURVA ANÓDICA.	

	A) Metal/ Filme Isolante/ Solução (Forma Reduzida da Polianilina), B) Contato metal/ semicondutor retificante e semicondutor/ solução ôhmica, C) Junção Tipo p-n (Região da Esmeraldina) .....	58
Figura 2.15:	CIRCUITO EQUIVALENTE DE UMA JUNÇÃO p-n .....	60
Figura 2.16:	FOTOCRONOAMPEROGRAMAS A 0,4V. A) Fotodiodo Comercial, B) Sistema Polianilina/ Perclorato de Lítio 0,1M em Acetonitrila, Ouro/ Poliéster (Vs. Ag/Ag <sup>+</sup> 10 <sup>-2</sup> M) .....	61
Figura 2.17:	INTENSIDADE DE FOTOCORRENTE Vs. DURAÇÃO DA LUZ .....	61
Figura 3.1:	MONTAGEM SÓLIDA METAL 1/ SEMICONDUTOR/ METAL 2 .....	67
Figura 3.2:	ESQUEMA DE CONEXÃO DOS TERMINAIS AO FOTODIODO PARA CARACTERIZAÇÃO DA FOTOCORRENTE RÁPIDA POR VARREDURA DE POTENCIAL .....	67
Figura 3.3:	FOTOVOLTAMPEROGRAMA DA POLIANILINA. Meio ácido perclórico 1M, entre 0,4 e 0,6 V, (Vs Ag / Ag <sup>+</sup> 10 <sup>-2</sup> M). A) Platina, B) Eletrodo de vidro, C) Ouro / Poliéster .....	69
Figura 3.4:	MEDIDAS DE FOTOCORRENTE Vs. POTENCIAL PARA: A) Fotodiodo Comercial, B) Célula Ouro/ Polianilina/ Alumínio .....	70
Figura 4.1:	FOTOEXCITAÇÃO DE UM ELÉTRON DE UM ESTADO LOCALIZADO NA BANDA DE VALÊNCIA ATÉ UM NOVO ESTADO NA REGIÃO DO <i>gap</i> .....	74
Figura 4.2:	DIFERENTES FAIXAS DE ENERGIA DA LUZ POLICROMÁTICA .....	76
Figura 4.3:	ESPECTRO DE ABSORÇÃO DA FORMA ESMERALDINA NO UV-VISÍVEL E INFRAVERMELHO .....	77
Figura 4.4:	FOTOVOLTAMPEROGRAMA DA POLIANILINA PREPARADA VIA: A) Química, meio 0,1 M LiClO <sub>4</sub> /Acetonitrila; B) Potenciostática, meio NH <sub>4</sub> F.2,35 HF .....	78
Figura 5.1:	VOLTAMPEROGRAMA DA POLIANILINA COM A INDICAÇÃO DAS REGIÕES CAPACITIVA E FARÁDICA ..	85
Figura 5.2:	ESTRUTURA DA DUPLA CAMADA NA INTERFACE POLÍMERO/SOLUÇÃO, S <sub>o</sub> = sítios oxidados na cadeia,	

<p><math>C_1</math>= contra íons fortemente ligados, <math>C_F</math>= contra íons distantes,  <math>l</math>= espessura da dupla camada .....</p>	.86
<p><b>Figura 5.3: FOTOCORRENTE EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE DE VARREDURA EM MEIO <math>NH_4F \cdot 2,35HF</math> (vs <math>Cu/CuF_2</math>).</b>  A) 50mV/s B) 2mV/s .....</p>	.88
<p><b>Figura 5.4: FOTOCORRENTE ELETROQUÍMICA EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO PERCLÓRICO .....</b></p>	.89
<p><b>Figura A.1: FOTOVOLTAMPEROGRAMA DO POLI(3-METILTIOFENO) SOBRE PLATINA. Meio Perclorato de Lítio 0,1M/Acetonitrila, 1mV/s (<math>Ag/Ag^+10^{-2}M</math>) .....</b></p>	.96
<p><b>Figura A.2: FOTOVOLTAMPEROMETRIA DO POLIPIRROL SOBRE PLATINA. Meio Perclorato de Lítio 0,1M/Acetonitrila, 5mVs (vs. <math>Ag/Ag^+10^{-2}M</math>) .....</b></p>	.97

## **Tabelas**

Tabela 1.1: SUPORTES E MEIOS COMUMENTE UTILIZADOS NA SÍNTESE ELETROQUÍMICA DA POLIANILINA . . . . .	12
Tabela 2.1: RELAÇÃO DE CONTATOS RETIFICANTE Vs. ÔHMICO . .	50

$E_p$  = Energia de Polarização de um cristal em função da distribuição de elétrons nas vizinhanças dos buracos

$e_x$  = Sentido dos elétrons estabelecido pelo campo externo na fase anódica

$\epsilon$  = Constante Dielétrica do Material

$\epsilon_0$  = Permissividade no Vácuo ( $8,86 \times 10^{-4} \text{Fcm}^{-1}$ )

$Q_s$  = Densidade de Carga de Síntese

$D$  = Espessura do Filme

$F$  = Constante de Faraday = 96500 C/mol

$V$  = Volume Molar da Anilina =  $91,1 \text{cm}^3/\text{mol}$

$r$  = Fator de Rugosidade do Eletrodo de Trabalho

$z$  = Número de Elétrons envolvidos por Mol de Monômero

$h$  = Constante de Planck ( $6,626 \times 10^{-34} \text{Js}$ )

$\bar{\nu}$  = Número de Onda ( $\text{cm}^{-1}$ )

$c$  = Velocidade da Radiação Eletromagnética

$\lambda$  = Comprimento de Onda (nm)

$E_f$  = Energia do Foton (eV)

$\nu$  = Frequência ( $\text{S}^{-1}$ )

$K_a$  = Constante de equilíbrio de ionização da água

$K_s$  = Constante de equilíbrio de ionização de um semiconductor

$I_c$  = Corrente capacitiva

$C$  = Capacitância

$t$  = Tempo

$C_{H^+}$  = Concentração de íons hidrogênio

$C_{OH^-}$  = Concentração de íons hidroxila

$n_e$  = Número de moles de espécies eletroativas no semiconductor

$Q_f$  = Carga farádica (C)

$n$  = Número de elétrons envolvidos

$S_o$  = Sítios oxidados na cadeia

$C_1$  = Contra íons fortemente ligados

$C_F$  = Contra íons distantes

$l$  = Espessura da dupla camada

$I_{\text{tot}}$  = Corrente fotoeletroquímica

$I_{\text{PF}}$  = Corrente prevista pela equação de Poole-Frenkel

$A$  = Constante de proporcionalidade da equação de Poole-Frenkel

$P_e$  = Probabilidade de escape

$P_{\text{PF}}$  = Probabilidade de escape segundo Poole-Frenkel

---

## INTRODUÇÃO GERAL

O termo polímero representa um grande número de substâncias, algumas de ocorrência natural, outras sintéticas. O início de sua utilização pelo homem se confunde na história. No entanto, o desenvolvimento sintético teve início em princípios do século XX, sob base ainda empírica. Apenas às vésperas da segunda guerra mundial os polímeros começaram a ser preparados e se começou a entender os conceitos que envolvem esta classe de materiais <sup>(1)</sup>.

A idéia de se associar as propriedades mecânicas dos polímeros clássicos e as propriedades elétricas dos metais ocorreu por volta dos anos 50, pela incorporação de cargas condutoras a matrizes isolantes, os chamados condutores extrínsecos, resultando em materiais com incrementos de condutividades de até 8 ordens de grandeza <sup>(2)</sup>.

Polímeros conjugados contendo elétrons deslocalizados, os chamados condutores intrínsecos, têm sido estudados especialmente à partir da última década, revelando propriedades semicondutoras destes sistemas, que apresentam uma redução de energia na banda proibida ( $gap < 2,0$  eV), em relação aos polímeros isolantes usuais. Após “dopagem” estes materiais podem ter sensíveis incrementos na condutividade, até a faixa dos semicondutores inorgânicos <sup>(3)</sup> ou mesmo superiores <sup>(4)</sup>.

Estudos de fotocondutividade de polímeros tem sido conduzidos , à partir da descoberta da possibilidade de aplicação como semicondutores, inicialmente com polivinil carbazóis <sup>(5,6)</sup>, extendendo-se, em seguida, aos poliaromáticos conjugados como polianilina <sup>(7-10)</sup> e polipirrol <sup>(11)</sup>.

Apesar da fotocorrente eletroquímica vir sendo estudada nestes e, em menor volume, em outros polímeros, os estudos apresentados na literatura tem sido caracterizados pela aplicação tecnológica, em especial na área de proteção anticorrosiva de células fotovoltaicas <sup>(12-15)</sup> e a fotocondutividade na área de xerografia <sup>(16-18)</sup>. Não se tem levado em conta alguns aspectos de grande importância para avaliação do fenômeno como, a natureza do eletrodo, os meios eletrolíticos, além das características estruturais do polímero. Estes fatores associados a informações essenciais sobre a fonte de luz empregada, encontram-se abordados neste trabalho, tomando-se como exemplo a polianilina.

O objetivo deste trabalho foi, portanto, aprofundar estudos, com raízes já segmentadas no CENG/DRF/LCH/EM, no campo de fotoeletroquímica da polianilina, podendo ser resumido nos seguintes pontos:

- **Sugestão de um modelo para sustentação do fenômeno de fotocorrente eletroquímica da polianilina;**
- **Avaliação do comportamento da fotocorrente eletroquímica com respeito à natureza e concentração da solução eletrolítica, eletrodo de trabalho, faixa de potenciais de fotoatividade, método de preparação do polímero e comprimento de onda da luz incidente;**
- **Aplicação das técnicas de voltamperometria (voltametria cíclica) e cronoamperometria, sob luz pulsada, para caracterização do fenômeno de fotocorrente eletroquímica.**

Assim, o Capítulo 1 enfoca a apresentação do polímero em estudo, a polianilina, desde um breve histórico, mecanismo e métodos de síntese, até a discussão mais detalhada das metodologias, sistemas e reagentes utilizados nas sínteses e caracterizações dos filmes preparados para uso no trabalho.

O Capítulo 2 é dedicado basicamente à abordagem do fenômeno da fotocorrente eletroquímica, envolvendo teorias, modelo, comportamento semicondutor do polímero e resultados experimentais, discutido dentro do sistema teórico apresentado.

Os Capítulos 3, 4 e 5, abordam sistematicamente as condições de contorno que foram consideradas para a conclusão do Capítulo 2. Entretanto, tem fundamental importância uma vez que, além de definir eletrodo, meio e faixa de potenciais ideais para trabalho, permitem uma aferição do modelo apresentado, especialmente com relação à inversão do sentido da fotocorrente eletroquímica em função da “dopagem”.

Enfim, o Apêndice A aborda o fenômeno em outros dois polímeros de vasta utilização no estudo de polímeros condutores.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. C. T. Greenwood e W. Banks; "Synthetic High Polymers" Olive & Boyd, Edinburgo, 1ª ed., (1968) 4
2. D. A. Seanor, "Electrical Properties of Polymers", Academic Press, Nova Iorque, 1ª ed., (1982) 2
3. G. P. Evans, Adv. Electrochem. Sci. Eng., 1(1990)1
4. N. Basescu, Z. X. Liu, D. Moses, A. J. Heeger, H. Naarmann e N. Theophilou, Proc. Intern. Winter Scholl, Kirchberg, (1987) 9
5. M. Stolka e D. M. Pai, Adv. Polym. Sci., 29(1978)1
6. A. Itaya, K. Okamoto e S. Kusabayashi, Bull. Chem. Soc. Jpn., 58(1985)2078
7. P. Z. Shen e Z. Q. Tian, Electrochim. Acta, 34(1989)1611
8. M. Kaneko e H. Nakamura, J. Chem. Soc., (1985)34
9. E. M. Genies e M. Lapkowski, Synth. Met., 24(1988)69
10. A. Volkov, These de Doctorat, Université de Paris VII, Paris, (1981) 52
11. T. Inoue e T. Yamase, Bull. Chem. Soc. Jpn., 56(1983)985
12. R. Noufi, A. J. Nozik, J. White e F. Warren, J. Electrochem Soc., 129(1982)2261
13. A. J. Frank e K. Honda, J. Phys. Chem., 11(1982)1933
14. T. Skotheim, I. Lundstrom, I. Prejza, J. Electrochem. Soc., (1981)1625
15. H. Yoneyama, M. Kitayama, Chem. Let., (1986) 657

16. Y. Kanemitsu, S. Imamura, Appl. Surf. Sci., **41**(1989) 544
17. J. Pacansky, R. J. Waltman, H. Coufal e R. Cox, Radiat. Phys. Chem., **31**(1988) 853
18. R. M. Schaffert, IBM J. Res. Develop., (1979) 75

## Capítulo 1

### POLIANILINA, UM EXEMPLO ADEQUADO

#### 1.1 INTRODUÇÃO

Informações detalhadas sobre polímeros eletroativos vêm sendo obtidas através da utilização de técnicas físico-químicas e espectroscópicas modernas, tornando mais curta a distância para se atingir a elucidação de algumas questões fundamentais que envolvem este estado sólido complexo, como mecanismo de polimerização, estrutura nos estados de oxidação, mecanismos redox, mecanismos de condução, dopagem, solvatação, etc.

Neste universo se enquadra o personagem deste trabalho, a polianilina, cujo comportamento sob a influência da luz foi inicialmente abordado por Dubois e cols. <sup>(1)</sup> em sistema fotovoltaico, por Shen e cols. <sup>(2)</sup> sob iluminação contínua e por Genies e cols. <sup>(3)</sup> sob iluminação pulsada. Estes autores observaram o comportamento notável da polianilina sob luz policromática. Ainda de forma preliminar, foram medidas fotocorrentes da ordem de 0,15 a 0,25  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  para filmes finos ( $< 1 \mu\text{m}$ ).

A polianilina é um dos polímeros condutores mais utilizados em estudos e aplicações em diversas áreas, em função de algumas características essenciais:

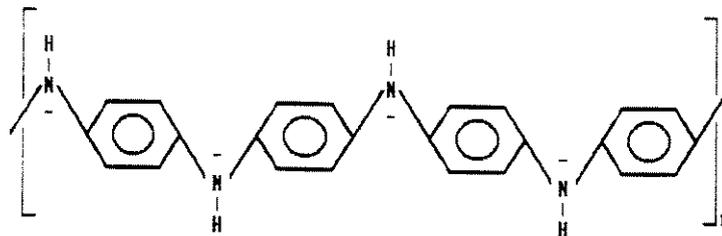
- a. Síntese e manipulação simples
- b. Grau de estabilidade ao ambiente
- c. Baixo custo das matérias-primas de base
- d. Alto rendimento de síntese

Os trabalhos iniciais registrados sobre a oxidação da anilina datam da primeira metade do século passado, quando o então chamado “negro de anilina”, era utilizado no tingimento de tecidos. No final do século XIX, entretanto, alguns trabalhos abordando a síntese eletroquímica apareceram. De Letheby <sup>(4)</sup> e Coquillon <sup>(5)</sup> a Green<sup>(6)</sup>,

pouco tempo se passou, entretanto, a polianilina já recebeu a nomenclatura de suas formas de oxidação, ou seja, era assunto de investigação científica.

A projeção do polímero nos meios acadêmicos como pertencente à classe dos polímeros conjugados poliaromáticos, só veio de fato a ocorrer à partir da década de 80.

Em realidade, o termo polianilina nomeia uma família de compostos com esqueleto básico constituído por anéis benzênicos interligados por um átomo de nitrogênio, **Figura 1.1**, resultando num sistema  $\pi$  altamente conjugado. Isto confere ao polímero propriedades específicas que justificam em parte a riqueza de seu comportamento, como sua estabilidade, hidrofobicidade e condutividade, que ainda podem ser modificados em função do grau e natureza da dopagem aplicada ao polímero<sup>(7)</sup>.



**Figura 1.1:** ESTRUTURA CONJUGADA POLIAROMÁTICA DA POLIANILINA

Algumas propriedades importantes da polianilina não serão sistematicamente abordadas no escopo deste trabalho, mas estão relacionadas com o comportamento fotoeletroquímico do polímero. Estas são:

- propriedades ácido-básicas, de fundamental importância na polianilina, e que a distingue de outros polímeros condutores<sup>(8)</sup>;
- caráter paramagnético, observado em polianilina produzida por via química e que caracteriza o caráter metálico do polímero <sup>(7)</sup>,e,
- propriedades eletrocromáticas, observadas em filme de polianilina em meio ácido aquoso, com a variação de cor de amarelo até azul em função do potencial aplicado ao eletrodo que suporta o filme <sup>(9,10)</sup>;

A transição isolante-condutor, observada com uma variação de 10 ordens de grandeza na condutividade, é função, além do grau e natureza da dopagem, da

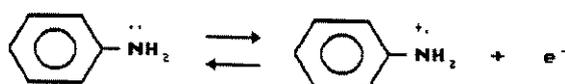
taxa de protonação, ou seja, do pH de equilíbrio do polímero. Das cinco formas de oxidação descritas para a polianilina, apenas uma é condutora, a oxidada protonada ou sal esmeraldina. Tem sido observado que a condutividade aumenta bruscamente a uma taxa de dopagem próxima a 0,3 ( $\pi = 10 - 10^2$  S/cm) (11,12).

Em função das observações preliminares sobre o comportamento fotoeletroquímico (13), condutividade e estabilidade, a polianilina demonstrou ser o polímero ideal como modelo para o estudo fotoeletroquímico de polímeros condutores devido sua facilidade de síntese, estabilidade e apresentação de sinais de fotocorrente eletroquímica reprodutíveis .

## 1.2 MECANISMOS E MÉTODOS DE SÍNTESE

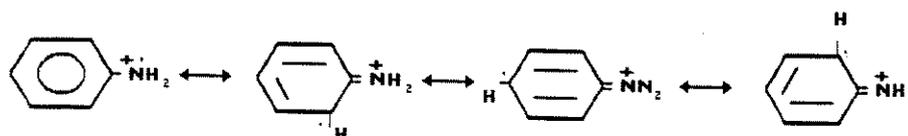
Polianilinas são facilmente obtidas por policondensação através da oxidação dos respectivos monômeros.

A primeira etapa da reação de polimerização da anilina e a etapa determinante da síntese, tem sido considerada por diversos autores (14-16) como sendo a oxidação do monômero. Esta gera um radical cation, de alta reatividade. A oxidação ocorre com a liberação de um elétron. É uma etapa independente do pH do meio, Figura 1.2.



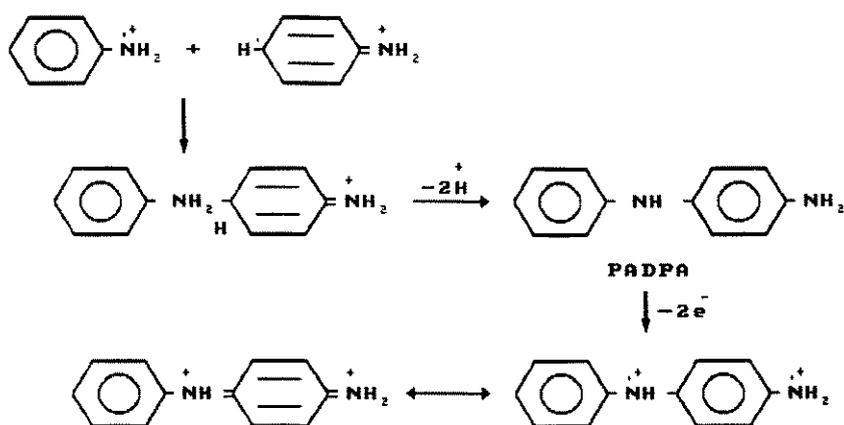
**Figura 1.2:** PRIMEIRA ETAPA DA OXIDACÃO DO MONÔMERO,GERACÃO DO RADICAL CATION

O radical cation é estabilizado por ressonância e pode ser representado pelas formas canônicas apresentadas na Figura 1.3.

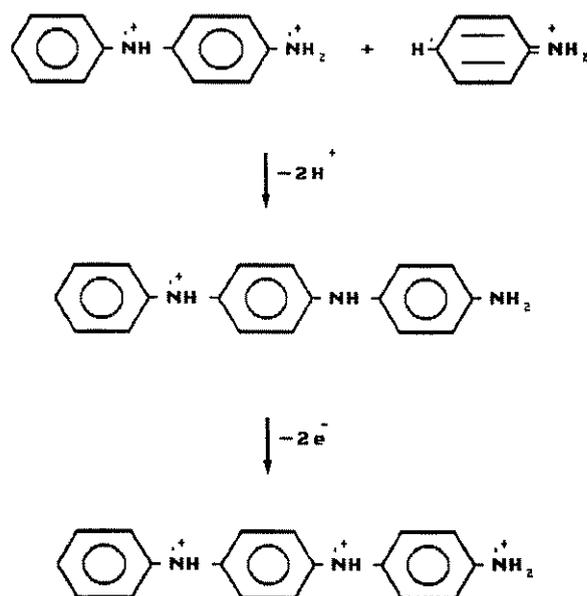


**Figura 1.3:** FORMAS CANÔNICAS DO RADICAL CATION

Através da identificação de um intermediário de síntese, a p-amino difenilamina (PADPA), cuja formação está representada na **Figura 1.4** foi proposto um mecanismo baseado na sucessão rápida de reações eletroquímicas e químicas (ECE)<sup>(14,17)</sup>. As etapas subsequentes se referem a oxidação da p-amino difenilamina, levando à progressão da cadeia, em função da incorporação de novos radicais cations <sup>(18)</sup>, com representação na **Figura 1.5**.

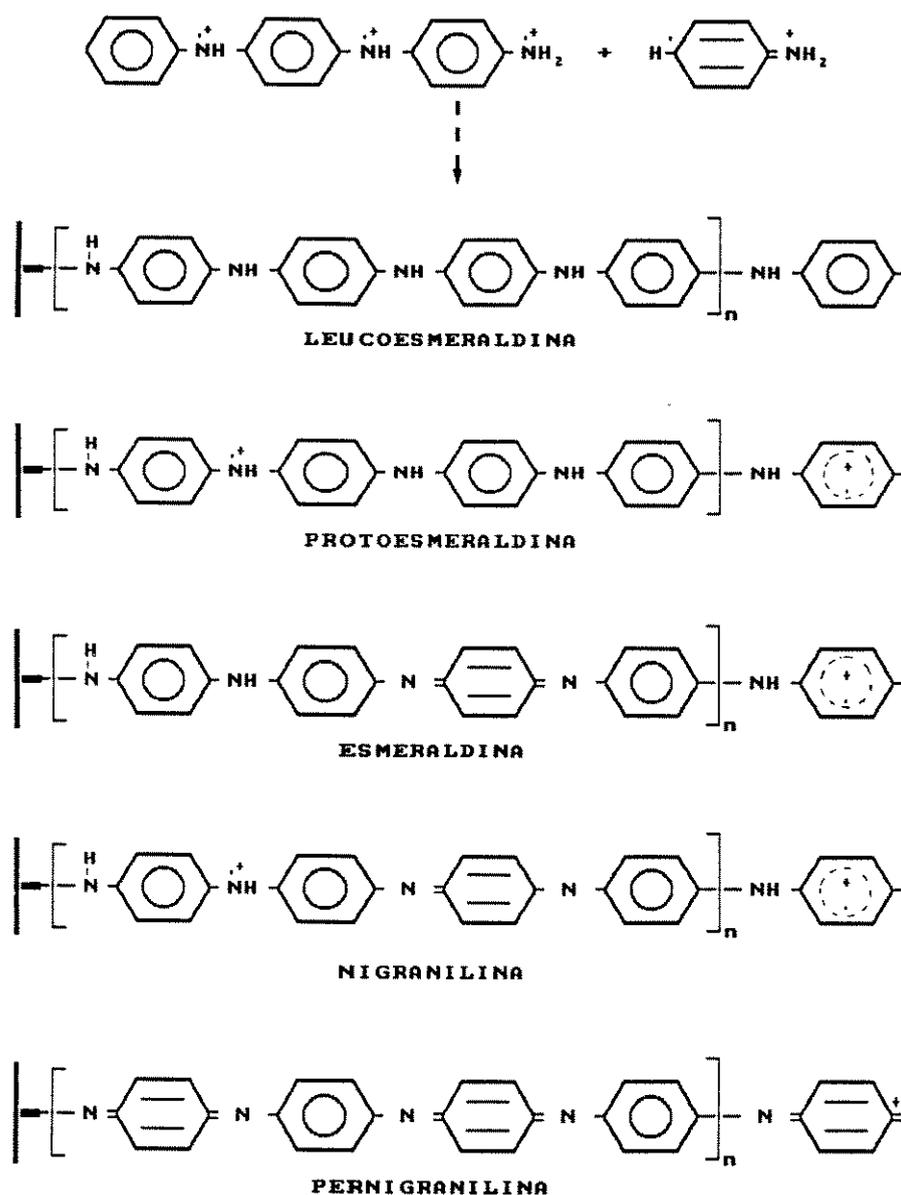


**Figura 1.4: MECANISMO DE FORMAÇÃO DA PADPA**



**Figura 1.5: INCORPORAÇÃO SUBSEQUENTE TIPO ECE**

As formas representadas na **Figura 1.6**, referem-se aos cinco estados de oxidação do polímero, acessíveis à partir de simples reações de óxido redução reversíveis.



**Figura 1.6:** REPRESENTAÇÃO DA POLIMERIZAÇÃO DA POLIANILINA E OS ESTADOS DE OXIDAÇÃO

Diversos outros mecanismos de polimerização são descritos na literatura, seguindo outros caminhos reacionais da p-amino difenilamina <sup>(19)</sup>. Estes

mecanismos de polimerização são consequência dos diversos métodos e meios de síntese, resultando em polianilinas com propriedades diferentes.

#### • Síntese Química

A síntese química da polianilina ocorre pela oxidação do monômero anilina, utilizando agentes oxidantes como dicromato ou iodato de potássio, água oxigenada ou persulfato de amônio <sup>(20,21)</sup>. As sínteses são conduzidas em meio ácido, geralmente sulfúrico ou clorídrico. A adição de sais do ácido correspondente ao meio de síntese tem provocado um aumento de condutividade no polímero sintetizado, indicando que este procedimento proporciona a diminuição da formação de oligômeros <sup>(22)</sup>.

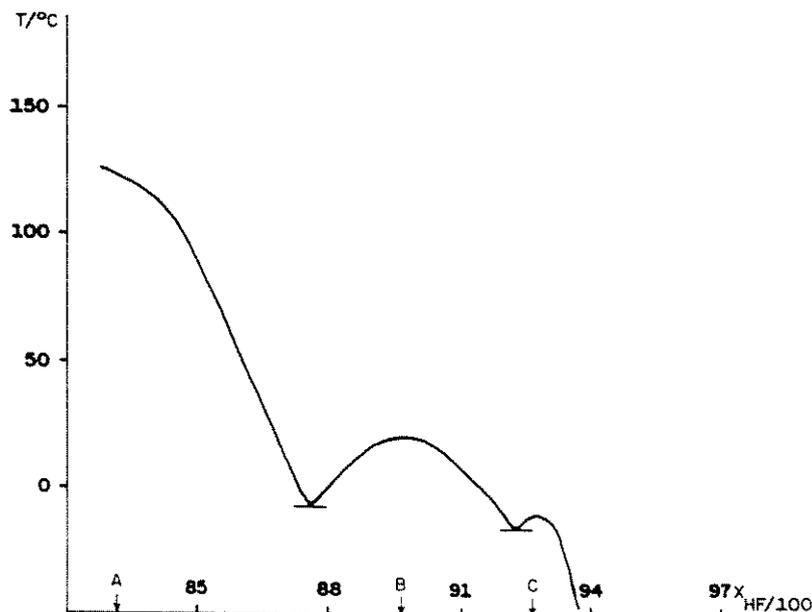
À partir da primeira metade dos anos oitenta <sup>(19)</sup>, tem-se empregado um meio inorgânico para a síntese da polianilina, obtido pela mistura eutética, líquida à temperatura ambiente, entre a amônia e ácido fluorídrico, na composição representada pela fórmula  $\text{NH}_4\text{F} \cdot 2,35\text{HF}$ . A concentração de ácido fluorídrico nesta mistura está próxima de 80 % em peso e a viscosidade em torno de 10 cp. Na **Figura 1.7** está representado o diagrama de fases da mistura <sup>(23)</sup>. A polianilina produzida neste meio tem mostrado alto peso molecular e grande estabilidade quando submetida a ciclos de oxidação e redução <sup>(24)</sup>.

O meio oxidante persulfato de amônio tem sido preferido em relação aos outros para condução da síntese da polianilina à temperatura ambiente, em função do bom rendimento e baixa taxa de formação de benzidina <sup>(25)</sup>. Este subproduto é indesejável devido à contaminação do polímero e à sua toxidez, uma vez que há suspeita de ação carcinogênica <sup>(26)</sup>.

Os bons resultados descritos na literatura <sup>(19)</sup> com utilização do oxidante persulfato de amônio e do meio  $\text{NH}_4\text{F} \cdot 2,35\text{HF}$ , motivaram, neste trabalho, a realização da síntese química da polianilina neste meio.

#### • Síntese Eletroquímica

Tem sido amplamente descrita na literatura a oxidação anódica da anilina. Em geral usam-se eletrodos inertes como platina <sup>(27-30)</sup>, ouro <sup>(31,32)</sup> ou carbono <sup>(33)</sup>. Também se depositou a polianilina em metais menos convencionais, tais como cobre e aços inoxidáveis <sup>(34)</sup>. Além disso usou-se eletrodos opticamente transparentes <sup>(3,9,10,16,29,34)</sup>. Na **Tabela 1.1** são apresentadas condições, suportes e meios utilizados.



**Figura 1.7:** DIAGRAMA DE FASES DA MISTURA AMÔNIA/ÁCIDO FLUORÍDRICO. A)  $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ , B)  $\text{NH}_4\text{F} \cdot 3\text{HF}$ , C)  $\text{NH}_4\text{F} \cdot 5\text{HF}$

A polianilina tem sido preparada por método potencioestático ou potenciodinâmico, em meios sulfúrico (pHs de 0 a 2) <sup>(27,30,31,33)</sup>, clorídrico (pH 1) <sup>(28)</sup>, perclórico <sup>(29,30)</sup>, tetrafluorbórico <sup>(29)</sup> ou  $\text{NH}_4\text{F} \cdot 2,35\text{HF}$  <sup>(3,9,10,16,34)</sup>. Em artigos mais recentes se descreve a síntese em meio orgânico <sup>(35,36)</sup>.

Resultados recentes demonstram que a morfologia do polímero é função do método de síntese, concentração do monômero e eletrólito suporte. Assim, meios perclórico, tetrafluorbórico e  $\text{NH}_4\text{F} \cdot 2,35\text{HF}$ , produzem polímeros com estrutura fibrilar, enquanto, nítrico, clorídrico e sulfúrico dão polímeros com estrutura granular <sup>(25)</sup>.

Neste trabalho, por razões já expostas anteriormente e, em função de melhor resposta fotoeletroquímica, as sínteses foram conduzidas de modo a obter depósitos com morfologia fibrilar.

**Tabela 1.1: SUPORTES E MEIOS COMUMENTE UTILIZADOS NA SÍNTESE ELETROQUÍMICA DA POLIANILINA**

CONC.ANI-LINA (M)	MEIO ELETROL. CONCENTRAÇÃO	PARÂMETROS VS. SCE	ELETRODO	REF.
*	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1M	VARREDURA -0,2 a +0,8V	Pt	(27)
0,01	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M	VARREDURA E= 0 a 1V	Au	(32)
0,1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M	VARREDURA 0 a 1V	Au	(31)
0,1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M	VARREDURA -0,2 a +0,8V ou E= 0,8V	C Vítreo	(33)
0,1	HCl 1M	VARREDURA 0 e 0,5V (Vs.Ag)	Pt	(28)
0,2	HClO <sub>4</sub> 1M	VARREDURA ( 10mV/s) -0,2 a +0,8V	Pt	(30)
1	HF 1,7M HClO <sub>4</sub> 2M	E= 0,7 V i=50µA/cm <sup>2</sup>	Pt ITO	(29)
1 a 0,01	NH <sub>4</sub> F.2,35HF	VARREDURA (10a100mV/s) -0,2 a 0,7V VS.(Cu/CuF <sub>2</sub> )	Au/PET Cu Aço Inox	(3) (9) (10) (16) (34)

\* Concentração não fornecida

## 1.3 PREPARAÇÃO DOS FILMES

### 1.3.1 CÉLULA PARA FOTOELETROQUÍMICA

Para realização das sínteses e medidas eletroquímicas, foi utilizada uma célula a três eletrodos desenvolvida no CENG/DRF <sup>(37)</sup>, com volume interno de 2 cm<sup>3</sup> e área de eletrodo exposta de 1 cm<sup>2</sup>. A **Figura 1.8** apresenta a célula expandida. A Versão 1 foi dedicada ao uso de eletrodos transparentes de ouro/poliéster, empregados em grande parte do trabalho experimental. Nesta montagem, o compartimento de referência (A), de vidro, é separado da solução de trabalho por capilar preenchido com material poroso e, fixo simetricamente ao compartimento auxiliar (B), também de vidro, sobre a base central (D). O sistema completo, face de suporte de trabalho ( C ), base central (D) e contra face (E), as três

usinadas em poliolefina halogenada, são prensadas, fixas por intermédio de quatro parafusos (F) e separadas pelos seguintes conjuntos de vedação:

- anel de vedação (G) [borracha halogenada]/eletrodo de trabalho/anel de vedação (G)
- anel de vedação (G)/janela transparente [polietileno de baixa densidade ou vidro]/anel de vedação (G)

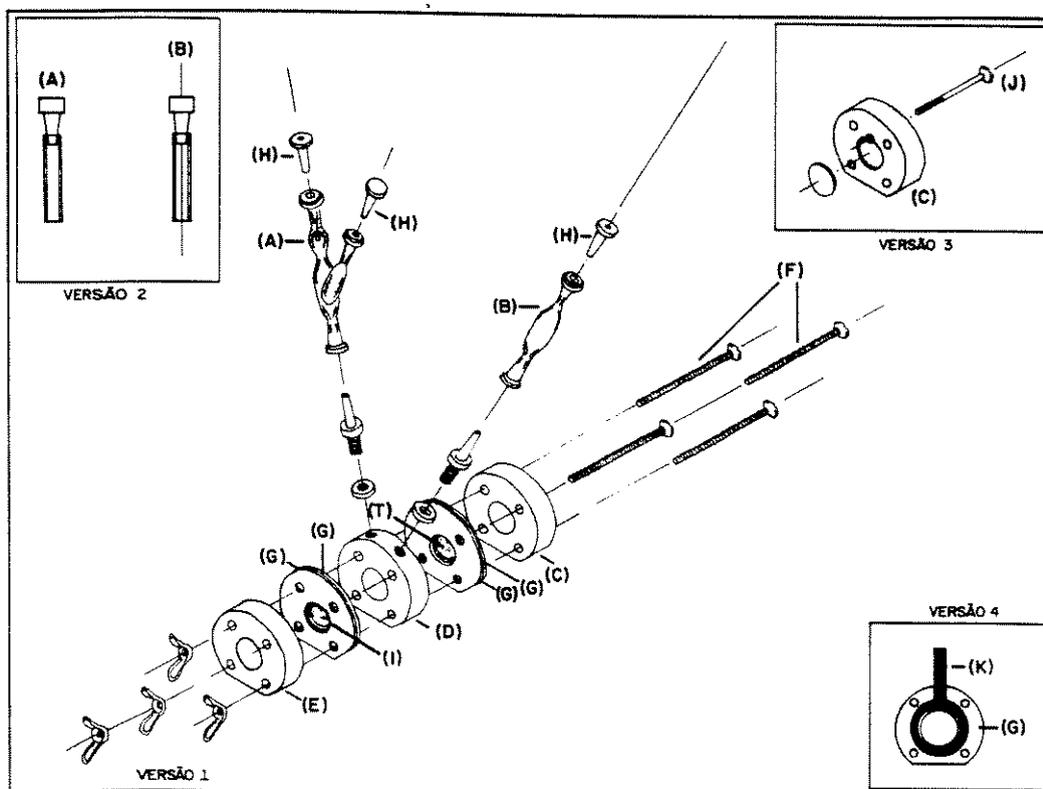
Nos experimentos conduzidos em meio fluorídrico, os compartimentos de referência (A) e auxiliar (B) foram, substituídos por tubos de polipropileno, Versão 2, mantendo conjuntos de vedação idênticos aos da Versão 1.

A Versão 3 da célula apresenta face de suporte de trabalho (C) sem furo central e, apenas com rebaixo para encaixe de eletrodo de trabalho metálico, além de furo na extremidade para contato elétrico via parafuso de latão estanhado (J). Neste caso, o conjunto de vedação no lado do eletrodo de trabalho é modificado, em relação à Versão 1, para apenas:

- anel de vedação (G), sobrepondo o eletrodo de trabalho metálico que se situa encaixado na face de suporte de trabalho (C)

Enfim, a Versão 4, contém um filme de dupla face cobre/adesivo, introduzindo uma superfície e terminal de contacto para uso de eletrodos de vidro condutor. Esta versão apresenta a seguinte modificação no conjunto de vedação, em relação à Versão 1:

- anel de vedação (G)/eletrodo de trabalho de vidro/filme de cobre (K) aderido em anel de vedação (G)



**Figura 1.8: CÉLULA FOTOELETROQUÍMICA**

## 1.3.2 ELETRODOS

### 1.3.2.1 ELETRODOS DE TRABALHO

Os eletrodos de trabalho utilizados experimentalmente foram:

- disco de platina de 2 cm<sup>2</sup>, tratado antes de cada procedimento de síntese, da seguinte maneira:
  1. Limpeza com ácido nítrico concentrado
  2. Limpeza com água
  3. Polimento com pastas obtidas pela dispersão de aluminas (3 a 1µm) em água
  4. Limpeza com água corrente e, posteriormente com água destilada
  5. Limpeza e secagem com acetona

- eletrodo transparente de ouro de 2 cm<sup>2</sup>, constituído de depósito fino ( 0.15 µm ) de ouro sobre filme de poli(tereftalato de etileno) ( 110 µm ), tratado antes de cada experimento de síntese com o seguinte procedimento:

1. Limpeza com água destilada
2. Limpeza e secagem com acetona

- eletrodo transparente de vidro ( R = 10 Ω/cm ), constituído, segundo análise por Espectroscopia de Fluorescência de Raios X, de vidro, recoberto por fino depósito de Óxido de Índio dopado com Sn; tratado, antes de cada experimento de síntese, pelo seguinte procedimento:

1. Limpeza com ácido nítrico diluído ( 1:1 )
2. Limpeza com água
3. Limpeza com água destilada
4. Limpeza e secagem com acetona

### 1.3.2.2 ELETRODO AUXILIAR

O eletrodo auxiliar utilizado, tanto para sínteses como para caracterizações, compôs-se de um fio de platina (  $\Theta = 1$  cm ), imerso na solução através do compartimento auxiliar (B), em sentido oposto e a 5 mm do eletrodo de trabalho. Após experimentos de síntese e caracterização eletroquímica, o procedimento de limpeza do eletrodo foi o seguinte:

1. Limpeza com ácido nítrico fumegante ( após sínteses ) ou diluído ( após caracterizações )
2. Lavagem com água
3. lavagem com água destilada
4. Secagem com acetona
5. Periodicamente o eletrodo foi submetido à chama oxidante

### 1.3.2.3 ELETRODO DE REFERÊNCIA

Em função da natureza do meio de trabalho, os eletrodos de referência utilizados foram:

- prata/cloreto de prata (  $\text{Ag}/\text{Ag}^+ 10^{-2} \text{ M}$  ), obtido pela imersão de um fio de prata (  $\Theta = 1 \text{ mm}$  ) em solução  $10^{-2} \text{ M}$  de nitrato de prata. Antes da imersão, o fio de prata foi limpo e polido através do seguinte procedimento:

1. Limpeza com água
2. Polimento com feltro embebido de solução aquosa saturada de alumina (  $\Theta = 1 \mu\text{m}$  )
3. Limpeza com água
4. Limpeza com água destilada
5. Limpeza e secagem com acetona

- cobre/fluoreto de cobre (  $\text{Cu}/\text{CuF}_2$  ), obtido pela imersão de fio de cobre 99,9 % (  $\Theta = 1 \text{ mm}$  ), imerso diretamente no eletrólito, neste caso, em solução fluorídrica. Antes da imersão, o fio de cobre foi limpo através do seguinte procedimento:

1. Limpeza com água
2. Limpeza com ácido nítrico concentrado
3. Limpeza com água
4. Limpeza com água destilada
5. Limpeza e secagem com acetona

### 1.3.3 APARELHAGEM E REAGENTES

Para síntese e caracterizações eletroquímicas dos filmes, foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Potenciostato EGG-PAR 362
- Coulômetro Tacussel IG 6 N
- Registrador IFELEC IF 3802

montados segundo o diagrama apresentado na **Figura 1.9**.

Os reagentes utilizados durante o trabalho experimental foram:

- ácidos perclórico 11 M, ácido nítrico fumegante 20 M (6 –15 % de dióxido de nitrogênio), ácido nítrico concentrado 15 M, hidróxido de amônio 13 M, acetona ( comercial e pa ), dimetil sulfóxido pa e nitrato de prata , PROLABO
- mistura eutética  $\text{NH}_4\text{F} \cdot 2,35\text{HF}$  COMHUREX
- Persulfato de amônio ALDRICH
- anilina Fluka, destilada sob vácuo e armazenada sob atmosfera de nitrogênio, ao abrigo da luz e à temperatura de 0°C.
- acetonitrila pa, PROLABO, destilada e mantida em caixa de luvas.
- perclorato de lítio, GSF CHEMICALS, seco em estufa à 100°C sob vácuo por 24 horas.

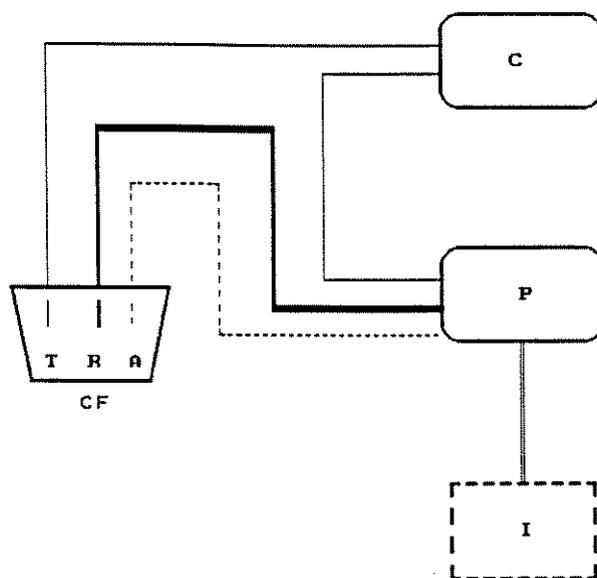
### 1.3.4 SÍNTESE QUÍMICA

A polianilina foi obtida quimicamente na forma de sólido negro esverdeado, após oxidação à 25°C, durante 5 horas, de 0,034 mol de anilina por 0,016 mol de persulfato de amônio em meio à solução de  $\text{NH}_4\text{F} \cdot 2,35\text{HF}$ , sob agitação. Após o período reacional, o sólido foi tratado com o seguinte procedimento:

1. Filtragem à vácuo
2. Neutralização com lavagens de  $\text{NH}_4\text{OH}$  1:1
3. Lavagem com água destilada
4. Lavagem com acetona

5. Seco em dessecador, sob vácuo, por 12 horas.

O sólido seco e triturado foi diluído em dimetil sulfóxido, na proporção de 10 g por litro de solução. Os filmes para as medições eletroquímicas e fotoeletroquímicas foram preparados pela evaporação do solvente em estufa a 60°C, de 0,05 ml de solução de polianilina/dimetil sulfóxido gotejados no centro do eletrodo de trabalho, cobrindo uma superfície superior à área exposta na célula eletroquímica, conforme a **Figura 1.10**.



**Figura 1.9: DIAGRAMA DO SISTEMA DAS SÍNTESES E CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS, T= Eletrodo de trabalho, R= Eletrodo de referência, A= eletrodo auxiliar, C= Coulometro, P= Potenciostato, I= Registrador**

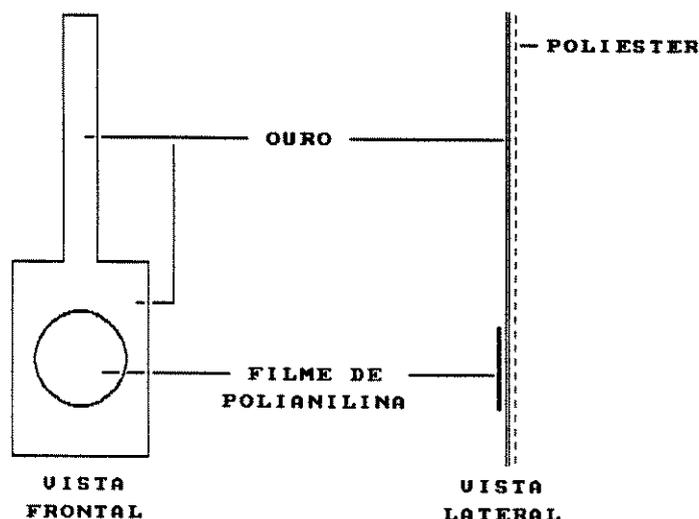
### 1.3.5 SÍNTESE ELETROQUÍMICA

A polianilina foi preparada eletroquimicamente por oxidação anódica, na forma de filme sobre os eletrodos de trabalho, à 25°C, utilizando as técnicas de síntese por voltametria cíclica,

- entre -0,4 e 0,4 V ( vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+10^{-2}\text{M}$  ) em solução 0,1 M de anilina em ácido perclórico 3 M (densidade de carga de oxidação  $Q_o = 50 \text{ mC.cm}^{-2}$ )
- entre -0.2 e 0,7 V ( vs.  $\text{Cu}/\text{CuF}_2$  )<sup>(25)</sup> em solução 0,1 M de anilina em  $\text{NH}_4\text{F.2,35HF}$  (densidade de carga de oxidação  $Q_o = 50 \text{ mC.cm}^{-2}$ )

ou síntese potencioestática,

- a 0,4 V ( vs. Ag/Ag+10<sup>-2</sup>M ) em solução de anilina em ácido perclórico 0,1 M (densidade de carga total  $Q_t = 50 \text{ mC.cm}^{-2}$ )
- a 0,7 V ( vs. Cu/CuF<sub>2</sub> ) em solução 0,1 M de anilina em NH<sub>4</sub>F.2,35HF (densidade de carga total  $Q_t = 50 \text{ mC.cm}^{-2}$ )



**Figura 1.10: DEPÓSITO DE POLIANILINA QUÍMICA SOBRE ELETRODO DE OURO/POLIÉSTER**

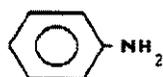
Após a síntese eletroquímica dos filmes, realiza-se o seguinte procedimento para posteriores caracterizações eletroquímicas ou fotoeletroquímicas:

1. Limpeza com água destilada, através do preenchimento da célula por três vezes
2. Limpeza com acetona pa, através do preenchimento da célula por três vezes
3. Secagem em dessecador sob vácuo por 15 minutos
4. Para os casos em que nas medidas eletroquímicas foi empregado eletrólito perclorato de lítio/acetonitrila, a secagem do ítem anterior foi prolongada por uma hora e o preenchimento da célula, bem como a preparação e armazenamento das soluções foram realizados em câmara de luvas, sob atmosfera inerte.

## 1.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

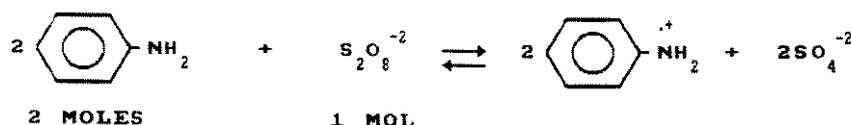
Antes de se iniciar uma discussão sobre síntese de polímeros condutores deve-se chamar a atenção para a importância da pureza dos reagentes na preparação da polianilina. Os trabalhos com polímeros condutores só encontram reprodutibilidade diante de uma rigorosa metodologia de purificações de reagentes e correta limpeza de eletrodos e célula, evitando que a presença de qualquer contaminante leve a possíveis deformações estruturais do polímero com oligômeros ou até mesmo codeposição dos contaminantes. Isto certamente prejudicaria a caracterização eletroquímica do polímero.

Assim sendo, associado aos procedimentos de preparação de eletrodos já descritos anteriormente, o monômero base para todas as sínteses, anilina (incolor  $d_{4}^{20} = 1,021\text{g/ml}$ ), **Figura 1.11**, fornecida com algum produto de oxidação, caracterizado pelo amarelamento da solução, foi destilada sob vácuo ( $P = 11\text{mmHg}$ ), à temperatura de  $(70 \pm 1)^{\circ}\text{C}$ . As frações foram caracterizadas por Espectroscopia de Infravermelho e Ressonância Magnética Nuclear RMN- $^1\text{H}$ .



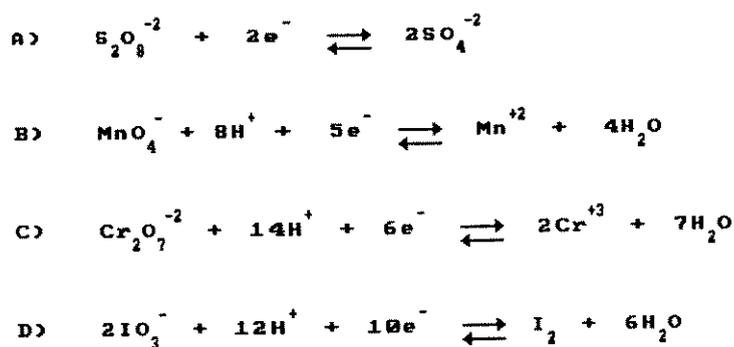
**Figura 1.11: MONÔMERO ANILINA**

A polianilina foi preparada quimicamente como descrito no item 1.3.4., utilizando a relação molar monômero/oxidante de 0,5, **Figura 1.12**, que à temperatura ambiente, promove um elevado rendimento de reação e taxa de formação de benzidina baixa, em torno de 3ppm <sup>(25)</sup>.



**Figura 1.12: REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DA POLIANILINA POR PERSULFATO DE AMÔNIO EM MEIO ÁCIDO**

O mecanismo, cinética e termodinâmica para a síntese química da polianilina ainda não estão plenamente estabelecidos. Portanto, torna-se um tanto difícil fixar as condições ideais de síntese, restando, apenas o empirismo, para o balanceamento da relação rendimento/qualidade final do produto. Deve-se observar, no entanto, que, na redução do reagente persulfato, não ocorre eliminação de água, como observado em outros oxidantes como permanganato, dicromato ou iodato. As semi-reações de oxidação destes reagentes são apresentadas na Figura 1.13.



**Figura 1.13:** SEMI-REAÇÕES DE REAGENTES DE OXIDAÇÃO A) Persulfato, B) Permanganato, C) Dicromato, D) Iodato

A eliminação de água é nociva ao meio  $\text{NH}_4\text{F}$ . 2,35 HF, causando sua decomposição. Em consequência disso obtém-se melhor rendimento e qualidade do polímero à temperatura ambiente no meio persulfato <sup>(25)</sup>.

Ainda se encontram discussões a respeito do número de elétrons envolvidos na oxidação do monômero anilina até esmeraldina. Valores de 2,30 <sup>(21)</sup> a 2,50 <sup>(20)</sup>, são encontrados na literatura. Há consenso de que a condutividade é pouco dependente da relação persulfato de amônio/anilina. Entretanto, se esta for mantida abaixo de 1, pode conduzir, em meios ácidos aquosos, a condutividades superiores a  $10 \text{ S.cm}^{-1}$  <sup>(19-21)</sup>, evitando a pós-oxidação do polímero produzido. Isto levaria a uma queda nas propriedades condutoras.

A solubilidade do polímero em solventes como dimetil sulfóxido (0,1%) e dimetil formamida (1%), possibilitam a sua manipulação após a síntese. A solubilidade também está relacionada ao peso molecular do produto.

Filmes regulares de polímeros podem ser produzidos por evaporação das soluções, após aplicação sobre superfícies. Independente dos parâmetros de tixotropia e tensão superficial, que deveriam também ser considerados, a evaporação do solvente representou o principal ponto crítico na preparação dos filmes. Numa solução ideal para deposição de filme, o polímero estaria diluído em uma mistura de solventes, com diferentes valores de pressão de vapor, de forma que sob aquecimento ou sob vácuo, não haveria formação de uma película sólida na interface polímero/ambiente.

Não deve deixar de ser observada a etapa de neutralização, que tem como objetivo, neutralizar resíduos ácidos do meio, além de levar o polímero à forma desprotonada (básica) da esmeraldina, mais estável ao ambiente e também mais solúvel.

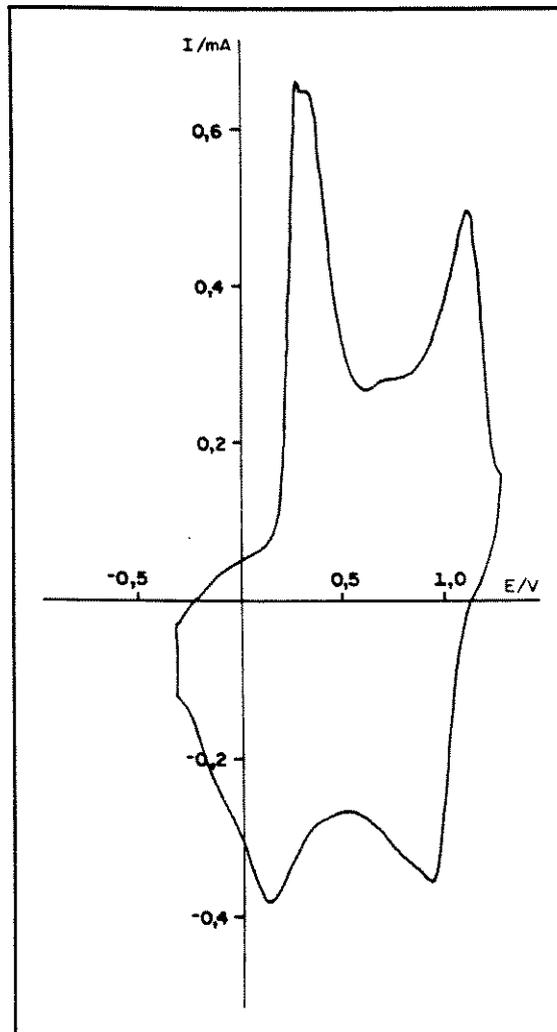
No procedimento descrito no item 1.3.4, a evaporação do dimetil sulfóxido para a formação do filme sobre o eletrodo de ouro/poliéster, foi acompanhada de formação de película na interface polímero/ambiente, com a consequente formação de bolhas devido à limitação da solubilidade da polianilina em poucos solventes. Estas bolhas foram formadas pela eliminação do solvente retido no interior da massa polimérica, resultando na irregularidade do filme.

Apesar de utilizar filmes irregulares as **Figuras 1.14 e 1.15** mostram que as respostas eletroquímicas dos filmes depositados sobre ouro/poliéster medidas em meio ácido perclórico 3 M e  $\text{LiClO}_4$  0,1 M/acetonitrila apresentaram intensidades de corrente dentro do esperado para a polianilina, com os dois picos de oxidação e respectivos picos de redução. Entretanto, observa-se a banda intermediária, característica da reticulação ou pós-oxidação do polímero <sup>(38)</sup>.

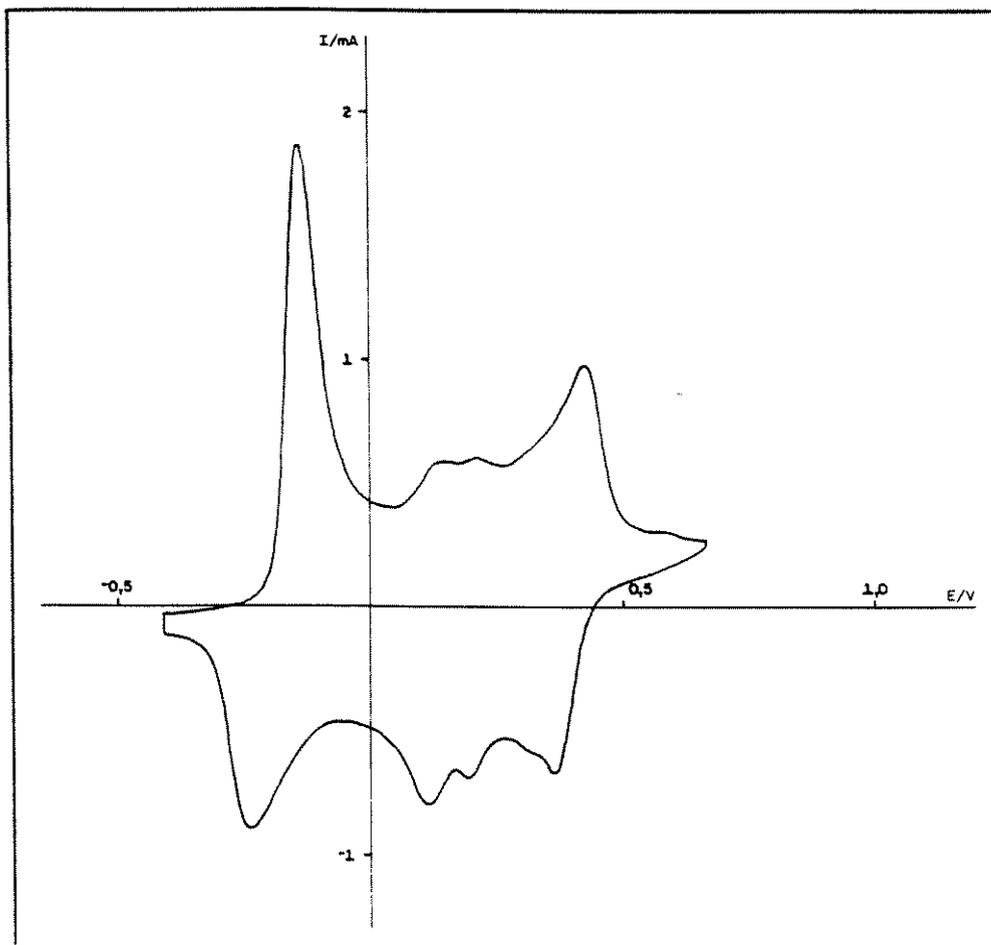
Apesar do mecanismo de síntese química ser pouco conhecido, a preparação via oxidação em meio líquido, apresenta-se como rota de síntese ideal para a produção em alta escala da polianilina.

As sínteses eletroquímicas por oxidação anódica, cíclica ou potencioestática devem ser precedidas de algumas etapas para determinar as condições de síntese:

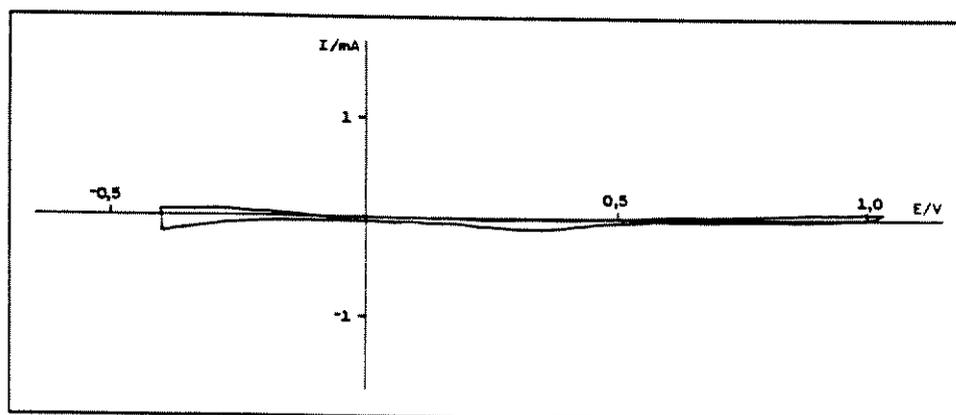
- Faixa de trabalho do eletrodo ou meio, isto é, região de potenciais onde o sistema de suporte se mantém inerte, não sofrendo processos redox que possam interferir nas características do polímero. Isto se faz, varrendo-se uma faixa ampla de potenciais, englobando a faixa pretendida de trabalho, como demonstrado na **Figura 1.16** para o eletrodo de platina.



**Figura 1.14:** VOLTAMPEROGRAMA DO FILME DE POLIANILINA QUÍMICA. Meio  $\text{LiClO}_4$  0,1M/Acetonitrila, 20 mV/s, Ouro/Poliéster (Vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$   $10^{-2}\text{M}$ )



**Figura 1.15:** VOLTAMPEROGRAMA DO FILME DE POLIANILINA QUÍMICA. Meio  $\text{HClO}_4$  3M, 20 mV/s, Ouro/Poliéster (Vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$   $10^{-2}\text{M}$ )



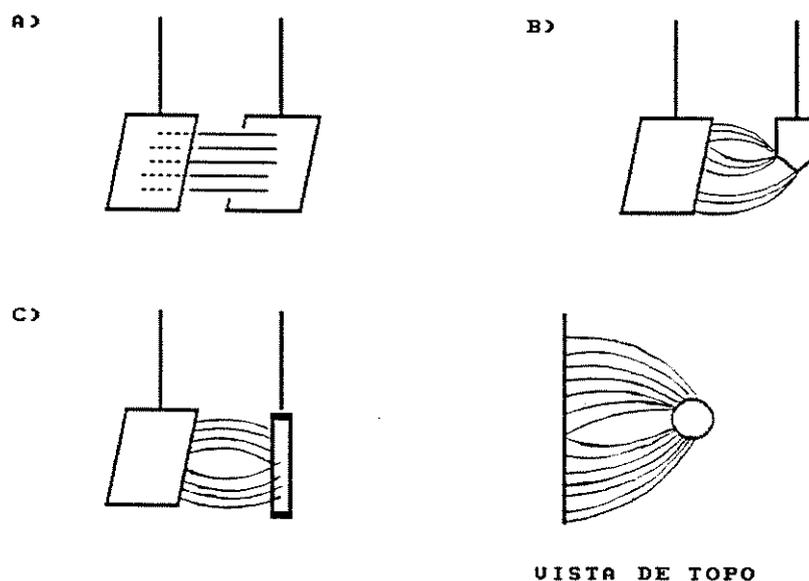
**Figura 1.16:** JANELA DE TRABALHO DO ELETRODO DE PLATINA. Meio  $\text{LiClO}_4$  0,1M/Acetonitrila, 20mV/s (Vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+ 10^{-2}\text{M}$ )

- Concentrações ideais de monômero e eletrólito para a síntese. Neste caso, partindo-se das observações encontradas na literatura <sup>(19)</sup> associadas aos resultados experimentais como, velocidade de crescimento do filme, regularidade, aderência ao eletrodo e resposta eletroquímica, puderam ser atingidos valores adequados. Estes foram 0,1 M do monômero tanto em meio perclórico 3 M como em  $\text{NH}_4\text{F} \cdot 2,35\text{HF}$ . Em ambos os meios a concentração do eletrólito é superior em uma ordem de grandeza à concentração do monômero, isto garante bons transportes de carga e massa durante a síntese, resultando em filmes homogêneos e aderentes.
- A polianilina se deposita à partir da formação do cation radical na faixa de potenciais entre  $-0,2$  e  $0,75\text{V}$  (Vs.  $\text{Cu}/\text{CuF}_2$ ) por varredura linear cíclica de potencial (voltametria cíclica) no meio  $\text{NH}_4\text{F} \cdot 2,35\text{HF}$  e entre  $-0,45$  e  $0,45\text{V}$  (Vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+ 10^{-2}\text{M}$ ) no meio perclórico. No entanto, nas sínteses utilizadas neste trabalho, os potenciais máximos aplicados foram reduzidos em 50mV, a fim de se

evitar oxidação dos filmes. A determinação destes parâmetros ideais de síntese foi conseguida através da voltametria cíclica, onde o potencial superior foi ajustado próximo ao segundo pico de oxidação e o inferior foi suficiente para permitir uma evolução homogênea dos ciclos. Em realidade a faixa de potencial ideal é aquela em que o ciclo se desenvolve homogeneamente, com incrementos regulares e ligeiramente crescentes de corrente, que podem ser acompanhados pela medida em série da carga, ciclo a ciclo. O potencial utilizado para a síntese potencioestática foi o limite máximo determinado na voltametria cíclica para os respectivos meios.

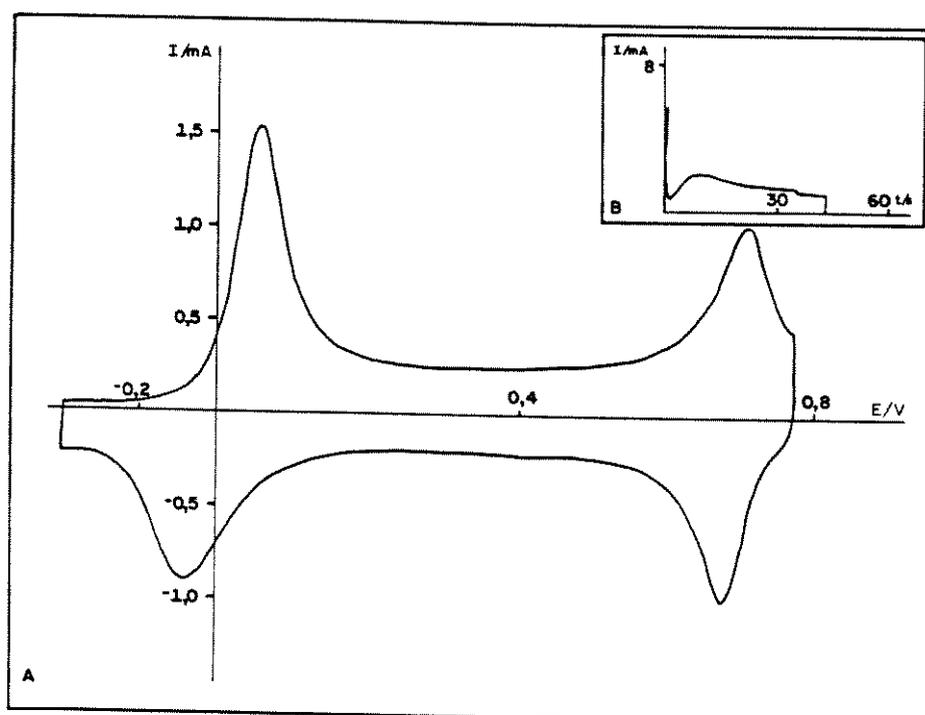
- Os eletrodos de trabalho e auxiliar devem estar posicionados, de preferência, paralelamente, permitindo linhas de correntes lineares, como observado na **Figura 1.17-A**, evitando, assim, irregularidades na espessura do filme ocasionadas por linhas de corrente oriundas de superfícies irregulares **Figura 1.17-B**.

Em função de limitações impostas pela célula e manipulação empregadas, utilizou-se eletrodo de trabalho plano e fio de grande superfície como eletrodo auxiliar, posicionado paralelamente à face, formando linhas de campo como apresentadas na **Figura 1.17-C**.



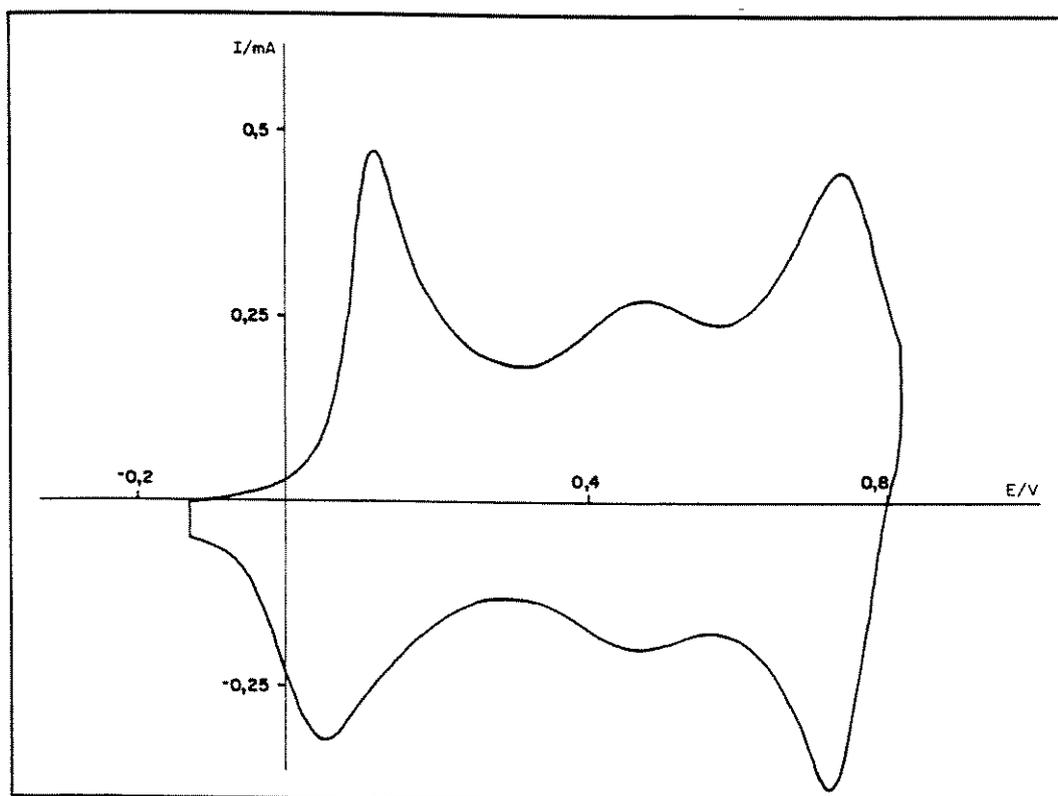
**Figura 1.17: LINHAS DE CAMPO ENTRE ELETRODOS. A) Placas Planas Paralelas, B) Placa/Fio Irregular, C) Placa/Fio Regular**

Experimentos anteriores indicaram que a síntese potencioestática da polianilina produz filmes irregulares e com morfologias inadequadas (27,30,33,39). Entretanto, no caso das sínteses conduzidas em meio  $\text{NH}_4\text{F} \cdot 2,35\text{HF}$ , sob as condições descritas no item 1.3.5, foram obtidos filmes sobre eletrodo ouro/poliéster com espessuras regulares, apresentando respostas eletroquímicas reprodutíveis e com baixo grau de reticulação. Suas propriedades foram similares à obtidas por varredura de potencial (voltametria cíclica). Na **Figura 1.18-A** está apresentado o voltamperograma após a síntese. Em meio perclórico, no entanto, os resultados são menos interessantes, uma vez que aparecem picos intermediários no voltamograma após síntese, **Figura 1.19**. Estes são interpretados na literatura como correspondentes à reticulação do polímero (38).



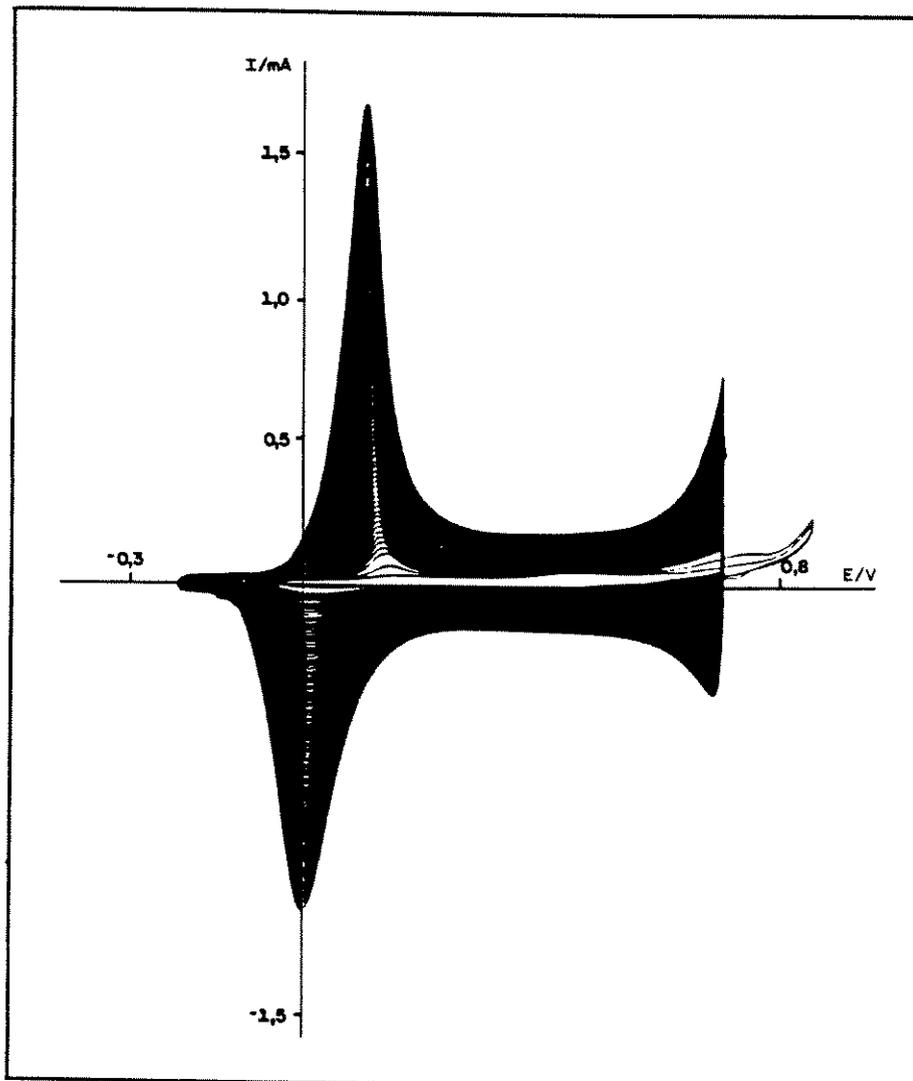
**Figura 1.18: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA POLIANILINA POTENCIOSTÁTICA. Meio  $\text{NH}_4\text{F} \cdot 2,35\text{HF}$  Ouro/Poliéster (Vs.  $\text{Cu}/\text{CuF}_2$ . A) Voltamperograma do Filme Após a Síntese, 20mV/s, B) Cronoamperograma de Síntese.**

A técnica de cronoamperometria pode ser utilizada para o acompanhamento da síntese eletroquímica potenciostática, representando um método poderoso para a identificação correta das condições de síntese. A aplicação de um potencial excessivamente alto e/ou utilização de alta concentração de monômero, resulta na rápida deposição de filmes irregulares e de baixa aderência, evidenciado pela intensidade do salto de corrente no cronoamperograma. Um filme aderente e regular, no entanto, é produzido pela deposição lenta do filme, a baixas concentrações do monômero e a potenciais inferiores aos de oxidação do produto, gerando um cronoamperograma com a corrente tendendo a um patamar, isento de pulso intenso<sup>(40,41)</sup>, como o demonstrado na **Figura 1.18-B**.



**Figura 1.19:** VOLTAMPEROGRAMA DO FILME POTENCIOSTÁTICO PRODUZIDO.  
Meio  $\text{HClO}_4$  3 M, 20 mV/s, ouro/poliéster (vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$   $10^{-2}\text{M}$ )

A síntese eletroquímica potenciodinâmica é o processo que permite melhor controle sobre o crescimento do filme polimérico. Este possibilita a ativação do eletrodo de trabalho e observação do crescimento homogêneo do filme, através do aumento



**Figura 1.20:** VOLTAMPEROGRAMA DE SÍNTESE. Meio  $\text{NH}_4\text{F} \cdot 2,35\text{HF}$ ,  $50\text{mV/s}$ , Ouro/Poliéster,  $E_m$  1ºCiclo =  $0,85\text{V}$  (Vs.  $\text{Cu}/\text{CuF}_2$ )

das áreas das curvas, ou seja, aumento da carga por ciclo. A síntese se processa, como discutido na seção 1.2, pela remoção de 2 elétrons e dois átomos de hidrogênio por unidade de monômero consumida. A **Figura 1.20** apresenta o voltamperograma de síntese em meio  $\text{NH}_4\text{F}$ , 2,35HF. A cada ciclo pode se distinguir dois processos:

- a. oxidação do polímero
- b. remoção de dois prótons

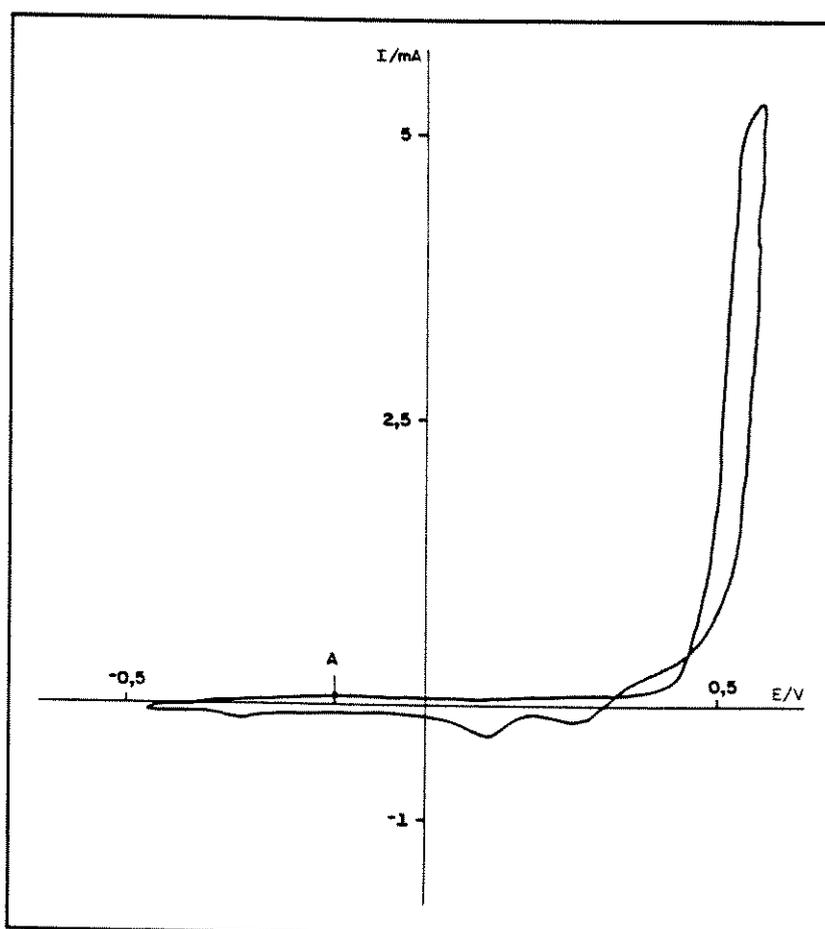
Geralmente os primeiros dois ciclos de uma síntese são usados para se promover a ativação do eletrodo, formando uma primeira camada de unidades monoméricas oxidadas na superfície, pela aplicação de um potencial mais alto que o utilizado durante a síntese.

Este processo de nucleação por sobrepotencial é também utilizado na deposição metálica, especialmente em substratos distintos do depósito, como é o caso dos eletrodos de trabalho. Deve-se ressaltar aqui a importância da limpeza e polimento dos eletrodos <sup>(42)</sup>.

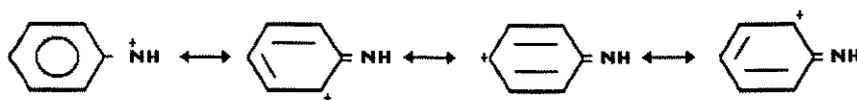
Observa-se que no primeiro e segundo ciclos, o primeiro pico de oxidação referente à etapa “a”, não aparece no voltamograma, **Figura 1.21**.

Após a formação dos primeiros oligômeros, o pico “A” começa a surgir e a magnitude da corrente será proporcional ao número de espécies oxidáveis presentes <sup>(43)</sup>. Um crescimento regular, isto é, com incrementos crescentes regulares, significa um acoplamento constante de unidades monoméricas.

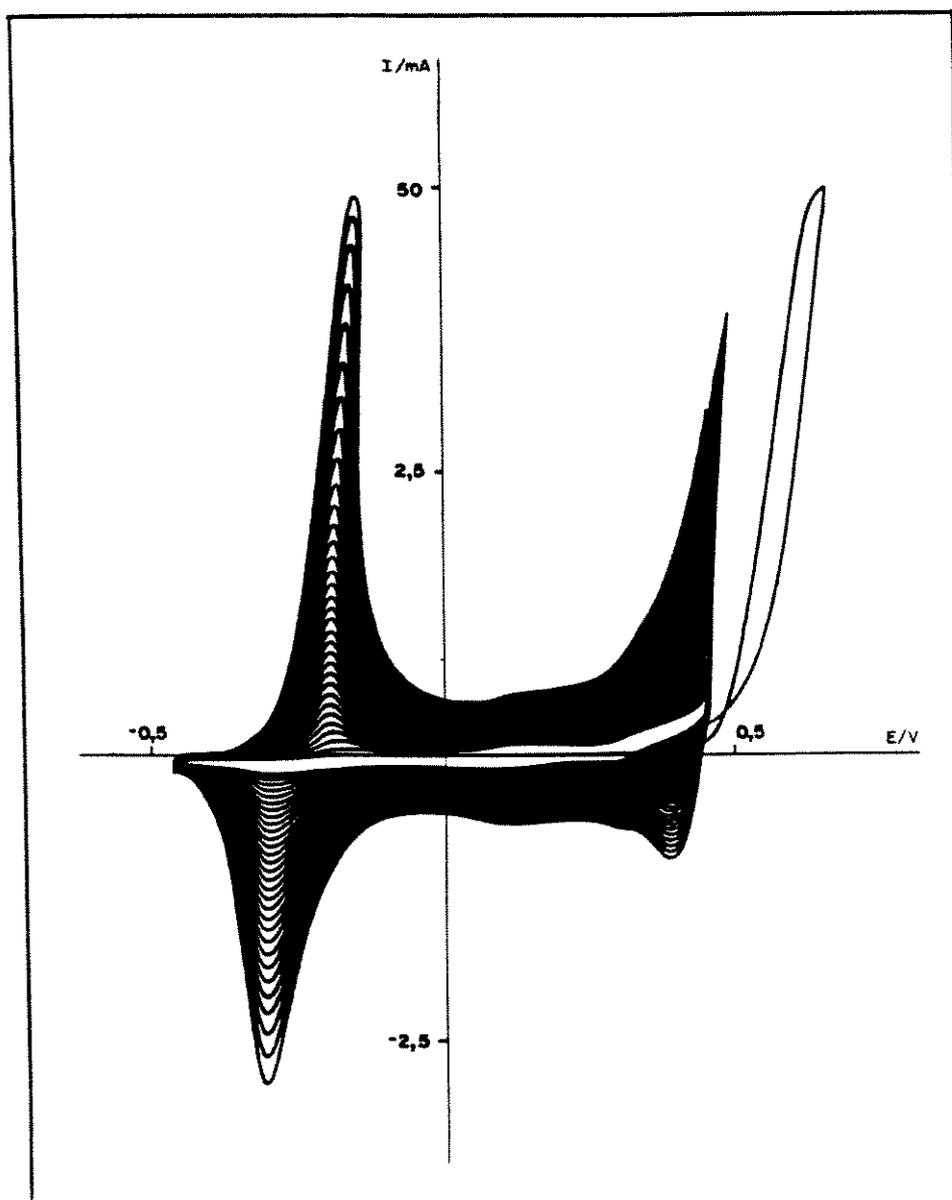
Se o potencial máximo de síntese é muito elevado, reações paralelas podem surgir, como a oxidação direta do monômero, gerando o cátion nitrênio, **Figura 1.22**. Em função das suas estruturas de ressonância, este cátion pode reagir também nas posições orto e para, provocando defeitos estruturais no polímero <sup>(25)</sup>. O voltamograma da **Figura 1.23** ilustra a formação do pico intermediário devido a aplicação do potencial elevado. Na **Figura 1.24** está representado o primeiro ciclo após a síntese em  $\text{HClO}_4$  3 M, podendo-se observar claramente a presença do terceiro pico (intermediário).



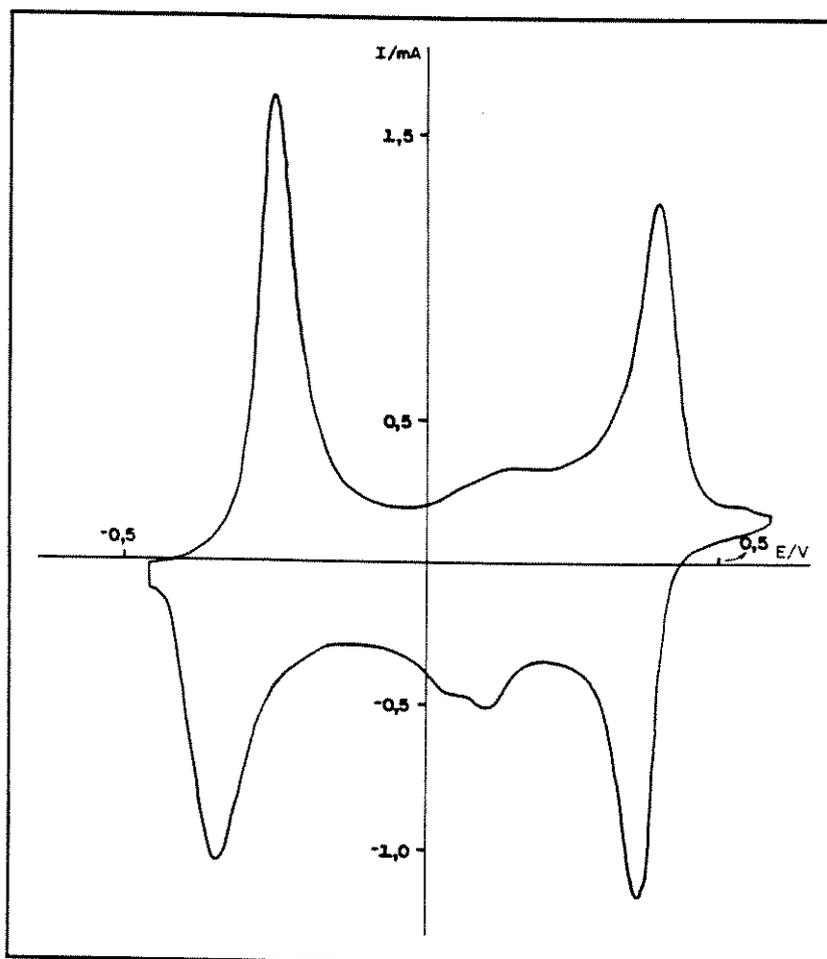
**Figura 1.21:** PRIMEIRO CICLO VOLTAMÉTRICO DE OXIDAÇÃO DA ANILINA.  
 Meio  $\text{HClO}_4$  3M, 50mV/s, Platina (Vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  10 $_2$ M)



**Figura 1.22:** FORMAS CANÔNICAS DO CÁTION NITRÊNIO

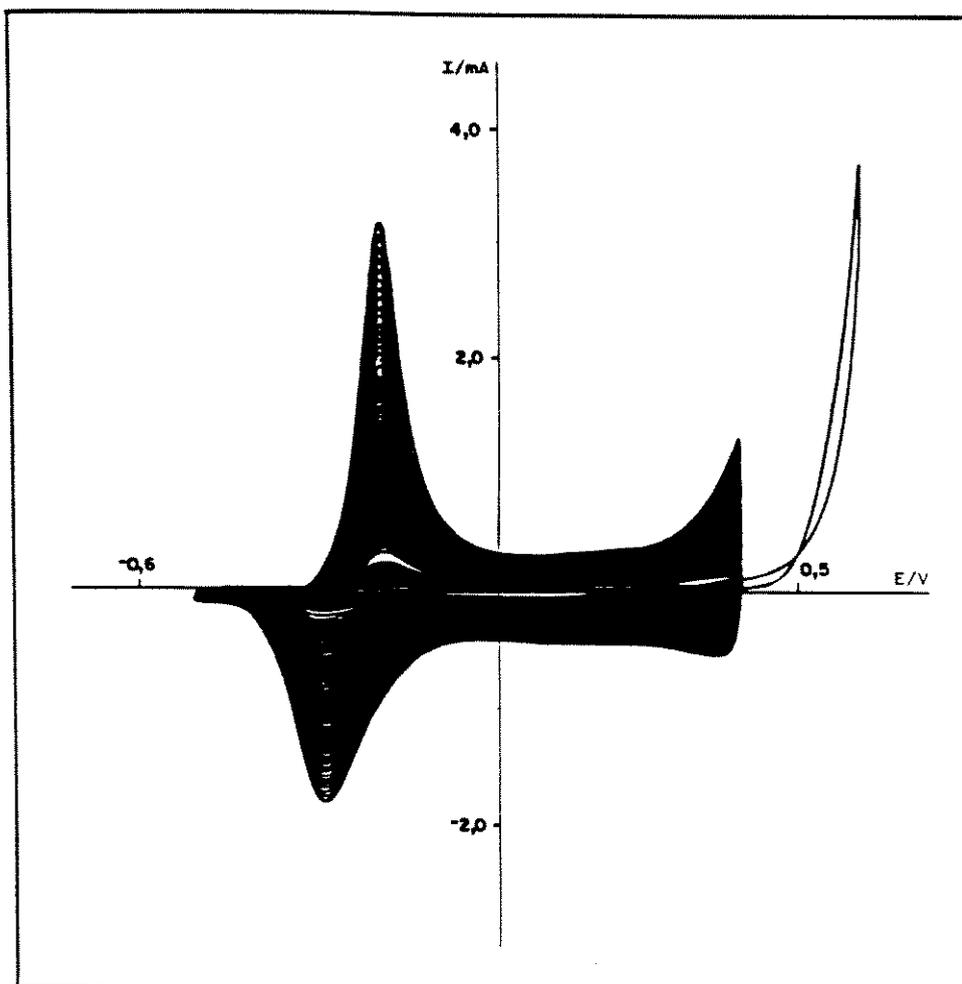


**Figura 1.23:** VOLTAMPEROGRAMA DE SÍNTESE EM SOBREPOTENCIAL. Meio  $\text{HClO}_4$  3M, 50mV/s, Platina,  $E_m = 0,6\text{V}$  (Vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+ 10^{-2}\text{M}$ )



**Figura 1.24:** VOLTAMPEROGRAMA DO FILME EM SOBREPOTENCIAL. Meio  $\text{HClO}_4$  3M, 1ºCiclo após Síntese, 20mV/s, Platina (Vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$   $10^{-2}\text{M}$ )

O voltamperograma das sínteses em condições apropriadas em meio perclórico 3 M, está apresentado na **Figura 1.25**.



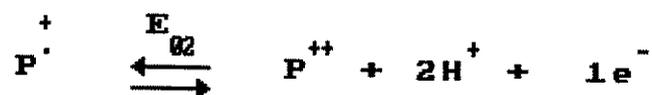
**Figura 1.25:** VOLTAMPEROGRAMA DE SÍNTESE. Meio  $\text{HClO}_4$  3M, 50mV/s, Ouro/Poliéster,  $E_m$  1º Ciclo= 0,6V (Vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$   $10^{-2}\text{M}$ )

A caracterização dos filmes de polianilina por voltamperometria, utilizando os eletrólitos de síntese em respectivas faixas de potenciais, denotam a presença de dois picos de oxidação e dois de redução:

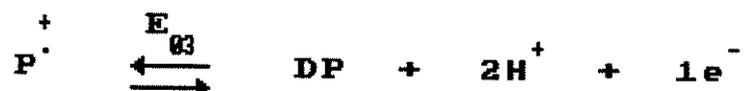
- O primeiro pico de oxidação segundo a literatura <sup>(24,29,43)</sup> se refere à oxidação da polianilina, etapa independente do pH:



- O segundo pico se refere a uma pós oxidação do cation radical:

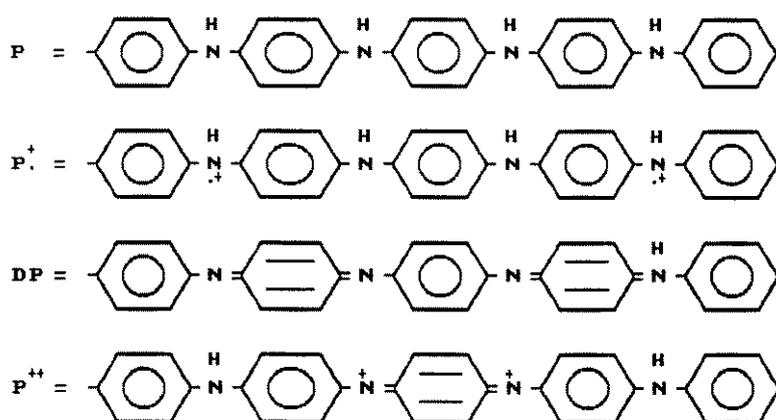


como proposto por Genies e colaboradores <sup>(24)</sup> ou



como proposto por MacDiarmid e colaboradores <sup>(29)</sup>.

Na Figura 1.26, estão representadas as espécies envolvidas.



**Figura 1.26: ESTRUTURA DOS POLARONS E BIPOLARONS NO PROCESSO REDOX DA POLIANILINA**

Os picos de redução se referem aos processos inversos, ou seja,

- o primeiro pico, à redução do produto da pós oxidação do polímero:



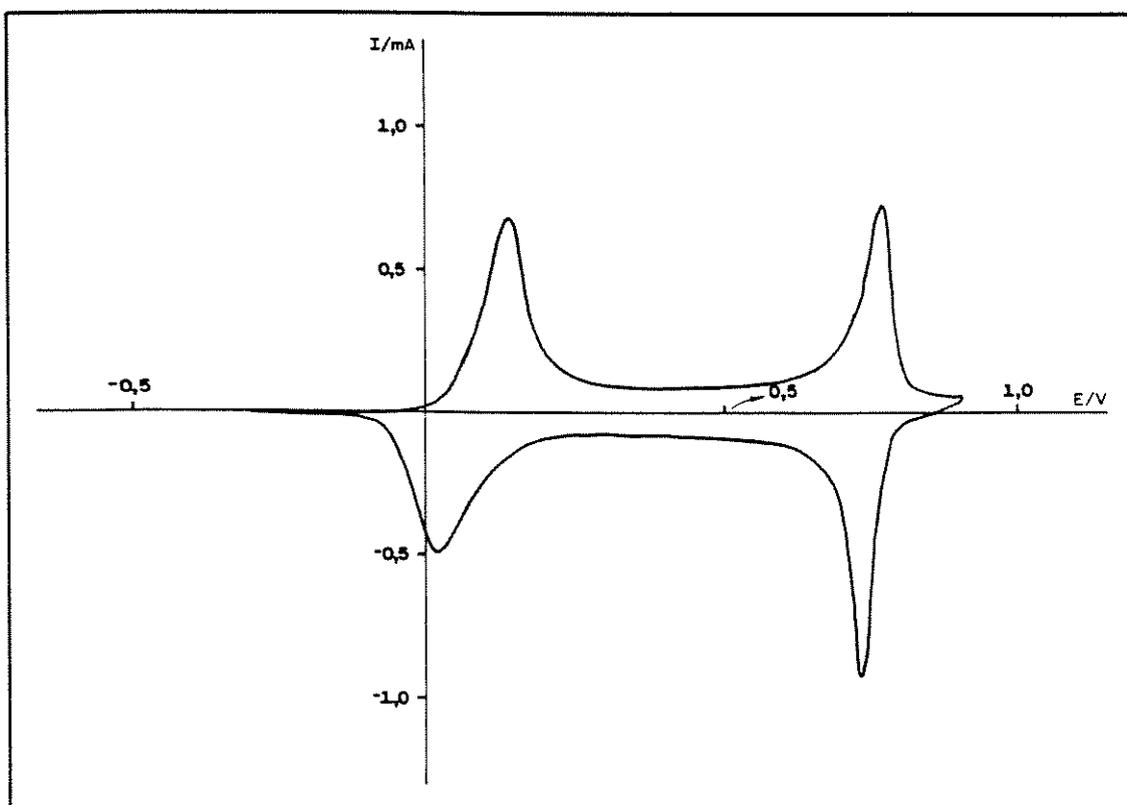
- o segundo pico, à redução do cation radical regenerando o polímero na forma reduzida (leucoesmeraldina):



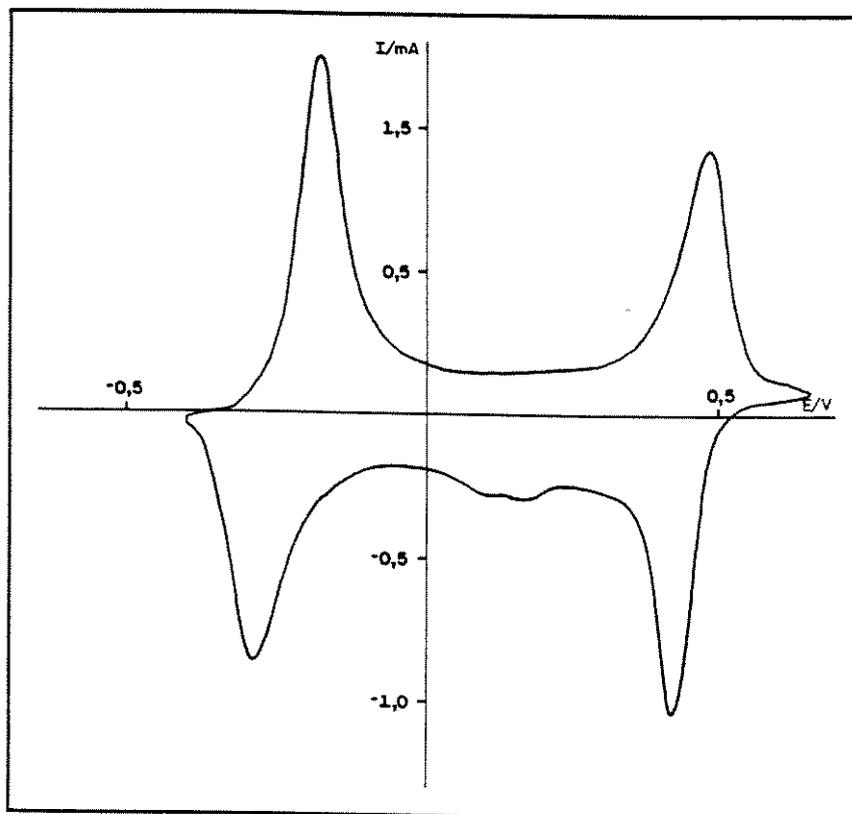
A causa da histerese , isto é, a não coincidência dos potenciais das reações de oxidação e de redução ( $E_{o4} < E_{o2}$  e  $E_{o5} < E_{o1}$ ) é ainda motivo de estudo. Entretanto, certamente há influência do pH e possivelmente da taxa de solvatação, uma vez que se observa que com aumento do pH,  $E_{o4} \approx E_{o5}$  <sup>(44)</sup>.

O fenômeno observado em solução, por exemplo, para o par redox ferricianeto/ferricianato é devido à diferença nos coeficientes de difusão das duas espécies. Isto é um efeito previsível e calculado dentro das teorias de eletroquímica em solução. Em função da amplitude do deslocamento dos potenciais a histerese, no caso da polianilina, não pode ser prevista pela eletroquímica convencional. Suspeita-se da possibilidade de influência do estado sólido polimérico <sup>(45)</sup>. O processo redox implica também em remoção da coplanaridade dos anéis. O tempo de relaxação deste processo é diferente do tempo de relaxação dos processos de transporte de elétrons ou de massa. Isto também contribui para a histerese.

Nas Figuras 1.27 e 1.28, estão apresentados os voltamperogramas após as sínteses em meio  $\text{NH}_4\text{F} \cdot 2,35\text{HF}$  e perclórico 3 M. Pode-se confirmar, assim, as afirmações feitas na literatura com relação aos bons resultados obtidos em meio  $\text{NH}_4\text{F} \cdot 2,35\text{HF}$  com relação à ótima resposta eletroquímica, com ausência de banda intermediária.



**Figura 1.27:** VOLTAMPEROGRAMA DO FILME DE POLIANILINA. Meio  $\text{NH}_4\text{F} \cdot 2,35\text{HF}$  Ouro/Poliéster,  $20\text{mV/s}$  (Vs.Cu/CuF<sub>2</sub>)



**Figura 1.28:** VOLTAMPEROGRAMA DO FILME DE POLIANILINA. Meio Perclórico  
Ouro/Poliéster, 20mV/s (Vs.Ag/Ag<sup>+</sup> 10<sup>-2</sup>M)

## 1.5 CONCLUSÕES

- A síntese por Varredura de Potencial em meio  $\text{NH}_4\text{F} \cdot 2,35\text{HF}$  permitiu a preparação de filmes praticamente isentos do pico de reticulação, possibilitando controle de síntese ciclo a ciclo.
- Apesar de se obter filmes mais irregulares que os produzidos via varredura, os filmes potenciostáticos e químicos apresentaram boa resposta eletroquímica.
- Os filmes podem ser formados em diversos eletrodos metálicos e com depósito condutor. No entanto, os eletrodos ouro/poliéster e platina foram os que apresentaram melhor desenvolvimento e aderência dos filmes.
- A região de potenciais de maior estabilidade do polímero, próximo a 0,4V (Vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+ 10^{-2}\text{M}$ ), foi mantida como padrão para o término das sínteses e caracterizações, permitindo a conservação e manipulação dos filmes.

## 1.6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. A. Volkov, B. Tourrillon, P. C. Lacaze e J. E. Dubois, *J. Electroanal. Chem.*, **115**(1980)279
2. P. Z. Shen e Z. Q. Tian, *Electrochim. Acta*, **34**(1989)1611
3. E. M. Genies, P. Hany, M. Lapkowski, C. Santier e L. Olmedo, *Synth, met.*, **25**(1988)29
4. H. Letheby, *J. Chem. Soc.*, **224**(1862)161
5. J. Coquillion, *Comp. Rend.*, **82**(1876)228
6. A. G. Green e A. E. Woodhead, *J. Chem. Soc.*, **97**(1910)2388
7. A. J. Epstein e A. G. MacDiarmid, *Proc. IWEPP, Kircherg, Áustria* (1989)41
8. H. H. Javadi, M. Angelopoulos, A. G. MacDiarmid e A. J. Epstein, *Synth, Met.*, **26**(1988)1
9. E. M. Genies, M Lapkowski, C. Santier e E. Vieil, *Synth, Met.*, **18**(1987)631
10. M. Akhtar, H. A. Weakliem, R. M. Paiste e Gaughan, *Sinth, Met.*, **26**(1988)203'
11. E. M. Genies, P. Hany, M. Lapkowski, C. Santier e L. Olmedo, *Sinth, Met.*, **25**(1988)29
12. G. E. Wnek, *Synth. Met.*, **15**(1986)213
13. M. Lapkowski, *These de Doctorat, Université Scientifique, Technologique et Médicale de Grenoble, Grenoble*, (1987)97
14. D. M. Mohilner, R. N. Adans e W. J. Arger Singer, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**(1962)3617
15. J. Bacon e R. N. Adans, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**(1968)6596
16. E. M. Genies e M. Lapkoswki, *J. Electroanal. Chem.*, **236**(1987)189
17. E. M. Genies, M. Lapkoswki e C. Tsintavis, *New J. Chem.*, **12**(1988)181

18. L. W. Shacklette, J. F. Wolf, S. Gould e R. H. Baughman, *J. Chem. Phys.*, **30**(1988)805
19. E. M. Genies, A. Boyle, M. Lapkowski e C. Tsintavis, *Synth. Met.*, **36**(1990)139
20. A. Pron, F. Genoud, C. Menardo e M. Nechsthein, *Synth. Met.*, **24**(1988)193
21. M.A.Rodrigues e M.A. De Paoli, *Synth. Met.*, **41**(1991)2957
22. E. M. Genies, Comunicação Pessoal
23. F. Breda e M. Rolin, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1972)1749; *ibid* (1972)3734
24. E. M. Genies e M. Lapkowski, *J. Electroanal. Chem.*, **220**(1987)67
25. P. Hany, These de Doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, Grenoble, França, (1988)17
26. INRS – Institut National de Recherche et Sécurité, Fiche nº 19
27. A. F. Diaz e J. A. Logan, *J. Electroanal. Chem.*, **111**(1980)111
28. S. Gottesfeld, A. Redondo, S. W. Feldberg, *J. Electrochem. Soc.*, (1986)271
29. W. S. Huang, B. D. Humphrey e A. G. MacDiarmid, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I.* **82**(1986)2385
30. H. Neugeauer, A. Neckel, N. S. Sariciftci e H. Kuzmany, *Synth. Met.*, **29**(1989)E185
31. R. Kessel, G. Hansen e J. W. Schultze, *Ber. Bunsenges, Phys. Chem.*, **92**(1988)710
32. V. König e J. W. Schultze, *J. Electroanal. Chem.*, **242**(1988)243
33. C. M. Carlin, L. J. Kepley e A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, **132**(1985)353
34. E. M. Genies, P. Hany e C. Santier, *Synth. Met.*, **29**(1989)C647
35. A. Volkov, These de Doctorat, Université de Paris VII, Paris, França, (1981)11
36. T. Osaka, S. Ogano e K. Naoi, *J. Electrochem. Soc.*, (1988)539

37. E. M. Genies e C. Santier, Pat. F. nº 85.16865
38. E. M. Genies, M.Lapkowski e J. F. Penneau, J. Electroanal. Chem., **249**(1988)97
39. S. H. Glarum e J. H. Marshall, J. Electrochem. Soc., **134**(1987)142
40. B. Fabre, Dissertação de Diplome d'Études Approfondies D'Électrochimie, Institut National Polytechnique de Grenoble, (1990)30
41. J. M. Pernaut, R. C.D. Peres, V. F. Juliano e M. A. De Paoli, J. Electroanal. Chem., **274**(1989)225
42. J. Heinze, Top. Curr. Chem., **152**(1990)1
43. B. Villeret e M. Nechtschein, Sol. St. Commun., **64**(1987)345
44. J. L. Bredas, B. Thémans, J. M. André, R. Silbey, D. S. Bordaureaux e R. R. Chance, Bull. Soc. Chim. Belg., **95**(1986)511
45. E. Vieil, Comunicação Pessoal

## Capítulo 2

### FENÔMENO DA FOTOCORRENTE ELETROQUÍMICA

#### 2.1 INTRODUÇÃO

A irradiação de um sistema do tipo metal/semicondutor/solução, provoca formação de pares elétron/buraco no interior do semicondutor. A separação destes portadores, em função de um campo externo, produz uma corrente através das junções acompanhada de reações eletroquímicas na solução. Esta corrente tem sido denominada Fotocorrente Eletroquímica <sup>(1)</sup>.

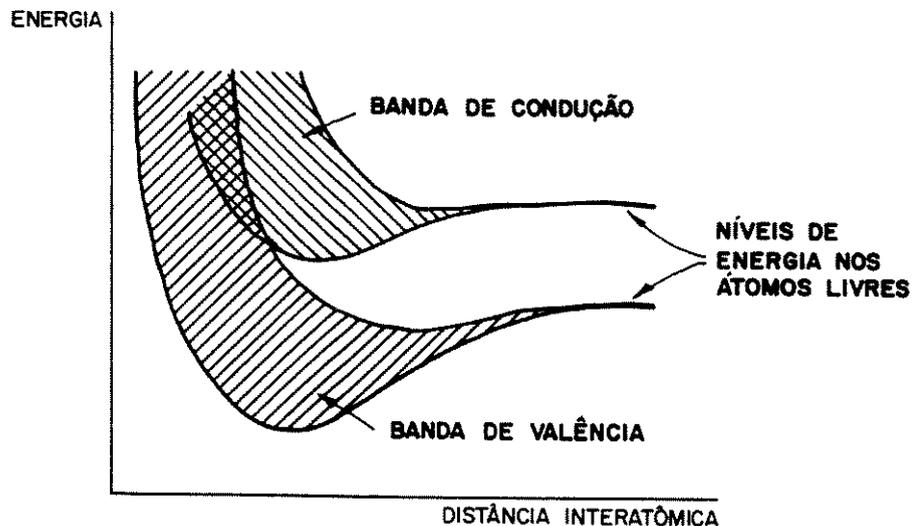
Após a década de setenta a fotocorrente eletroquímica foi bastante estudada em função do interesse em fontes renováveis de energia <sup>(2-8)</sup>.

A descoberta da viabilidade de utilização da polianilina como semicondutor para fotoeletroquímica foi feita por Volkov <sup>(9)</sup>, ainda sob a motivação do interesse em fontes renováveis de energia. Geniés e Cols. <sup>(10-12)</sup> acrescentaram ao assunto os resultados da fotocorrente eletroquímica rápida, isto é, obtida à partir de pulsos de luz policromática de curta duração ( tempo < 1ms ).

Estas aplicações da polianilina não ocorreram ao acaso. Haviam evidências teóricas e experimentais para o comportamento semicondutor do polímero. Antes, no entanto, de abordá-las, se faz necessária uma revisão de alguns pontos da teoria de bandas aplicada a semicondutores.

Todo sólido contém elétrons. Uma questão importante é saber como os elétrons respondem a um campo externo aplicado. A essência da condutividade elétrica reside na possibilidade de ocorrência de movimentação de cargas em função de um campo externo aplicado. Logo, a condutividade em um sólido está relacionada ao movimento de elétrons.

No diagrama da **Figura 2.1** estão representados os estados energéticos dos últimos níveis eletrônicos de um cristal hipotético. A uma distância interatômica infinita, os níveis apresentados são os dos respectivos átomos livres. Entretanto, a aproximação atômica associa os estados de energia eletrônicos em bandas separadas por zonas.



**Figura 2.1: DIAGRAMA REPRESENTATIVO DA ASSOCIAÇÃO INTERATÔMICA PARA FORMAÇÃO DE BANDAS EM UM CRISTAL**

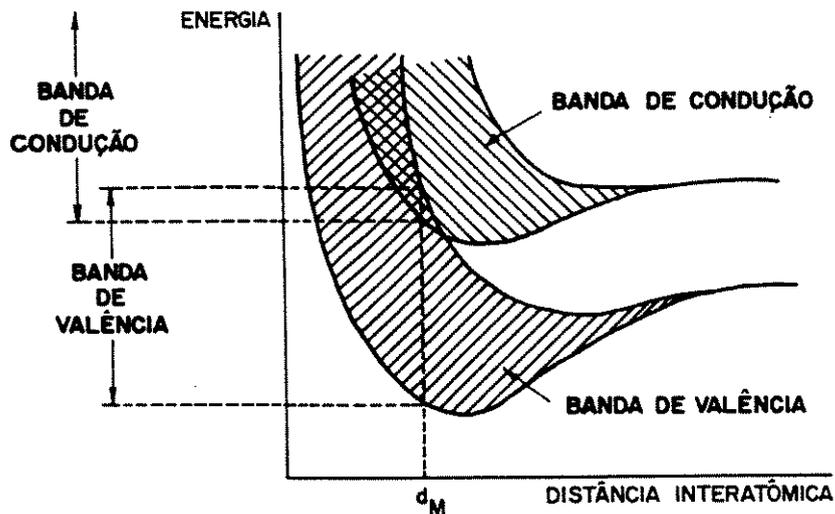
Considerando-se ainda uma evolução do diagrama esquemático apresentado, a uma determinada distância interatômica de equilíbrio  $dM$ , **Figura 2.2**, a mobilidade eletrônica pode ser obtida de duas formas:

- com a banda de valência (BV) de menor energia, apenas parcialmente preenchida com elétrons, permitindo a migração destes entre estados eletrônicos, ou
- com a banda de valência completamente preenchida, sobreposta à banda de condução (BC), não ocupada por elétrons, permitindo migração eletrônica.

A condutividade será, portanto, função da concentração de portadores de cargas móveis. Neste caso, o cristal se comporta como um condutor metálico.

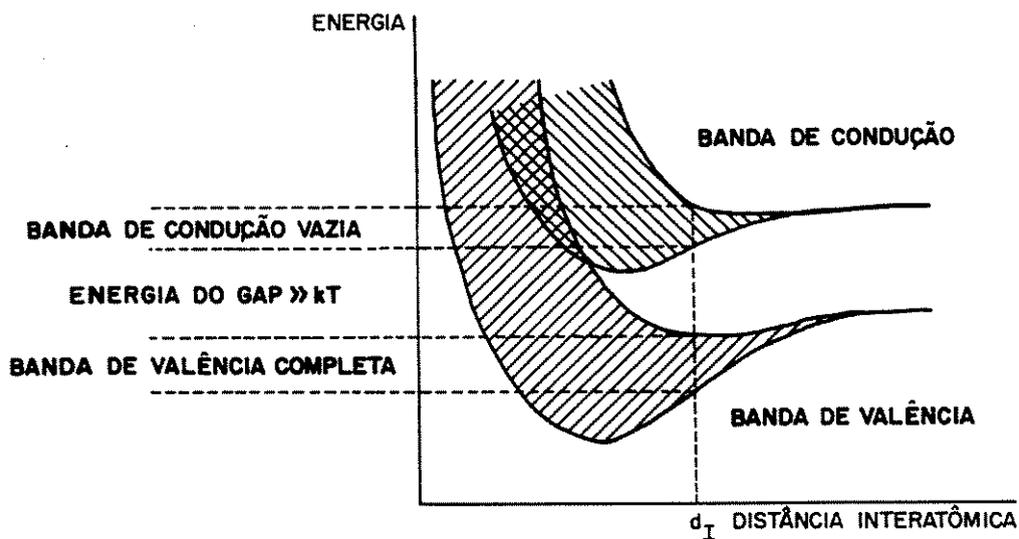
Se a distância interatômica de equilíbrio é  $dI$ , como representado na **Figura 2.3**, uma região larga, denominada *gap*, ocorrerá entre as bandas de valência e de condução, onde há baixa probabilidade de existência de níveis eletrônicos. Esta é chamada “zona proibida” às transições eletrônicas. Neste caso, a energia do *gap*,  $E_G$ , é maior que a energia de excitação térmica dos elétrons.

$$E_G = E_C - E_V \gg kT \quad (2.1)$$



**Figura 2.2:** DIAGRAMA REPRESENTATIVO DE UM METAL COM DISTÂNCIA INTERATÔMICA DE EQUILÍBRIO  $d_M$ , MOSTRANDO SOBREPOSIÇÃO ENTRE BANDAS DE VALÊNCIA E CONDUÇÃO

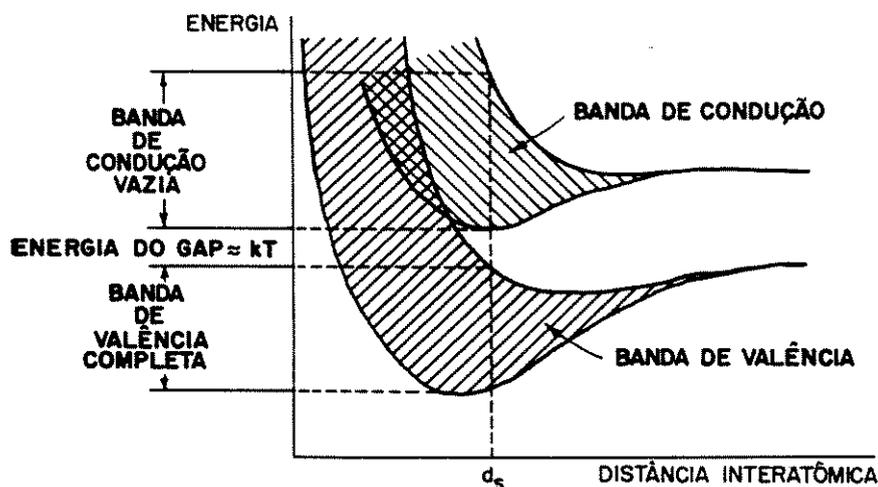
Desta forma, elétrons da banda de valência não podem ser termicamente excitados até a banda de condução e o material se comportará como um isolante.



**Figura 2.3:** DIAGRAMA REPRESENTATIVO DE UM ISOLANTE COM DISTÂNCIA INTERATÔMICA DE EQUILÍBRIO  $d_I$ , E A BANDA DE VALÊNCIA PREENCHIDA SEPARADA DA BANDA DE CONDUÇÃO POR UM GRANDE *gap*

Na **Figura 2.4**, está representada a distância interatômica de equilíbrio para um sólido semiconductor  $d_s$ . Este é bastante similar ao de um isolante, exceto pela dimensão do *gap*, que nos semicondutores intrínsecos é da ordem da energia térmica dos elétrons. Isto possibilita a mobilidade eletrônica da banda de valência para a banda de condução por excitação térmica ou luminosa <sup>(13)</sup>. Nos semicondutores o nível de Fermi é definido formalmente como a energia do estado quântico cuja probabilidade de ocupação prevista pela função de Fermi-Dirac é igual a um meio. É o mais alto estado de energia ocupado por elétrons a 0 K.

$$E_g \approx kT \quad (2.2)$$



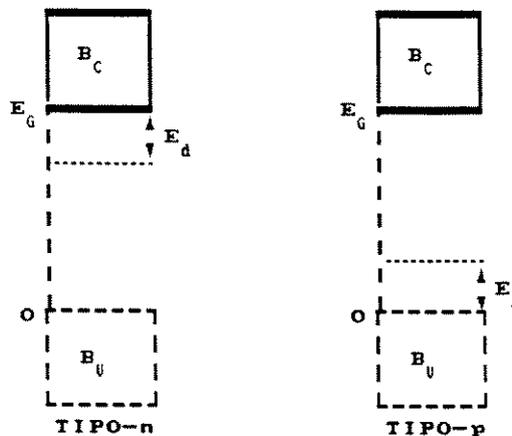
**Figura 2.4:** DIAGRAMA REPRESENTATIVO DE UM SEMICONDUTOR COM DISTÂNCIA INTERATÔMICA DE EQUILÍBRIO  $d_s$ , COM A BANDA DE VALÊNCIA PREENCHIDA SEPARADA DA BANDA DE CONDUÇÃO POR UM PEQUENO *gap*

Os polímeros podem ser obtidos com diversas formas estruturais, podendo apresentar vários graus de cristalinidade. Estes materiais moleculares apresentam relativa desordem espacial, em função da fraca interação inter cadeias, quando comparados a outros sólidos, ionicamente ou covalentemente ligados. Outra particularidade importante nos polímeros que contrasta com outros materiais, se refere à presença de uma faixa de pesos moleculares, descritos em termos de pesos moleculares médios.

Como consequência, as estruturas de bandas de energia previstas para polímeros semicondutores são muito mais complexas que em semicondutores inorgânicos cristalinos ou amorfos. Entretanto, o modelo de bandas pode fornecer avaliações qualitativas aos fenômenos fundamentais encontrados naqueles materiais <sup>(14)</sup>.

A “dopagem” representa um efeito chave para os polímeros condutores e difere da dopagem dos semicondutores inorgânicos. As propriedades destes são interpretadas pela teoria de bandas, que tem como base a periodicidade da rede cristalina. Dopantes, neste caso, são impurezas da ordem de ppm ou menos, isto é, átomos diferentes da estrutura básica do retículo, doadoras de elétrons à banda de condução (dopagem tipo-n), ou aceptores de elétrons da banda de valência (dopagem tipo-p), representados na **Figura 2.5**, que perturbam a rede cristalina, provocando variação na dimensão do *gap*.

Assim, a condução aparece graças aos portadores de carga, elétrons na banda de condução ou buracos na banda de valência gerados por excitação. Estes são móveis e sujeitos à orientação de um campo elétrico externo.



**Figura 2.5:** REPRESENTAÇÃO DE BANDAS DE UM SEMICONDUTOR

Na “dopagem” de um polímero, impurezas não são introduzidas nas cadeias, mas sim em suas vizinhanças. Também a concentração de impurezas está entre 25 e 40% em massa. Como consequência disso:

- as cadeias tornam-se, por interação, carregadas;
- a dopagem é reversível, de fácil controle, especialmente por via eletroquímica.

Para os polímeros semicondutores não há adição de elétrons na banda de condução ou criação de buracos na banda de valência. Na realidade a interação impureza-cadeia, gera uma deformação local nesta, criando níveis de energia no interior da região proibida (*gap*), onde elétrons ou buracos transitam. Logo, pode-se dizer que a diferença fundamental entre polímeros semicondutores e semicondutores clássicos está na grande facilidade de deformação das cadeias poliméricas em relação às redes cristalinas tridimensionais dos semicondutores inorgânicos.

A periodicidade das unidades monoméricas e a característica unidirecional dos polímeros permite o acoplamento entre as vibrações mecânicas do sistema (*fonons*) e os movimentos eletrônicos. Portanto, favorecendo energeticamente a deformação das cadeias às custas de consumo de energia mecânica, mas, em contrapartida, com ganho de energia elétrica.

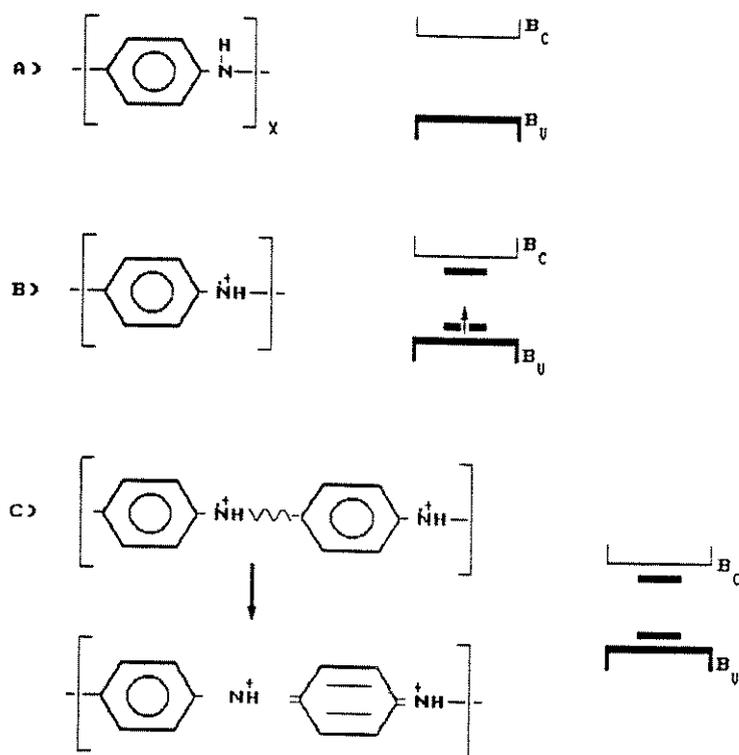
A oxidação ou dopagem da polianilina neutra **Figura 2.6-A**, produz cations radicais. Isto promove variações nos comprimentos e ângulos de ligações. Este processo custa energia mecânica à cadeia polimérica, que recorre à permutação de ligações duplas e simples para atingir um novo equilíbrio energético em relação ao sistema neutro:

Para um semicondutor convencional:

- quando a nova estrutura leva a uma distribuição de mesma energia, o sistema é dito degenerado;
- quando a nova estrutura leva a uma distribuição de energia diferente, o sistema é dito não degenerado.

No caso não degenerado, observado para a polianilina em novo equilíbrio energético (nova estrutura), dois defeitos são associados evitando o custo energético exagerado. Isto gera outro defeito carregado localizado denominado *polaron*, **Figura 2.6-B**. Continuando a oxidação ou dopagem da polianilina, novos defeitos podem ser

introduzidos na cadeia. Neste caso, nova deformação introduzida nas vizinhanças do polaron formará o estado carregado *bipolaron*, **Figura 2.6-C** (15).



**Figura 2.6:** DOPAGEM DA POLIANILINA. A) Cadeia Neutra, B) *Polaron*, C) *Bipolaron*

Portanto, assim como nos semicondutores inorgânicos, a polianilina deve ser dopada para apresentar maior condutividade. Entretanto, de forma diferente dos semicondutores, na polianilina, os portadores de cargas não são elétrons ou buracos localizados no interior de bandas e, sim, defeitos carregados localizados (*polarons* ou *bipolarons*). Esta particularidade influencia diretamente o mecanismo de transporte no interior da cadeia do polímero. Isto é, a condução ocorre por saltos dos portadores de carga de um estado localizado a outro, em lugar da propagação coerente dos elétrons e buracos na rede cristalina dos semicondutores, mecanismo tipo *hopping* (15-18).

Como as moléculas são finitas, o fenômeno de transporte eletrônico intermolecular tem sido interpretado através do modelo onde pequenas ilhas condutoras (“metálicas”) são separadas por barreiras isolantes. Na presença de espécies móveis, estas

barreiras mostram-se relativamente diminuídas, suportando a hipótese da criação de uma rede de percolação inter-cadeias <sup>(19)</sup>, justificando as observações macroscópicas <sup>(20,21)</sup>.

Quando um semicondutor é colocado em contato com um metal, os portadores de carga presentes em maior quantidade (buracos para dopagem tipo-p e elétrons para dopagem tipo-n) passam do semicondutor para o metal para atingir novo estado de equilíbrio, determinando um nível de Fermi comum entre metal e semicondutor. Neste caso, diferentes tipos de interações entre os dois materiais podem ocorrer, dependendo das relações entre as respectivas funções trabalho ( $\phi$ ) ou energias de ionização<sup>(9,22)</sup>.

Na Tabela 2.1 estão sumarizadas as classificações dos tipos de contatos como relação entre funções trabalho e tipos de dopagem do semicondutor.

**Tabela 2.1: RELAÇÃO DE CONTATOS RETIFICANTE Vs. ÔHMICO**

SEMICONDUTOR TIPO	CONTATO RETIFICANTE	CONTATO OHMICO
p	$\phi_S > \phi_M$	$\phi_S < \phi_M$
n	$\phi_S < \phi_M$	$\phi_S > \phi_M$

Numa interface metal/ semicondutor com contato retificante, o nível de Fermi de equilíbrio estará situado dentro do *gap* do semicondutor. Uma barreira de largura ( $D$ ) será estabelecida no semicondutor, próximo à interface, devido à remoção dos portadores de carga para o metal. Esta região é conhecida como “camada de depleção” ou “de exaurimento” <sup>(22)</sup>, resultando em uma função trabalho ou “altura” da junção ( $\phi_J$ ). Na **Figura 2.7** este tipo de contato é representado, conhecido como “barreira de Schottky”, para um semicondutor tipo-p. Neste caso, após atingido o equilíbrio, a tendência dos elétrons gerados por excitação é caminharem no sentido semicondutor para metal e dos buracos vice-versa.

Por outro lado, num contato ôhmico, na interface metal/ semicondutor, o nível de Fermi de equilíbrio estará situado praticamente dentro da banda de valência do semicondutor, permitindo a injeção direta dos elétrons neste material. Na **Figura 2.8** é representado o contato para um semicondutor do Tipo- p. Neste caso, elétrons produzidos

por excitação tem o sentido do metal para o semiconductor e os buracos têm o sentido inverso.

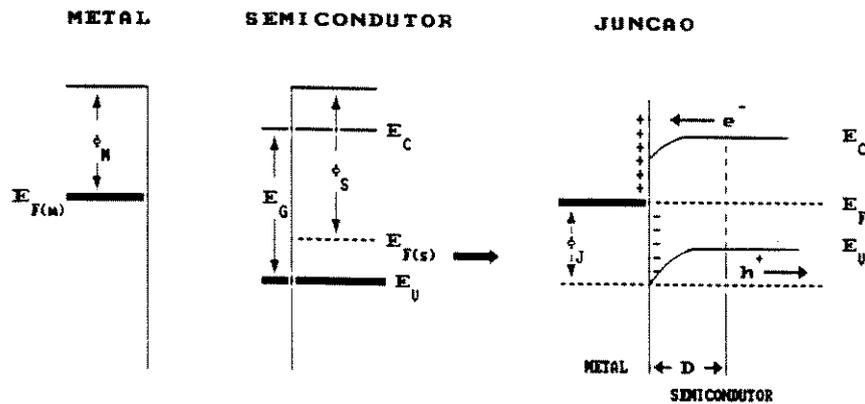


Figura 2.7: BARREIRA DE SCHOTTKY. Metal/ Semiconductor Tipo-p em contato retificante ( $\phi_S > \phi_M$ )

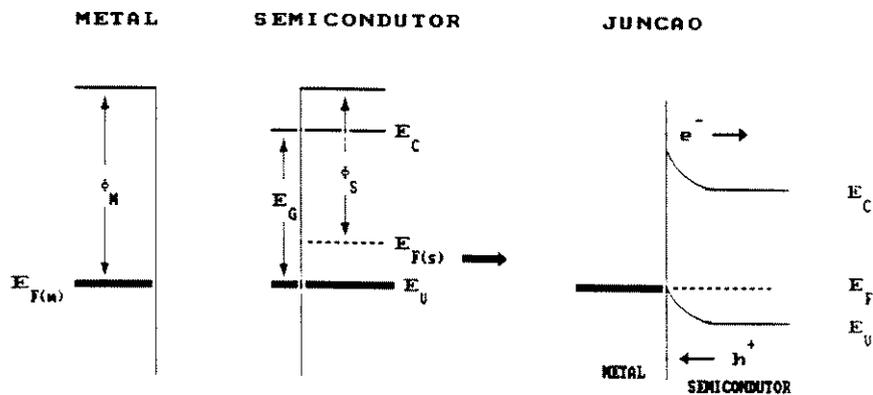
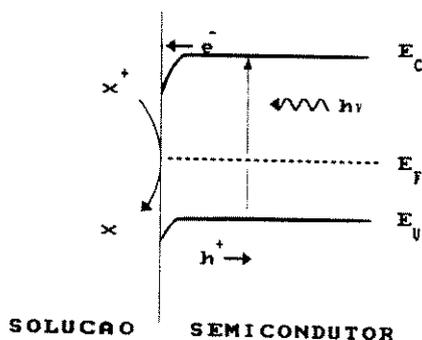


Figura 2.8: CONTATO ÔHMICO . Metal/Semiconductor Tipo-p ( $\phi_S < \phi_M$ )

A imersão de um semiconductor em solução eletrolítica produz uma segunda interface com níveis de banda fixado, de maneira similar à Barreira de Schottky. Na Figura 2.9 está apresentado o diagrama representativo da interface semiconductor tipo-p/ solução. Neste caso, os elétrons gerados por excitação são injetados na solução<sup>(18)</sup>. Os níveis de Fermi deverão coincidir depois de haver transferência de elétrons da banda de condução do semiconductor. Íons doadores positivos são deixados nesta região, que é praticamente destituída de elétrons<sup>(23)</sup>. O sistema completo eletrodo/ filme polimérico/ solução tem propriedades retificadoras similares a uma junção p-n<sup>(24)</sup>.



**Figura 2.9:** FOTOELETRODO SEMICONDUCTOR. Fotocatodo Tipo-p

Sob incidência de luz o semiconductor comporta-se como “antena”, isto é, funciona como a unidade absorvedora de luz. A absorção de luz resulta em fotoexcitação de elétrons e respectiva geração de buracos que são separados na junção metal/semiconductor tipo-p, produzindo o sinal de fotocorrente eletroquímica. Os elétrons são drenados pela segunda junção semiconductor tipo-p/ solução.

## 2.2 CARACTERIZAÇÃO FOTOELETROQUÍMICA DOS FILMES

Para realização das medidas fotoeletroquímicas foram utilizadas a polianilina e célula descritas no Capítulo 1.

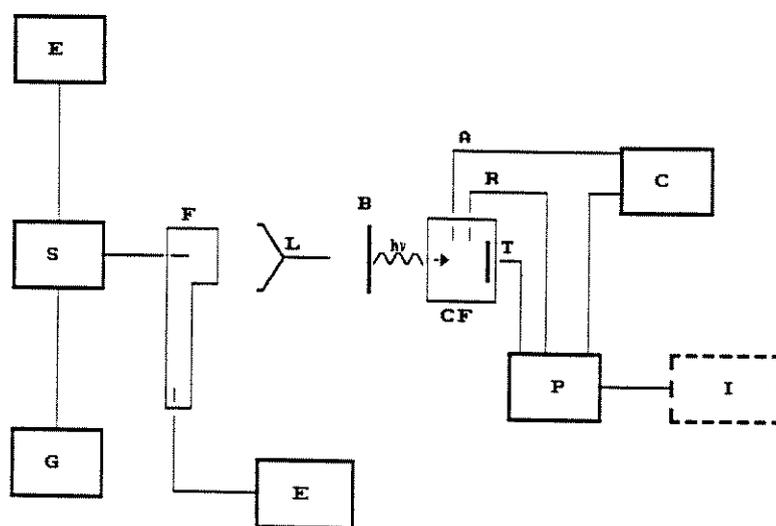
### 2.2.1 APARELHAGEM

Ao sistema eletroquímico descrito no Capítulo 1, foi acrescentado o sistema de iluminação, composto por:

- Flash Metz 45 CT-3
- Gerador de Função HP 3300A
- Trigger HP 3302

- Filtros Balzers (caracterizados na faixa U.V. visível usando-se o Sistema OMA III PAR 1460)
- Sistema Relê (montado no laboratório)
- Fontes CC
- Luxometro Bioblock Scientific LX-101

montados segundo diagrama apresentado na **Figura 2.10**.



**Figura 2.10:** DIAGRAMA DO SISTEMA DE CARACTERIZAÇÕES FOTOELETROQUÍMICA. T= Eletrodo de Trabalho, A= Eletrodo Auxiliar, R= Eletrodo de Referência, CF= Célula Fotoeletroquímica, B= Filtro, L= Colimador, F= Flash, E= Fontes CC, S= Sistema Relê, G= Gerador de Função/Trigger, P= Potenciostato, I= Registrador, C= Coulômetro

As medições foram realizadas pela fixação do Flash na posição de intensidade de aproximadamente 500 lux, para um pulso de 50  $\mu$ s.

## 2.2.2 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

Os filmes preparados como descrito no Capítulo 1 foram caracterizados por Voltametria Cíclica e Cronoamperometria sob luz pulsada. Neste trabalho estas técnicas são denominadas *fotovoltamperometria* e *fotocronoamperometria*, respectivamente.

Os reagentes utilizados encontram-se inclusos na relação de reagentes do Capítulo 1.

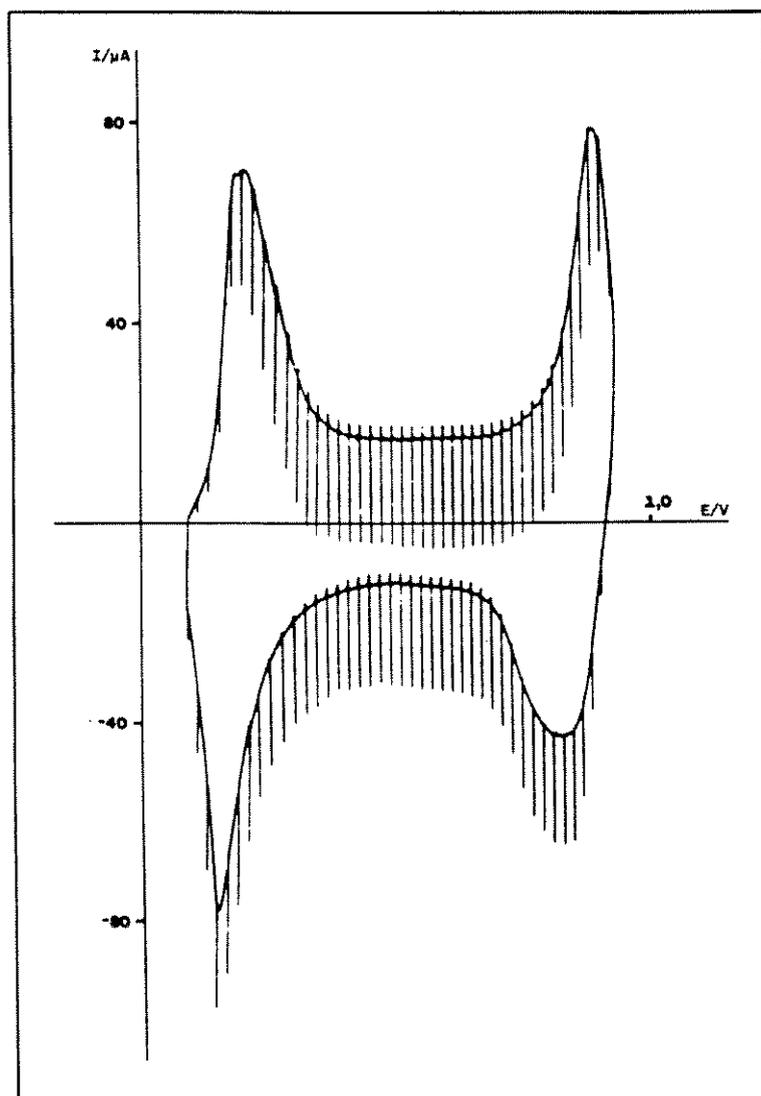
## 2.2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Quando os filmes de polianilina depositados sobre ouro/ poliéster ou platina, imersos em eletrólitos foram submetidos a pulsos luminosos de luz branca (flash), observou-se sinais intensos de fotocorrente eletroquímica ( $> 15 \mu\text{A}$ ).

Em todos os meios utilizados neste trabalho, os dopantes  $\text{ClO}_4^-$  e  $\text{HF}_2^-$  <sup>(10)</sup> são doadores de elétrons, promovendo, portanto, dopagem do tipo-p.

Nos fotovoltamperogramas das **Figuras 2.11 e 2.12**, é apresentado o comportamento do sistema eletrodo /polianilina/ solução quando submetido a pulsos constantes de luz (duração dos pulsos de 50-100  $\mu\text{s}$ , espaçamento de 10 s) em função da varredura de potencial. Nestas figuras, o sentido da fotocorrente é de fundamental importância no estudo do fenômeno. Na **Figura 2.11**, duas observações podem ser destacadas: primeiro, a estabilidade do filme no meio orgânico quando ciclado por mais de cinco vezes, reproduzindo os sinais de fotocorrente; segundo, a região entre 0,35 e 0,55 V (Vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+ 10^{-2}\text{M}$ ) mostrou maior intensidade associada à estabilidade dos sinais de fotocorrente eletroquímica. Esta região de potenciais coincide com a principal região de atividade eletroquímica e maior condutividade da polianilina <sup>(25,26)</sup>. Particularmente, a 0,4 V (Vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+ 10^{-2}\text{M}$ ), o sinal de fotocorrente encontra-se em máxima intensidade, o que permite a redução dos períodos de irradiação. A utilização da irradiação de curto período de duração ( $< 1 \text{ ms}$ ) objetiva evitar a influência da temperatura no processo de excitação <sup>(27)</sup>.

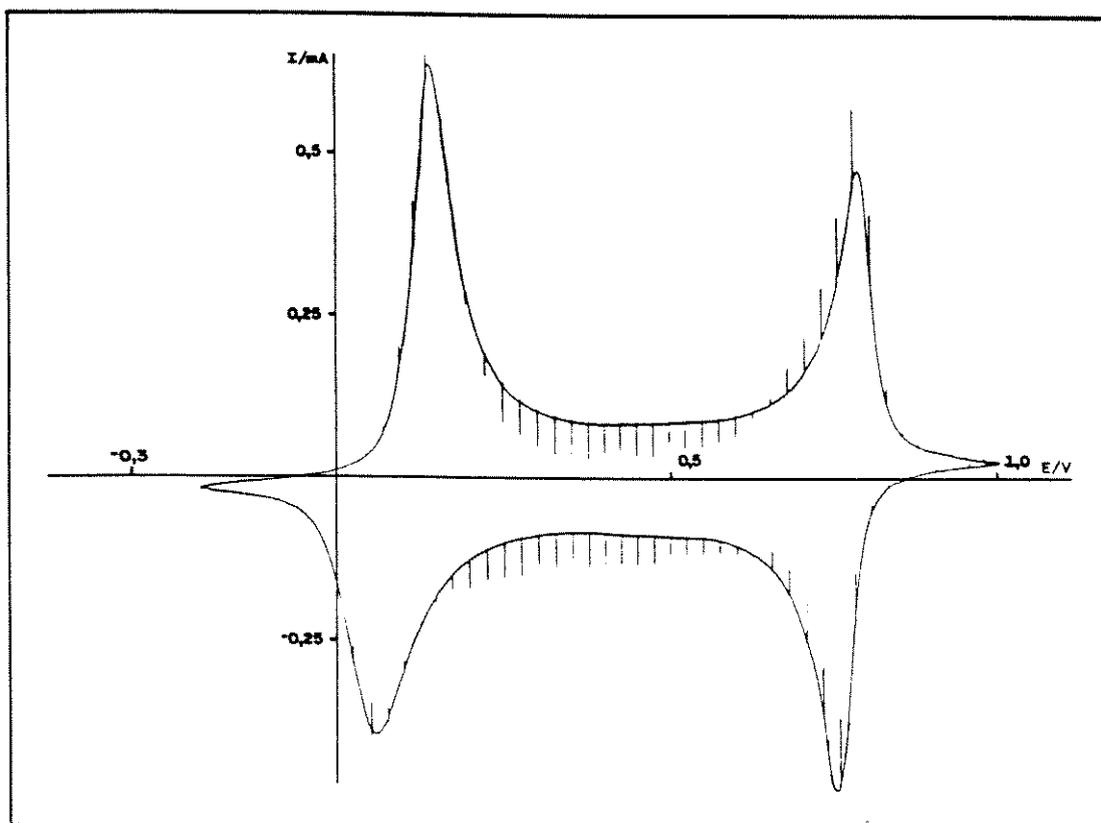
No meio inorgânico  $\text{NH}_4\text{F}.2,35\text{HF}$ , pode-se observar transientes de fotocorrente em função do potencial. A **Figura 2.12** apresenta o comportamento fotoeletroquímico da polianilina neste meio. Considerando-se a curva anódica, a potenciais inferiores a 0,5 V (Vs.  $\text{Cu}/\text{CuF}_2$ ). A polianilina na forma reduzida ou com baixo grau de dopagem, não apresenta sinais de fotocorrente.



**Figura 2.11:** FOTOVOLTAMPEROGRAMA DA POLIANILINA. Meio Perclorato de Lítio 0,1 M/Acetonitrila, 2 mV/s Ouro/Poliéster (Vs. Ag / Ag<sup>+</sup> 10<sup>-2</sup>M)

Acima deste ponto e à medida que se aumenta o potencial e, portanto, o grau de dopagem, observa-se a ocorrência de fotocorrentes anódicas com pico máximo a 0,1 V (Vs. Cu/ CuF<sub>2</sub>). Acima de 0,15 V, observa-se o primeiro transiente para o sentido catódico.

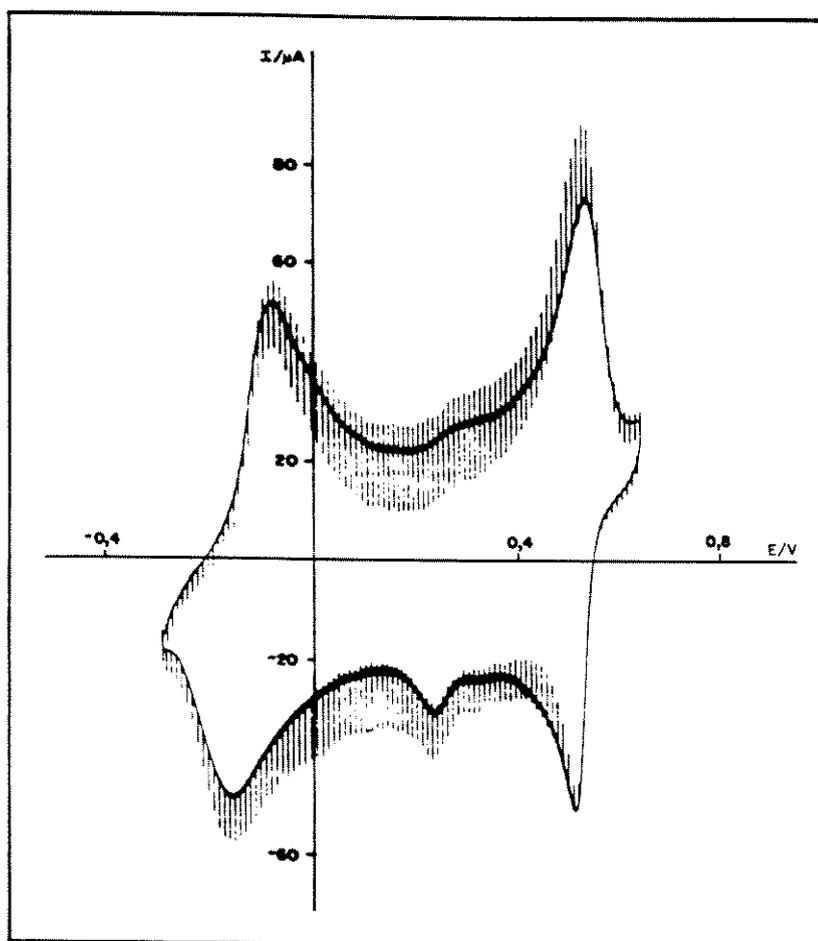
Um segundo transiente para o sentido anódico é observado a 0,55 V. Neste caso, a intensidade foi máxima a 0,8 V ( Vs. Cu/ CuF<sub>2</sub> ).



**Figura 2.12:** FOTOVOLTAMPEROGRAMA DA POLIANILINA. Meio  $\text{NH}_4\text{F} \cdot 2,35\text{HF}$ , 5 mv/s, Ouro/Poliéster (Vs.  $\text{Cu}/\text{CuF}_2$ )

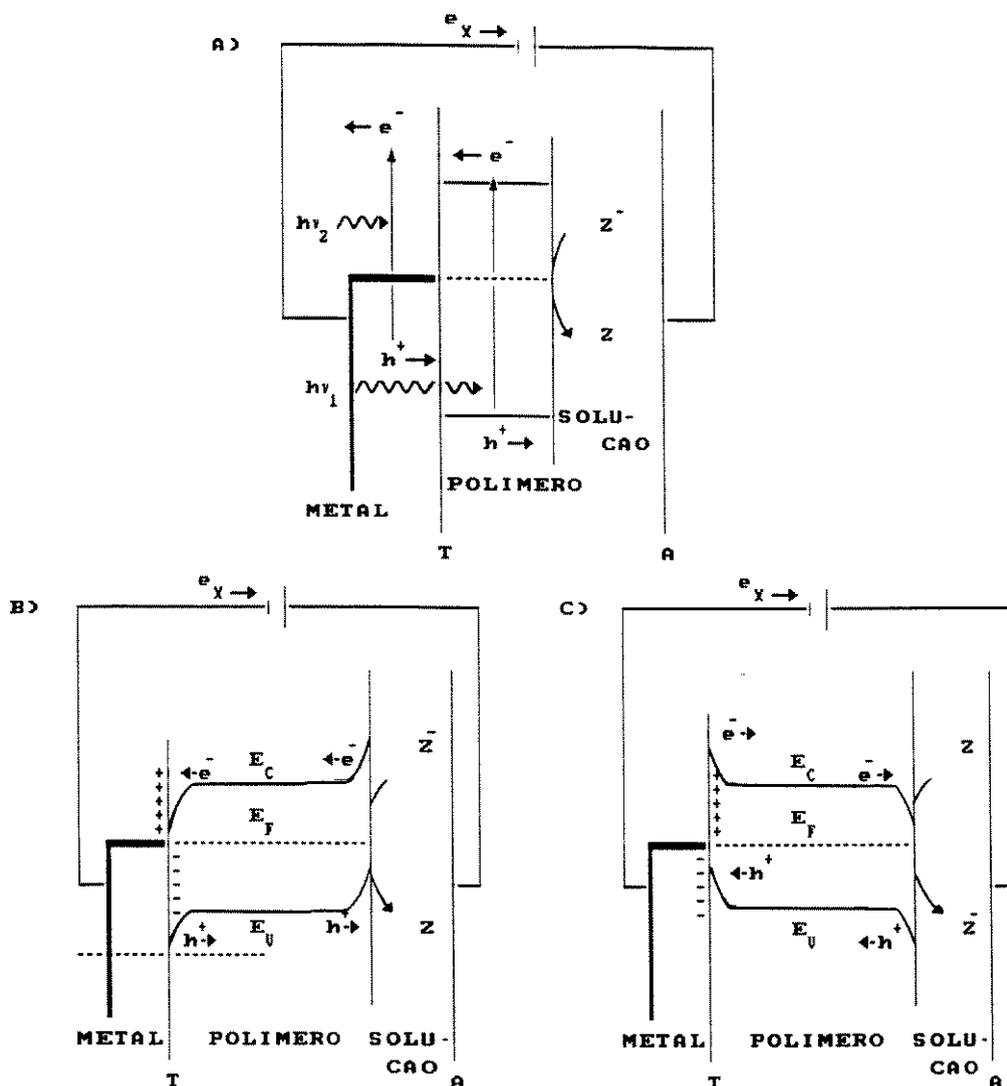
Ainda sobre a curva anódica para baixos potenciais, o comportamento fotoeletroquímico da polianilina em meio  $\text{HClO}_4$  apresentou diferença significativa em relação ao meio  $\text{NH}_4\text{F} \cdot 2,35\text{HF}$ . Na **Figura 2.13** pode ser observado o comportamento do sistema em  $\text{HClO}_4$ . Em meio perclórico não se observa transiente de fotocorrente próximo à primeira banda de oxidação. Um primeiro transiente pode ser observado a 0,45 V (Vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+ 10^{-2}\text{M}$ ).

A rápida degradação do filme no meio perclórico pode ser constatada pela observação da banda intermediária na curva catódica.



**Figura 2.13:** FOTOVOLTAMPEROGRAMA DA POLIANILINA. Meio Ácido Perclórico  
1 mv/s, Ouro/Poliéster (Vs. Ag/Ag<sup>+</sup> 10<sup>-2</sup>M)

A aplicação da aproximação dos modelos de barreira de Schottky/junção p-n sobre o sistema metal/ polianilina/ solução/ metal, pode dar sustentação às observações experimentais encontradas. Na **Figura 2.14**, são apresentadas as representações clássicas dos dois modelos para a fase anódica da varredura de potenciais, isto é, o eletrodo de trabalho é o anodo <sup>(9)</sup>. Na **Figura 2.14-B** pode-se observar a substituição do semiconductor tipo- n pela solução <sup>(18)</sup>.



**Figura 2.14:** MODELOS DO SISTEMA DE FOTOELETROQUÍMICA PARA A CURVA ANÓDICA. A) Metal/ Filme Isolante/ Solução (Forma Reduzida da Polianilina), B) Contato metal/ semicondutor retificante e semicondutor/ solução ôhmica, C) Junção Tipo p-n (Região da Esmeraldina)

A polianilina reduzida, não dopada, apresenta-se como isolante <sup>(14)</sup>, comportando-se, assim, de acordo com o modelo apresentado na **Figura 2.14-A**. Os elétrons produzidos <sup>(28,29)</sup> são orientados pelo circuito externo, resultando em sinais fracos de fotocorrente. A baixa densidade da fotocorrente é devida ao pequeno número de pares elétron/buraco produzidos no isolante, tendendo a uma redução ainda maior a potenciais mais baixos.

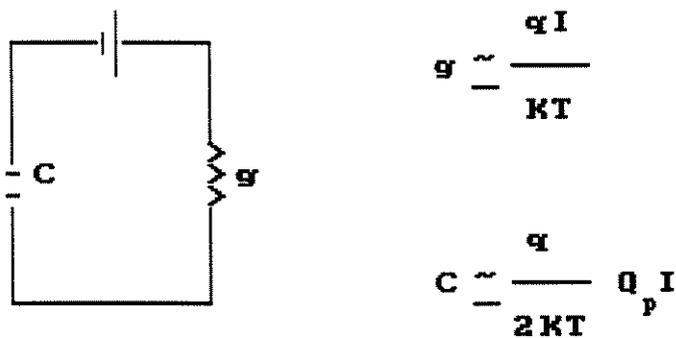
Com o aumento da dopagem (oxidação), o filme passa a se comportar como um semicondutor do tipo-p com grande *gap*, e o sistema se enquadra no modelo apresentado na **Figura 2.14-B**. O nível de Fermi de equilíbrio se localiza no meio do *gap*, formando assim, uma barreira de Schottky, dominando o fluxo de elétrons no sentido do campo externo aplicado. Portanto, aumentando os sinais de fotocorrente anódica. Este comportamento é bastante característico para o meio  $\text{NH}_4\text{F} \cdot 2,35\text{HF}$ . Neste caso, o número de portadores de carga em solução é superior ao presente no polímero, assim, em função do fluxo determinado pela junção metal/ polímero, os elétrons são injetados no sentido da solução para o polímero.

Evoluindo-se o grau de dopagem ou de oxidação (para o meio  $\text{NH}_4\text{F} \cdot 2,35\text{HF}$ ) o contato metal/ semicondutor assume característica ôhmica, isto é, a  $\phi_S$  diminui a ponto de ocorrer um primeiro transiente quando  $\phi_S = \phi_M$ . À partir deste ponto,  $\phi_S < \phi_M$ , o contato metal/ semicondutor assume caráter ôhmico e a fotocorrente eletroquímica assume valores catódicos. Simultaneamente, a interface semicondutor tipo-p/ solução age como barreira de Schottky, injetando elétrons na solução <sup>(23)</sup>.

Para o dopante perclorato, tanto em meio  $\text{HClO}_4$  como  $\text{LiClO}_4$  /acetonitrila, a polianilina apresentou o comportamento de semicondutor tipo-p por uma larga faixa de potenciais, com  $\phi_S < \phi_M$ . Isto é, com contato metal/ semicondutor ôhmico, enquadrando-se no modelo da **Figura 2.14-C**.

A potenciais superiores a 0,65 V (Vs.Cu/  $\text{CuF}_2$ ) para  $\text{NH}_4\text{F} \cdot 2,35\text{HF}$  e 0,45 V (Vs.Ag/  $\text{Ag}^+ 10^{-2}\text{M}$ ) para  $\text{HClO}_4$ , ocorre uma forma oxidada da polianilina e, portanto, menos condutiva. Neste caso, provavelmente  $\phi_S$  aumenta a ponto de ocorrer um segundo transiente, quando  $\phi_S = \phi_M$ . À partir deste ponto,  $\phi_S > \phi_M$ , o contato metal/ semicondutor passa a ser retificante e os sinais de fotocorrente assumem valores anódicos, representados pela **Figura 2.14-B**. Os sinais passam por uma região de intensidade máxima, tendendo a uma diminuição a altos potenciais, onde há formação de uma forma menos condutiva da polianilina <sup>(24)</sup>.

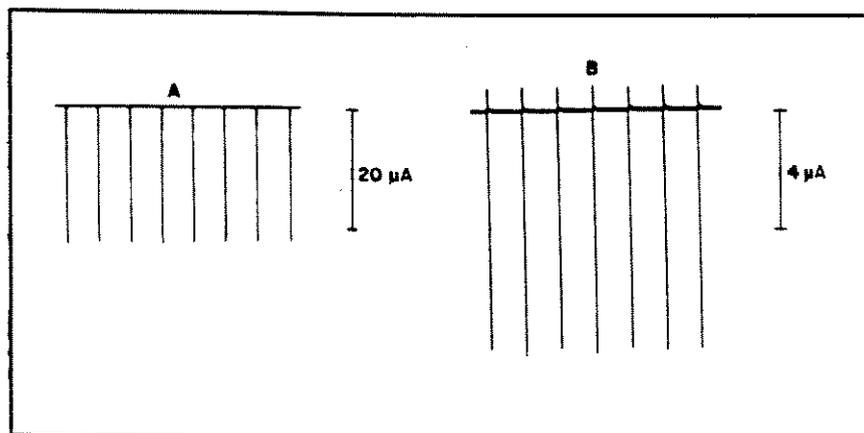
O sistema produzido na região da esmeraldina apresenta características retificantes similares a uma junção p-n, isto é, um fotodiodo, com o circuito equivalente representado na **Figura 2.15**.



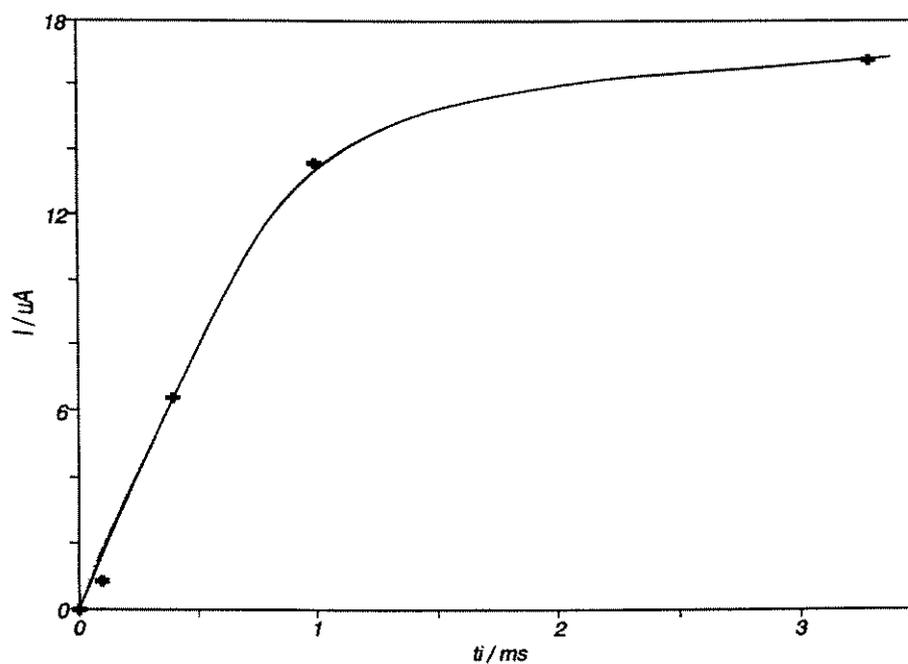
**Figura 2.15:** CIRCUITO EQUIVALENTE DE UMA JUNÇÃO p-n

Na **Figura 2.16** são apresentados os registros de sinais de fotocorrente, fotocronoamperogramas, de um fotodiodo comercial conectado diretamente ao potenciostato e da polianilina em meio orgânico, à 0,4 V. O sistema polimérico apresenta sinal uma ordem de grandeza inferior ao do dispositivo comercial. Entretanto estes sinais são reprodutíveis e são função do período de duração da luz. Na **Figura 2.17** é apresentado um gráfico de intensidade de fotocorrente em função do período de duração da luz. Observa-se uma tendência à corrente de saturação ( $I_s$ ).

Os resultados apresentados por Volkov <sup>(9)</sup>, demonstram que o sistema metal/semicondutor utilizado na época, comportou-se a todo momento como uma barreira de Schottky. Isto tem sentido em função do alto potencial utilizado na síntese da polianilina, produzindo filmes de polianilina com funções trabalho superiores à função trabalho do eletrodo. Nos dias de hoje, certamente, a síntese controlada nos leva a filmes menos oxidados e mais regulares, resultando em aumentos nos rendimentos da conversão de energia luminosa em energia elétrica para semicondutores orgânicos <sup>(14)</sup>.



**Figura 2.16:** FOTOCRONOAMPEROGRAMAS A 0,4V. A) Fotodiodo Comercial, B) Sistema Polianilina/ Perclorato de Lítio 0,1M em Acetonitrila, Ouro/ Poliéster (Vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+ 10^{-2}\text{M}$ )



**Figura 2.17:** INTENSIDADE DE FOTOCORRENTE Vs. DURAÇÃO DA LUZ

## 2.3 CONCLUSÕES

- O sistema metal/ polianilina/ solução apresenta na região da esmeraldina características similares a um fotodiodo semiconductor inorgânico.
- O fenômeno da fotocorrente eletroquímica, considerando-se aproximações, pode ser justificado pela aplicação de um modelo clássico derivado da teoria de estado sólido, com boa aproximação.
- A polianilina apresentou maior estabilidade de fotocorrente em meio perclorato de lítio 0,1 M/acetoneitrila.
- Intensidades superiores de fotocorrente eletroquímica foram observadas em meio  $\text{NH}_4\text{F} \cdot 2,35\text{HF}$ , com baixa estabilidade.
- Os transientes observados nos meios inorgânicos e, ausentes no meio orgânico, são certamente devidos à influência do proton, especialmente na região do segundo pico de oxidação da polianilina, isto é, da onda bipolarônica.
- A polianilina apresenta-se como material com fotocorrente eletroquímica modulável, em função do potencial, possibilitando a modificação da natureza das interfaces, em especial do contato com o eletrodo de trabalho.

## 2.4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. U. Stimming, Nuclear Instr. Meth. Phys. Res. **B23**(1987)505
2. B. Miller, S. Menezes e A. Heller, J. Electrochem. Soc., **126**(1979)1483
3. P. Lemasson, A. Etchebeny e J. Gautron, Electrochim. Acta, **27**(1982)607
4. H. Gerischer, J. Electroanal. Chem., **150**(1983)553
5. A. J. Bard, J. Electroanal. Chem., **168**(1984)5
6. K. Kobayashi, M. Takata e S. Okamoto, J. Electrochem. Soc., **131**(1984)1832
7. U. Stimming, Electrochim, Acta, **31**(1986)415
8. M. W. Verbrugge e C. W. Tobias, J. Electrochem. Soc., **134**(1987)1437
9. A. Volkov, These de Doctorat, Université de Paris VII, Paris, (1981)44
10. E. Genies e M. Lapkowski, Synth. Met., **24**(1988)69
11. E. M. Genies, P. Hany, M. Lapkowski, C. Santier e L. Olmedo, Synth. Met., **25**(1984)29
12. E. M. Genies, F. C. Miquelino e M.A. De Paoli, sob preparação,
13. J. M. Bokries e A. K. Reddy, Modern Electrochemistry, Plenum Press, New Yoork, 1970
14. D. Wohrle e D. Meissner, Adv. Mater., **3**(1991)129
15. F. Deveux, F. Genoud, M. Nechtschein e B. Villeret, Springer Ser. Sol. St. Sci., **76**(1987)270
16. Rapport Periodique DSPE/DRF/CENG, Centre d'Études Nucléaires de Grenoble, (1989)7
17. R. R. Chance, D. S. Boudreaux, J. F. Wolf, L.W. Shacklette, R. Silbey, B. Thernans, J. M. Andre e J. L. Breda, Synth. Met., **15**(1986)105
18. E. M. Genies e M. Lapkowski, J. Electroanal. Chem., **220**(1987)67

19. P. M. Oliveira, *Ciência Hoje*, **2**(1983)17
20. A. G. MacDiarmid e A. Epstein, *Proc. Royal Soc.* (1989)1
21. A. J. Epstein, J. M. Ginder, A. F. Richter e A. G. MacDiarmid, *Conducting Polymers*, L. Alcácer. D. Reidel Publ. Comp., (1987)121
22. F. Gutmann e L. E. Lyon, *Organic Semiconductor*, John Wiley, New York, (1966)93
23. C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley, New York, 1976
24. P. A. Cox, *The Electronic Structure and Chemistry of Solids*, Oxford University Press, Oxford, 1989
25. M. Nechtschein, F. Genoud, C. Menardo, K. Mizoguchi, J. P. Travers e B. Villeret, *Synth. Met.*, **29**(1989)E211
26. M. G. Roe, J. M. Ginder, T. L. Gustafson, M. Angelopoulos, A. G. MacDiarmid e A. J. Epstein, *Phys. Rev.* (1989)B1
27. A. R. Newmark e U. Stimming, *J. Electroanal. Chem.*, **204**(1986)197
28. U. Stimming, *Langmuir*, **3**(1987)423

## Capítulo 3

### EFEITO DO ELETRODO DE TRABALHO

#### 3.1 INTRODUÇÃO

O estudo de interfaces metal/eletrólito em aplicações fotovoltaicas começou a aproximadamente 130 anos <sup>(1,2)</sup>.

Com relação ao papel da natureza do eletrodo de trabalho, onde se deposita a polianilina para a realização dos estudos fotoeletroquímicos, algumas questões podem ser formuladas:

- Até que ponto o “Efeito Becquerel” estaria interferindo no sistema em estudo?
- Até que ponto a função trabalho do eletrodo influencia no efeito fotocorrente eletroquímica?
- Qual seria o comportamento da interface metal/semicondutor na ausência da solução?

Um contato adequado entre materiais pode ser invisível eletricamente. Um contato ôhmico não introduz nenhuma voltagem adicional e sua impedância é desprezível ou constante. Além disso, contatos neutros não produzem fotocorrente, sob iluminação. Neste caso, um sistema com contatos neutros, sob a aplicação de uma voltagem, mostra resposta de corrente que pode ser analisada em termos de um circuito CR.

Como já discutido anteriormente, caso uma barreira de resistividade promova a injeção de portadores de cargas num dos materiais do contato (semicondutor) à partir do outro, promovendo a separação de pares elétron/buraco, tem-se a possibilidade de ocorrência de fenômenos de fotoexcitação.

A expressão para a energia necessária à criação de pares elétron/buraco ( $E_{ch}$ ) é a seguinte:

$$E_{ch} = E_I - \xi_N - E_P \quad (3.1)$$

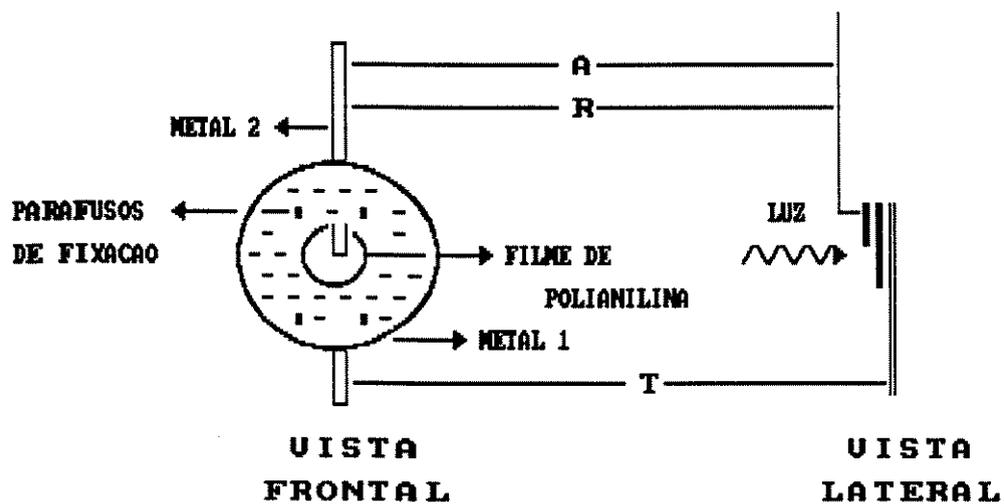
As propriedades dos contatos são governadas principalmente por estados de superfície, os quais determinam as diferenças nas funções trabalho, além da energia necessária à migração de portadores de cargas entre os materiais envolvidos. Nenhum tratamento, qualquer que seja, modifica a concentração de estados na superfície. Entretanto, o método de preparação das junções é de extrema importância, pois vai compor a história interativa entre o metal e o semicondutor. Uma deposição rápida deste último sobre o metal, em geral produz filmes com irregularidades e com alta impedância, o que, certamente, influi na relação entre as funções trabalho dos eletrodos e, portanto, na possibilidade ou não da presença de fotocorrente <sup>(3)</sup>.

### 3.2 CARACTERIZAÇÕES FOTOELETROQUÍMICAS E FOTOFÍSICAS

Para realização destas medidas, duas montagens de sistemas foram efetuadas:

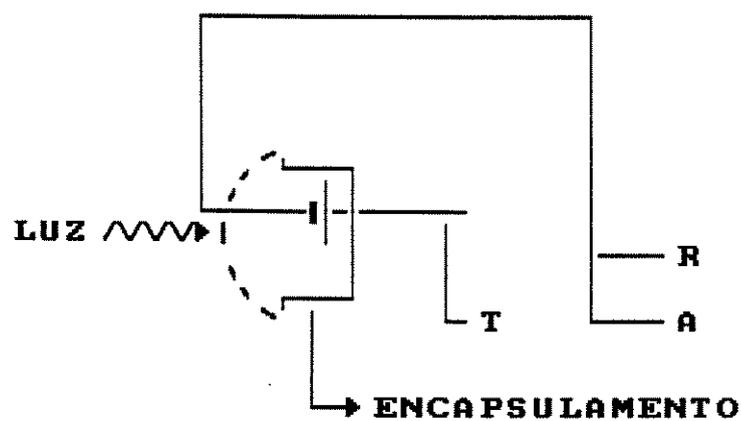
- Eletroquímica: utilizando-se o sistema descrito no Capítulo 2
- Sólida: utilizando-se o sistema fonte descrito no Capítulo 2, exceto pela substituição da célula eletroquímica por um dispositivo a dois eletrodos contendo semicondutor, como exposto na **Figura 3.1**.

O terminal de trabalho do potenciostato foi conectado na extremidade opticamente transparente (ouro/poliéster), onde se depositou o semicondutor (T). Os terminais de referência (R) e auxiliar (A) foram conectados ao eletrodo metálico (alumínio) frontal, fechando o circuito por simples pressão sobre o semicondutor.



**Figura 3.1:** MONTAGEM SÓLIDA METAL 1/ SEMICONDUTOR/ METAL 2

Para obtenção de padrão comparativo, foi utilizado fotodiodo Telefunken BPW 40, montado no sistema para caracterizações eletroquímicas descrito no Capítulo 2, conforme apresentado na **Figura 3.2**.



**Figura 3.2:** ESQUEMA DE CONEXÃO DOS TERMINAIS AO FOTODIODO PARA CARACTERIZAÇÃO DA FOTOCORRENTE RÁPIDA POR VARREDURA DE POTENCIAL

### 3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em 1839 Becquerel detectou corrente elétrica quando um ou dois eletrodos idênticos foram imersos em soluções ácidas diluídas e expostas à luz. A fim de se responder sobre a interferência deste fenômeno, nas fotocorrentes eletroquímicas do sistema metal/ polímero/ solução tratado para filmes finos, realizou-se uma varredura na faixa de potenciais de trabalho realizada sob incidência luminosa em condições idênticas às realizadas no Capítulo 2, exceto pela ausência do filme polimérico depositado sobre o eletrodo de trabalho.

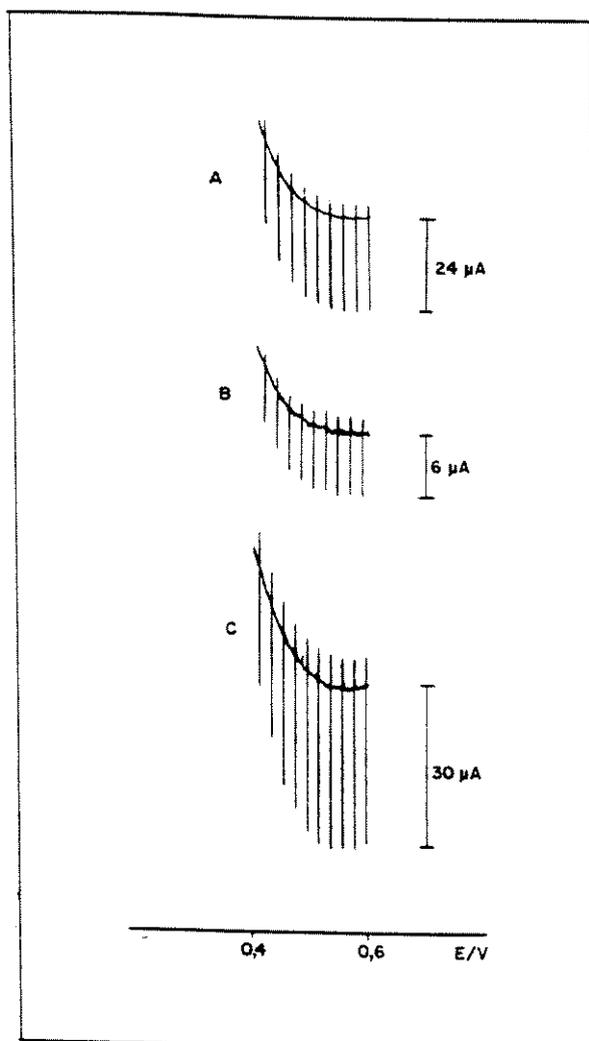
Nestas condições, nenhum sinal de fotocorrente eletroquímica foi observado. Entretanto, por fotocronoamperometria em  $\text{HClO}_4$  3 M a +0,1 V (Vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+ 10^{-2}\text{M}$ ), foram observados indícios de fotocorrente eletroquímica de baixa intensidade. Estes sinais apresentaram-se poucos significativos em relação aos medidos para o sistema metal/ filme/ solução.

Com base no conhecimento científico atual, é muito provável que o “Efeito Becquerel” seja, ao menos em alguns casos, causado por foto-efeitos internos em filmes semicondutores formados na superfície dos eletrodos metálicos. Entretanto, em metais com superfícies perfeitamente polidas a geração de corrente elétrica ocorre sem dúvida devido à fotoemissão <sup>(4)</sup>.

Para analisar a influência da relação entre funções trabalho do metal e semicondutor foram observadas as intensidades dos sinais de fotocorrente eletroquímica na região da esmeraldina depositada entre diferentes eletrodos. O primeiro, metálico de boa condutividade (platina). O segundo composto de depósito metálico sobre plástico (ouro/poliéster). Um terceiro de vidro recoberto por fina camada de óxido de índio dopado com Sn.

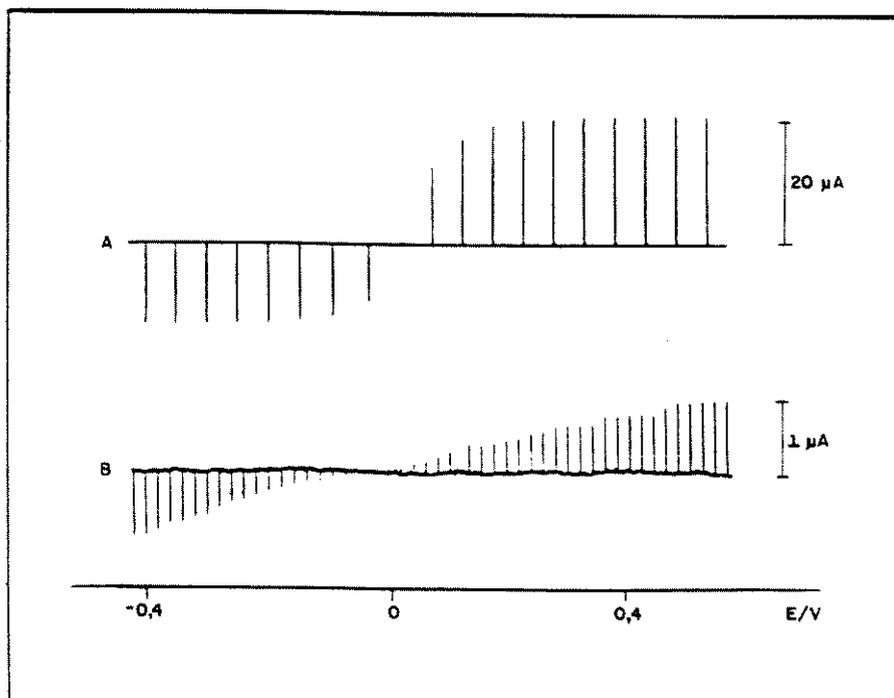
Pela observação da **Figura 3.3** conclui-se que as três interfaces têm comportamento similares, com sinais de fotocorrente catódicos à 0,4 V (vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+ 10^{-2}\text{M}$ ). A maior intensidade de fotocorrente no sistema sobre ouro/poliéster, foi, certamente, ocasionada pela melhor qualidade do depósito sobre este eletrodo. Como observado nas sínteses potenciodinâmicas apresentadas no Capítulo 1, sobre eletrodos opticamente transparentes de ouro/poliéster obtêm-se filmes regulares e com pouca reticulação. Isto equivale a dizer que nos sistemas compostos por vidro e platina observa-se enquadramento ao modelo proposto no Capítulo 2, da mesma forma que o observado para ouro/poliéster na região da esmeraldina. Para o eletrodo de vidro, a inversão do sentido da fotocorrente para anódica, barreira de Schottky, ocorre a potencial mais baixo que para ouro/poliéster, o que era de se esperar, pois a função trabalho do eletrodo de ouro/poliéster é menor que do

eletrodo de vidro, e, mais rapidamente superada pela função trabalho do semiconductor, que é inversamente proporcional ao grau de dopagem.



**Figura 3.3:** FOTOVOLTAMPEROGRAMA DA POLIANILINA. Meio ácido perclórico 1M, entre 0,4 e 0,6 V, (Vs Ag / Ag<sup>+</sup> 10<sup>-2</sup>M). A) Platina, B) Eletrodo de vidro, C) Ouro / Poliéster

O sistema de medida sem solução eletrolítica apresentou fotorresposta similar ao fotodiodo comercial analisado potenciodinamicamente sob mesmas condições da célula com filme. Pode-se observar pela **Figura 3.4**, que exceto pela intensidade e regularidade dos sinais, o comportamento fotofísico dos dois dispositivos é qualitativamente similar.



**Figura 3.4:** MEDIDAS DE FOTOCORRENTE Vs. POTENCIAL PARA:  
 A) Fotodiodo Comercial, B) Célula Ouro/ Polianilina/ Alumínio

Neste caso, a potenciais superiores a 0 V (entre -0,4 e 0,4 V), não há aumento de dopagem, mas sim a obtenção de uma forma mais condutiva da polianilina <sup>(5,6)</sup>, passando a um semiconductor do tipo-p, produzindo assim, uma barreira de Schottky, com sinais de fotocorrente anódicos. Portanto no mesmo sentido dos elétrons, estabelecido pelo circuito externo. A potenciais inferiores a 0 V (entre -0,4 e 0,4 V), a fotocorrente inverte devido a inversão do fluxo de elétrons do campo externo aplicado.

Pode-se observar também, que a solução eletrolítica, isto é, a segunda interface do modelo eletroquímico em estudo age como um amplificador de sinal, pois, em função do meio eletrolítico, a fotocorrente eletroquímica pode ampliar em 10 ordens de grandeza a corrente fotofísica medida no mesmo potencial, para um mesmo depósito de polianilina. Além disso, a solução atua como um sistema de modulação pelo fornecimento de íons dopantes e, conseqüentemente agente de dopagem/desdopagem.

### 3.4 CONCLUSÕES

- A foto-extração de elétrons diretamente do eletrodo metálico imerso em solução eletrolítica não tem influência significativa no fenômeno de fotocorrente eletroquímica da polianilina.
- Na faixa da poliesmeraldina os eletrodos de ouro/poliéster, platina e vidro condutor apresentam comportamentos similares, obedecendo o modelo teórico proposto.
- O sistema sólido ouro/polianilina/alumínio apresenta comportamento da fotocorrente similar a um fotodiodo comercial, em função do potencial aplicado

### 3.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Y. V. Pleskov e Z. A. Rotemberg, Adv. Electrochem. and Electrochemical Eng., **20**(1978)3
2. H. Gerischer, Adv. Treat. in Phys. Chem., Eyring Henderson, Stuttgart,(1970)139
3. F. Gutmann e L. E. Lyons, Organic Semiconductors, John Wiley, New York, (1966)23
4. Y. V. Pleskov e Y. Y. Gurevich, Semiconductors Photoelectrochemistry, Plenum Press, New York, (1986)9
5. M. Nechstchein, F. Genoud, M. Menardo, K. Mizoguchi, J. Travers e B. Vieleret, Synth Met., **29**(1989)E-211
6. H. H. Javadi, M. Angelopoulos, A. G. MacDiarmid e A. J. Epstein, Synth. Met., **26**(1988)1

## Capítulo 4

# PARTICIPAÇÃO DO FILME NA FOTOCORRENTE ELETROQUÍMICA

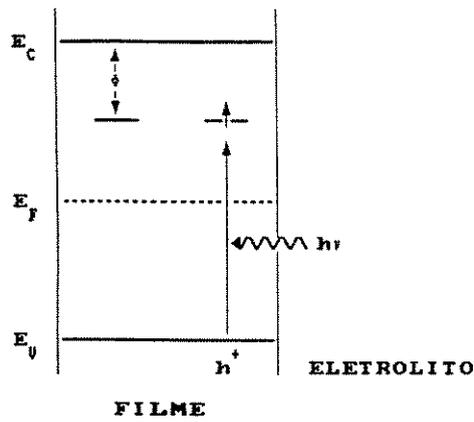
### 4.1 INTRODUÇÃO

A chave para uma fotocorrente eficiente não é a existência apenas de pares elétron/buraco de longa vida, e sim a habilidade do sistema em retornar ao seu estado original após a excitação <sup>(1)</sup>. Tem-se observado boa eficiência de fotocorrente para a polianilina <sup>(2)</sup>, polipirrol <sup>(3)</sup>, poliacetileno <sup>(4)</sup> e ftalocianinas <sup>(1)</sup>.

Os modelos previamente apresentados, baseados em semicondutores cristalinos, não são suficientes para explicar a forte influência do campo elétrico externo sobre a fotocorrente eletroquímica observada para a polianilina. O efeito Poole-Frenkel descreve com boa coerência a dependência da fotocorrente a campos menores que  $10^5 \text{V.cm}^{-1}$  <sup>(5)</sup>.

Quando um elétron é fotoexcitado a um estado de energia localizado entre a banda de valência e a banda de condução, o estado anteriormente ocupado exerce determinada atração coulômbica sobre o elétron. A **Figura 4.1** representa este processo. A probabilidade de escape ( $P_e$ ) deste elétron é determinada pela energia de ionização ou função trabalho ( $\phi$ ) e pela temperatura:

$$P_e \propto \exp - \left( \frac{\phi}{kT} \right) \quad (4.1)$$



**Figura 4.1:** FOTOEXCITAÇÃO DE UM ELÉTRON DE UM ESTADO LOCALIZADO NA BANDA DE VALÊNCIA ATÉ UM NOVO ESTADO NA REGIÃO DO *gap*

Sob um campo elétrico externo ( $E$ ), ocorre redução da barreira e escape proporcional a este campo. A equação de Poole-Frenkel relaciona a probabilidade de escape à função trabalho e ao campo:

$$P_{PF} \propto \exp - \left[ \frac{(\phi - \beta E^{1/2})}{kT} \right] \quad (4.2)$$

ONDE  $\beta = \left( \frac{e^3}{\pi \epsilon \epsilon_0} \right)^{1/2}$

$$\ln P_{PF} = \left( \frac{e^3}{\pi \epsilon \epsilon_0} \right)^{1/2} \frac{1}{kT} E^{1/2} - \frac{\phi}{kT} \quad (4.3)$$

O aumento da probabilidade de escape depende da redução da constante dielétrica ( $\epsilon$ ) e da função trabalho. A campos menores que aproximadamente  $10^4 \text{Vcm}^{-1}$ , a influência do campo externo aplicado é desprezível, assim, a consideração do efeito Poole-Frenkel é importante para campos maiores que  $10^4 \text{Vcm}^{-1}$ .

A fotocorrente pode ser escrita, portanto, como uma função da energia de ionização, do campo externo aplicado, da temperatura e do grau de desordem do material ( $A$ ). À constante de proporcionalidade ( $A$ ) estão associados: radiação total absorvida, eficiência quântica e mobilidade dos portadores de carga <sup>(6)</sup>.

$$I_{\text{fot}} = f(\phi, E, T) \quad (4.4)$$

Segundo equação de Poole Frenkel:

$$I_{\text{fot}} \propto A \cdot \exp - [(\phi - \beta F^{1/2})/kT] \quad (4.5)$$

É importante ressaltar que a potenciais superiores a  $4 \times 10^5 \text{ Vcm}^{-1}$ , outros fenômenos passam a influenciar a fotocorrente <sup>(5)</sup>.

Um aspecto importante a ser observado nos filmes de polímeros sintetizados eletroquimicamente, é a espessura e regularidade do filme. Em geral, filmes espessos incorporam deformações estruturais inerentes ao próprio processo de síntese em função do aumento no grau de reticulação, enquanto filmes excessivamente finos ( $Q_S < 10 \text{ mC.cm}^{-2}$ ) não são adequados para fotoeletroquímica.

A densidade de carga ( $Q_S$ ) consumida na síntese de um filme pode ser utilizada na estimativa da espessura do filme (D) <sup>(7)</sup>.

$$D(\text{cm}) = M Q_S (\text{C cm}^{-2}) \quad (4.6)$$

$$\text{ONDE } M = \frac{\bar{U}}{z F F}$$

Considerando-se  $r=1$  para o eletrodo ouro/ poliéster e, em função ainda da incerteza sobre o número de elétrons por unidade monomérica envolvidos na eletropolimerização,  $z=2$  <sup>(8,9)</sup>, a equação de espessura torna-se a seguinte:

$$D(\mu\text{m}) = 4,72 Q_S (\text{C cm}^{-2}) \quad (4.7)$$

A natureza do solvente empregado na síntese influencia fortemente os valores de  $z$ . A altas cargas de síntese espera-se que a relação D e  $Q_S$  seja exponencial.

O fenômeno de fotocondutividade pode ser, então, separado em dois diferentes estágios:

1. O processo de absorção de radiação, a geração dos portadores de carga e sua separação;
2. Transporte dos portadores sob influência de um campo externo e sua imobilização temporária em sítios de trapeamento, permanecendo aí até a recombinação <sup>(10)</sup>.

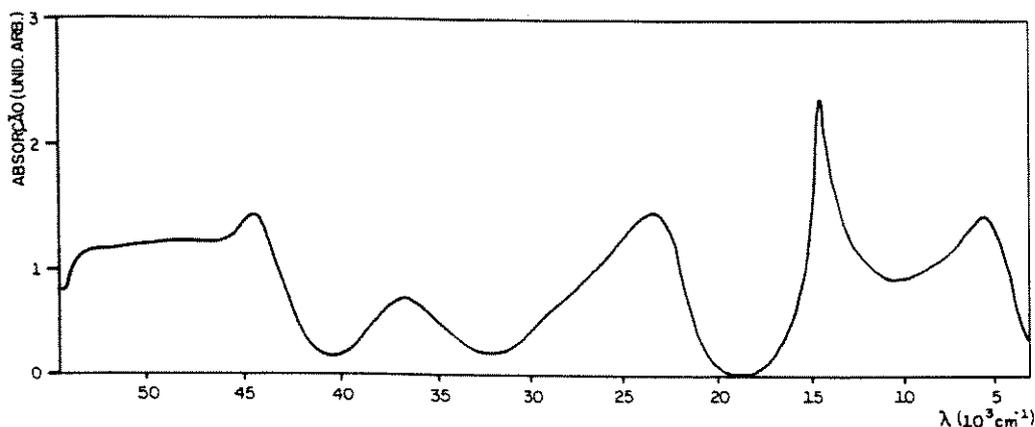
A luz é parte do espectro eletromagnético e pode ser dividida em diferentes grupos, em função da energia que comporta. A **Figura 4.2** representa as diferentes faixas de energia da luz policromática. A equação de Planck define a energia de um *foton*, uma forma quantizada da onda eletromagnética <sup>(11)</sup>:

$$E_f = h\nu = \frac{c h}{\lambda} = c h \bar{\nu} \quad (4.8)$$

	RAIOS X	ULTRAVIOLETA			VISIVEL	INFRAVERMELHO				ONDAS DE RADIO
		EXTREMO	DISTANTE	PROXIMO		PROXIMO	MEDIO	DISTANTE	EXTREMO	
$\lambda$ (nm)	10	200	300	400	800	1.000	6.000	40.000	$10^6$	
$\bar{\nu}$ ( $cm^{-1}$ )	$10^4$	50.000	30.000	25.000	13.000	10.000	1.700	250	10	
$E_f$ (eV)	124	6,2	4,1	3,1	1,5	1,2	0,2	0,03	0,01	

**Figura 4.2:** DIFERENTES FAIXAS DE ENERGIA DA LUZ POLICROMÁTICA

A polianilina tem sido analisada por espectroscopia de absorção. A **Figura 4.3** apresenta o espectro de absorção da forma esmeraldina. Pode-se observar a presença de absorções a 0,9 , 1,4 e 3,0 eV, que geralmente aparecem como uma banda larga em torno de 2,0 eV, e a transição que inicia a 3,5 eV, referente à excitação do *gap*. As duas absorções induzidas a 1,4 e 3,0 eV são devidas à geração de *polarons* positivos. A origem da absorção induzida de baixa energia a 0,9 eV ainda é motivo de discussão na literatura, sendo possível sua atribuição à formação de *bipolarons* ou outra espécie intra-cadeia <sup>(12-14)</sup>.



**Figura 4.3:** ESPECTRO DE ABSORÇÃO DA FORMA ESMERALDINA NO UV-VISÍVEL E INFRAVERMELHO

A forma básica da esmeraldina apresenta absorção a 0,9 eV<sup>(15)</sup>. Nesta região, a intensidade da absorção aumenta com o aumento do grau de dopagem<sup>(16)</sup>. Entretanto, a absorção a 0,9 eV desaparece para a polianilina reduzida<sup>(17)</sup>.

A forma da polianilina mais condutiva, sal esmeraldina, mostra uma quinta absorção centrada em 0,5 eV, que tem grande possibilidade de estar relacionada a portadores de carga livres<sup>(18)</sup>.

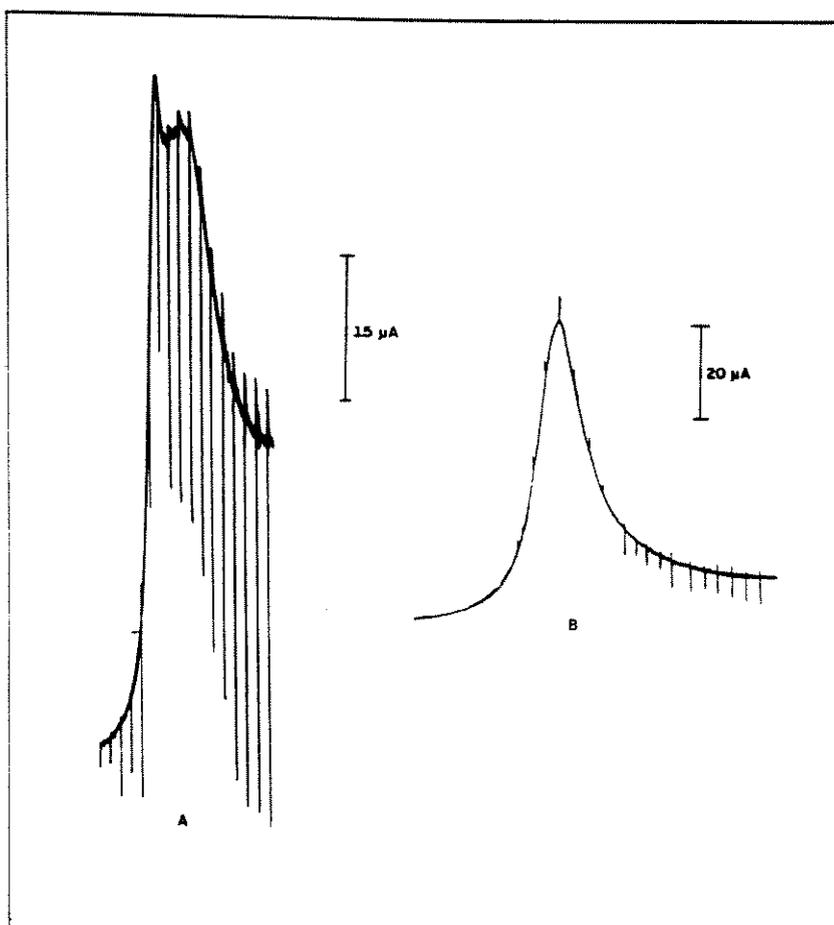
## 4.2 CARACTERIZAÇÕES FOTOELETROQUÍMICAS

As caracterizações foram conduzidas como descrito no Capítulo 2, utilizando-se uma combinação de filtros Balzers na região UV-visível para seleção de comprimentos de onda de trabalho.

## 4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Independente do método de síntese utilizado, a polianilina apresentou fotocorrente eletroquímica. Como observado no Capítulo 2, os filmes produzidos por via potenciodinâmica produziram sinais de fotocorrente reproduzíveis e coerentes com o modelo teórico previsto. Os filmes preparados quimicamente ou mesmo por síntese potencioestática também apresentaram resultados significativos. Na **Figura 4.4-A** está representada a curva

anódica do fotovoltamograma da polianilina química e na **Figura 4.4-B** o fotovoltamograma da polianilina preparada potenciostaticamente. Deve-se ressaltar, no entanto, a difícil reprodutibilidade destas medidas, devido principalmente à dificuldade de controle da síntese e baixa regularidade dos filmes produzidos.



**Figura 4.4:** FOTOVOLTAMPEROGRAMA DA POLIANILINA PREPARADA VIA:  
A) Química, meio 0,1 M LiClO<sub>4</sub>/Acetonitrila; B) Potencioestática, meio NH<sub>4</sub>F.2,35 HF

Experimentos utilizando irradiação de longa duração (> 1 ms) sugerem a ocorrência de aquecimento da amostra, em lugar da fotocorrente eletroquímica. Estes experimentos foram motivados pela suspeita de que o fenômeno esteja relacionado à absorção centralizada a 0,9 eV. Esta absorção estaria associada a formação de *polarons*, espécie de baixa mobilidade, que dificilmente forneceria um suporte à explicação do fenômeno, que não por excitação térmica <sup>(19)</sup>.

Por outro lado, experimentos conduzidos com períodos curtos de irradiação (< 1 ms) resultaram em medidas de fotocorrentes significativas. Estas têm sido

justificadas pela absorção a 0,9 eV, referente à formação de *bipolarons* ou à absorção à 0,5 eV também relacionada à formação de portadores móveis. Neste trabalho, a manutenção dos períodos de irradiação abaixo de 1 ms, como citado anteriormente, visou evitar qualquer influência de efeito térmico sobre a fotocorrente eletroquímica <sup>(4,18)</sup>.

A faixa de potenciais utilizada nos experimentos variou entre 0,5 a 1,0 V (Vs. Ag/Ag<sup>+</sup> 10<sup>-2</sup> M), com um filme de baixa espessura. Assim, o campo externo aplicado pelo sistema acoplado à célula contendo o sistema eletrodo metálico/ filme de polianilina/ solução, estará compreendido na faixa 10<sup>4</sup> a 10<sup>5</sup> V cm<sup>-1</sup>, de forma que a equação de Poole-Frenkel pode ser empregada para acompanhamento do fenômeno da fotocorrente eletroquímica.

Assim, de acordo com a Equação (4.5), a fotocorrente diminui com o aumento da função trabalho, da desordem estrutural e aumento da constante dielétrica do filme de polianilina. Por outro lado, a fotocorrente aumenta com o aumento da temperatura e do campo externo, até o limite da oxidação excessiva ou degradação do filme.

Neste trabalho utilizou-se filmes preparados com densidade de carga, Q<sub>s</sub>, da ordem de 120 mC.cm<sup>-2</sup>. Aplicando-se a Equação (4.7), as espessuras dos filmes foram da ordem de 0,5 μm.

O fato de se trabalhar com filmes finos (D < 1 μm) tem dois objetivos. Primeiro, evitar a preparação de filmes irregulares e opticamente pobres, que são geralmente obtidos a grandes espessuras. A utilização de filmes finos colabora, portanto, com a manutenção do grau de ordem no material, levando, assim, a um maior valor da constante de proporcionalidade (A) e, conseqüentemente, da fotocorrente, como previsto pela Equação (4.5). Segundo, o enquadramento do sistema dentro do modelo teórico de Poole Frenkel.

A determinação da espessura máxima de 1 μm parte de princípios puramente empíricos, uma vez que se observa por técnicas eletroquímicas uma degradação da resposta a grandes espessuras, indicando um aumento no grau de reticulação. Com a deposição contínua de camadas do polímero, tomando-se por base a “Teoria de Ilhas”, é de se esperar um aumento na ocorrência de regiões isolantes com o aumento da espessura e, conseqüentemente um aumento na capacitância do filme <sup>(20)</sup>.

Os resultados apresentados neste trabalho, demonstram uma expressiva evolução nos valores de fotocorrente eletroquímica, em relação aos primeiros sinais medidos em filmes orgânicos <sup>(6)</sup>. Esta evolução deve estar associada aos métodos de preparação dos filmes, uma vez que sinais mais intensos foram medidos para filmes obtidos pela técnica que produz filmes mais regulares, como previsto pela equação de Poole-Frenkel. A utilização de técnicas que possam produzir filmes mais regulares e orientados <sup>(21-23)</sup> pode introduzir substanciais incrementos na fotocorrente de filmes poliméricos.

A utilização de luz policromática neste estudo forneceu importantes informações qualitativas com relação às diversas possibilidades de foto-excitação, desde a região do ultra violeta, excitação na dimensão do *gap*, até foto-excitações de menor energia.

Os resultados da utilização dos filtros na região do UV/visível demonstraram que o fenômeno de fotocorrente eletroquímica, observado experimentalmente, não ocorre nestas regiões. O fenômeno deve estar presente na região do infravermelho próximo, a 0,5 eV (2500 nm) ou a 0,9 eV (1400 nm). Esta evidência reafirma a sugestão de Genies e Cols. <sup>(24)</sup> de que o fenômeno está relacionado a excitações sobre novos níveis de energia gerados no *gap*, em função de deformações estruturais resultantes da inclusão de espécies móveis na estrutura polimérica.

#### 4.4 CONCLUSÕES

- Nas faixas de potenciais e espessuras de filmes utilizadas, a Equação de Poole-Frenkel fornece boa adequação ao fenômeno de fotocorrente eletroquímica para a polianilina, complementando o modelo apresentado no Capítulo 2.
- Os efeitos induzidos a 0,9 eV e 0,5 eV, estão provavelmente associados à produção de portadores de cargas móveis e, provavelmente, responsáveis pela ocorrência do fenômeno de fotocorrente da polianilina.
- A utilização de períodos de irradiação inferiores a 1 ms e espessura de 0,5  $\mu\text{m}$  resulta na observação de fenômeno de fotocorrente dissociado da influência de efeito térmico.

## 4.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. M. S. Wrighton, Chem. Eng. News, **3**(1979)29
2. M. G. Roe, J. M. Ginder, T. L. Gustafson, M. Angelopoulos, A. G. MacDiarmid e A. J. Epstein, Phys. Rev., **15**(1989)174
3. M. Kaneko, K. Okuzumi e A. Yamada, J. Electroanal. Chem., **183**(1985)407
4. H. Bleier, Springer Ser. Solid State Sci., **91**(1989)80
5. A. R. Newmark e U. Stimming, Electrochim. Acta, **32**(1987)1217
6. M. Stolka e D. M. Pai, Adv. Polim. Sci., **29**(1978)1
7. S. Servagent, These de Doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble, (1990)79
8. E. M. Genies e C. Tsintavis, J. Electroanal. Chem., **200**(1986)127
9. A. Thyssen, A. Borgerding e J. W. Schultze, Makromol. Chem., Makromol. Symp.,**8**(1987)143
10. A. Akelah, J. Mat. Sci., **21**(1986)2977
11. J. F. Rabek, Mechanism of Photophysical Processes and Photoelectrochemical Reactions in Polymers, John Wiley, New York, (1989)3
12. M. G. Roe, J. M. Ginder, R. P. McCall, K. R. Cromack, A. J. Epstein, T. L. Gustafson, M. Angelopoulos e A. G. MacDiarmid, Synth. Met.,**29**(1989)E425
13. A. J. Epstein, J. M. Ginder, M. G. Roe, T. L. Gustafson, M. Angelopoulos e A. G. MacDiarmid, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.,**109**(1988)313
14. M. Akhtar, H. A. Weakliem, R. M. Paiste e K. Gaughan, Synth. Met., **26**(1988)203
15. M. G. Roe, J. M. Ginder, P. E. Wigen, A. J. Epstein, M. Angelopoulos e A. G. MacDiarmid, Phys. Rev. Lett., **60**(1988)2789
16. R. P. McCall, J. M. Ginder, M. G. Roe, G. E. Asturias, E. M. Scherr, A. G. MacDiarmid e A. J. Epstein, Phys. Rev. Lett., **39**(1989)174

17. D. Bloor e A. Monkman, *Synth. Met.*, **21**(1987)175
18. N. S. Sariciftci, M. Bartonek, H. Kuzmany, H. Neugebauer e A. Neekel, *Synth. Met.*, **29**(1989)E193
19. R. P. McCall, M. G. Rol, J. M. Ginder, T. Kusumoto, A. J. Epstein, G. E. Asturias, E. M. Scherr e A. G. MacDiarmid, **29**(1989)E438
20. B. Webling, *Kunststoffe, German Plastics*, **76**(1986)930
21. T. Iyoda, M. Ando, T. Kaneko, A. Ohtani, T. Shimitzu e K. Honda, *Tetrahedron Lett.*, **27**(1986)5633
22. I. Watanabe, K. Hong e M. F. Rubner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1989)123
23. O. N. Oliveira e D. M. Taylor, *Ciência Hoje*, **12**(1990)18
24. E. M. Genies e M. Lapkowski, *J. Electroanal. Chem.*, **220**(1987)67

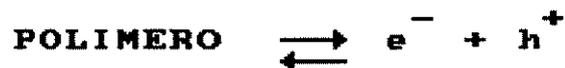
## Capítulo 5

# PARTICIPAÇÃO DA SOLUÇÃO NA FOTOCORRENTE ELETROQUÍMICA

### 5.1 INTRODUÇÃO

Na interface semicondutor polimérico/solução ocorre contato de dois meios condutores. Algumas propriedades são similares às dos contatos metal/semicondutor ou entre dois semicondutores. Entretanto, a interface em questão envolve fundamentalmente dois diferentes tipos de condutividade, uma eletrônica e outra iônica. Esta junção apresenta interface de materiais com diferentes estados de agregação, um sólido e outro líquido <sup>(1)</sup>.

Apesar das diferenças acima levantadas, algumas analogias entre semicondutores poliméricos e soluções eletrolíticas podem ser consideradas. Desde que elétrons da banda de valência são usados para associar átomos, a remoção destes elétrons de valência por excitação até a banda de condução, implica na ruptura de ligações nas macromoléculas. A criação de pares elétron-buraco num semicondutor polimérico pode ser tratada como uma reação de ionização:



Isto nos permite estabelecer um paralelo entre a ionização de um semicondutor intrínseco e a ionização em solução, por exemplo da água:



A lei da ação das massas é aplicável a ambos os equilíbrios. Tanto para o produto das concentrações de ions hidroxila e hidrogênio, que permanece constante a uma dada temperatura, como para o produto das concentrações de elétrons e buracos, cuja constante ( $K_s$ ) depende da energia do *gap*, e, portanto, é função do semicondutor. Conforme as Equações (5.1) e (5.2).

$$[H^+] [OH^-] = K_a \quad (5.1)$$

$$[h^+] [e^-] = K_s \quad (5.2)$$

Da mesma forma que em água pura, onde há igualdade nas concentrações de ions hidroxila e hidrogênio, as concentrações de eletrons e buracos num semiconductor são iguais:

$$[h^+] = [e^-] = (K_s)^{1/2} \quad (5.3)$$

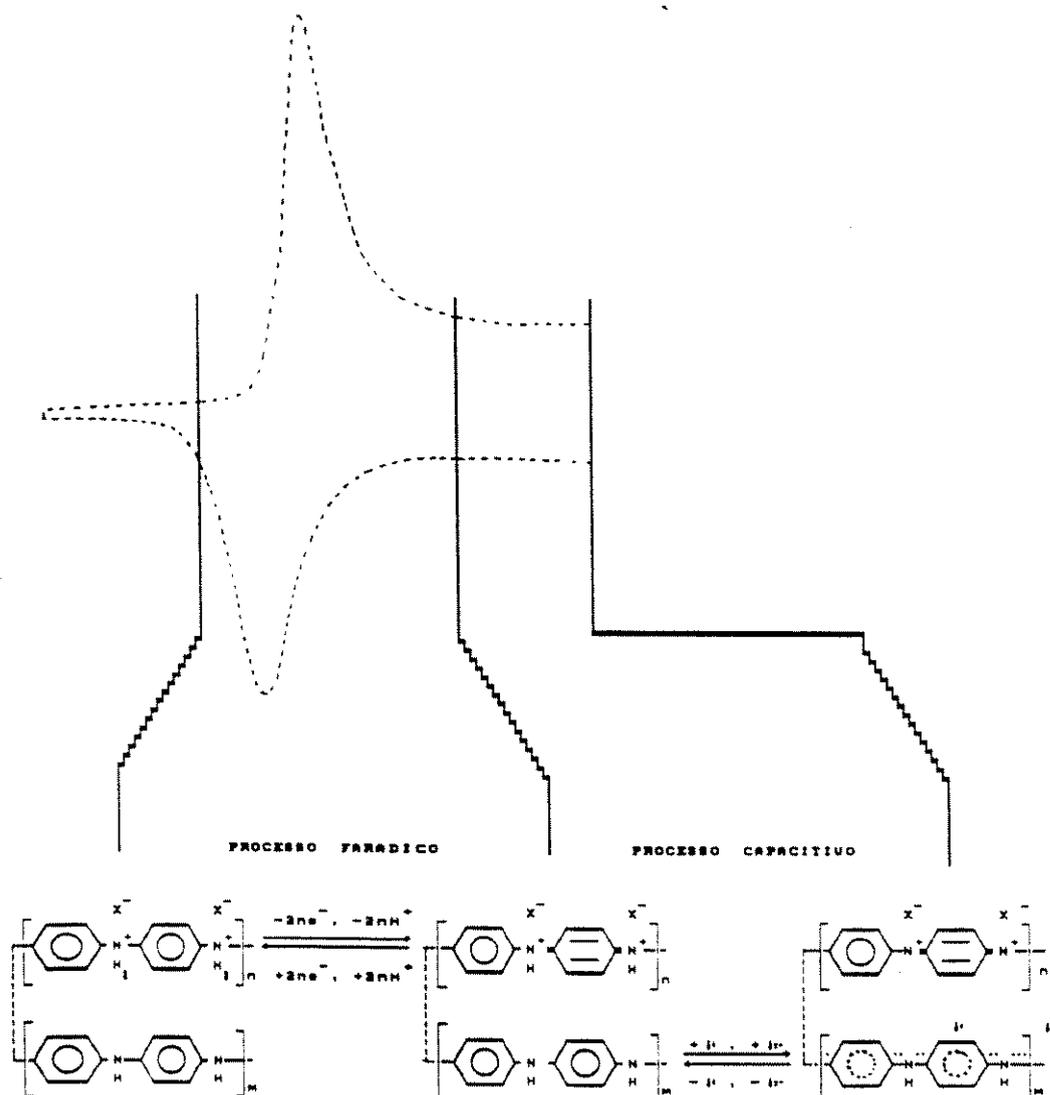
A densidade de portadores de carga em um semiconductor está na faixa de  $10^{13}$  a  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  (2).

A análise eletroquímica de polímeros condutores tem levado à conclusão que estes apresentam dois tipos clássicos de respostas elétricas (3,4,5):

- uma capacitiva, onde o polímero e solução se comportam como um circuito RC, determinando-se uma corrente capacitiva ( $I_c$ ) (3). A corrente capacitiva está associada à inserção de ânions no interior do filme, isto é dopagem, durante o aumento de potencial e retirada de ânions no retorno para potenciais mais baixos.
- outra, farádica, onde processos de transferências de carga e massa se processam associados, resultando na formação de portadores de carga. A lei de Faraday estabelece, neste processo, a relação entre o número de moles de espécies eletroativas ( $n_e$ ) e a carga farádica ( $Q_f$ ), expressa na Equação (5.4):

$$n_e = \frac{Q_f}{-nF} \quad (5.4)$$

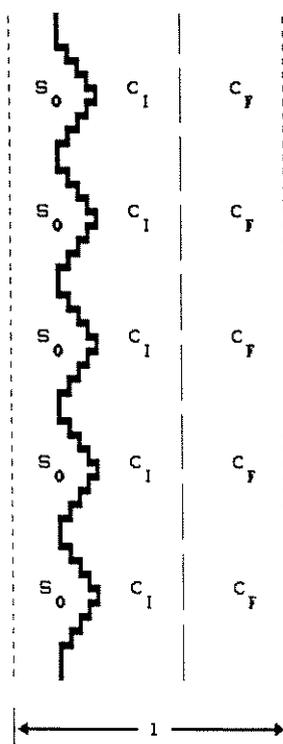
Genies e cols. (3) demonstraram a existência da região de potenciais após a primeira transferência de carga da polianilina, onde o fenômeno capacitivo prevalece e o valor da capacidade é função da natureza do íon dopante. Na **Figura 5.1** está representado o voltamograma entre  $-0,2$  e  $0,4V$  (vs.  $Cu/CuF_2$ ) da polianilina, correlacionado com a proposição elaborada por estes autores.



**Figura 5.1:** VOLTAMPEROGRAMA DA POLIANILINA COM A INDICAÇÃO DAS REGIÕES CAPACITIVA E FARÁDICA

Os valores elevados de capacidade elétrica medidos para os polímeros condutores não podem ser justificados pelo modelo de dupla camada em solução, descrito pela eletroquímica convencional (2). Um novo modelo, envolvendo a interação entre as superfícies polímero e solução, resultando na formação de uma dupla camada iônica na superfície do polímero parece ser mais consistente com as observações experimentais. O aparecimento dos sítios oxidados nas cadeias poliméricas provoca a aproximação de contra-íons da solução que, fortemente ligados, contrabalançam os sítios oxidados. Estes íons seriam responsáveis pelo processo farádico. A uma posição mais distante da superfície,

forma-se uma segunda camada de contra-íons, resultando na dupla camada responsável pelo efeito capacitivo. Na **Figura 5.2** encontra-se a representação deste modelo<sup>(6)</sup>.



**Figura 5.2:** ESTRUTURA DA DUPLA CAMADA NA INTERFACE POLÍMERO/SOLUÇÃO,  $S_o$ = sítios oxidados na cadeia,  $C_l$ = contra íons fortemente ligados,  $C_f$ = contra íons distantes,  $l$ = espessura da dupla camada

Em função da definição deste modelo, que difere substancialmente do modelo em solução, uma vez que inclui no tratamento além do condutor iônico (solução), o condutor eletrônico (polímero semiconductor), alguns pontos podem ser observados:

– Com relação ao processo capacitivo <sup>(3,6)</sup>:

- A descarga da capacidade é o fenômeno responsável pela brusca variação de corrente no momento da mudança da fase catódica para anódica na voltametria cíclica.
- A corrente capacitiva ( $I_c$ ) é função da velocidade de varredura  $dE/dt$ .

- A resposta voltamperométrica de um filme é complexa, havendo uma dependência entre as respostas capacitivas e farádicas.

– Com relação ao processo farádico pode-se observar principalmente que a histerese <sup>(7)</sup> passa a envolver efeitos estruturais do estado sólido polimérico, além do movimento das espécies em solução.

Neste trabalho a influência da solução foi avaliada na fase capacitiva anódica a +0,4V (Vs. Ag/Ag+ 10<sup>-2</sup>M), em função de maiores estabilidade e intensidade, além de um perfeito comportamento dentro do modelo de junção pn apresentado no Capítulo 2.

## 5.2 CARACTERIZAÇÕES FOTOELETROQUÍMICAS

As medidas foram realizadas utilizando-se a montagem e procedimentos para medidas fotoeletroquímicas descritos no Capítulo 2.

## 5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A fotocorrente eletroquímica da polianilina apresentou comportamento variável em função do potencial de trabalho e da natureza e concentração do eletrólito.

Nas Figuras 2.11, 2.12, 2.13, foram registradas as curvas de fotocorrente da polianilina versus potencial de trabalho nos meios perclorato de lítio, ácido perclórico e NH<sub>4</sub>F.2,35HF. Nas respectivas fases capacitivas podem ser observados comportamentos similares, isto é, nos três meios, como discutido no Capítulo 2, a polianilina se comporta como um semiconductor tipo-p com função trabalho menor que do eletrodo de trabalho metálico. Resultando num contato metal/semiconductor ôhmico e, ao mesmo tempo um contato retificante com a solução, provocando um fluxo de elétrons no sentido contrário ao estabelecido pelo campo externo na fase anódica.

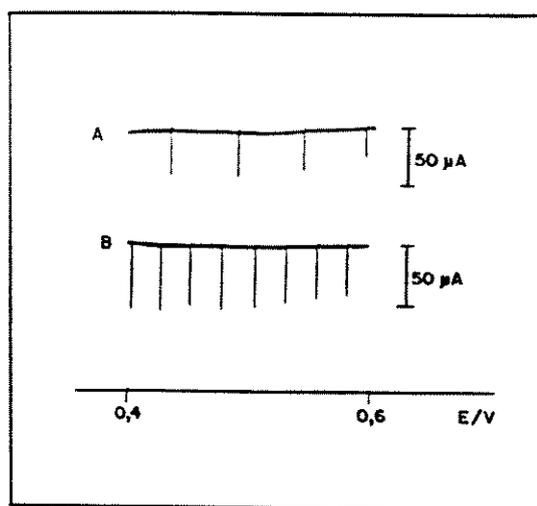
Neste trabalho, a análise do modelo semiconductor polimérico/solução ficará restrita à região capacitiva de +0,3 a 0,6V (Vs. Ag/Ag+10<sup>-2</sup>M), supondo-se a completa ausência de influência farádica (6).

Assim, a cada pulso de luz, a corrente deve ser a resultante da corrente prevista para o modelo em solução, associada à prevista pela equação de Poole-Frenkel:

$$I_{\text{fot}} = I_C - I_{\text{PF}} \ll C \frac{dE}{dt} - A \exp - \left[ \left( \phi - \beta E^{1/2} \right) / KT \right] \quad (5.5)$$

Esta equação, além da influência do semicondutor, incorpora o efeito da dupla camada. Em princípio, a corrente fotoeletroquímica deve reduzir-se em função do aumento da velocidade de varredura e com o aumento da capacitância da dupla camada.

Na **Figura 5.3** pode ser observado que com o aumento da velocidade de varredura há um decréscimo significativo da fotocorrente, quando comparada a um mesmo meio e temperatura.



**Figura 5.3:** FOTOCORRENTE EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE DE VARREDURA EM MEIO  $\text{NH}_4\text{F} \cdot 2,35\text{HF}$  (vs  $\text{Cu}/\text{CuF}_2$ ). A) 50mV/s B) 2mV/s

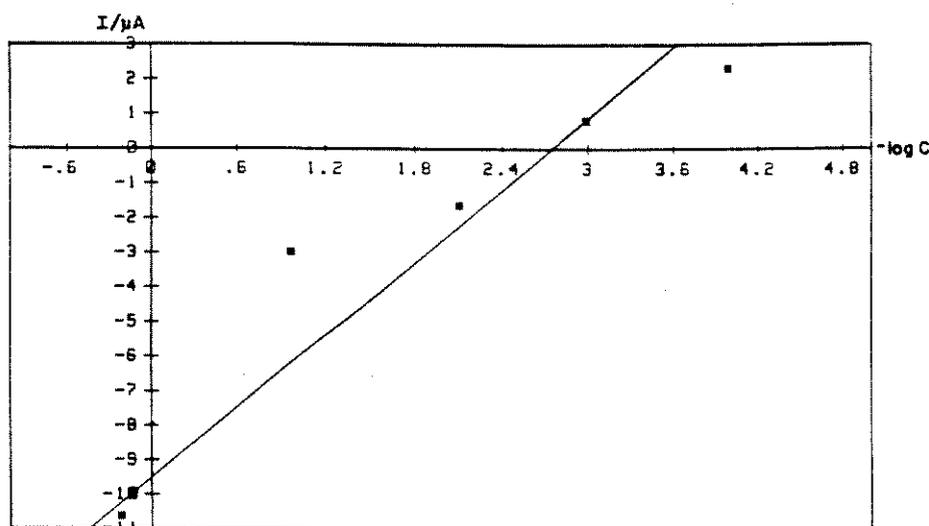
O aumento da capacitância não resulta em efeito tão evidente quando a velocidade de varredura. Um aumento na capacitância pode estar associado a uma maior dopagem do polímero, o que deverá afetar outras variáveis da Equação (5.5) como  $A$  e  $\phi$ .

Para o meio orgânico, como já observado no Capítulo 2, não se observa transientes de fotocorrente. Isto significa que em nenhuma região de potencial, mesmo naquelas que em outros meios se observa um comportamento retificante da interface metal/polímero, são observados acréscimos significativos da função trabalho do polímero. A

influência do ânion sobre a capacidade elétrica e dopagem pode ser interpretada em termos da correlação entre a mobilidade e a adsorção específica das espécies aniônicas em solução via interações íons-solventes e polímero-solvente. Portanto, uma interação íon-solvente alta resulta num raio da esfera de solvatação elevado. Isto corresponde a uma grande distância de aproximação polímero-ânion dopante, além de baixa mobilidade e baixa adsorção iônica específica (8). No meio acetonitrila, a interação polímero-perclorato é bastante facilitada em função da baixa interação ânion-solvente e também pela afinidade do polímero pelo meio orgânico, promovendo incremento na dopagem.

Meios inorgânicos também podem apresentar sinais intensos de fotocorrente. No meio  $\text{NH}_4\text{F} \cdot 2,35\text{HF}$  foram encontrados sinais superiores aos encontrados em meio perclórico. Certamente neste caso, os sinais intensos se devem à eficiência na dopagem proporcionada pelos íons  $\text{HF}_2^-$ , promovendo uma redução significativa na função trabalho do polímero.

Na **Figura 5.4** pode ser observado o comportamento da fotocorrente na região capacitiva em função da variação da concentração de espécies em solução. A concentrações de ácido perclórico inferiores a  $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$  ( $-\ln c > 2,7$ ), o sinal de fotocorrente é anódico. Neste caso a dopagem é insuficiente para reduzir a função trabalho  $\phi_s$  do polímero a ponto de  $\phi_s < \phi_M$ . Por outro lado, a concentrações superiores a  $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$  ( $-\ln c < 2,7$ ), o sinal assume valores catódicos e o modelo da junção pn passa a prevalecer até que a altas concentrações de ácido perclórico, observa-se a degradação do polímero e a fotocorrente se reduz, tendendo a zero.



**Figura 5.4:** FOTOCORRENTE ELETROQUÍMICA EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO PERCLÓRICO

Como observado no Capítulo 3, a solução eletrolítica age como um amplificador de sinal de fotocorrente eletroquímica no sistema metal/polímero condutor além de atuar como modulador pelo efeito de dopagem e desdopagem do polímero, podendo conferir ao sistema variação de intensidade e transientes de sinais de fotocorrente.

Neste sentido, a adição de espécies fotoativas pode auxiliar na capacidade de amplificação e estabilização de sinal do sistema, pela extração ou injeção de portadores de carga <sup>(9-11)</sup>.

## 5.4 CONCLUSÕES

- Na região de potenciais onde se supõe a predominância do processo capacitivo <sup>(3)</sup>, de 0,35 a 0,45V (vs. Ag/Ag<sup>+</sup>10<sup>-2</sup>M), a fotocorrente eletroquímica no sistema metal/polianilina/solução incorpora a influência da capacitância da dupla camada da interface polímero-solução e da velocidade de varredura<sup>(6)</sup>.
- Como condutor iônico, a solução participa do sistema amplificando e modulando o sinal de fotocorrente eletroquímica. Ela serve como fonte ou absorvedor de dopantes do polímero. O potencial externo, neste caso, é a chave para execução da modulação.
- O sistema metal/polianilina/solução apresenta comportamento de fotocorrente coerente com o modelo proposto no Capítulo 2, quando analisado em função da variação da concentração de dopantes no meio eletrolítico.
- A diferença de comportamento do sistema metal/polianilina/solução em meio orgânico e inorgânico, é justificada pelo modelo de dupla camada polímero/solução discutido <sup>(6)</sup>.

## 5.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Y. V. Pleskov e Y. Y. Gurevich, *Semiconductor Photoelectrochemistry*, Plenum Press, New York, 1986, 43
2. J. O. Bockris e A. K. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Plenum Press, New York, 1970, 811
3. E. M. Genies, J. F. Penneau e E. Vieil, *J. Electroanal. Chem.*, **283**(1990)205
4. G. Bidan e B. Ehui, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*,(1989),1568
5. R. A. Bull, F. R. Fan e A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, **129**(1982)1009
6. S. Servagent, Tese de Doutorado, Université Joseph Fourier, Grenoble, (1990)35
7. C. Lopez, Dissertação de DEA, Institute Nationale Politechnique de Grenoble, Grenoble, (1990)47
8. M. Stolka e D. M. Pai, *Adv. Polym. Sci.*, **29**(1978)1
9. E. M. Genies e M. Lapkowski, *Synth. Met.*, **24**(1988)69
10. P. K. Shen e Z. K. Tian, *Electrochim. Acta*, **34**(1989)1611

## CONCLUSÃO GERAL

Este estudo mostra que a polianilina se comporta nos meios utilizados como um **semicondutor do tipo-p**. O sistema metal/polianilina/solução apresenta características similares a uma junção **pn**. Este sistema se comporta como um fotodiodo.

Os filmes de polianilina produzidos via potenciostática ou química apresentaram respostas fotoeletroquímicas. Além disso, a síntese por varredura de potencial em meio  $\text{NH}_4\text{F} \cdot 2,35\text{HF}$ , produziu filmes de polianilina bastante regulares e, conseqüentemente, com sinais mais intensos de fotocorrente eletroquímica.

O fenômeno da fotocorrente eletroquímica da polianilina, se comporta adequadamente dentro do modelo qualitativo aproximado da teoria clássica de estado sólido.

Ao modelo proposto podem ser associados os efeitos das variações de funções trabalho devido:

- ao eletrodo de trabalho;
- ao filme polimérico;
- à solução eletrolítica.

Quanto ao **eletrodo de trabalho**, pode-se observar os diferentes comportamentos da interface metal/polímero, representando, isoladamente, uma junção retificante, similar a uma barreira de Schottky, com capacidade de geração de sinais de fotocorrente.

A busca de uma interpretação quantitativa passa pela equação de Poole-Frenkel, englobando as características intrínsecas do **filme polimérico** e o campo elétrico externo. Entretanto, no estágio atual dos estudos dos polímeros semicondutores, algumas variáveis desta equação são de difícil determinação, encontrando-se em fase empírica.

Resultados obtidos no presente trabalho, associados às observações espectroscópicas da polianilina encontrados na literatura, indicam que o fenômeno de fotocorrente eletroquímica deste polímero está associado às absorções nas regiões de 0,9 eV (1400 nm) ou 0,5 eV (2500 nm).

A solução eletrolítica participa do sistema metal/polianilina/solução amplificando e modulando o sinal de fotocorrente eletroquímica.

Na região de potenciais onde se supõe a predominância do processo capacitivo, a fotocorrente eletroquímica do sistema metal/polianilina/solução incorpora a influência da capacitância da dupla camada formada na interface polímero/solução e da velocidade de varredura de potencial. A potencial fixo, este termo tende a zero.

O meio acetonitrila, aparentemente, apresenta maior facilidade para a dopagem do polímero com íons perclorato, que o meio ácido perclórico, resultando num sinal mais intenso de fotocorrente eletroquímica, além de não apresentar qualquer transiente de fotocorrente na faixa de potenciais utilizada, indicando a manutenção de uma baixa função trabalho nesta região.

Os semicondutores poliméricos, além das vantagens relacionadas à facilidade de processamento, custo e densidade, apresentam grande versatilidade com relação aos semicondutores inorgânicos convencionais, especialmente devido à possibilidade de modulação. A utilização da interface eletrolítica acrescenta uma vasta gama de recursos ao sistema polimérico, podendo ser utilizada também como sistema de estabilização da fotocorrente.

A introdução de técnicas de preparação de filmes mais regulares como a de Langmuir-Blodget e emprego de eletrólitos sólidos, pode trazer significativos avanços nesta área, abrindo possibilidade de aplicações tecnológicas.

Estudos devem continuar sendo conduzidos nos seguintes assuntos:

- Preparação de filmes mais regulares;
- Características de contatos metal/polímero;
- Caracterização da energia de ocorrência da fotocorrente eletroquímica;
- Quantificação do fenômeno e evolução nos modelos atuais;
- Fenômeno no condutor iônico (solução);
- Presença de espécies foto ou eletroativas no meio eletrolítico.

## Apêndice A

### FOTOCORRENTE ELETROQUÍMICA EM OUTROS POLÍMEROS

Assim como filmes de semicondutores inorgânicos <sup>(1,2)</sup>, outros polímeros como polipirrol e poli(3-metil-tiofeno) apresentam comportamento similar ao da polianilina em relação à fotocorrente eletroquímica.

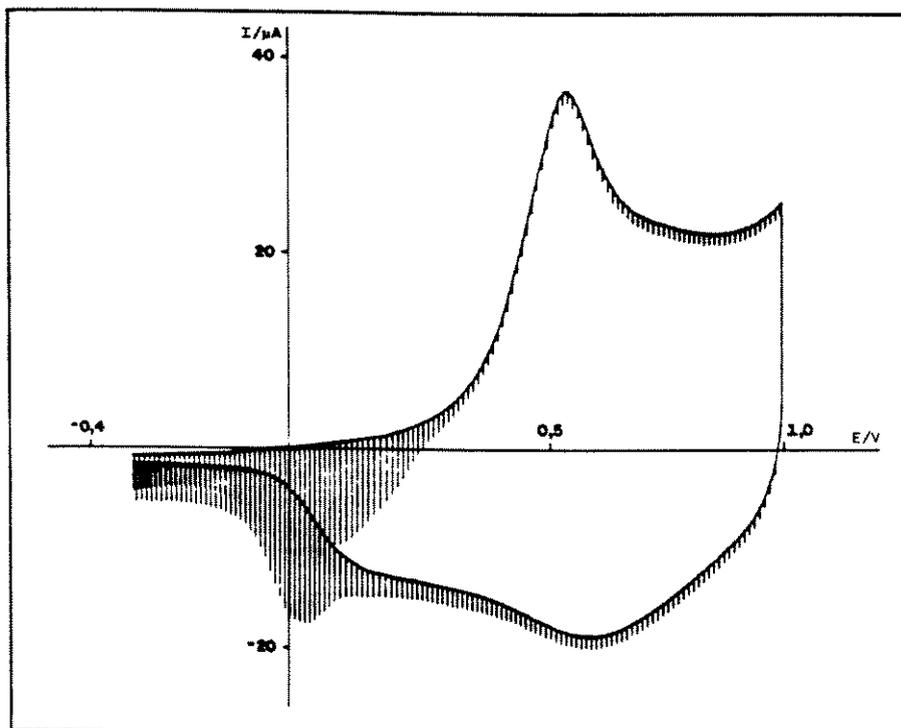
Contrariamente à polianilina, o polipirrol e o poli(3-metil-tiofeno) tem sido preparados preferencialmente em meio orgânico <sup>(3,4)</sup>.

Os filmes de polipirrol e poli(3-metil-tiofeno) foram preparados galvanostaticamente e caracterizados de forma similar à realizada para a polianilina no Capítulo 2. Nas Figuras A.1 e A.2 podem ser observados os comportamentos fotoeletroquímicos dos dois polímeros. De forma similar à polianilina em meio acetonitrila, sinais catódicos podem ser observados para o poli(3-metil-tiofeno), entretanto, a uma região de potenciais inferior, entre -0,5 e 0,8V (vs. Ag/Ag<sup>+</sup>10<sup>-2</sup>M), com máxima intensidade entre -0,3 e 0V (vs. Ag/Ag<sup>+</sup>10<sup>-2</sup>M).

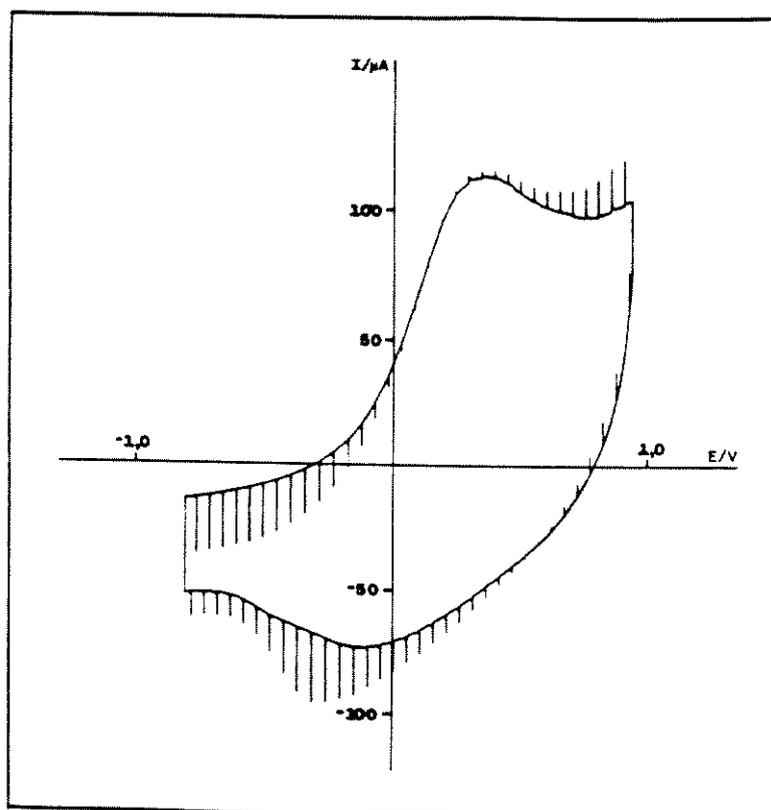
O polipirrol apresenta comportamento distinto da polianilina e do poli(3-metil-tiofeno) em meio perclorato de lítio/acetonitrila.

Durante o processo anódico, a valores de potenciais inferiores a 0,2V (Vs.Ag/Ag<sup>+</sup>10<sup>-2</sup>M), a fotocorrente tem sentido catódico, no entanto, uma janela de potencial se apresenta entre 0,2 e 0,8V (Vs.Ag/Ag<sup>+</sup>10<sup>-2</sup>M), onde os fotossinais assumem sentido anódico.

Estes resultados não são tratados nesta tese dentro do modelo qualitativo apresentado no Capítulo 2. Entretanto, demonstram que estes polímeros são potencialmente úteis no estudo e compreensão dos fenômenos envolvidos no processo de excitação fotoeletroquímica de polímeros.



**Figura A.1:** FOTOVOLTAMPEROGRAMA DO POLI(3-METIL-TIOFENO) SOBRE PLATINA. Meio Perclorato de Lítio 0,1M/Acetonitrila, 1mV/s ( $Ag/Ag^+10^{-2}M$ )



**Figura A.2:** FOTOVOLTAMPEROMETRIA DO POLIPIRROL SOBRE PLATINA. Meio Perclorato de Lítio 0,1M/Acetonitrila, 5mVs (vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+10^{-2}\text{M}$ )

## **A.1 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. M. I. Pereira e L. M. Peter, *J. Electroanal. Chem.*, **13**(1982)167;
2. L. Nadjo, *J. Electroanal. Chem.*, **29**(1980)108;
3. 3. G. Bidan e B. Ehui, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*,(1989)1568;
4. T. Inoue e T. Yamase, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **56**(1983)985.