

**Universidade Estadual de Campinas**



1150055817



IQ  
T/UNICAMP Oc1e

**Laboratório de Polímeros Condutores e Reciclagem**

**Estudo das Propriedades Eletro- e  
Fotoeletroquímicas do Compósito TiO<sub>2</sub>/PPi**

***DISSERTAÇÃO DE MESTRADO***

**Fabiana Ocampos**

Orientador: Marco-Aurelio De Paoli

Co-orientador: Wilson A. Gazotti Jr.

Dezembro/2002

i

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL

UNIDADE	ICQ
Nº CHAMADA	
V	EX
TOMBO BCI	55877
PROC.	16-12-1103
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	RS-11,00
DATA	17/09/03
Nº CPD	

CM00189084-9

big tel 300904

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA  
UNICAMP**

Oc1e

Ocampos, Fabiana

Estudo das propriedades eletro- e fotoeletroquímicas do compósito TiO<sub>2</sub> / PPI / Fabiana Ocampos. -- Campinas, SP: [s.n], 2002.

Orientador: Marco-Aurelio De Paoli.

Co-orientador: Wilson A. Gazotti Jr.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Polipirrol. 2. Óxido de titânio 3. Fotoeletroquímica. 4. Polímero condutor. I. De Paoli, Marco Aurelio II. Gazotti Jr., Wilson A. III. Universidade Estadual de Campinas. IV. Título.

*Aos meus pais, Dario e Darcilei,  
pela oportunidade de estudo,  
dedico.*

## AGRADECIMENTOS

Ao Marco, pela paciência e orientação.

Ao Toy, pelas discussões, incentivo e co-orientação.

À minha família, que sempre me apoiou em todas as minhas decisões, em especial à minha irmã Adriane, que sempre torceu por mim.

Aos colegas de laboratório: Carla, Silmara, Dermeval, Daltamir, Roselena, Márcio, Oscar, Pinguim, Cilinho, Cris, Mauro, Márcia, Patrícia, Anaflá e Ana Cláudia. Em especial ao Émerson, pela ajuda no início do mestrado e à Cláudia, pelas valiosas discussões sobre o trabalho.

Ao Capi e à Dri, mais que colegas de laboratório, grandes amigos.

Ao Prof. Marcelo Ganzarolli de Oliveira, pela orientação na Iniciação Científica, muito importante na minha formação acadêmica.

Aos professores do Instituto de Química, por ajudarem na minha formação. Em especial aos professores Ivo Milton Raimundo Jr., Edvaldo Sabatini, Maria Domingues Vargas, Luis Carlos Dias, Bel Felisberti, Rogério Custódio e Pedro Faria dos Santos Filho, por me fazerem gostar ainda mais de química.

Aos funcionários do Instituto de Química.

Ao CNPq, pela bolsa concedida.

## RESUMO

Grandes avanços têm sido alcançados durante as três últimas décadas no desenvolvimento de materiais que reúnem propriedades de interesse em aplicações tecnológicas. Os polímeros condutores, desde a sua descoberta em 1977, têm sido amplamente estudados com a finalidade de serem utilizados, por exemplo, em baterias e dispositivos eletrocromáticos. Hoje, a pesquisa abrangendo a sua utilização envolve a aplicação desses materiais na confecção de músculos artificiais, diodos emissores de luz (LED), coberturas antiestáticas e proteção contra radiação eletromagnética. Para isso, grande parte do trabalho é voltado para o estudo das melhores condições de síntese, na tentativa de melhorar as propriedades mecânicas e eletroquímicas destes materiais.

Neste trabalho, foram estudadas as propriedades eletro- e fotoeletroquímicas do compósito  $\text{TiO}_2/\text{PPi}$ , no qual o polipirrol foi dopado com surfactante ou com tetrafluoroborato ( $\text{BF}_4^-$ ). O comportamento dos compósitos sintetizados na presença ou ausência de irradiação com luz policromática, nos forneceu informações a respeito da fotoatividade dos filmes, bem como a possível atuação do polipirrol como sensibilizante de filmes nanoparticulados de  $\text{TiO}_2$ .

## *ABSTRACT*

Great advances were reached in the last three decades in the development of materials which bring together properties that are of interest in technological applications. The conducting polymers, since their discovery in 1977, were extensively studied in order to be used, e.g., in battery and electrochromic devices. Nowadays, the research about this matter is concentrated on artificial muscles, light emission diodes, antistatistical floors and electromagnetic radiation shielding. Most part of the work is devoted to improving the synthesis conditions, in order to get better electrochemical and mechanical properties.

In this work, the electrochemical and photoelectrochemical properties of composites of  $\text{TiO}_2/\text{PPy}$  were investigated. The polypyrrole was doped with a surfactant or tetrafluoroborate. The behavior of the composites synthesized in the presence or absence of irradiation with polychromatic light, supplied us with informations about the photoactivity of the composite films, as well as the possible sensitization effect of polypyrrol.

## **Informações Curriculares**

Mestrado em Química Inorgânica – Instituto de Química – UNICAMP

agosto/98 a dezembro/02

Graduação em Química – modalidade bacharelado – Instituto de Química – UNICAMP

Março/93 a dezembro/97

### **Bolsas recebidas**

CNPq – mestrado: setembro/98 a agosto/00

CNPq – iniciação científica: agosto/95 a julho/97

### **Participação em Congressos**

Ocampos, F.; Gazotti Jr., W.A.; De Paoli, M.-A.; *"Estudo eletro- e fotoeletroquímico do compósito TiO<sub>2</sub>/PPi."*, XII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica - XII SIBEE, Gramado, RS, Brasil, 2001.

Ocampos, F.; Oliveira, M.G., "Caracterização e fotólise de complexos de FeCl<sub>3</sub> em matrizes de polietileno glicol", 19ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – 19ª SBQ, Poços de Caldas, MG, Brasil, 1996.

## ABREVIATURAS

- $\ell$  - distância percorrida pelas espécies eletroativas  
%T – porcentagem de transmitância  
A – área do eletrodo  
BC – banda de condução  
BV – banda de valência  
 $C_o^*$  - concentração de espécies eletroativas  
 $D_o$  – coeficiente de difusão das espécies eletroativas  
DS – dodecilsulfato  
 $e^-$  - elétron  
E – potencial  
EE – iluminação pelo lado do eletrólito  
 $E_g$  – energia do *gap*  
 $E_{pa}$  – Potencial de pico anódico  
F – constante de Faraday  
FTIR – infravermelho com transformada de Fourier  
 $h\nu$  - energia do fóton  
 $h^+$  - buraco  
I – intensidade de luz  
 $i_p$  – corrente de pico redox  
ITO – óxido de índio dopado com estanho  
j – densidade de corrente  
n – número de elétrons  
Ox – espécie oxidada  
PPi – polipirrol  
PPi/DS – polipirrol dopado com dodecilsulfato  
R – constante dos gases  
Red – espécie reduzida  
S – corante no estado fundamental  
 $S^*$  - corante no estado excitado

S<sup>+</sup> - corante na forma oxidada

SC – semicondutor

SC-n – semicondutor tipo-n

SC-p – semicondutor tipo-p

SDS – dodecilsulfato de sódio

SE – iluminação pelo lado do substrato

SEM – microscopia eletrônica de varredura

T – temperatura

TBABF<sub>4</sub> – tetrafluorborato de tetrabutilamônio

TiO<sub>2</sub>/PPi – compósito formado por polipirrol e dióxido de titânio

UV- ultravioleta

v – velocidade de varredura

# Índice

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>1.1</b>	<b>Polímero condutor</b>	<b>1</b>
1.1.1	Histórico	2
1.1.2	Mecanismo de síntese	5
1.1.3	Mecanismo de transporte	7
1.1.4	Estrutura eletrônica e estrutura de bandas dos polímeros condutores	9
1.1.5	Aplicações	11
<b>1.2</b>	<b>Semicondutor nanocristalino</b>	<b>13</b>
1.2.1	Célula Fotoeletroquímica	15
1.2.2	Sensibilização de semicondutores	17
1.2.3	Corante	18
1.2.4	Utilização de polipirrol na sensibilização de semicondutores	19
1.2.5	Perspectivas	21
<b>2</b>	<b>Objetivos</b>	<b>24</b>
<b>3</b>	<b>Parte Experimental</b>	<b>25</b>
<b>3.1</b>	<b>Síntese Fotoeletroquímica de Polipirrol sobre TiO<sub>2</sub></b>	<b>25</b>
3.1.1	Preparação dos filmes de TiO <sub>2</sub>	25
3.1.2	Determinação da espessura dos filmes de TiO <sub>2</sub>	26
3.1.3	Caracterização Fotoeletroquímica dos filmes de TiO <sub>2</sub>	27
3.1.4	Síntese fotoeletroquímica do polipirrol sobre TiO <sub>2</sub>	29
3.1.5	Caracterização do compósito TiO <sub>2</sub> /PPi sintetizado fotoeletroquimicamente	29
<b>3.2</b>	<b>Síntese Fotoassistida do polipirrol sobre TiO<sub>2</sub></b>	<b>30</b>
3.2.1	Preparação dos filmes de TiO <sub>2</sub>	30
3.2.2	Caracterização dos filmes de TiO <sub>2</sub>	30
3.2.3	Preparação do compósito TiO <sub>2</sub> /PPi	31
3.2.4	Caracterização do compósito	32
<b>4</b>	<b>Resultados e discussão</b>	<b>34</b>
	<b>Parte I: Síntese Fotoeletroquímica de Polipirrol sobre TiO<sub>2</sub></b>	<b>34</b>
4.1	Determinação da espessura e caracterização fotoeletroquímica dos filmes de TiO <sub>2</sub>	35
4.2	Síntese e caracterização do filme de polipirrol	40
	<b>Parte II: Síntese Fotoassistida do polipirrol sobre TiO<sub>2</sub></b>	<b>45</b>
4.3	Voltametria Cíclica – Estudo Eletroquímico	48
4.4	Voltametria cíclica – Estudo fotoeletroquímico	54
4.5	Voltametria Cíclica – Estudo de processos difusionais	58
4.6	Fotocronoamperometria	63
4.7	Microscopia Eletrônica de Varredura	68
<b>5</b>	<b>Conclusões</b>	<b>70</b>
<b>6</b>	<b>Bibliografia</b>	<b>72</b>

# 1 Introdução

## 1.1 Polímero condutor

Polímeros eletroativos têm sido objeto de interesse acadêmico e industrial nos últimos 25 anos. Substanciais progressos têm sido alcançados no desenvolvimento e caracterização dessa importante classe de materiais condutores. Esses materiais são usualmente classificados em dois grandes grupos, de acordo com o modo de transporte elétrico. Um grupo inclui polímeros que apresentam transporte exclusivamente iônico (polímeros condutores iônicos); o outro grupo inclui materiais poliméricos nos quais o transporte é eletrônico (polímeros condutores eletrônicos).

Os polímeros condutores iônicos podem ser descritos como sólidos macromoleculares polares onde um ou mais sais podem ser dissolvidos. O exemplo clássico é a combinação de poli(óxido de etileno) (PEO) e sais de lítio, LiX. A principal característica destes materiais é o poder de solvatação da matriz polimérica, através de interações do cátion dos sais de metais alcalinos com os pares de elétrons não compartilhados do heteroátomo (-O-, -S-, -N-, -P-) presente no polímero. Esta interação ocorre via ácido-base de Lewis, onde o cátion atua como um ácido (receptor de elétrons) e o heteroátomo como uma base de Lewis com baixa polaridade (doador de elétrons).

A importância desses novos materiais foi imediatamente reconhecida e, como consequência, esse campo de pesquisa se expandiu enormemente com o

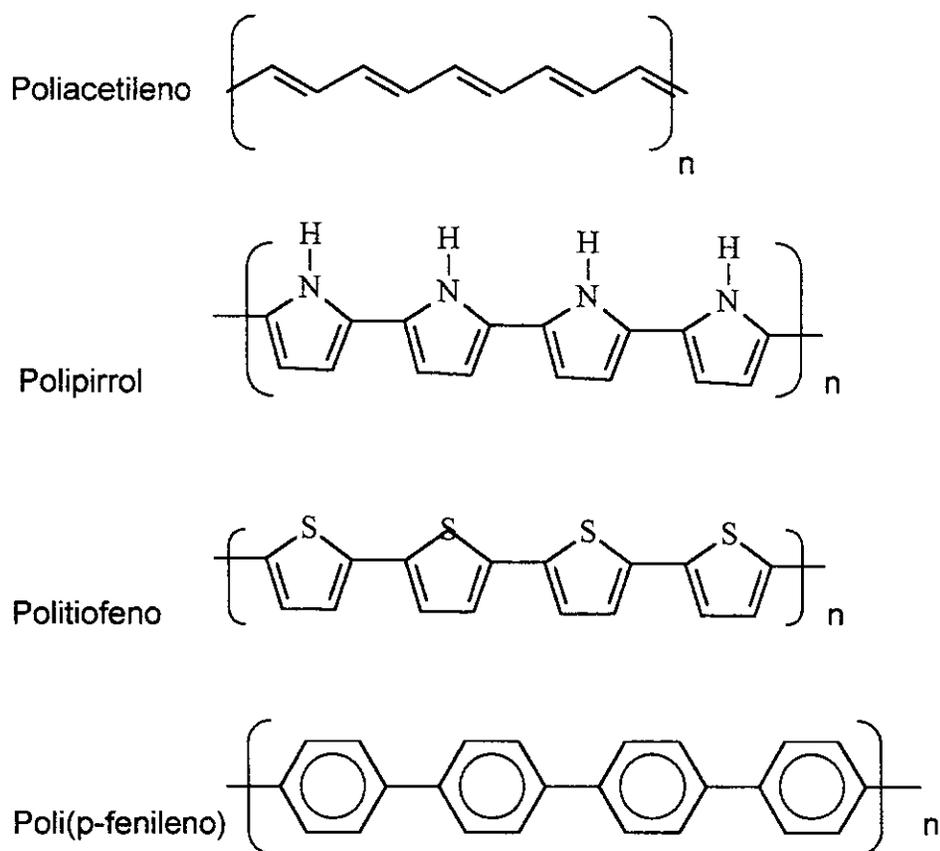
envolvimento de muitos laboratórios industriais e acadêmicos. Seguindo essa atividade diversificada de pesquisa, o mecanismo de transporte iônico foi logo estabelecido, levando ao desenvolvimento de novos polímeros de vários tipos, e possibilitando a elevação da condutividade desses polímeros à temperatura ambiente por várias ordens de grandeza.

O outro grupo de materiais, os polímeros condutores eletrônicos, são constituídos de cadeias carbônicas que possuem ligações C-C duplas e simples alternadas ao longo da cadeia. A principal característica de um polímero condutor eletrônico é a mudança de sua condutividade elétrica devido aos processos de oxirredução. A condutividade elétrica e as propriedades eletroquímicas destes materiais devem-se à deslocalização de portadores de carga na cadeia polimérica, ou seja, através de unidades repetitivas que interagem via sistema de elétrons  $\pi$  com deficiência ou excesso de elétrons. A supressão de um elétron deslocalizado leva o polímero de um estado pouco condutor a condutor (estado oxidado). A condutividade elétrica destes materiais vai de  $10^{-11}$  a  $10^4$  S.cm<sup>-1</sup>.

### **1.1.1 Histórico**

A descoberta dos polímeros condutores data de 1977 quando Shirakawa e cols.<sup>1</sup> observaram que o tratamento do poliacetileno com iodo provocava um drástico aumento da condutividade do polímero ( $10^{-8}$  a  $10^3$  S.cm<sup>-1</sup>). Desde então, outros polímeros vêm sendo estudados, entre eles: poli-heterociclos de cinco

membros como polipirrol, politiofeno, polifurano, e poliaromáticos como polianilina e poli(p-fenileno), Figura 1.



**Figura 1: Estrutura das unidades repetitivas de alguns polímeros condutores**

O polipirrol foi sintetizado pela primeira vez em 1916, pela oxidação de pirrol com  $\text{H}_2\text{O}_2$ , formando um pó amorfo.<sup>2,3</sup> Porém, o interesse nesse material só começou a surgir quando este foi preparado eletroquimicamente na forma de filme. A síntese eletroquímica do polipirrol data de 1968, quando Dall'Olio a obteve utilizando um eletrodo de platina imerso em solução aquosa de ácido

---

sulfúrico<sup>4</sup>. Desde então, a síntese eletroquímica tornou-se um meio fácil de obtenção do polipirrol, e os estudos nesse assunto estão centralizados na tentativa de melhorar as suas propriedades, como processabilidade e estabilidade mecânica. Vários parâmetros podem ser otimizados na síntese do polipirrol: solvente<sup>5</sup>, temperatura<sup>6</sup>, potencial ou densidade de corrente<sup>7</sup>, concentração do monômero<sup>8</sup>, eletrólito de suporte<sup>9</sup> e natureza do contra-eletrodo<sup>10</sup>.

Ko e cols.<sup>11</sup> estudaram a síntese eletroquímica do polipirrol em meio aquoso e orgânico e observaram que, filmes preparados em meio orgânico apresentaram maiores valores de condutividade e que os filmes preparados em meio aquoso perderam parte dos sítios ativos, pois o processo de oxirredução tornou-se menos reversível.

Ouyang e cols.<sup>12</sup> sintetizaram filmes de polipirrol na presença de oito solventes diferentes e concluíram que a condutividade do filme polimérico diminuiu com o aumento do caráter nucleofílico do solvente. Para solventes que são fortes bases de Lewis, como a dimetilformamida (DMF) e o dimetilsulfóxido (DMSO), a condutividade do polipirrol foi de  $10^{-6}$  S.cm<sup>-1</sup>. Já para filmes preparados com solventes pouco nucleofílicos como carbonato de 1,2-propanodiol e CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, a condutividade do filme chegou a 70 S.cm<sup>-1</sup>.

Há relatos na literatura de filmes de polipirrol sintetizados eletroquimicamente na presença de vários ânions. Estes mostram um aumento da condutividade do polímero com o aumento da concentração dos ânions do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e do ácido p-tolueno sulfônico mono-hidratado. Nesses casos a condutividade é o dobro em relação ao filme de polipirrol puro. No entanto, outros ânions causaram

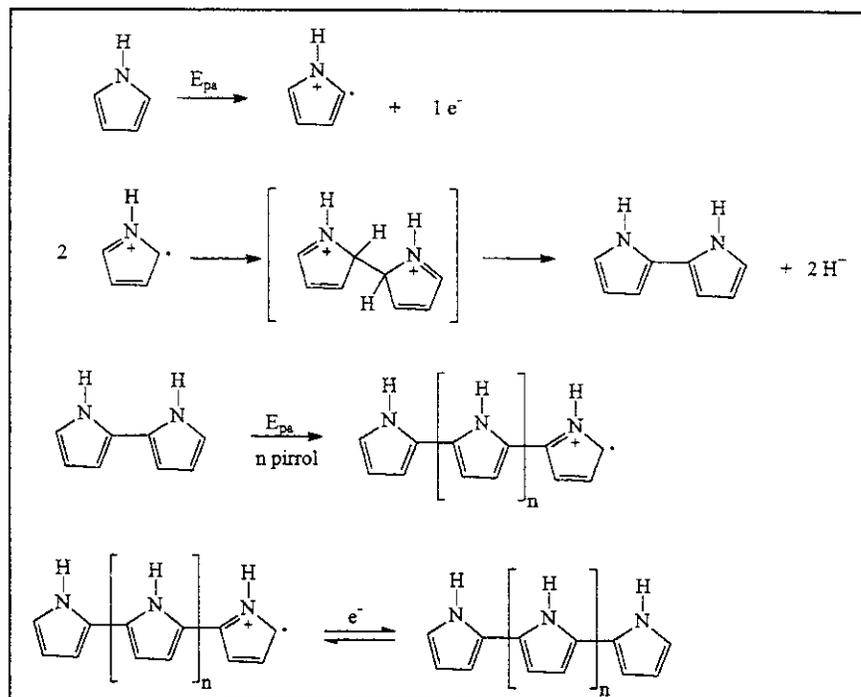
---

diminuição da condutividade do polímero com o aumento da concentração, como é o caso do  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{KBrO}_3$  e  $\text{HNO}_3$ .

Martini e cols.<sup>13,14,15</sup> realizaram um estudo criterioso das propriedades fotoeletroquímicas do polipirrol dopado com dodecilsulfato, PPI-DS, e observaram que a fotorresposta era mais intensa e reprodutível quanto mais finos fossem os filmes. Também foi realizado estudo com diferentes eletrólitos em contato com o filme PPI-DS e observou-se que a fotocorrente do filme é influenciada principalmente pelos cátions dos eletrólitos no processo redox. Ao realizar a síntese irradiando uma amostra de  $\text{TiO}_2$  microporoso em contato com uma solução aquosa contendo pirrol e surfactante, observaram a formação do polímero sobre as regiões iluminadas.

### 1.1.2 Mecanismo de síntese

O mecanismo mais aceito para a polimerização eletroquímica do pirrol é mostrado na Figura 2. O primeiro estágio da reação envolve a oxidação do pirrol, para formar um cátion radical  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}^{+\bullet}$ . Em seguida, este se liga a outro cátion radical, com a perda de dois  $\text{H}^+$ , formando um dímero que, ao sofrer oxidação, atua como um sítio para associação de outras moléculas de pirrol.<sup>16</sup>



**Figura 2: Mecanismo de polimerização eletroquímica do pirrol.**

A síntese eletroquímica consiste na passagem de um fluxo de corrente anódica por uma cela eletroquímica contendo uma solução eletrolítica e o monômero. Ocorre a formação do filme polimérico no ânodo (eletrodo de platina, alumínio, vidro recoberto com óxido de estanho dopado flúor ou óxido de índio dopado com estanho, aço inoxidável, etc.). Nessas condições a polimerização é rápida; poucos segundos após o início do fluxo de corrente já se observa o recobrimento do eletrodo.

A síntese eletroquímica apresenta algumas vantagens em relação à síntese química, como a produção de filmes finos e flexíveis com grande área superficial aderidos diretamente sobre o substrato condutor – de especial interesse em aplicações eletroquímicas – e com maior controle da espessura do mesmo a partir da carga consumida na síntese. Outra vantagem é facilidade de caracterização *in*

---

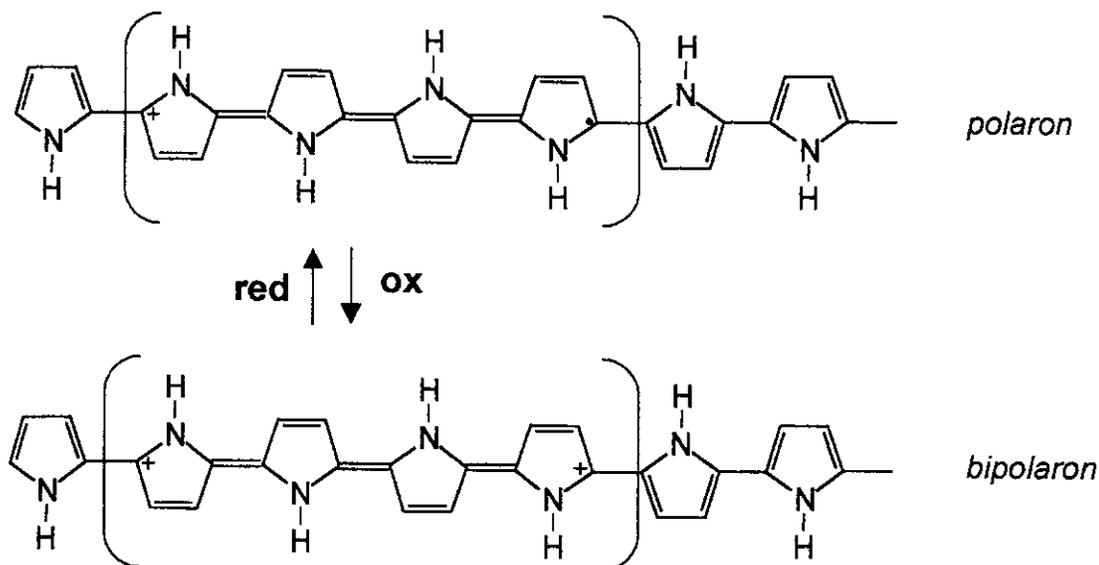
*situ* por técnicas espectroscópicas e eletrogravimétricas (Microbalança de Cristal de Quartzo) acopladas à Voltametria Cíclica.<sup>17</sup>

A desvantagem desse tipo de síntese é a quantidade de polímero gerada, que depende das dimensões do eletrodo. Para a produção de grandes quantidades de polímero, a síntese química deve ser utilizada.

### 1.1.3 Mecanismo de transporte

O polipirrol, assim como outros polímeros condutores, mostra condutividade variável dependendo do seu grau de oxidação. Em condições ideais eles podem ser oxidados e reduzidos numa cela eletroquímica por repetidas vezes sem perda significativa da eletroatividade.<sup>18,19,20,21</sup> Durante os ciclos de oxidação e redução acontecem alterações reversíveis na sua condutividade, que são interpretadas como mudanças nas estruturas de bandas do polímero.

O mecanismo de transporte no polipirrol ocorre quando a remoção inicial de um elétron da cadeia leva à formação de um estado eletrônico denominado polaron, ao qual está associada uma distorção da cadeia, da forma aromática para quinóide, Figura 3.



**Figura 3: Estrutura do polipirrol em dois estágios de oxidação: parcialmente oxidado (polaron) e altamente oxidado (bipolaron).**

Cálculos teóricos mostraram que a estrutura quinônica tem energia de ionização menor e maior afinidade eletrônica que a aromática.<sup>22,23</sup> A localização da carga na cadeia polimérica é então energeticamente favorecida sob um processo de oxidação com uma distorção da rede. Desta forma, o polaron é definido como um íon radical (spin  $\frac{1}{2}$ ) associado a uma distorção da rede e à presença de estados eletrônicos localizados no meio do *gap*. A remoção de um segundo elétron origina um bipolaron, definido como um par de cargas associadas a uma forte distorção da rede. Cálculos teóricos mostraram que o bipolaron é termodinamicamente mais estável que dois polarons separados, devido à repulsão coulômbica de duas cargas confinadas num mesmo sítio.

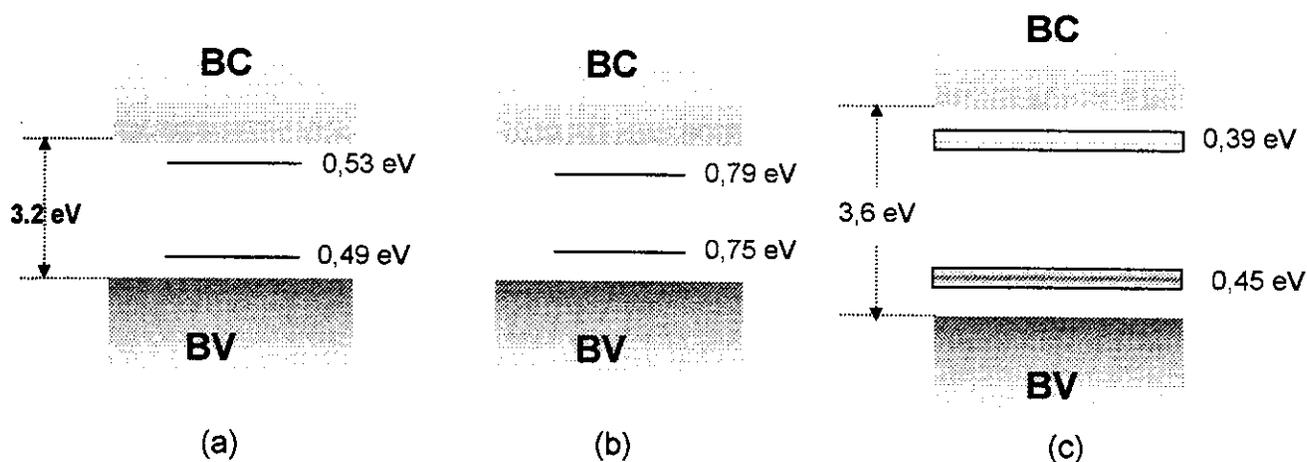
Na oxidação máxima do polímero, uma carga positiva se forma a cada 3 ou 4 anéis de pirrol e um ânion do eletrólito se difunde através da matriz a fim de manter a eletroneutralidade do sistema. Na redução do polímero o ânion é liberado da matriz. Na forma neutra o material se torna amarelo claro, apresentando características semicondutoras.<sup>24</sup>

#### 1.1.4 Estrutura eletrônica e estrutura de bandas dos polímeros condutores

A condução elétrica macroscópica num polímero deve acontecer não apenas pelo *hopping* de cargas ao longo das cadeias mas também entre as macromoléculas.<sup>25</sup> Tal como acontece nos semicondutores policristalinos e nanoparticulados a presença de fronteiras entre as macromoléculas representa barreiras que devem ser vencidas pelos portadores de carga.

Os cálculos das energias dos orbitais moleculares envolvidos nos ciclos redox do polipirrol indicaram a existência de uma estrutura de bandas que evolui entre uma estrutura semelhante à de um semicondutor de grande energia de banda proibida (3,2 eV) e uma estrutura do tipo metálica com a oxidação.<sup>26</sup> Quando o polipirrol é completamente reduzido (Figura 4) forma-se um material que pode ser comparado em termos dos níveis de energia de bandas, a um semicondutor intrínseco de grande energia de *gap*. Com a oxidação moderada das cadeias aparecem estados intermediários na região proibida (polarons). A extensão da oxidação ao restante da cadeia polimérica provoca a formação de bipolarons, termodinamicamente mais estáveis que dois polarons, ao mesmo

tempo que a diferença de energia entre as bandas de valência e de condução torna-se maior.<sup>27,28</sup>



**Figura 4: Modelo de Brédas para a estrutura de bandas do polipirrol em três graus de oxidação: (a) – moderadamente oxidado, indicando a existência de polarons; (b) - oxidado, e a formação de bipolarons; (c) - altamente oxidado, com a formação de bandas bipolarônicas.<sup>28</sup>**

A qualidade principal dos polímeros condutores intrínsecos é a possibilidade de passar de forma reversível do estado reduzido-isolante para o estado oxidado-condutor. Dependendo da eficiência coulômbica, este processo pode ser repetido por até  $10^4$  ciclos. Durante esta ciclagem pode-se alterar de forma controlada a população destes níveis intermediários, alterando as propriedades do polímero como se tivéssemos um semiconductor com energia variável de *gap*.

Skaarup e cols. mostraram que a utilização de uma densidade de corrente baixa na síntese galvanostática de polipirrol na presença de  $\text{ClO}_4^-$  parece favorecer a redução da  $E_g$  do material no estado reduzido de 3,2 para 2,88 eV.<sup>29</sup> Os autores atribuíram esse comportamento a um aumento da conjugação das cadeias do polipirrol.

### 1.1.5 Aplicações

O grande interesse em pesquisar polímeros condutores é devido às suas potenciais aplicações tecnológicas. O ponto de partida para o desenvolvimento dessa área foi a descoberta de que o poliacetileno podia funcionar como eletrodo ativo em uma bateria secundária. Desde então, as perspectivas de aplicação têm crescido e, além de baterias, os polímeros condutores têm sido utilizados na fabricação de dispositivos eletrocromáticos<sup>30</sup>, músculos artificiais<sup>31</sup>, diodos emissores de luz (LED)<sup>32</sup>, coberturas antiestáticas, proteção contra radiação eletromagnética<sup>33,34</sup>, sensores<sup>35</sup>, etc.

As particularidades dos polímeros condutores que os tornam atraentes para estas finalidades são sua moldabilidade, conformabilidade, a deposição simples na forma de filmes finos e grande variação de volume livre com o grau de oxidação. Além disso são materiais que podem ter sua condutividade alterada facilmente entre níveis isolantes e metálicos.

Mas, apesar da vasta lista de aplicações e dos estudos dedicados em compreender as suas propriedades, os polímeros condutores ainda não são

largamente explorados comercialmente. Há alguns exemplos de sua utilização comercial, dentre os quais pode-se citar a produção de polianilina e algumas de suas blends pela Neste Chemicals (Finlândia), Allied Chemicals (Estados Unidos) e Zipperling & Kessler (Alemanha). Outros exemplos são a utilização de polímeros condutores em baterias recarregáveis para calculadoras e marca-passos cardíacos<sup>36</sup> e como recobrimento anti-estático em filmes fotográficos (AGFA/Bayer)<sup>37</sup>. O polipirrol, especificamente, é utilizado em capacitores pela Nippon Electric (Japão), e em sensores químicos (Neotronics).

Um dos motivos que limitam as aplicações tecnológicas destes materiais é a dificuldade no controle de suas propriedades e, neste sentido, uma das possibilidades promissoras para a obtenção de polímeros condutores com propriedades reprodutíveis e otimizadas consiste no seu encapsulamento nos espaços vazios de estruturas hospedeiras (poros, lamelas, cavidades) através da polimerização *in situ* em tais espaços<sup>38</sup>. O benefício imediato da síntese de polímeros condutores em ambientes confinados é verificado no aumento significativo de sua condutividade elétrica, decorrente do maior ordenamento das cadeias poliméricas. No entanto, outras propriedades, dependentes dos processos de transferência de carga e transporte de massa também podem ser intensificadas em função do aumento da ordem molecular nestes materiais.

O conhecimento das propriedades fotoeletroquímicas dos polímeros condutores constitui uma parte importante do trabalho de desenvolvimento desses dispositivos e a caracterização desses sistemas inclui o estudo de todos os parâmetros do sistema, como natureza do substrato, do solvente, do eletrólito, do par redox, íon dopante, carga e tipo de síntese.

## 1.2 Semicondutor nanocristalino

Um semicondutor nanocristalino é constituído de partículas, com diâmetro médio da ordem de nanômetros. Em uma célula eletroquímica, estas partículas ficam em contato com o eletrólito como se cada partícula fosse um semicondutor isolado. Na forma de filme, estas partículas estão em contato entre si e são capazes de exibir propriedades fotoeletroquímicas similares aos filmes semicondutores policristalinos.<sup>39</sup> Em suspensão, uma única partícula torna-se uma célula eletroquímica completa, ocorrendo redução e oxidação das espécies no eletrólito.<sup>40</sup>

O óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) absorve luz na região do ultravioleta próximo, ocorrendo em três formas alotrópicas: anatase, rutilo e broquita. A forma anatase possui uma estrutura mais aberta que o rutilo. E embora este último seja mais estável termodinamicamente, prefere-se produzir filmes de anatase devido à sua energia de *gap* ( $E_g=3,2$  eV, 387 nm para anatase e 3,0 eV, 413 nm para rutilo).<sup>41</sup> Além disto, o  $\text{TiO}_2$  possui um alto índice de refração ( $\eta=2,5$  para anatase) resultando num eficiente espalhamento difuso da luz incidente.

O óxido de titânio é um material barato e não tóxico, sendo muito empregado como fotoanodo em sistemas de conversão de energia solar em energia elétrica.

Outros filmes de óxidos nanocristalinos têm sido estudados para essa mesma finalidade, como  $\text{ZnO}$ <sup>42</sup>,  $\text{SnO}_2$ <sup>43</sup>,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>44</sup>, e também zeólitas<sup>45</sup> e

fulerenos<sup>46</sup>, entretanto o TiO<sub>2</sub> nanocristalino ainda é o substrato que produz os melhores resultados.

Ao ser irradiado, ocorre a geração de pares elétron-buraco nas partículas. Assumindo que a cinética de transferência de carga seja muito mais rápida para uma das cargas (buraco para o TiO<sub>2</sub>) que para o processo de recombinação, o buraco é removido para o eletrólito onde oxida um doador de elétron, e a outra carga (o elétron) é transportada através de *hopping* interpartículas até o substrato, gerando a corrente, Figura 5.

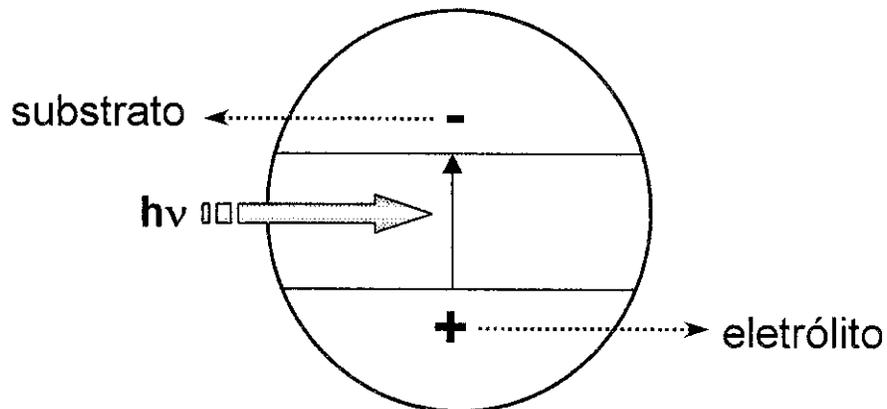
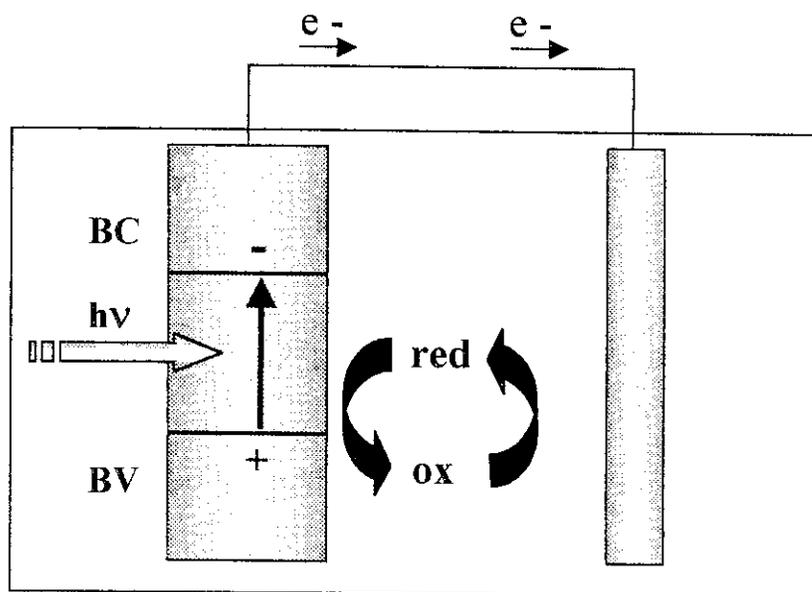


Figura 5: Modelo utilizado para a separação de cargas fotogeradas em semicondutores nanoparticulados (tipo-n) mostrando a separação de cargas numa partícula individual.

### 1.2.1 Célula Fotoeletroquímica

Células fotoeletroquímicas são sistemas utilizados na conversão de energia luminosa em energia elétrica. Estes sistemas começaram a ser estudados na década de 50 por vários pesquisadores, entre eles Boddy<sup>47</sup>, Brattain<sup>48</sup>, Gerischer<sup>49,50</sup>, Morrison<sup>51</sup> e Memming<sup>52</sup>. Mas apenas na década de 70 que se descobriu que a junção líquido/semicondutor estaria relacionada com a conversão de luz em eletricidade. Durante este período, foram determinados vários princípios que regem a conversão de luz em eletricidade nas junções líquido/semicondutor.

O funcionamento deste sistema envolve a iluminação de um eletrodo recoberto com um semicondutor fotoativo, imerso em uma solução eletrolítica contendo um par redox. A geração de cargas no semicondutor e a excitação do elétron (no caso de um semicondutor tipo-n) da banda de valência para a banda de condução e a posterior migração do elétron para o substrato, geram a corrente elétrica. O buraco gerado da banda de valência migra para o eletrólito, oxidando a espécie reduzida do par redox. O elétron migra, então, para o contra-eletrodo causando a redução da espécie oxidada no eletrodo de trabalho, Figura 6.



**Figura 6: Representação esquemática dos processos envolvidos numa célula fotoeletroquímica regenerativa com semicondutor tipo-n.**

Os semicondutores economicamente viáveis para a utilização nestes dispositivos são ZnO, WO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> e SnO<sub>2</sub>. Entretanto, apresentam energia do *gap* na região do ultravioleta (que varia de 3,2 a 3,8 eV, 387 a 326 nm), utilizando apenas 5% da energia solar e limitando a sua utilização em um dispositivo de conversão de energia solar. Em vista dessa limitação, uma alternativa que vem sendo mais estudada a cada dia é a sensibilização de semicondutores com corantes.

### 1.2.2 Sensibilização de semicondutores

As células fotoeletroquímicas que utilizam semicondutores sensibilizados, apresentam maior eficiência de conversão da luz solar por incorporarem ao eletrodo fotoativo substâncias que absorvem luz numa faixa espectral mais ampla, são os corantes.

A absorção de luz é feita por uma monocamada de um corante (S) adsorvido quimicamente na superfície do semicondutor. Após a excitação do corante pela luz, ocorre a injeção de um elétron diretamente na banda de condução do semicondutor. Os elétrons são coletados e migram através do circuito externo ao contra-eletrodo. O par redox presente na solução transfere elétrons ao corante oxidado ( $S^+$ ), sendo então reduzido no contra-eletrodo, Figura 7.

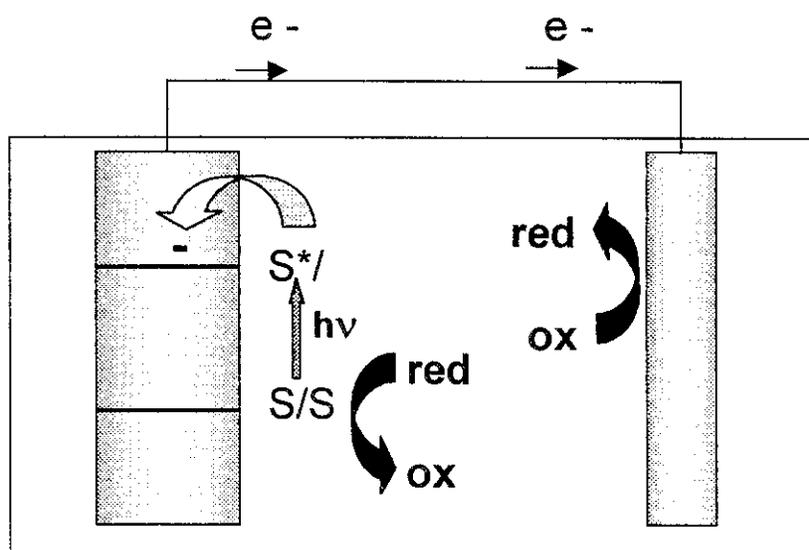


Figura 7: Representação esquemática dos processos envolvidos numa célula fotoeletroquímica regenerativa com semicondutor sensibilizado.

Existem duas vantagens desse sistema em relação àquele que não utiliza o corante: a excitação do corante utiliza a radiação na região do visível, possibilitando um maior aproveitamento da luz solar. Além disso, como a injeção de elétrons ocorre *via* corante, não existe um buraco correspondente na banda de valência do semicondutor e, portanto, a recombinação dos pares elétron-buraco – fator que diminui a eficiência da célula – é minimizada.

### 1.2.3 Corante

Em 1912, Ciamician previu que sensibilizadores seriam capazes de absorver eficientemente a energia solar. A fotosensibilização de semicondutores com separação grande de bandas já vinha sendo utilizada no estudo de reações fotoeletroquímicas desde o final dos anos 60. Gerischer elaborou o primeiro modelo teórico envolvendo a interface semicondutor/solução, utilizando corantes orgânicos como fluoresceína e rosa de bengala na sensibilização de cristais de ZnO do tipo-n.<sup>53</sup>

Em meados dos anos 70, complexos bipyridínicos de rutênio começaram a ser utilizados como corantes devido às suas propriedades espectrais e eletroquímicas adequadas. Apresentam absorção intensa na região do visível ( $\epsilon_{\text{máx}} = 1,4 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  em  $\lambda \sim 455 \text{ nm}$ ), tempo de vida do estado excitado relativamente longo ( $\sim 0,5 \mu\text{s}$ ) e fotoestabilidade. Tais características os tornam adequadas em estudos envolvendo fotoluminescência, fotoeletroquímica,

fotocatálise homogênea e heterogênea, eletroquímica, quimio e eletroluminescência.<sup>54</sup>

Porém, esses sistemas passaram a apresentar maiores valores de fotocorrente somente quando Goodenough e cols. desenvolveram a rota para ligar covalentemente complexos de rutênio polipiridínicos a óxidos metálicos.<sup>55</sup> A partir de então, grande parte dos estudos subsequentes passaram a utilizar o mesmo tipo de arranjo.

Mas, foi apenas na década de 80 que altos valores de fotocorrente foram obtidos. Grätzel e cols.<sup>56</sup> desenvolveram filmes de TiO<sub>2</sub> policristalinos com área superficial bastante alta, cerca de 1000 vezes maiores que o utilizado até então. Utilizando um derivado carboxilado da tris(bipiridina)rutênio(II) como corante, obteve-se uma eficiência de conversão de fóton incidente em corrente de até 73%, com luz monocromática.<sup>57</sup>

#### **1.2.4 Utilização de polipirrol na sensibilização de semicondutores**

O polipirrol e outros polímeros intrinsecamente condutores podem ser sintetizados por deposição fotoeletroquímica sobre substratos semicondutores inorgânicos sólidos e coloidais. Neste tipo de síntese, os buracos fotogerados na banda de valência do semicondutor iluminado oxidam moléculas de monômero na solução de eletrólito causando a polimerização.<sup>58,59</sup>

Um estudo comparativo entre as propriedades do polipirrol eletro- ou fotoeletrosintetizado sobre partículas de TiO<sub>2</sub> em suspensão na presença de

diferentes ânions dopantes indicou que o polipirrol é formado em toda a superfície das partículas, gerando um material muito menos poroso do que na síntese eletroquímica, porém menos estável termicamente.<sup>60</sup>

O ânion dopante influencia o rendimento da fotoeletrodeposição do polipirrol sobre  $\text{TiO}_2$  coloidal, mas não altera a condutividade e a morfologia do material sobre as partículas. Medidas de condutividade indicam a diminuição de  $6,6 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$  no  $\text{TiO}_2$  puro para  $2,0 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$  no  $\text{TiO}_2/\text{PPi}$  com qualquer ânion.<sup>60</sup> Neste experimento, apenas luz foi usada para a polimerização.

O substrato também interfere na síntese do polímero. A deposição fotoeletroquímica de polipirrol sobre ZnO apresenta 1/3 da eficiência quando comparada ao depósito sobre  $\text{TiO}_2$  por que ZnO iluminado dissolve-se facilmente.<sup>61</sup>

A intenção deste trabalho é utilizar o polipirrol sintetizado na presença de luz para atuar com sensibilizante do  $\text{TiO}_2$ . Como citado anteriormente, as pesquisas envolvendo a sensibilização de semicondutores estão focadas na utilização dos compostos de coordenação de rutênio. Até a presente data, existe na literatura apenas dois trabalhos envolvendo a utilização de polímeros condutores na sensibilização de semicondutores. Hao e cols. estudaram a sensibilização de  $\text{TiO}_2$  com polianilina e obtiveram um compósito que absorveu luz numa faixa espectral mais ampla, com máximo de absorção na região de 600 a 700 nm.<sup>62</sup>

Nogueira e cols.<sup>63</sup> utilizaram um polímero derivado da polianilina (poli-*o*-metóxi anilina) na construção de um dispositivo fotoeletroquímico no qual o

polímero atua como sensibilizante e o eletrólito é um elastômero contendo NaI e  $I_2$ . Embora a eficiência de conversão da luz em eletricidade tenha sido baixa, quando comparada aos dispositivos que utilizam os compostos de coordenação de rutênio, observou-se que o polímero atua como sensibilizante.

### 1.2.5 Perspectivas

Impulsionadas pela crise energética da década de 70, várias pesquisas foram realizadas na tentativa de criar alternativas para a produção de energia e, com isso, diminuir a dependência dos países industrializados com os países produtores de petróleo. Dentre estas, destacam-se as células solares. Para o Brasil, a pesquisa nesta área torna-se estratégica, uma vez que, pelas suas dimensões e pela faixa de latitudes onde é localizado, pode vir a ser um dos grandes usuários da energia solar como fonte de energia.

No Brasil, os primeiros dispositivos fotovoltaicos foram produzidos na década de 70 a partir de células importadas. Já na década seguinte, substratos de silício para esta utilização começaram a ser preparados aqui.<sup>64</sup>

A produção mundial de energia fotovoltaica tem crescido intensamente nas últimas décadas e, no Brasil, a utilização das novas formas de energia renovável tomou maior ímpeto após a realização da Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente e Desenvolvimento, conhecida como Rio 92. Desde então, foram implantados mais de 250 kW de sistemas fotovoltaicos a partir de doações

---

internacionais e com o apoio de centros de pesquisa, concessionárias de energia e governos estaduais.

Em abril de 1994, os Ministérios das Minas e Energia (MME) e da Ciência e Tecnologia (MCT) convocaram um encontro para Definição de Diretrizes para o Desenvolvimento das Energias Solar e Eólica no Brasil, onde foram levantadas uma série de ações visando identificar mecanismos e propor mudanças de políticas governamentais que permitissem a disseminação do uso dessas formas de energia.

O setor privado também se organizou e criou, em 1994, a Associação Brasileira de Empresas de Energia Renovável e Eficiência Energética – ABEER – formada por representantes de empresas que atuam nesses segmentos no país.

Subseqüentemente, foi criado, em dezembro de 1994, o Programa de Desenvolvimento Energético de Estados e Municípios (PRODEEM), com o objetivo de prover energia básica a comunidades remotas, não assistidas pela rede elétrica e instalar, sobretudo, sistemas fotovoltaicos para eletrificação de serviços comunitários. Nas cinco primeiras fases do Programa, foram adquiridos mais de 3MW em sistemas fotovoltaicos, beneficiando 403 mil pessoas de 2.100 comunidades.

Esses dados mostram que a demanda para esse tipo de sistema é grande e a tendência é que haja um crescimento, não só no Brasil, mas no mundo todo.

E, nesse sentido, os semicondutores inorgânicos são os candidatos naturais para a construção de células solares e as constituídas por aqueles com baixa energia de *gap* ( $E_g$ ) (p.ex., Si ou GaAs) são as que apresentam uma alta

eficiência de conversão. Contudo, a baixa estabilidade à fotodegradação é um problema no uso destes materiais em células comerciais<sup>16</sup>. Além disso, atualmente discute-se a validade da construção de uma célula solar pelo seu ganho energético, ou seja, a diferença entre a energia produzida pelo módulo e a energia consumida para a sua produção. Semicondutores inorgânicos que apresentam alta eficiência de fotocondutividade, como o silício monocristalino ou policristalino, também apresentam processos de produção com alto consumo energético. Sendo assim, novos materiais com menores custos energéticos são constantemente pesquisados para aumentar o ganho energético das células solares, e, entre esses materiais, estão as células fotoeletroquímicas constituídas de semicondutores como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{WO}_3$  e  $\text{ZnO}$ .

## 2 Objetivo

O objetivo desse trabalho foi sintetizar um compósito semiconductor/polímero condutor a fim de se verificar a influência de cada um dos componentes do compósito em propriedades específicas do outro componente. Assim, estudos foram realizados para (i) verificar a eficiência do polímero condutor como corante sensibilizador das propriedades fotoeletroquímicas do  $\text{TiO}_2$ , propriedade relatada na literatura para complexos de rutênio; e (ii) estudar a variação de transporte de massa nos processos de oxirredução do polipirrol em função de sua inclusão em uma matriz nanoporosa. Neste estudo o compósito foi preparado por dois métodos: síntese fotoeletroquímica e fotoassistida.

### **3 Parte Experimental**

#### **3.1 Síntese Fotoeletroquímica de Polipirrol sobre TiO<sub>2</sub>**

##### **3.1.1 Preparação dos filmes de TiO<sub>2</sub>**

###### **Preparação da solução coloidal de TiO<sub>2</sub>**

A preparação da suspensão coloidal de TiO<sub>2</sub>, descrita abaixo, foi realizada de acordo com o procedimento utilizado no Hahn-Meitner Institut de Berlim, Alemanha.

Os reagentes utilizados foram:

- 6g de TiO<sub>2</sub> (P25 Degussa)
- 0,1 mL de Triton X100 (Fluka)
- 10 mL de água destilada
- 0,2 mL de acetilacetona (Vetec – para síntese)

Em um almofariz contendo o TiO<sub>2</sub>, adiciona-se 2,0 mL de água destilada juntamente com 0,2 mL de acetilacetona, este último para evitar a reagregação das partículas. Com o auxílio de um pistilo mistura-se o pó com a mistura dos solventes durante cerca de 40 min sem fazer muita pressão até se obter uma pasta levemente esverdeada. Posteriormente, adiciona-se três porções de 2,5 mL de água destilada, gota a gota, ao conteúdo pastoso do almofariz. Finalmente adiciona-se 0,5 mL de água e o detergente Triton X100 previamente misturados. Este último tem a finalidade de facilitar o espalhamento da suspensão sobre o

vidro condutor. A suspensão pronta de  $\text{TiO}_2$  é então transferida para um recipiente bem fechado e guardada sob proteção de luz.

### **Deposição dos filmes de $\text{TiO}_2$**

Os filmes de  $\text{TiO}_2$  foram preparados depositando-se a suspensão coloidal de  $\text{TiO}_2$  sobre uma superfície de vidro recoberto com óxido de índio dopado com estanho (ITO) (Delta Technologies,  $R_s < 10 \Omega/\square$ ). Previamente à deposição, estes vidros foram limpos com detergente, isopropanol e água separadamente em banho de ultra-som durante 30 min.

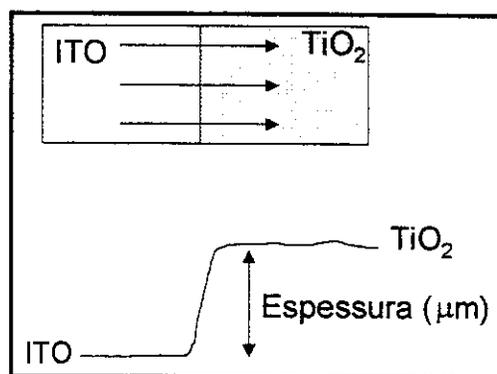
Todos os filmes foram depositados por *spin coating* com velocidade de rotação variando de 4500 a 9000 rpm por 20 s, utilizando-se um aparelho Headway Research modelo EC101DT-R485 do Instituto de Ciências Biológicas e Químicas (ICBQ) da Pontifícia Universidade Católica de Campinas (PUCC), com a colaboração da Prof<sup>a</sup>. Dra. Rita Aparecida Zoppi. Em todos os filmes, o volume de solução coloidal depositado sobre o vidro foi de 50  $\mu\text{L}$ .

Após a etapa de deposição os filmes foram recozidos a 450 °C por 30 min.

#### **3.1.2 Determinação da espessura dos filmes de $\text{TiO}_2$**

As espessuras e perfis dos filmes semicondutores depositados sobre vidro foram medidos num rugosímetro Tencor modelo Alpha-Step 200 no Instituto de Física da UNICAMP, com a colaboração da Prof<sup>a</sup>. Dra. Annette Gorenstein.

A medida consiste na varredura linear do substrato e do filme por uma fina agulha. O sistema é acoplado a um registrador x-y que permite a determinação do degrau entre a varredura do substrato e do filme, que corresponde à espessura do filme, Figura 8. Para cada filme foram realizadas 3 varreduras paralelas, e o valor da espessura corresponde ao valor médio das medidas.



**Figura 8:** Esquema de determinação da espessura dos filmes de TiO<sub>2</sub> num rugosímetro.

### 3.1.3 Caracterização Fotoeletroquímica dos filmes de TiO<sub>2</sub>

#### Voltametria cíclica

Os filmes de TiO<sub>2</sub> foram caracterizados eletroquimicamente em uma célula de vidro com três eletrodos. Eletrodo de trabalho: ITO recoberto com TiO<sub>2</sub>; contra-eletrodo: fio de platina; eletrodo de referência: Ag|AgCl. A solução eletrolítica utilizada foi KCl (0,5 mol L<sup>-1</sup>) em água. A célula eletroquímica foi conectada a um potenciostato/galvanostato Eco Chemie Autolab PGSTAT 10. Foram realizadas

varreduras de potencial entre  $-0,9$  e  $0,6\text{V}$  (vs.  $\text{Ag}|\text{AgCl}$ ) à velocidade de varredura de  $20\text{ mV s}^{-1}$ .

### Fotocronoamperometria

Esta técnica consiste em aplicar pulsos de luz (nesse caso, policromática) em uma interface semicondutor | eletrólito e medir a fotocorrente produzida em função do tempo. O sistema utilizado para essas medidas foi o mesmo da voltametria cíclica. A intensidade da irradiação foi de  $100\text{ mW cm}^{-2}$ , proveniente de uma lâmpada de  $\text{Xe(Hg)}$  ( $200\text{ W}$ ) (Oriel) com lentes colimadoras e filtro de água para eliminar radiação na região do infravermelho. As medidas foram realizadas em potencial de circuito aberto. O sistema óptico utilizado nas caracterizações fotoeletroquímicas é apresentado na Figura 9.

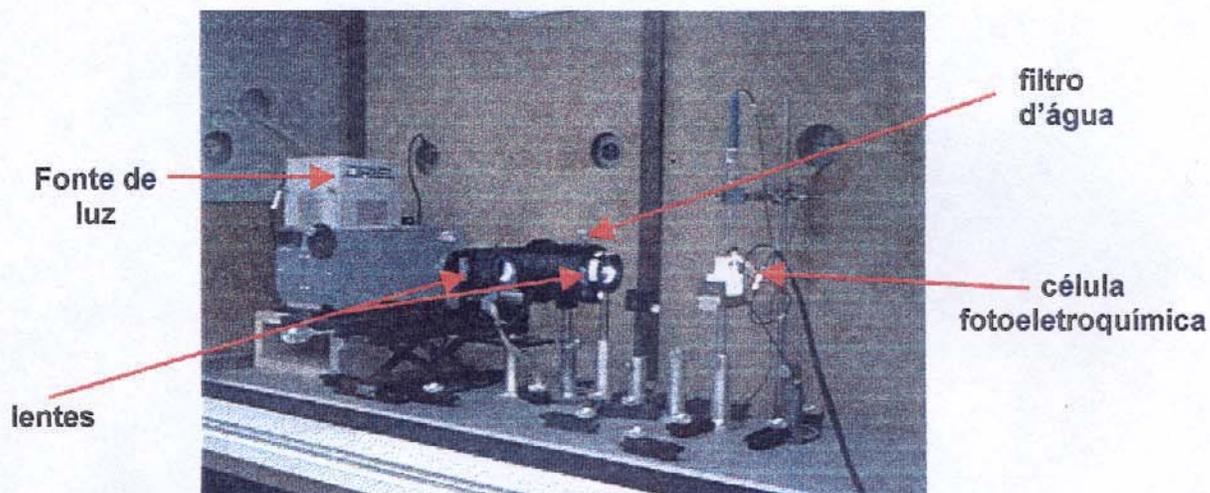


Figura 9: Fotografia do sistema óptico utilizado nos experimentos de fotoeletroquímica

### 3.1.4 Síntese fotoeletroquímica do polipirrol sobre TiO<sub>2</sub>

A síntese do polipirrol foi realizada irradiando-se o filme de TiO<sub>2</sub> depositado sobre ITO em contato com uma solução aquosa de dodecilsulfato de sódio (0,05 mol.L<sup>-1</sup>) e pirrol (0,05 mol.L<sup>-1</sup>). O filme ITO/TiO<sub>2</sub> foi conectado a um contra-eletródo de platina e considerou-se o O<sub>2</sub> dissolvido no eletrólito como formador do par redox O<sub>2</sub>/O<sub>2</sub><sup>-</sup>. Utilizou-se o sistema óptico mostrado na Figura 9, com lâmpada de Xe(Hg) (200 W) (Oriel). A intensidade de luz policromática a atingir o filme foi de 100 mW cm<sup>-2</sup> e o tempo de exposição à luz variou de 2 a 200 min. Tais condições de síntese foram utilizadas pois estudos preliminares feitos em nosso laboratório indicaram resultados satisfatórios no que se refere à sensibilização do TiO<sub>2</sub> pelo polipirrol.<sup>13,14</sup>

### 3.1.5 Caracterização do compósito TiO<sub>2</sub>/PPi sintetizado fotoeletroquimicamente

Os compósitos foram caracterizados por voltametria cíclica e fotocronoamperometria utilizando-se as mesmas condições acima descritas para o filme de TiO<sub>2</sub>.

## 3.2 Síntese Fotoassistida do polipirrol sobre TiO<sub>2</sub>

### 3.2.1 Preparação dos filmes de TiO<sub>2</sub>

A suspensão de TiO<sub>2</sub> foi preparada conforme descrito no item 3.1.1.

Os filmes de TiO<sub>2</sub> foram preparados depositando-se a suspensão coloidal sobre uma superfície de vidro recoberto com óxido de índio dopado com estanho (ITO) (Delta Technologies,  $R_s < 10 \Omega/\square$ ).

Todos os filmes foram depositados por *spin coating* com velocidade de rotação de 6000 rpm por 20 s, utilizando-se o aparelho Spinner PWM 32 (Headway Research, Inc.). Em seguida os filmes foram recozidos por 30 min a 450 °C.

### 3.2.2 Caracterização dos filmes de TiO<sub>2</sub>

#### Voltametria cíclica

Os filmes de TiO<sub>2</sub> foram caracterizados eletroquimicamente em uma célula de vidro com três eletrodos. Eletrodo de trabalho: ITO recoberto com TiO<sub>2</sub>; contra-eletrodo: fio de platina; eletrodo de referência: Ag|AgCl. A solução eletrolítica utilizada foi (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> (0,1 mol L<sup>-1</sup>) em acetonitrila. A célula eletroquímica foi conectada a um potenciostato/galvanostato Eco Chemie Autolab PGSTAT 10. Foram realizadas varreduras de potencial entre -0,6 e 0,9 V (vs. Ag|AgCl) à velocidade de varredura de 20 mV s<sup>-1</sup>.

## Fotocronoamperometria

O sistema utilizado para essas medidas foi o mesmo da voltametria cíclica. A intensidade da irradiação foi de  $22 \text{ mW cm}^{-2}$ , proveniente de uma lâmpada de Xe(Hg) (200 W) (Oriol). O potencial utilizado foi o de circuito aberto. O banco óptico utilizado nas caracterizações fotoeletroquímicas é o mesmo apresentado na Figura 9.

### 3.2.3 Preparação do compósito $\text{TiO}_2/\text{PPi}$

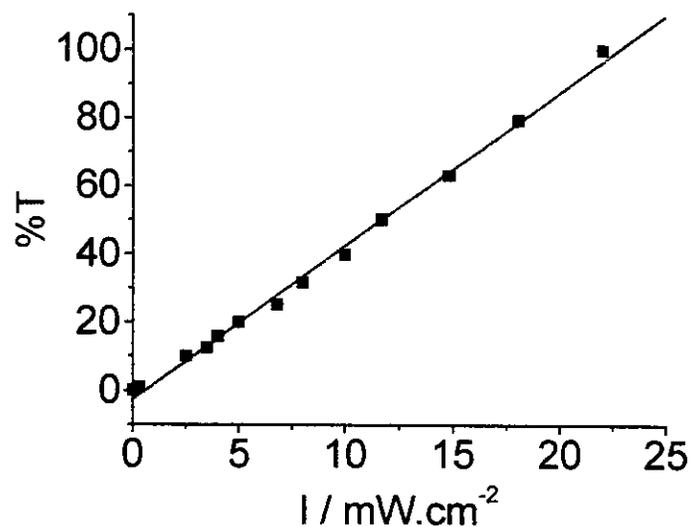
Os filmes de polipirrol foram preparados pelo método galvanostático e galvanostático fotoassistido aplicando-se diferentes densidades de corrente por diferentes tempos, de modo que a carga de síntese fosse igual a  $40 \text{ mC.cm}^{-2}$ . As condições de síntese utilizadas foram:

A)  $j = 0,1 \text{ mA/cm}^2$     $t = 400 \text{ s}$

B)  $j = 0,05 \text{ mA/cm}^2$     $t = 800 \text{ s}$

C)  $j = 0,025 \text{ mA/cm}^2$     $t = 1600 \text{ s}$

Para os filmes sintetizados com luz, foram utilizados filtros com diferentes absorbâncias para garantir que a quantidade de fótons total a atingir o filme fosse a mesma nos três casos. Para a condição A acima descrita, não foi utilizado filtro, para a B utilizou-se filtro de absorbância 0,3 e para a C utilizou-se filtro com absorbância 0,6. Nas três condições, os valores de intensidade de luz policromática a atingir o filme foram, respectivamente  $22 \text{ mW.cm}^{-2}$ ,  $11 \text{ mW.cm}^{-2}$  e  $5,5 \text{ mW.cm}^{-2}$ . Os filtros utilizados foram escolhidos após a construção de uma curva de calibração Intensidade de luz *versus* %T, Figura 10.



**Figura 10: Variação da % de transmitância em função da intensidade de luz**

#### **3.2.4 Caracterização do compósito**

O compósito foi caracterizado por voltametria cíclica e fotocronoamperometria, utilizando-se as mesmas condições acima descritas para o filme de TiO<sub>2</sub>.

#### **Infravermelho por Reflectância Difusa**

Os compósitos foram analisados por espectrofotometria de infravermelho em um espectrofotômetro Nicolet FTIR 520 com acessório para reflectância difusa. Foi feito uma linha de base do ar e foram realizadas 256 varreduras para cada amostra no intervalo de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup>.

### **Microscopia Eletrônica de Varredura**

As amostras foram primeiramente metalizadas com ouro pela técnica de *sputtering* em um metalizador Bal-Tec MED020 e as micrografias foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL modelo JSM-T300 com voltagem de aceleração de 20 KV e fotografadas em ampliações de 1500 e 7500 vezes.

## 4 Resultados e discussão

### Parte I: Síntese Fotoeletroquímica de Polipirrol sobre $\text{TiO}_2$

A síntese fotoeletroquímica de PPI/SDS sobre substrato semicondutor foi estudada previamente<sup>13,14,15</sup> em nosso laboratório observando-se a polimerização do pirrol em áreas iluminadas com luz policromática.

Nos últimos 15 anos, sistemas contendo moléculas de corantes adsorvidas em semicondutores nanocristalinos têm sido estudados, com o intuito de deslocar o espectro de fotocorrente para a região do visível, uma vez que esses corantes absorvem nessa faixa espectral. Os corantes mais utilizados têm sido os compostos de coordenação de rutênio e, nesses sistemas, o polipirrol já foi utilizado como transportador de buracos, conectando as moléculas do corante ao contra-eletrodo<sup>65</sup>.

Bhattacharya<sup>66</sup> e cols. produziram um nanocompósito de PPI-ZrO<sub>2</sub> por síntese química do polímero em suspensão de ZrO<sub>2</sub> e observaram um aumento de aproximadamente 17 vezes na condutividade do compósito, quando comparada ao polipirrol. Porém, não há na literatura, trabalhos nos quais o polipirrol atue como sensibilizante, como os complexos de rutênio. Nosso objetivo nesta parte do trabalho foi verificar a atuação desse polímero fotossintetizado sob várias condições (variando-se a espessura do filme de  $\text{TiO}_2$ , tempo e carga de síntese do polipirrol) como sensibilizante do  $\text{TiO}_2$ .

#### 4.1 Determinação da espessura e caracterização fotoeletroquímica dos filmes de TiO<sub>2</sub>

Antes de se iniciar o estudo sobre a síntese do polímero e sua atuação como sensibilizante, estudaram-se as propriedades do substrato de TiO<sub>2</sub>. O objetivo inicial do trabalho era estudar o comportamento fotoeletroquímico de filmes de TiO<sub>2</sub> em diferentes espessuras, já que a corrente gerada num semiconductor está diretamente relacionada com a distância percorrida pelos portadores majoritários (neste caso elétrons) até o coletor. Variando-se a velocidade de rotação do *spinner*, obtiveram-se filmes de diferentes espessuras, que foram medidas num rugosímetro Tencor Alpha Step 200, Tabela 1.

**Tabela 1: Variação da espessura do filme de TiO<sub>2</sub> sobre ITO em função da velocidade de rotação do *spinner*.**

Velocidade de rotação / rpm	Espessura / $\mu\text{m}$
3000	5,1
4000	3,1
5000	3,3
6000	2,5
8000	1,8
9000	3,3

Esperava-se que a espessura diminuísse proporcionalmente ao aumento da velocidade de rotação, mas isso não ocorreu. Observa-se que não existe um padrão na variação de espessura dos filmes. Possivelmente, por tratar-se de uma suspensão, diferentes velocidades de rotação causam diferentes processos de

agregação das partículas. Assim, diferentes quantidades de material se depositam sobre o substrato.

O estudo do comportamento fotoeletroquímico dos filmes de diferentes espessuras foi feito utilizando-se as técnicas de fotocronoamperometria e voltametria cíclica. Esses filmes foram irradiados com luz policromática ( $I=100\text{mW cm}^{-2}$ ) em potencial de circuito aberto usando como eletrólito uma solução aquosa de  $\text{KCl } 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ . A Figura 11 mostra a variação de fotocorrente para os filmes da Tabela 1.

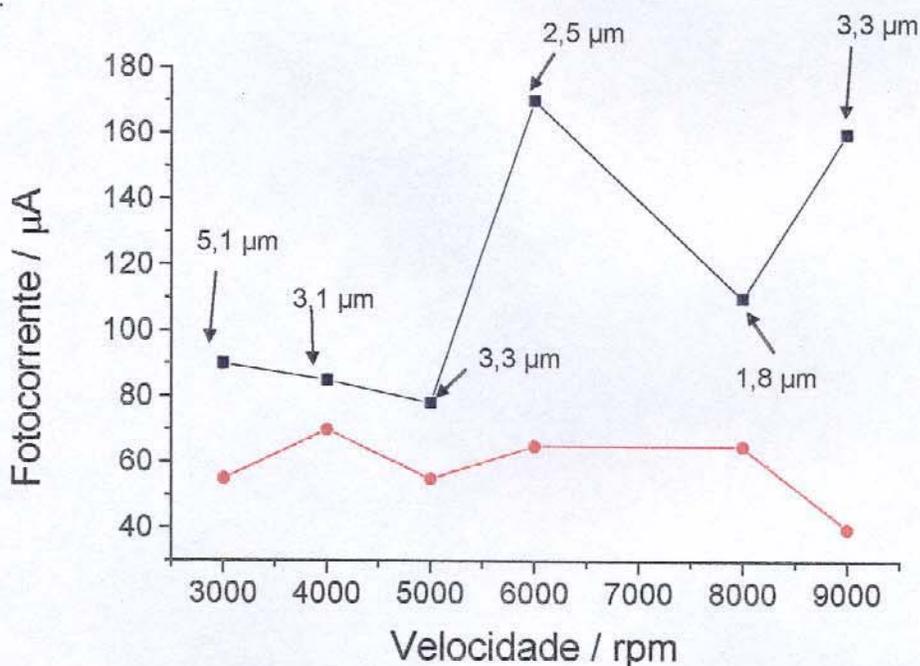


Figura 11: Variação da fotocorrente com a velocidade de rotação do *spinner* para filmes irradiados pelo lado do eletrólito (EE) (—) e do substrato (SE) (—) (espessuras indicadas na figura).

Comparando-se a Tabela 1 com a Figura 11, observa-se que não há um padrão de variação de fotocorrente do filme com a espessura. Mesmo para filmes

com espessuras aproximadamente iguais observa-se variação na fotocorrente do  $\text{TiO}_2$ . Ao se comparar os filmes depositados a 5000 e 9000 rpm, cuja espessura é  $3,3 \mu\text{m}$ , nota-se uma diferença significativa na fotocorrente ( $40 \mu\text{A}$  e  $55 \mu\text{A}$  respectivamente para iluminação SE e  $80 \mu\text{m}$  e  $160 \mu\text{m}$  para iluminação EE).

Hoje se tem conhecimento que a morfologia do filme de  $\text{TiO}_2$  é extremamente importante quando se estuda esse sistema, e já se trabalha no intuito de conseguir estruturas do tipo canais paralelos alinhados perpendicularmente ao substrato de ITO<sup>67</sup>.

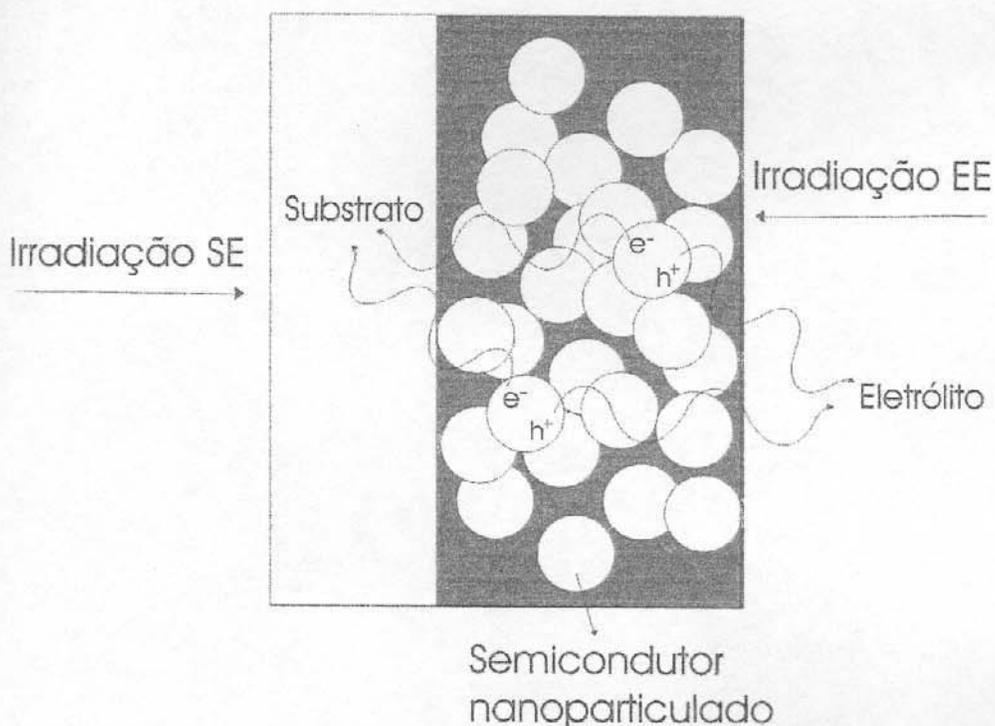
Embora tenham sido sistematizados o volume de suspensão de  $\text{TiO}_2$ , a velocidade do rotor e tempo de sinterização na mufla, não há como prever a ordenação da estrutura das nanopartículas. Dessa maneira, filmes preparados nas mesmas condições podem fornecer respostas diferentes de fotocorrente, o que dificulta bastante o estudo desse sistema.

Embora não haja padrão na variação da fotocorrente em função da velocidade de rotação do *spinner*, observa-se que a fotocorrente é maior para filmes irradiados pelo lado do eletrólito (EE) em qualquer espessura, contrário ao encontrado na literatura<sup>39</sup> e em nosso laboratório.<sup>13</sup>

O modelo utilizado para explicar o transporte de cargas num semiconductor cristalino considera que o eletrólito penetra por todo o filme coloidal entrando em contato com cada partícula individual. Essas partículas que constituem o filme não estão isoladas umas das outras, mas formam um arranjo tridimensional e têm contato elétrico. Com a iluminação, os pares elétron-buraco são gerados nas partículas. Os buracos migram para a solução eletrolítica e os elétrons são

transportados através de *hopping* interpartículas até o substrato, gerando corrente.

Por esse modelo, a geração de fotocorrente deve ser uma função da distância média de geração de carga do contato com o substrato. O par elétron-buraco gerado mais longe do substrato tem maior probabilidade de recombinação pois o elétron tem que ser transportado, em média, por um número maior de partículas coloidais, Figura 12.



**Figura 12: Modelo de separação de carga num semicondutor nanocristalino (tipo-n) irradiado pelo lado do eletrólito (EE) ou pelo lado do substrato (SE).**

Avaliando-se, através de voltametria cíclica, a fotocorrente em função do potencial aplicado ao eletrodo fotoativo, Figura 13, observa-se que o filme irradiado pelo lado do eletrólito (EE) apresenta maior valor de fotocorrente

anódica quando comparado ao filme irradiado pelo lado do substrato (SE). Há um aumento de fotocorrente em potenciais anódicos até atingir 0V, que corresponderia ao potencial de circuito aberto. Neste ponto, a curva atinge um patamar que se estende a potenciais mais anódicos.

A pequena histerese observada nas curvas é causada pelo processo de difusão dos íons no eletrólito, ou transporte de massa. Em potenciais catódicos a histerese é muito mais pronunciada devido ao processo de redução do  $Ti^{+4}$  a  $Ti^{+3}$  com inserção de  $K^+$  para compensar a carga. A fotocorrente e a diferença entre a irradiação EE e SE em potenciais catódicos são menores.

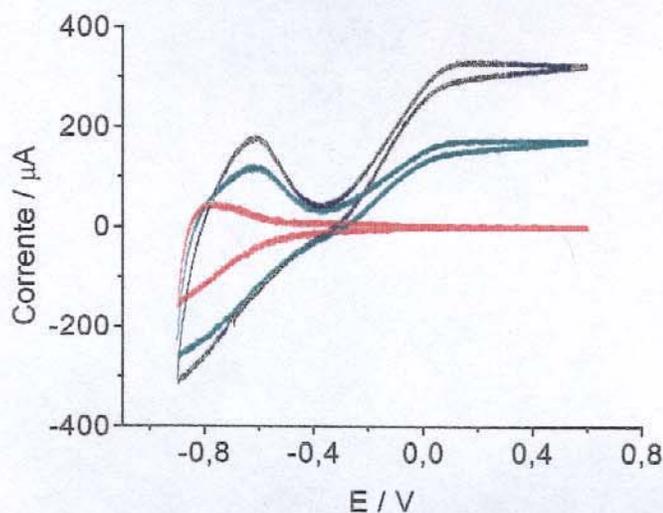


Figura 13: Voltametrias cíclicas do eletrodo de  $TiO_2$  (—) no escuro, (—) sob iluminação EE e (—) sob iluminação SE. Filme preparado com velocidade de rotação do *spinner* de 6000 rpm.

## 4.2 Síntese e caracterização do filme de polipirrol

Existem vários estudos<sup>68,69</sup>, mostrando a dependência da condutividade de um filme polimérico com a sua morfologia. Essa, por sua vez, está diretamente relacionada com as condições de síntese (tipo e tempo de síntese, eletrólito, etc.). Esses fatores, além de influenciarem na morfologia, alteram o comprimento da cadeia polimérica, seu grau de conjugação e, conseqüentemente, a condutividade do filme.

A idéia inicial do trabalho era estudar o efeito da espessura do filme de polipirrol fotoeletrossintetizado na sensibilização do TiO<sub>2</sub>. Para isso os filmes de TiO<sub>2</sub> sobre ITO foram imersos em solução aquosa de pirrol 0,05 mol.L<sup>-1</sup> e SDS 0,05 mol.L<sup>-1</sup> e irradiados com luz policromática (I=100mW cm<sup>-2</sup>) em potencial de circuito aberto variando-se o tempo de exposição à luz de 2 a 200 minutos.

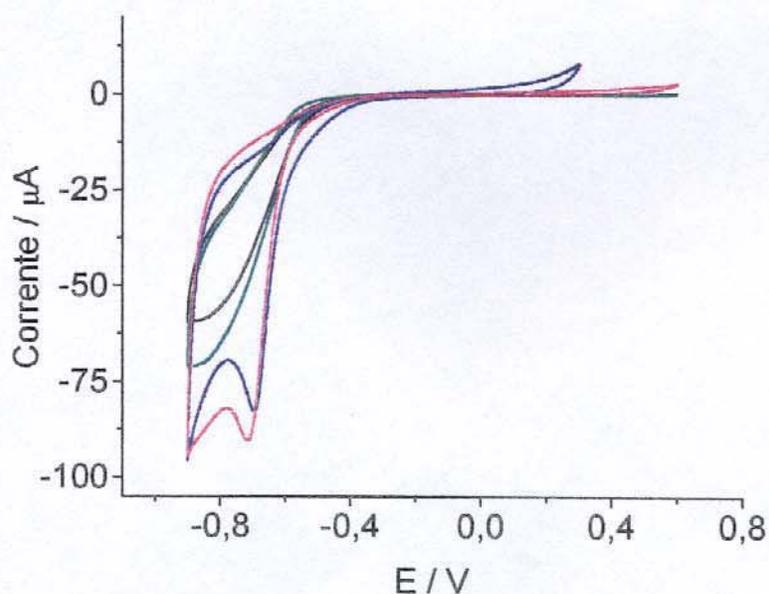
Não foi adicionado par redox à solução. O oxigênio é um acceptor de elétrons e pode ser a espécie reduzida pelo elétron gerado no processo fotoeletroquímico. Vários autores descrevem a redução fotoeletroquímica do O<sub>2</sub> dissolvido no eletrólito e na ausência de outro par redox<sup>70,71,72</sup>. A reação de oxirredução é:



Para se estudar o comportamento da corrente em função do potencial do eletrodo fotoativo e compará-lo ao eletrodo recoberto com PPI/SDS, foi realizado um experimento de voltametria cíclica para filmes de TiO<sub>2</sub> antes e após a síntese realizada com irradiação pelo lado do eletrólito ou do substrato. Dessa maneira,

pode-se comparar a corrente gerada no semicondutor puro quando comparada ao semicondutor recoberto com o filme polimérico, Figura 14.

Essa caracterização foi feita utilizando-se uma janela de potencial dentro de limites que evitassem a oxidação irreversível do polímero e sua conseqüente degradação.



**Figura 14: Voltametrias cíclicas do filme de  $\text{TiO}_2$  (—) e do  $\text{TiO}_2/\text{PPi-DS}$  após a síntese feita com irradiação SE (—) e do filme de  $\text{TiO}_2$  (—) e do  $\text{TiO}_2/\text{PPi-DS}$  após a síntese feita com irradiação EE (—) (tempo de irradiação: 30min).**

Observa-se um aumento da corrente catódica em potenciais negativos na voltametria do composto  $\text{TiO}_2/\text{PPi}$  em relação ao  $\text{TiO}_2$  e a presença de um pico catódico em  $E \sim -0,7 \text{ V}$ , que não é observado para o  $\text{TiO}_2$  puro, e que deve estar associado à redução das cadeias do polímero.

Em potenciais anódicos, não se observa diferença na corrente do  $\text{TiO}_2$  em relação ao composto.

Ao incidir luz policromática ( $I = 100 \text{ mW cm}^{-2}$ ) sobre o composto sintetizado sob irradiação EE, Figura 15, observa-se uma diferença de aproximadamente  $35 \mu\text{A.cm}^{-2}$  de corrente catódica, em relação ao  $\text{TiO}_2$  puro, que em princípio poderia estar relacionada com a presença de polipirrol. O mesmo comportamento se repete para o composto sintetizado sob irradiação SE (figura não mostrada).

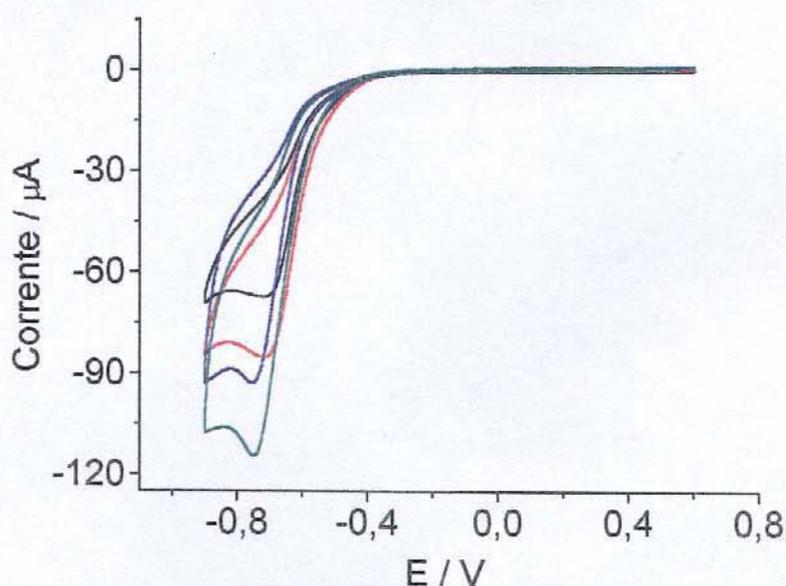
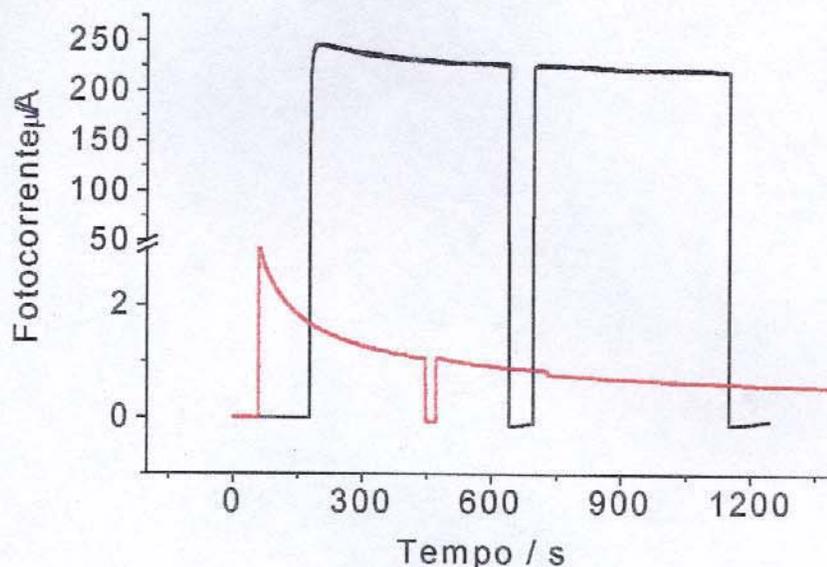


Figura 15: Voltametrias cíclicas dos filmes de  $\text{TiO}_2$  no escuro (—) e sob irradiação EE (—), e do composto  $\text{TiO}_2/\text{PPI-DS}$  no escuro (—) e sob irradiação EE (—).

Esse efeito do aumento da corrente capacitiva foi observado para todos os filmes caracterizados, independente do tempo de exposição na síntese, porém, em potencial de cela, todos eles provocaram a diminuição da fotocorrente em

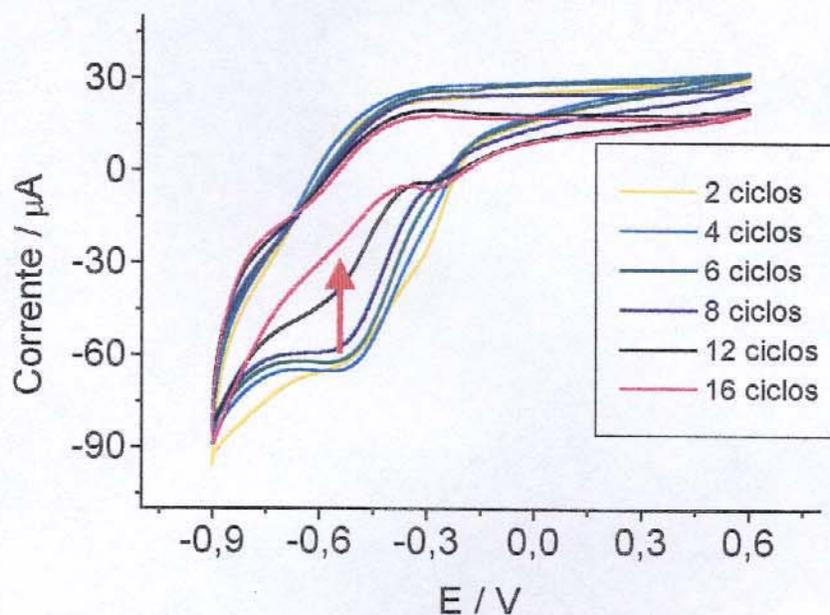
relação ao filme de  $\text{TiO}_2$  puro, como mostrado pelo experimento de fotocronoamperometria, Figura 16.



**Figura 16:** Fotocronoamperograma do  $\text{TiO}_2$  (—) e do filme  $\text{TiO}_2/\text{PPi-DS}$  (—) sintetizado sob irradiação polícromática ( $I=100\text{mW cm}^{-2}$ ) por 30 minutos pelo lado do eletrólito.

Pode-se observar que a fotocorrente do compósito  $\text{TiO}_2/\text{PPi}$  é significativamente menor quando comparada à do filme de  $\text{TiO}_2$ . Esse efeito foi observado para todos os filmes, independente do tempo de exposição na síntese, embora em alguns casos essa diminuição tenha sido menos pronunciada.

Para verificar uma possível degradação do compósito com a irradiação durante as medidas de caracterização, foram feitas algumas varreduras de voltametria cíclica para um compósito sintetizado por exposição de 30 minutos à luz polícromática ( $I=100\text{mW cm}^{-2}$ ), Figura 17.



**Figura 17: Voltametria cíclica do filme  $\text{TiO}_2/\text{PPI}$  mostrando do 2<sup>o</sup> ao 16<sup>o</sup> ciclo. Velocidade de rotação do spinner: 6000 rpm. Tempo de irradiação da solução de pirrol/ $\text{DS}^-$ : 20 minutos.**

A Figura 17 mostra o voltamograma de um filme  $\text{ITO}/\text{TiO}_2/\text{PPI}$  sob iluminação EE. Pode-se observar uma diminuição da fotocorrente catódica com o aumento do número de ciclos. Isso pode ser devido à deposição de oligômeros ao invés do polímero durante a fotodeposição. Outra hipótese é que a diminuição da fotocorrente é atribuída à degradação do filme depositado.

Existem vários trabalhos na literatura onde foram feitos estudos da formação de oligômeros na solução do eletrólito durante a polimerização do pirrol. Técnicas como espectroscopia UV-vis e *size exclusion chromatography* comprovaram a formação de oligômeros nP ( $n \geq 30$ )<sup>73</sup>.

Levando-se em consideração que a síntese fotoeletroquímica não produziu um filme polimérico capaz de aumentar a fotocorrente do  $\text{TiO}_2$ , decidiu-se alterar a síntese do polímero, na tentativa de se obter um compósito que apresentasse maiores valores de fotocorrente quando comparado ao semicondutor.

## **Parte II: Síntese Fotoassistida do polipirrol sobre $\text{TiO}_2$**

Nessa parte do trabalho, o procedimento utilizado na produção do filme de  $\text{TiO}_2$  suportado sobre ITO foi idêntico ao descrito anteriormente, com a diferença do *spinner*, de outra marca e modelo, adquirido pelo nosso laboratório. Os filmes depositados com este novo equipamento também não apresentaram valores de espessura reprodutíveis. Vários filmes de  $\text{TiO}_2$  foram produzidos, mas foram utilizados apenas aqueles que apresentavam um valor significativo de fotocorrente quando submetidos a um experimento de fotocronoamperometria, sob iluminação de luz policromática de intensidade igual a  $22 \text{ mW cm}^{-2}$  em condições de potencial de circuito aberto. Vários filmes obtidos apresentaram fotocorrente que decaía a próximo de zero em poucos segundos. Outros filmes já apresentavam fotocorrente desprezível desde o início da irradiação. Nesses dois casos, os filmes eram descartados.

Dois tipos de síntese de polipirrol foram utilizadas:

- I) Síntese galvanostática, variando-se a densidade de corrente e o tempo de exposição, mantendo-se a carga de síntese constante em

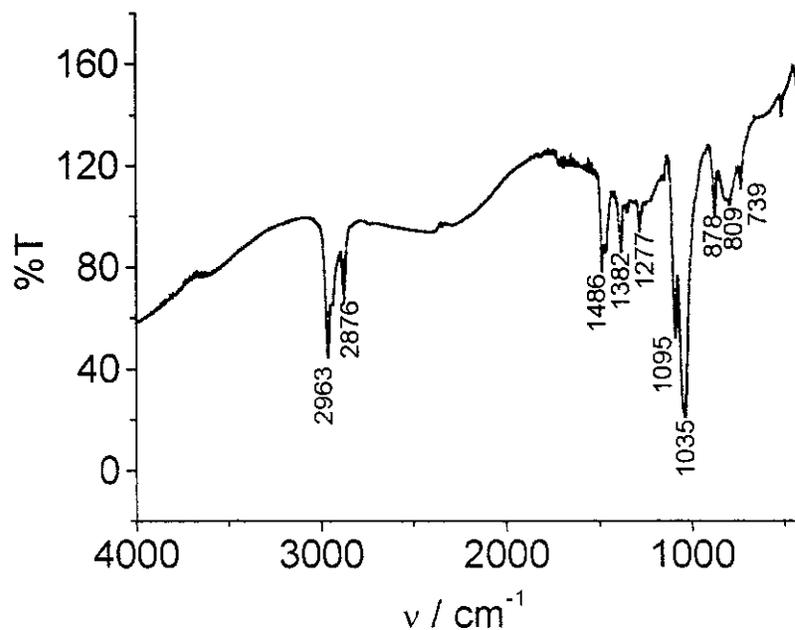
40 mC.cm<sup>-2</sup>. Foram feitos três filmes usando densidade de corrente igual a 0,1, 0,05 e 0,025 mA.cm<sup>-2</sup>.

- II) Síntese galvanostática fotoassistida. Neste caso, a intensidade de luz foi ajustada para que a quantidade de fótons a atingir os três filmes fosse igual. As densidades de corrente utilizadas foram as mesmas descritas acima, porém sobre o filme incidiu a luz policromática.

Nessa segunda parte do trabalho, as sínteses foram realizadas irradiando-se uma solução de pirrol 0,1 mol L em acetonitrila. O eletrólito utilizado foi tetrabutilamônio tetrafluorborato (TBABF<sub>4</sub>) 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Esse sistema foi escolhido pois existem trabalhos na literatura<sup>74</sup> comparando a polimerização do pirrol, em meio aquoso e acetonitrila, e neste último caso, os filmes poliméricos obtidos são mais condutores e homogêneos, e apresentam maior reversibilidade eletroquímica nas reações redox.

Os eletrodos fotoativos escolhidos para suportar o polímero foram caracterizados por FTIR, voltametria cíclica (no escuro e sob iluminação) e por fotocronoamperometria. Os resultados apresentados comparam a caracterização feita para o compósito TiO<sub>2</sub>/PPi com o TiO<sub>2</sub> puro.

A primeira medida de caracterização utilizada foi espectro de FTIR, obtido após a síntese do polímero, para verificar a ocorrência da polimerização. Foram utilizados nas medidas seguintes apenas os filmes que apresentaram os picos característicos do polipirrol,



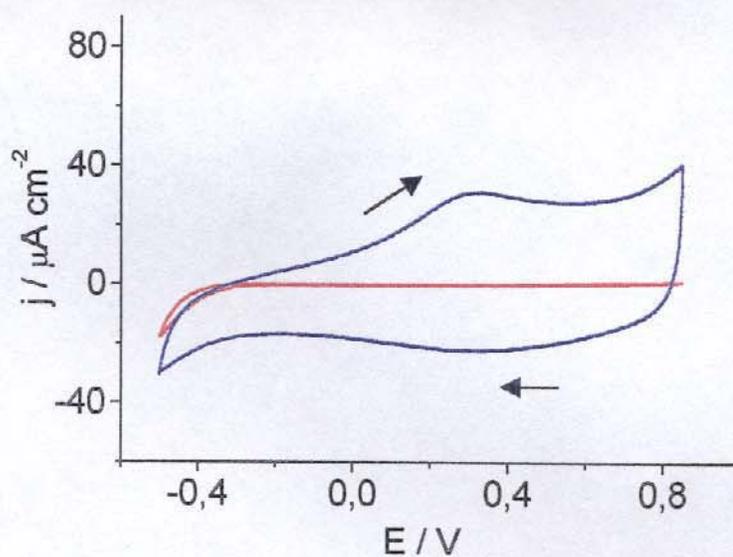
**Figura 18:** Espectro de FTIR por reflectância difusa do composto TiO<sub>2</sub>/PPI sintetizado com  $j=0,1 \text{ mA cm}^{-2}$  sob irradiação policromática.

A absorção que aparece em  $1486 \text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento C=C e C-C, as duas absorções em  $1277$  e  $1382 \text{ cm}^{-1}$  são causadas pelo estiramento C-N e C-H. A absorção em  $1277 \text{ cm}^{-1}$  é atribuída à deformação C-H. As absorções abaixo de  $900 \text{ cm}^{-1}$  são atribuídas às deformações C-H no anel. Além dessas, as duas bandas que aparecem em  $2963$  e  $2876 \text{ cm}^{-1}$  são devidas à presença do cátion  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$ . Finalmente, a absorção em  $1095 \text{ cm}^{-1}$  é referente à presença do ânion  $\text{BF}_4^-$ <sup>75,76</sup>. Essas atribuições confirmam a formação do polipirrol sobre o eletrodo de TiO<sub>2</sub>.

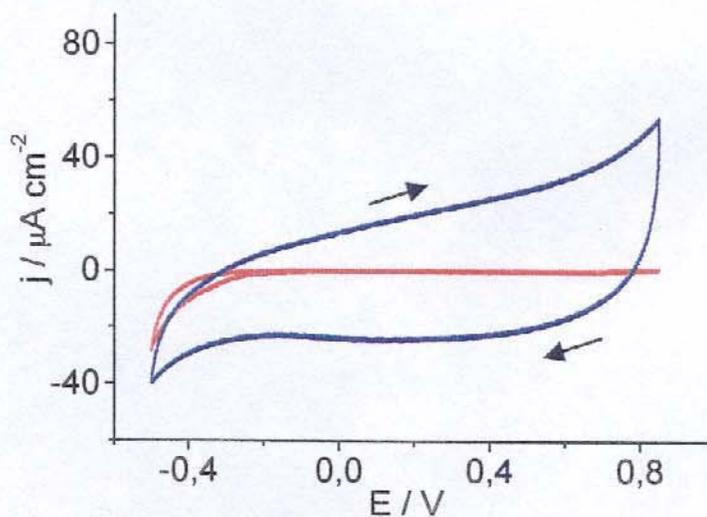
### 4.3 Voltametria Cíclica – Estudo Eletroquímico

O estudo do comportamento eletroquímico dos filmes de  $\text{TiO}_2$  e dos compósitos sintetizados pelo método galvanostático com e sem irradiação, através de experimentos de voltametria cíclica, fornece informações a respeito da quantidade de polímero depositado em cada um dos tipos de síntese e, conseqüentemente, da atuação do  $\text{TiO}_2$  irradiado na síntese desse polímero.

As figuras 19, 20 e 21 mostram os voltamogramas dos filmes de  $\text{TiO}_2$  e respectivos compósitos sintetizados com e sem irradiação com luz policromática, usando as densidades de corrente de 0,1, 0,05 e 0,025  $\text{mA cm}^{-2}$  respectivamente.

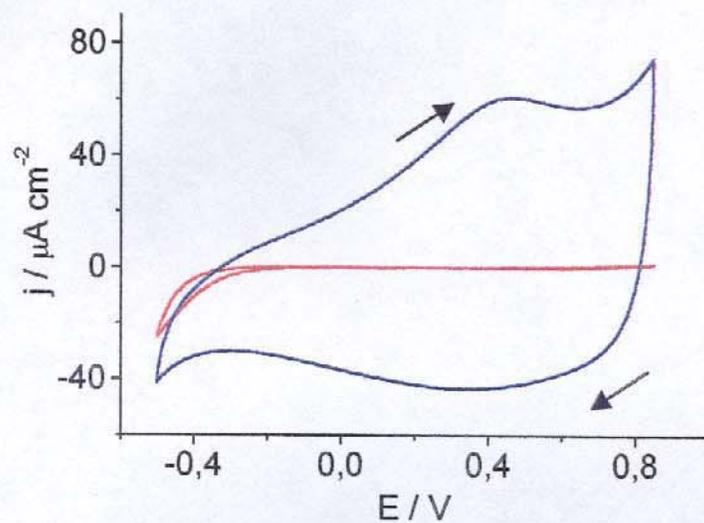


(a)

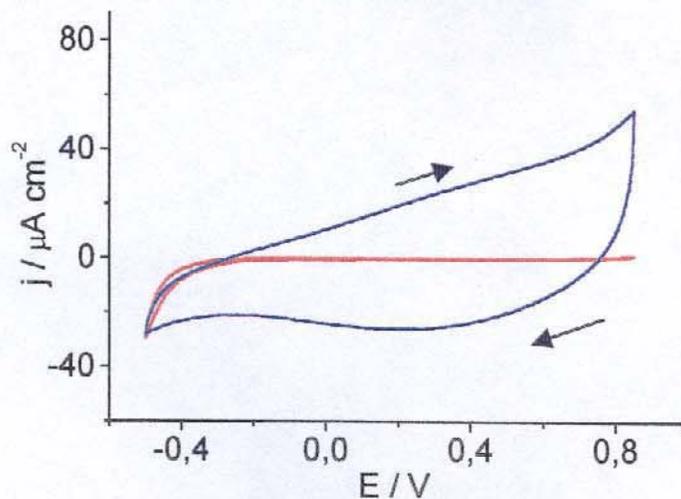


(b)

Figura 19: Voltamogramas dos filmes de  $\text{TiO}_2$  (—) e do composto (—) sintetizados (a) pelo método galvanostático fotoassistido e (b) pelo método galvanostático, com  $j = 0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ . Tempo de irradiação na síntese: 400s. Velocidade de varredura:  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .

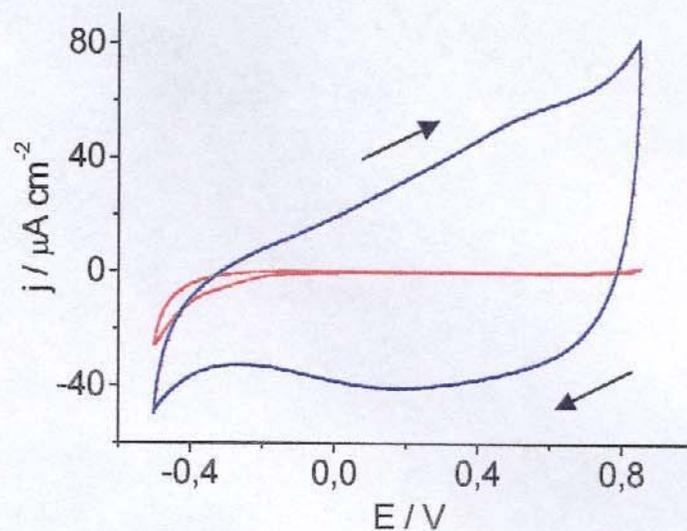


(a)

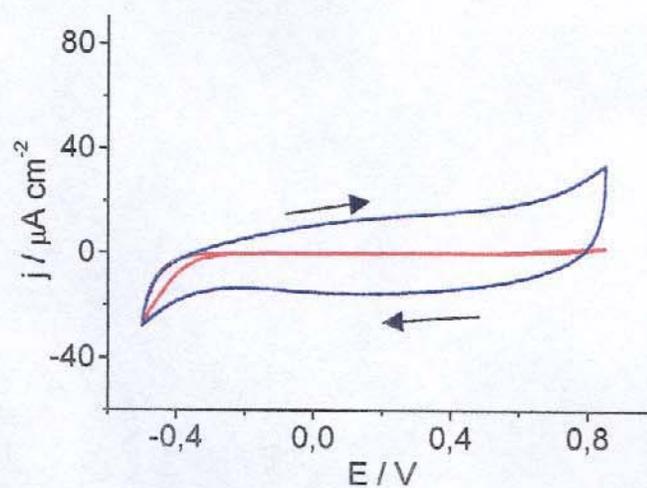


(b)

Figura 20: : Voltamogramas dos filmes de  $\text{TiO}_2$  (—) e do composto (—) sintetizados (a) pelo método galvanostático fotoassistido e (b) pelo método galvanostático, com  $j = 0,05 \text{ mA cm}^{-2}$ . Tempo de irradiação na síntese: 800s. Velocidade de varredura:  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .



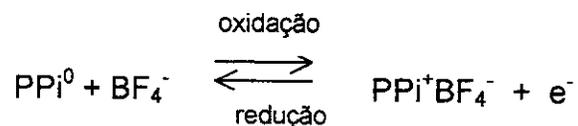
(a)



(b)

Figura 21: : Voltamogramas dos filmes de  $\text{TiO}_2$  (—) e do composto (—) sintetizados (a) pelo método galvanostático fotoassistido e (b) pelo método galvanostático, com  $j = 0,025 \text{ mA cm}^{-2}$ . Tempo de irradiação na síntese: 1600 s. Velocidade de varredura:  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .

Os processos de oxidação e redução do polímero estão mostrados abaixo:

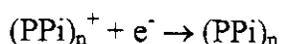
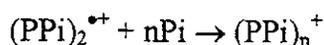
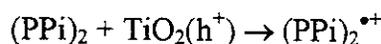
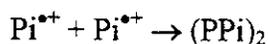
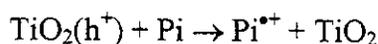
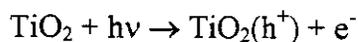


O polipirrol dopado com ânions de baixo raio iônico sofre grande variação de volume entre seus estados reduzido e oxidado<sup>77-81</sup>. Ao ser oxidado ocorre a expansão das cadeias poliméricas causada pela repulsão coulômbica das cargas positivas. A entrada de ânions mantém a eletroneutralidade do sistema. O processo inverso ocorre durante a redução do material. Os contra-íons são expelidos e as cadeias neutras se aproximam novamente, causando a contração do material. Essa propriedade permite a utilização desse material na confecção de músculos artificiais<sup>82</sup>.

A inserção/desinserção de ânions na cadeia polimérica ocorre durante a expansão e contração do polímero ao ser submetido a potenciais anódicos e catódicos, e o aumento e diminuição da massa do filme pode ser observado com experimentos eletrogravimétricos, que medem a diferença de massa do filme em função do potencial aplicado.<sup>83,84</sup>

Analisando as figuras 19, 20 e 21, pode-se observar que nas sínteses realizadas com irradiação, a área sob as curvas é maior. Esta área corresponde à carga coulômbica de redução e oxidação do polipirrol e é proporcional à quantidade de filme depositado. Isso indica a deposição de maior quantidade de polímero para as sínteses feitas com irradiação quando comparada com as sínteses feitas na ausência de luz.

Esse comportamento pode ser atribuído à formação de pares elétron-buraco no  $\text{TiO}_2$ , gerados ao irradiá-lo sob luz policromática. Dessa maneira, o buraco que permanece na banda de valência é utilizado para oxidar uma espécie presente no eletrólito, neste caso uma molécula de pirrol, formando um radical. Este por sua vez, associa-se a outro radical dando seqüência à reação de polimerização, até que o polímero deixe de ser solúvel no meio reacional e se deposite sobre o substrato, como mostrado abaixo.



Dessa maneira, cada partícula de  $\text{TiO}_2$  atua como um centro de nucleação do polipirrol. Tal efeito não ocorre na síntese eletroquímica feita na ausência de luz. Assim, esse fenômeno, somado à polimerização eletroquímica que ocorre paralelamente à irradiação do sistema, gera maior quantidade de polímero sobre o substrato semiconductor.

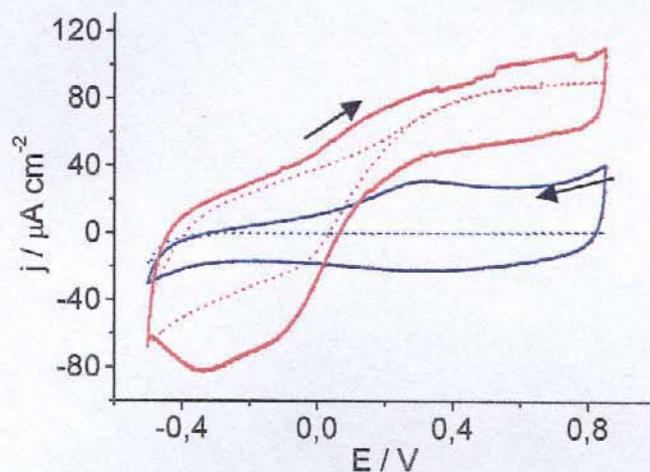
Observa-se que, nos três casos o filme sintetizado com luz apresenta onda anódica de oxidação do polipirrol mais definidos. A onda de oxidação do polipirrol é deslocado para potenciais maiores com a diminuição da densidade de corrente

de síntese:  $E_p \sim 0,2$  V para filmes sintetizados com  $j = 0,1$  mA cm<sup>-2</sup>,  $E_p \sim 0,4$  V para  $j = 0,05$  mA cm<sup>-2</sup> e  $0,5$  V para  $j = 0,025$  mA cm<sup>-2</sup>.

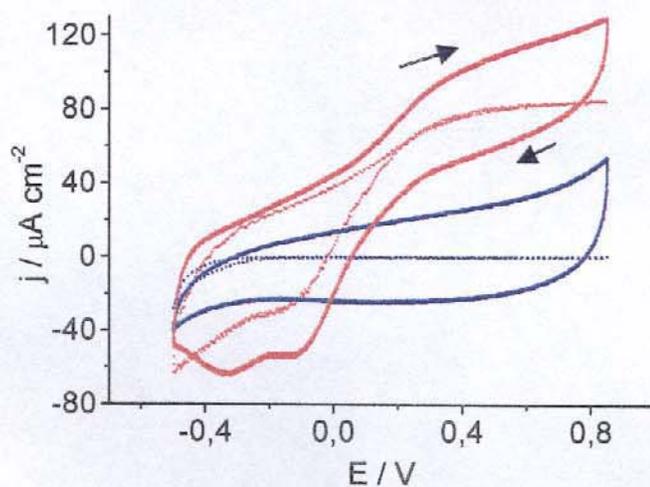
#### 4.4 Voltametria cíclica – Estudo fotoeletroquímico

A técnica de voltametria cíclica associada à irradiação do sistema nos fornece informações a respeito da fotoatividade do compósito comparada à do TiO<sub>2</sub>. Processos induzidos pela luz ficam evidenciados quando são comparados os voltamogramas obtidos sob iluminação e no escuro.

As figuras 22, 23 e 24 mostram o comportamento fotoeletroquímico dos filmes de TiO<sub>2</sub> e seus respectivos compostos, sintetizados pelo método galvanostático com e sem irradiação com luz policromática usando as densidades de corrente de 0,1, 0,05 e 0,025 mA cm<sup>-2</sup> respectivamente. Nas figuras, as linhas cheias correspondem ao compósito e as linhas tracejadas correspondem ao TiO<sub>2</sub>.

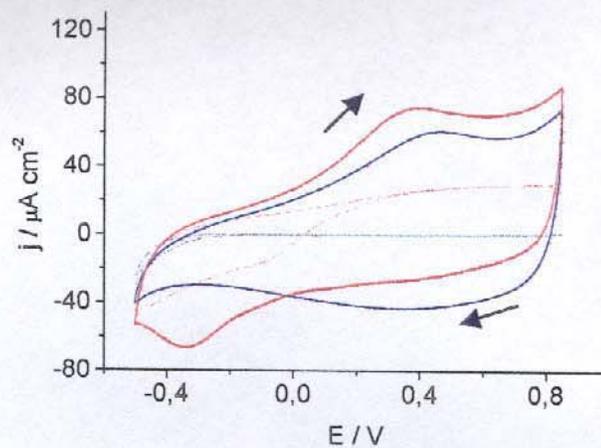


(a)

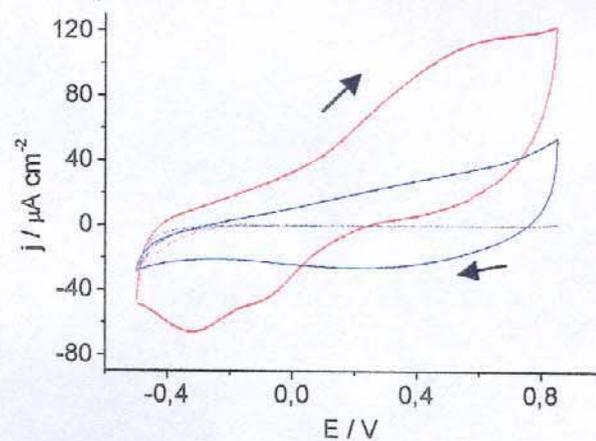


(b)

Figura 22: Voltamogramas do  $\text{TiO}_2$  (linha tracejada) e do composto (linha cheia), no escuro (—) e sob iluminação policromática (—), para o filme sintetizado (a) pelo método galvanostático fotoassistido e (b) pelo método galvanostático com  $j = 0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ . Tempo de irradiação na síntese: 400 s. Velocidade de varredura:  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .

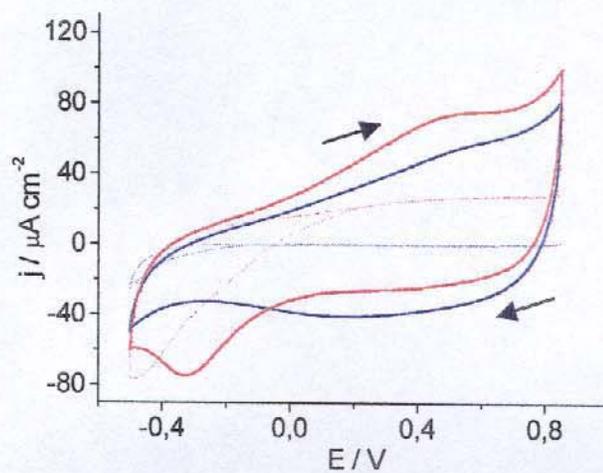


(a)

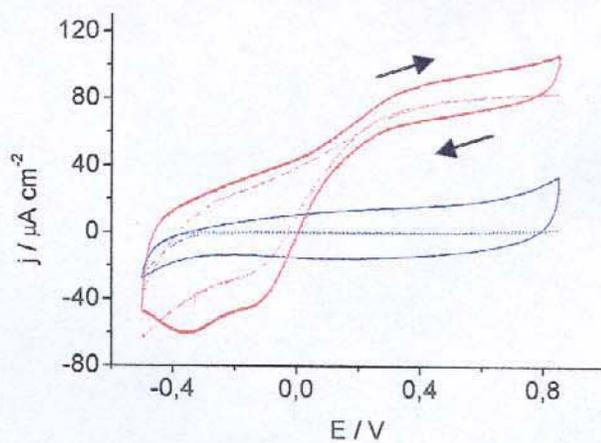


(b)

Figura 23: Voltamogramas do  $\text{TiO}_2$  (linha tracejada) e do composto (linha cheia), no escuro (—) e sob iluminação policromática (—), para o filme sintetizado (a) pelo método galvanostático fotoassistido e (b) pelo método galvanostático com  $j = 0,05 \text{ mA cm}^{-2}$ . Tempo de irradiação na síntese: 800 s. Velocidade de varredura:  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .



(a)



(b)

Figura 24: Voltamogramas do  $\text{TiO}_2$  (linha tracejada) e do composto (linha cheia), no escuro (—) e sob iluminação policromática (—), para o filme sintetizado (a) pelo método galvanostático fotoassistido e (b) pelo método galvanostático com  $j = 0,025 \text{ mA cm}^{-2}$ . Tempo de irradiação na síntese: 1600 s. Velocidade de varredura:  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .

Observa-se em todos os casos o aparecimento de um pico de corrente catódica ao redor de  $-0,3$  V na curva do compósito ao ser irradiado. Esse pico não existe na curva do  $\text{TiO}_2$  portanto deve se referir a um processo de redução que ocorre na presença do polímero e sob irradiação.

O pico de redução observado em potencial abaixo de  $-0,1$  V é atribuído à redução da matriz ( $\text{Ti}^{+4}/\text{Ti}^{+3}$ ) e dependente da espessura do filme<sup>85</sup>. Simultaneamente, íons  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$  devem migrar da solução para o interior do filme compensando a perda desse elétron.

Comparando-se os voltamogramas do filme de  $\text{TiO}_2$  e do compósito sob iluminação, observa-se que o pico de redução da matriz torna-se mais pronunciado. Esse efeito deve ser induzido pela luz, já que este pico não existe no voltamograma do compósito obtido na ausência de luz.

Observa-se também que os picos de oxidação e redução do polipirrol no compósito deslocam-se para potenciais mais negativos com a iluminação do filme e que esse efeito é mais intensificado no potencial de redução, tornando o processo redox do polímero menos reversível.

#### **4.5 Voltametria Cíclica – Estudo de processos difusionais**

Um processo eletroquímico envolve etapas que consistem no transporte de massa (espécie eletroativa) e na transferência de elétrons (processo redox). Geralmente, para um sistema reversível a velocidade da reação redox é muito maior que a velocidade do transporte de massa.

Em uma voltametria cíclica, onde a cinética da reação é controlada pela difusão de espécies da solução para a superfície do eletrodo, o modo de transporte é chamado difusão semi-infinita<sup>86</sup>. Neste caso, a corrente de um pico redox de uma voltametria cíclica ( $i_p$ ) é dada pela equação 1, onde  $n$  é o número de elétrons envolvidos na reação redox,  $F$  é a constante de Faraday,  $A$  é a área do eletrodo de trabalho,  $C_o^*$  é a concentração de espécies eletroativas,  $R$  é a constante dos gases,  $T$  é a temperatura,  $v$  é a velocidade de varredura e  $D_o$  é o coeficiente de difusão das espécies eletroativas.

$$i_p = 0,4463 \cdot n \cdot F \cdot A \cdot C_o^* \cdot \left( \frac{n \cdot F}{R \cdot T} \right)^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot D_o^{1/2} \quad \text{Equação 1}$$

Por outro lado, supondo-se que a distância a ser percorrida pelas espécies eletroativas ( $\ell$ ) seja muito pequena, o transporte de massa pode ser considerado desprezível e o modo de transporte é chamado de difusão em camada fina. Se a cinética do processo redox for controlada por este processo, o valor de  $i_p$  é dado pela equação 2<sup>19</sup>.

$$i_p = \frac{n^2 \cdot F^2 \cdot A \cdot \ell \cdot C_o^* \cdot v}{4 \cdot R \cdot T} \quad \text{Equação 2}$$

Multiplicando-se as equações 1 e 2 por  $v^{-1/2}$  (equações 3 e 4, respectivamente) e plotando-se este produto em função de  $v^{1/2}$  pode-se distinguir o modo do transporte em uma determinada reação redox<sup>87</sup>.

$$i_p \cdot v^{-1/2} = 0,4463 \cdot n \cdot F \cdot A \cdot C_o^* \cdot \left( \frac{n \cdot F}{R \cdot T} \right)^{1/2} \cdot D_o^{1/2} \quad \text{Equação 3}$$

$$i_p \cdot v^{-1/2} = \frac{n^2 \cdot F^2 \cdot A \cdot l \cdot C_o^* \cdot v^{1/2}}{4 \cdot R \cdot T} \quad \text{Equação 4}$$

Se a cinética do processo redox for controlada por difusão semi-infinita,  $i_p \cdot v^{-1/2}$  será uma constante (equação 3). Por outro lado, se o modo de transporte for a difusão em camada fina, o produto  $i_p \cdot v^{-1/2}$  aumentará linearmente com o valor de  $v^{1/2}$  (equação 4). Todas estas considerações foram baseadas em estudos onde as espécies eletroativas estão dissolvidas em uma solução<sup>19</sup>. Porém, o uso da técnica de voltametria cíclica para o estudo de reações redox ocorridas em filmes depositados sobre eletrodos (incluindo polímeros condutores) é baseado no mesmo modelo<sup>18</sup>. Para estes sistemas, supõe-se que  $C_o^*$  é a concentração de sítios eletroativos no filme,  $D_o$  é o coeficiente de difusão dos íons da solução eletrolítica no seio do filme e  $l$  é a espessura deste filme.

Para se estudar a natureza do processo difusional no compósito, um filme sintetizado na presença de luz policromática ( $j = 0,05 \text{ mA cm}^{-2}$  por 800 s) foi submetido a votametrias cíclicas em várias varreduras de potencial. As

velocidades de varredura utilizadas foram: 0,001, 0,002, 0,005, 0,01, 0,015, 0,02, 0,03, 0,04, 0,05, 0,06, 0,08 e 0,10  $\text{V s}^{-1}$  (Figura 25), e a Figura 26 mostra o gráfico  $i_p v^{-1/2}$  vs.  $v^{1/2}$  (onde  $i_p$  é a corrente de pico anódico).

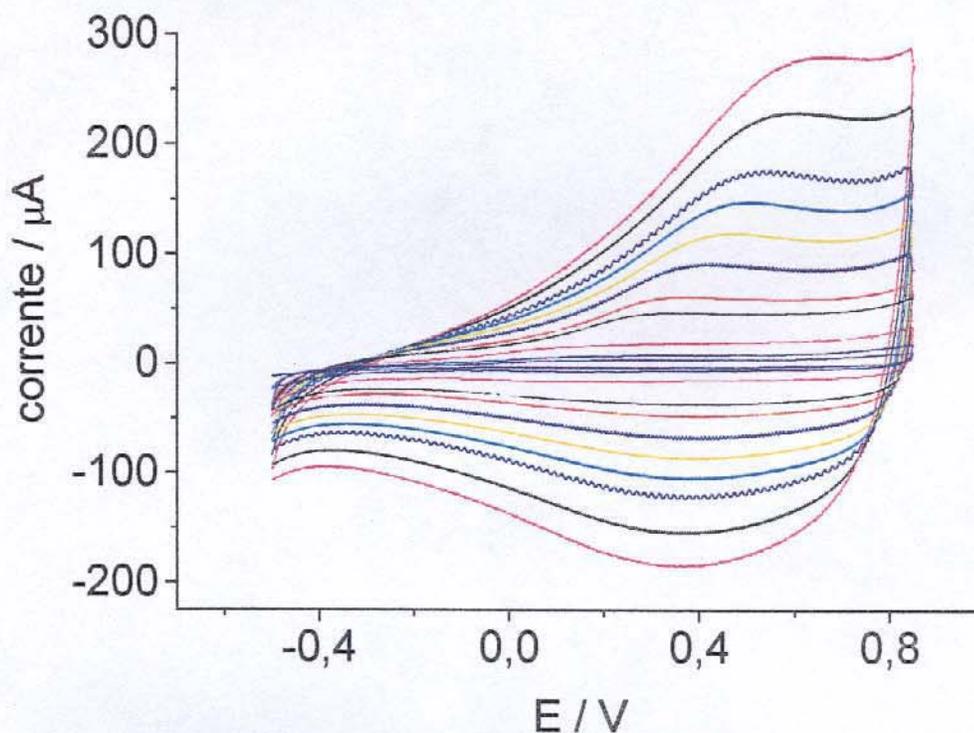
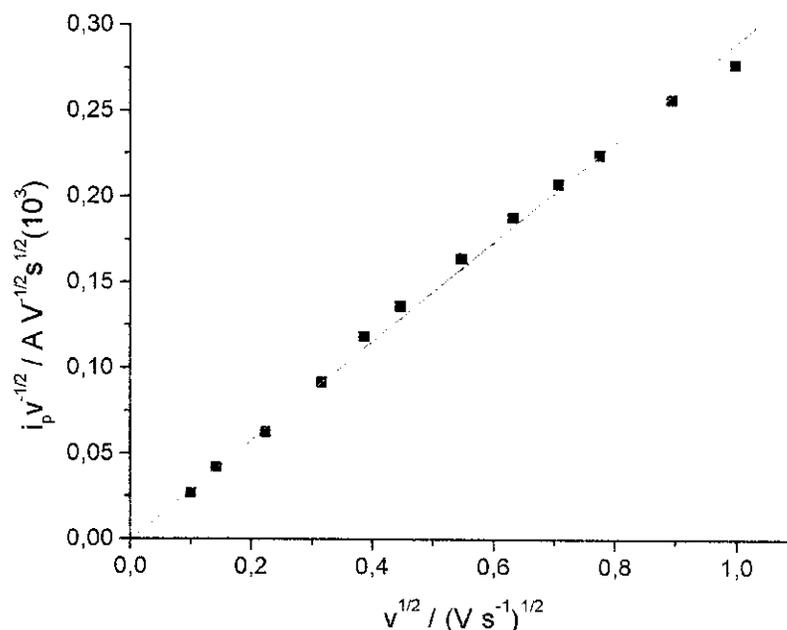


Figura 25: Voltamogramas do compósito sintetizado pelo método galvanostático fotoassistido com  $j = 0,05 \text{ mA cm}^{-2}$  por 800 s, realizada com Velocidades de 0,001 a 0,1  $\text{V s}^{-1}$ .



**Figura 26:** Gráfico do produto do inverso da raiz quadrada da velocidade de varredura e da corrente de pico anódico vs. raiz quadrada da velocidade de varredura num experimento de voltametria cíclica para o composto  $\text{TiO}_2/\text{PPi}$  preparado pelo método galvanostático fotoassistido com  $j = 0,05 \text{ mA cm}^{-2}$  por 800 s.

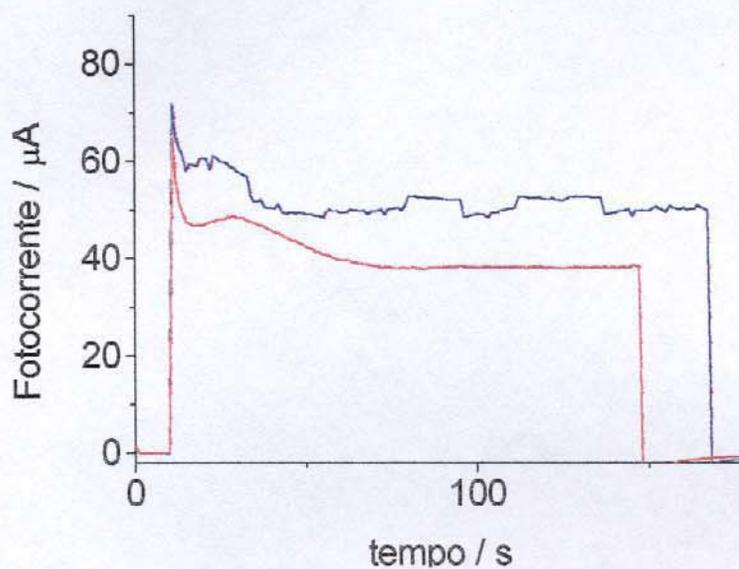
Observa-se que a velocidade da reação redox é controlada pela transferência eletrônica, já que, independentemente da velocidade de varredura,  $i_p v^{-1/2}$  aumenta linearmente com  $v^{1/2}$  (coeficiente de correlação igual a 0,998). Isso significa que o transporte de massa pode ser considerado desprezível, uma vez que a distância a ser percorrida pelas espécies eletroativas é muito pequena

(medidas da espessura dos filmes foram feitas por SEM, obtendo-se valores entre 1 e 3  $\mu\text{m}$  para o compósito)

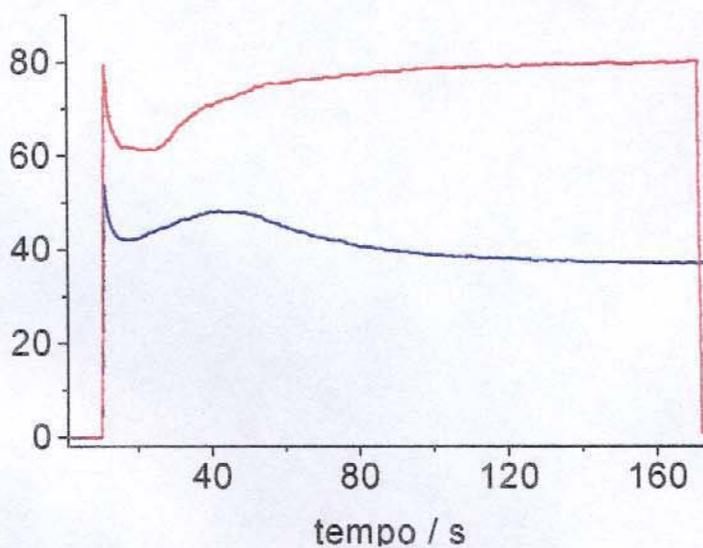
#### **4.6 Fotocronoamperometria**

Com a finalidade de se estudar o comportamento fotoeletroquímico do compósito quando comparado ao do  $\text{TiO}_2$  puro, foram realizadas medidas de fotocronoamperometria. Esse experimento nos fornece informações a respeito da fotoatividade dos filmes na situação de não haver potencial aplicado (potencial de circuito aberto)

Os filmes do compósito permaneceram na solução eletrolítica até que o potencial se estabilizasse (aproximadamente 300 s) e foram expostos à irradiação com luz policromática ( $I = 22\text{mW cm}^{-2}$ ) até que a fotocorrente atingisse um valor constante. As figuras 27, 28 e 29 mostram a resposta de fotocorrente em função do tempo para os filmes de  $\text{TiO}_2$  e seus respectivos compósitos.

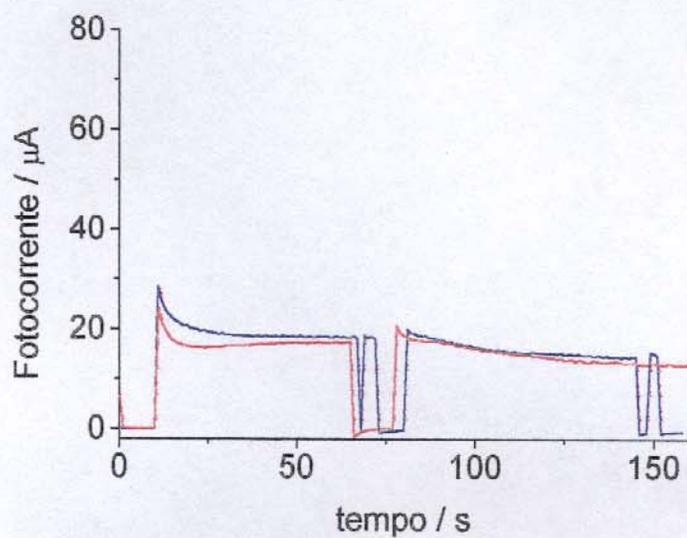


(a)

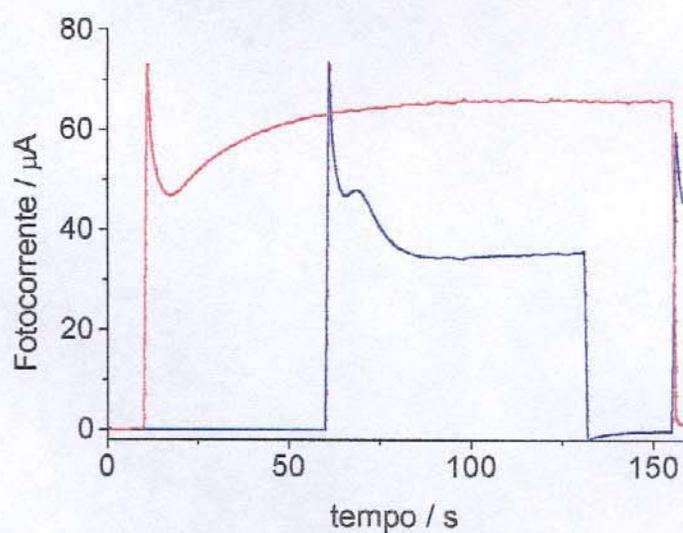


(b)

Figura 27: Fotocronoamperograma do filme de TiO<sub>2</sub> (—) e do compósito (—) sintetizado (a) pelo método galvanostático fotoassistido e (b) pelo método galvanostático com  $j = 0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ .  $I = 22 \text{ mW cm}^{-2}$  durante a realização do experimento de fotocronoamperometria.

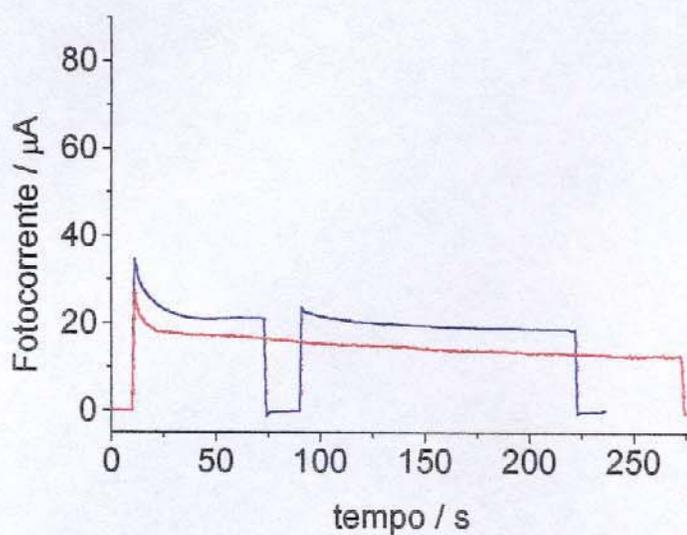


(a)

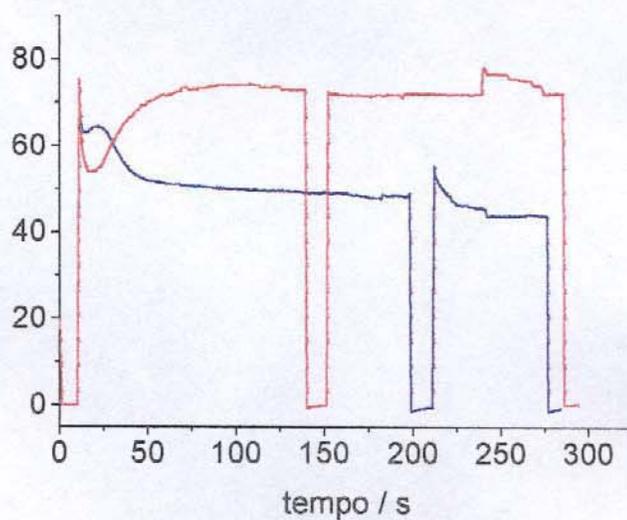


(b)

Figura 28: Fotocronoamperograma do filme de TiO<sub>2</sub> (—) e do compósito (---) sintetizado (a) pelo método galvanostático fotoassistido e (b) pelo método galvanostático com  $j = 0,05 \text{ mA cm}^{-2}$ .  $I = 22 \text{ mW cm}^{-2}$  durante a realização do experimento de fotocronoamperometria.



(a)



(b)

Figura 29: Fotocronoamperograma do filme de  $\text{TiO}_2$  (—) e do compósito (---) sintetizado (a) pelo método galvanostático fotoassistido e (b) pelo método galvanostático com  $j = 0,025 \text{ mA cm}^{-2}$ .  $I = 22 \text{ mW cm}^{-2}$  durante a realização do experimento de fotocronoamperometria.

Analisando-se as figuras observa-se a existência de um comportamento único. Os filmes sintetizados na ausência de luz apresentam valores de fotocorrente maiores que os respectivos filmes de  $\text{TiO}_2$ . Por outro lado, os filmes sintetizados sob iluminação policromática apresentam fotocorrente menor que os respectivos filmes de  $\text{TiO}_2$ .

Para os filmes sintetizados sob irradiação, a diminuição da fotocorrente do compósito em relação ao  $\text{TiO}_2$  não é tão pronunciada, mas ocorre em todos os casos. Já os compósitos sintetizados na ausência de luz apresentam aumento significativo da fotocorrente (aproximadamente 100% de aumento da fotocorrente para os filmes sintetizados com  $j = 0,05$  e  $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$  e 60% para o filme sintetizado com  $j = 0,025 \text{ mA cm}^{-2}$ ).

Uma hipótese possível para essa diferença de comportamento entre os filmes sintetizados com irradiação e sem irradiação de luz policromática leva em consideração dois fatores:

- 1) O *gap* do  $\text{TiO}_2$  situa-se na região do ultravioleta, ou seja, este material não absorve na região do visível.
- 2) O polipirrol absorve energia tanto na região do ultravioleta quanto na região do visível.

Considerando esses dois fatos, pode-se dizer que um filme de polipirrol aderido à superfície do  $\text{TiO}_2$  pode aumentar a fotocorrente deste ao absorver luz na região do visível e transferir energia para a BC do  $\text{TiO}_2$  ou diminuir a fotocorrente do  $\text{TiO}_2$  ao absorver na região do ultravioleta, atuando como um filtro de luz UV. Esses dois fatores ocorrem simultaneamente e o efeito do aumento ou

diminuição da fotocorrente do  $\text{TiO}_2$  vai depender da contribuição desses efeitos concorrentes.

O polipirrol sintetizado na presença de luz, por ter suas cadeias mais ordenadas é mais condutor, ou seja, a diferença de energia entre a BV e a BC é diminuída, facilitando a recombinação dos pares elétron-buraco fotogerados no  $\text{TiO}_2$ . Dessa maneira, além de impedir a absorção da luz ultravioleta, o polímero causa um aumento da recombinação, causando diminuição da fotocorrente do  $\text{TiO}_2$ .

Já no caso do polipirrol sintetizado na ausência de luz, no qual as cadeias são menos organizadas e o polímero é menos condutor, a diferença entre a BV e a BC é maior, diminuindo o efeito de recombinação. Nesse caso, pelo fato do filme ser menos homogêneo e estar distribuído de maneira mais irregular sobre o  $\text{TiO}_2$ , o efeito de filtro também é diminuído. Esses fatores somados podem estar causando aumento da fotocorrente do  $\text{TiO}_2$ .

#### **4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura**

Os filmes de  $\text{TiO}_2$  e do compósito foram analisados por microscopia eletrônica de varredura, mas não mostraram resultados reprodutíveis e confiáveis, pois o compósito sofria degradação perceptível. Portanto, por esse método não foi possível realizar a caracterização dos compósitos, sendo usado apenas para medir a espessura dos filmes., que variou de 1 a 3  $\mu\text{m}$ , Figura 30.

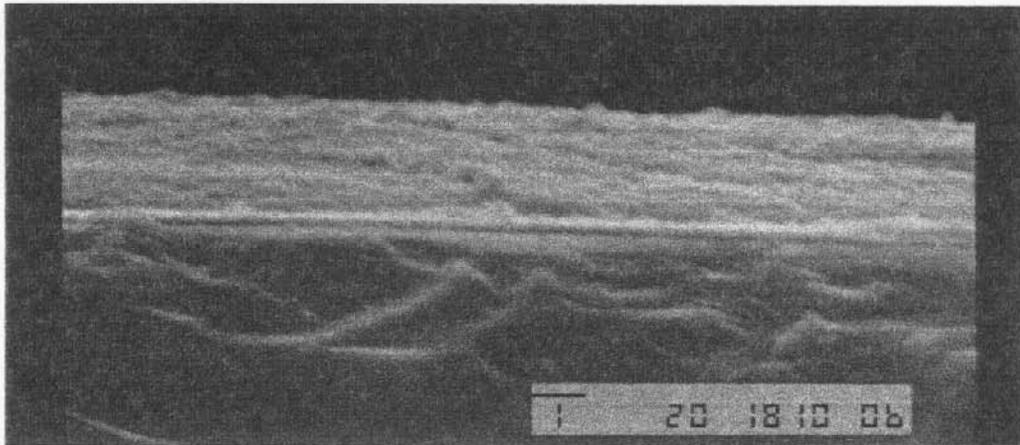


Figura 30: Micrografia eletrônica de varredura do compósito preparado com  $j=0,1\text{mA cm}^{-2}$  sob iluminação (aumento 7500x)

## 5 Conclusões

O transporte de massa nos processos de oxirredução do polipirrol em função de sua inclusão em uma matriz nanoporosa foi estudado por voltametria cíclica e determinado como sendo desprezível em relação à transferência eletrônica.

A eficiência do polímero condutor como sensibilizador das propriedades fotoeletroquímicas do  $\text{TiO}_2$  nanocristalino foi observada para os filmes sintetizados galvanostaticamente. Filmes preparados de forma galvanostática fotoassistida e fotoeletroquimicamente não atuaram como sensibilizantes e ainda provocaram diminuição da fotocorrente do semicondutor. Contudo, ainda que a síntese galvanostática tenha apresentado resultados positivos no que diz respeito à sensibilização, a utilização deste sistema na conversão de energia solar é dificultada pela falta de reprodutibilidade das propriedades eletro- e fotoeletroquímicas dos filmes de  $\text{TiO}_2$  preparados por *spin coating* sob as mesmas condições.

Considerando apenas o polímero condutor, pode-se dizer que, embora atue de forma a aumentar a fotocorrente do  $\text{TiO}_2$  ao ser sintetizado galvanostaticamente, seu efeito sensibilizante é muito pequeno em comparação aos compostos de coordenação de rutênio.

Apesar disso, os progressos nessa área nos últimos anos são notáveis, de modo que a conversão da energia solar através das células fotoeletroquímicas

baseadas na sensibilização de semicondutores por corantes permanece como uma alternativa viável e promissora num futuro próximo.

Entretanto, diversos fatores podem ser ainda aprimorados. Novos sensibilizadores deverão ser investigados (incluindo outros polímeros condutores), a fim de que a voltagem final obtida seja otimizada. O efeito da estrutura e composição do semicondutor nanocristalino nas suas propriedades deverá ser melhor compreendido, e adaptado a esse sistema de conversão de energia solar. Além disso, os vidros utilizados como suporte deverão apresentar melhor condutividade, sem a perda da transparência.

## 6 Bibliografia

---

- <sup>1</sup> H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. Mac Diarmid, C.K. Chiang, J.A. Heeger; *J. C. S.Chem. Commun.*, (1977), 578.
- <sup>2</sup> - A. Angeli; *Gazz. Chim. Ital*, **46** (1916) 279.
- <sup>3</sup> - A. Angeli, L. Alessandri; *Gazz. Chim. Ital*, **46** (1916) 283.
- <sup>4</sup> - A.Dall'Ollio, Y.Dascola, V.Varacca, V.Bochi, *Comptes Rendu*, **C267** (1968) 433.
- <sup>5</sup> - R. Cervini, R.J. Fleming, B.J. Kennedy, K.S. Murray, *J. Mater. Chem.*, **41** (1994) 87.
- <sup>6</sup> - W. Liang, J. Lei, C.R. Martin, *Synth. Met.*, **52** (1992) 227.
- <sup>7</sup> - D.S. Maddison, J. Unsworth, *Synth. Met.*, **30** (1989) 47.
- <sup>8</sup> - M. Ogamasawara, K. Funahashi, T. Demyra, T. Hagiwara, K. Iwata, *Synth. Met.*, **14** (1986) 61.
- <sup>9</sup> - F.Beck, R.Michaelis, F.Schloten, B.Zinger, *Electrochim. Acta*, **39** (1994) 229.
- <sup>10</sup> - B. Sun, D. P. Schweinsberg, *Synth. Met.*, **68** (1994) 49.
- <sup>11</sup> - J.M.Ko, H.W.Rhee, S.-M.Park, C.Y.Kim, *J.Electrochem.Soc.*, **137** (1990) 905.
- <sup>12</sup> - J.Ouyang, Y.Li, *Polymer*, **38** (1997) 1971.
- <sup>13</sup> - M.Martini, M.-A.De Paoli, *Sol.Energy Mater.Sol.Cells*, **60** (2000) 73.
- <sup>14</sup> - M.Martini, M.-A.De Paoli, *Sol.Energy Mater.Sol.Cells*, **73** (2002) 235.
- <sup>15</sup> - M.Martini, T.Matencio, N.Alonso-Vante, M.-A.De Paoli, *J.Braz.Chem.Soc.*, **11** (2000) 50.
- <sup>16</sup> - O. Inganäs, I. Lundström, T. A. Skotheim; em "Handbook of Conducting Polymers"; Vol.1, T. A. Skotheim (ed.), Marcel Dekker Inc., Nova Iorque, (1986) 525.
- <sup>17</sup> - R.C.D.Peres, M.-A. De Paoli, *Synth.Met.*, **48** (1992) 259.
- <sup>18</sup> - J.-M. Pernault, R.C.D. Peres, V.F. Juliano, M.-A De Paoli, *J. Eletroanal. Chem*, **274** (1989) 225.
- <sup>19</sup> - R.C.D. Peres J.-M. Pernault, M.-A De Paoli *Synth. Met.*, **28** (1989) C-59.

- 
- <sup>20</sup> - M.-A. De Paoli, S. Panero, P. Prosperiti, B. Scrosati, *Eletrochim. Acta*, **35** (1990) 1145.
- <sup>21</sup> - M.-A. De Paoli, S. Panero, S. Passerini, B. Scrosati, *Adv. Mater.*, **2** (1990) 480.
- <sup>22</sup> - W.P.Su, J.R.Schrieffer, J.A.Heeger, *Phys.Rev.Lett.*, **42** (1979) 1698.
- <sup>23</sup> - J.L.Brédas, G.B.Street, *Acc.Chem.Res.*, **18** (1985) 309.
- <sup>24</sup> - J. Lukkari, J. Kankare, *Synth. Met.*, **69** (1995) 353.
- <sup>25</sup> - C.R.M. Grovenor, *Microelectronic Materials*. In: B. Cantor, Graduate Student Series in Materials Science and Engineering, Londres, IOP Publishing, 1992. Cap. I – Semiconducting Materials, p.1-47
- <sup>26</sup> - J.L.Brédas, *Mol. Cryst*, **118** (1985) 49.
- <sup>27</sup> - J.L.Brédas, J.C.Scott, K.Yakushi, G.B.Street, *Phys. Rev. B*, **30** (1984) 1023.
- <sup>28</sup> - M.Logdund, R.Lazzaroni, S.Stafstrom, W.R.Salaneck, J.L.Brédas, *Phys. Rev. Lett.*, **63** (1989) 1841.
- <sup>29</sup> - S.Skaarup, K.West, B.Zachau-Christiansen, T.Jacobsen, *Synth.Met*, **51** (1992) 267.
- <sup>30</sup> - C. Arbizzani, M.Mastragostino, B.Scrosati, em “*Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*”, H.S.Nalwa ed., vol.4, John Wiley & Sons Ltd., Nova Iorque, (1997) Cap.11.
- <sup>31</sup> - J.M.Sansñena, V.Olazábal, T.F.Otero, C.N.Polo da Fonseca, M.-A.De Paoli, *J.C.S.Chem.Comm.*, (1997) 2217.
- <sup>32</sup> - L.Burroughes, D.D.C.Bradley, A.R.Brown, R.N.Marks, K.Mackay, R.H.Fried, P.L.Burn, A.B.Holmes, *Nature*, **347** (1990) 539.
- <sup>33</sup> - J.R.Ellis, em “*Handbook of Conducting Polymers*”, T.A.Skotheim ed., Marcel Dekker Inc., vol. 1, Nova Iorque, (1996) Cap. 13.
- <sup>34</sup> - R.A.Zoppi, M.-A.De paoli, *Quim.Mova*, **16** (1993) 15.
- <sup>35</sup> - P.N.Bartlet, P.R.Birkin, *Synth.Met.*, **61** (1993) 15.
- <sup>36</sup> - T. Matsunaga, H. Daifuku, T. Nakajima, T. Kawagoe; *Polym. Adv. Technol.*, **1** (1990) 33.
- <sup>37</sup> - F. Jonas e J. T. Morrison; *Synth. Met.*, **85** (1997) 1397.

- 
- <sup>38</sup> - D. J. Maia, M. -A. De Paoli, O. L. Alves, A. J. G. Zarbin, S. Neves; *Quím. Nova*, **23** (2000) 204.
- <sup>39</sup> - A.Hagfeldt, U.Bjorkstén, S.-E.Lindquist, *Solar En. Mater. Solar Cells*, **27** (1992) 293.
- <sup>40</sup> - D.Bahnemann, D.Bockelmann, R.Goshich, *Solar En. Mater. Solar Cells*, **24** (1991) 564.
- <sup>41</sup> - A.D.Scully, K.P.Ghiggino, "Current Trends in Polymer Photochemistry", Ellis Horwood, Nova Iorque (1995).
- <sup>42</sup> - H.Rensmo, K.Keis, K.Lindstrom, S.Sodergren, A.Solbrand, A.Hagfeldt, S.-E.Lindquist, L.N.Muhammed, *J.Phys.Chem.B.*, **101** (1997) 2598.
- <sup>43</sup> - P.V.Kamat, I.Bedja, S.Hotchandani, K.Patterson, *J.Phys.Chem.*, **100** (1996) 4900.
- <sup>44</sup> - K.Vinodgopal, X.Hua, R.L.Dahlgren, A.G.Lappin, L.K.Patterson, P.V.Kamat, *J.Phys.Chem.*, **99** (1995) 10883.
- <sup>45</sup> - F.Binder, G.Calzaferri, N.Gfeller, *Solar En. Mater. Solar Cells*, **38** (1995) 175.
- <sup>46</sup> - S.Licht, O.Khaselev, P.A.Ramakrishnan, D.Faiman, E.A.Katz, A.Shames, S.Goren, *Sol.Energy Mater.Sol.Cells*, **51** (1998) 9.
- <sup>47</sup> - P.J.Boddy, *J.Electrochem.Soc.*, **115** (1968) 199.
- <sup>48</sup> - W.H.Brattain, C.G.B.Garret, *Phys.Rev.*, **94** (1954) 750.
- <sup>49</sup> - H.Gerischer, *Z.Phys.Chem.*, **26** (1960) 223.
- <sup>50</sup> - H.Gerischer, W.Mindt, *Electrochim.Acta*, **13** (1968) 1329.
- <sup>51</sup> - S.R.Morrison, "Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes", Plenum Press, Nova Iorque (1980).
- <sup>52</sup> - R.Memming, *J.Electroanal.Chem.*, **11** (1979) 1.
- <sup>53</sup> - H. Gerischer, M.E.Michel-Beyerle, F.Rebentrost, H.Tributsch, *Eletrochim. Acta*, **13** (1968) 1509.
- <sup>54</sup> - B.Durham, J.V.Caspar, J.K.Nagle, T.J.Meyer, *J.Am.Chem.Soc.*, **104** (1982) 4803.
- <sup>55</sup> - M.P.Dare-Edwards, J.B.Goodenough, A.Hamnett, K.R.Seddon, R.D.Wright, *Faraday.Discuss.Chem.Soc.*, **70** (1980) 285.

- 
- <sup>56</sup> - J.Desilvestro, M.Graetzel, L.Kavan, J.Moser, *J.Am.Chem.Soc.*, **107** (1985) 2988.
- <sup>57</sup> - N.Vlachopoulos, P.Liska, J.Augustynski, M.Graetzel, *J.Am.Chem. Soc.*, **110** (1988) 1216.
- <sup>58</sup> - M.Okano, K.Itoh, A.Fujishima, K.Honda, *Chem.Lett.*, (1986) 469.
- <sup>59</sup>-M.Okano, K.Itoh, A.Fujishima, K.Honda, *J.Electrochem.Soc.: Electrochem.Sci.Tech.*, **134** (1987) 837.
- <sup>60</sup> - M.A.Fox, K.L.Worthen, *Chem.Mater.*, **3** (1991) 253.
- <sup>61</sup>-M.Okano, K.Itoh, A.Fujishima, K.Honda, *J.Electrochem.Soc.:Electrochem.Sci.Tech.*, **134** (1987) 837.
- <sup>62</sup> - Y.Hao, M.Yang, Cyu, S.Cai, M.Liu, L.Fan, Y.Li, *Solar Energy Mat.Sol.Cells*, **56** (1998) 75.
- <sup>63</sup> - A.F.Nogueira, N.Alonso-Vante, M.-A.De Paoli, *Synth.Met.*, **105** (1999) 23.
- <sup>64</sup> - J.R.Moreira, "Programa Nacional para o Desenvolvimento da Energia Solar Fotovoltaica", III Encontro para o Desenvolvimento da Energia Solar, Eólica e de Biomassa no Brasil (1996).
- <sup>65</sup> K. Murakoshi, R. Kogure, Y. Wada, S. Yanagida, *Solar En. Mater. Solar Cells*, **55** (1998) 113
- <sup>66</sup> A. Bhattacharya, K.M. Ganguly, A.De, S. Sarkar, *Mater. Res. Bull.*, **5** (1996) 527
- <sup>67</sup> M. Graetzel, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **4** (1999) 314.
- <sup>68</sup> Rosa Cristina Dias Peres, Tese de Doutorado, Instituto de Química, UNICAMP, Campinas, 1992.
- <sup>69</sup> B.J.Hwang, K.L.Lee, *Thin Solid Films*, **254** (1995) 23.
- <sup>70</sup> - Z.Li, S.Dong, *Electrochim.Acta*, **37** (1992) 1003.
- <sup>71</sup> - W.Meixiang, *Chinese J.Polym.Sci.*, **10** (1992) 8.
- <sup>72</sup> - T.Morgenstern, U.Konig, J.W.Schultze, *Mater.Sci.Forum*, **191** (1995) 213.
- <sup>73</sup> G.Appel, D.Schmeißer, J.Bauer, M.Bauer, H.J.Egelhaaf, D.Oelkrug, *Synth.Met.*, **99** (1999) 69.
- <sup>74</sup> - K. Kawai, N. Mihara, S. Kuwabata, H. Yoneyama, *J. Eletrochem. Soc.*, **137** (1990) 1793.

- 
- <sup>75</sup> - F. Selampinar, U. Akbulut, E. Yildiz, A. Gungor, *Synth. Met.*, **89** (1997) 111.
- <sup>76</sup> - U. Akbulut, L. Toppare, A. Bozkurt, *Synth. Met.*, **82** (1996) 41.
- <sup>77</sup> - T.F. Otero, H. Grande, *J. Electroanal. Chem.*, **414** (1996) 171.
- <sup>78</sup> - T.F. Otero, H. Grande, J. Rodríguez, *Electrochim. Acta*, **41** (1996) 1863.
- <sup>79</sup> - T.F. Otero, H. Grande, J. Rodríguez, *J. Phys. Chem. B*, **101** (1997) 3688.
- <sup>80</sup> - T.F. Otero, H. Grande, J. Rodríguez, *Synth. Met.*, **76** (1996) 285.
- <sup>81</sup> - T.F. Otero, H. Grande, J. Rodríguez, *Synth. Met.*, **76** (1996) 293.
- <sup>82</sup> - J.M.Sansiñena, V.Olazábal, T.F.Otero, C.M.N.Polo da Fonseca e M.-A. De Paoli, *Journal Chemical Society, Chem. Commun.*, (1997) 2217.
- <sup>83</sup> - R.C.D. Peres, M.-A De Paoli, R.M. Torresi, *Synth. Met.*, **48** (1992) 259.
- <sup>84</sup> - M. Lien, W.H. Smyrl, M. Morita, *J. Electroanal. Chem.*, **309** (1991) 333.
- <sup>85</sup> - D. Gonçalves, B. Matvienko, L.O.S. Bulhões, *Eletrochim. Acta*, **39** (1994) 2271.
- <sup>86</sup> - A. J. Bard e L. R. Faulner, "*Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*", John Wiley & Sons, Nova Iorque, (1980).