

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

**"PROPRIEDADES FOTOELETROQUÍMICAS
DA POLIANILINA"**

Silmara das Neves

TESE DE DOUTORADO

Orientador: Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli

Campinas

1997



9721431



UNIDADE	BC		
N.º CHAMADA:			
T.unicamp			
N.º	N414p		
V.	Ex.		
TOMBO BC/	32182		
PROC.	281167		
C	<input type="checkbox"/>	D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00		
DATA	24/11/97		
N.º CPD			

CM-00103006-B

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP

N414p Neves, Silmara das
Propriedades fotoeletroquímicas da polianilina /
Silmara das Neves. -- Campinas, [SP : s.n.], 1997.

Orientador: Marco-Aurelio De Paoli

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas.
Instituto de Química.

1. Fotoeletroquímica. 2. Polímeros condutores. I.
De Paoli, Marco-Aurelio. II. Universidade Estadual de
Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Dedico este trabalho ao meu pai

João B. das Neves

(in memoriam).

"Se estas forem palavras vagas,
não as procureis esclarecer.
Escuro e nebuloso é o começo
de todas as coisas, mas não o seu fim.
E, eu prefiro que vos lembreis de mim
como de um começo...
A vida e todos os seres vivos são concebidos
na névoa e não no cristal.
E, quem sabe, se um cristal não é
uma névoa em decomposição?"

GIBRAN

Agradecimentos

- *À Deus, Nosso Pai, pela vida;*
- *Ao Prof. Lairi Hans e à “mãezinha” Luzia Pacubi, pelo fortalecimento espiritual;*
- *Aos meus pais, João (in memoriam) e Anita, pelo amor e oportunidade de estudo;*
- *Ao meu marido, Silvio, pelo amor e auxílio em todos os momentos;*
- *Ao meu filho, Leon, pela felicidade que a sua vida me trouxe;*
- *Às minhas irmãs, Eliane e, em especial, à Priscila, pelo apoio nos momentos mais difíceis;*
- *Ao Marco-Aurelio, pela orientação, compreensão e amizade. Mais que um agradecimento fica a minha admiração pelo seu trabalho.*
- *À Carla N.P. da Fonseca, pela amizade e “idéias de como conquistar o mundo”;*
- *Ao Emerson Giroto, pelo auxílio “informático”;*
- *Ao Marco M. de Sá pelo auxílio “inesperado”;*
- *À todos os amigos do laboratório: Ana Flávia, Daltamir, Dermeval, Dirnei, Liliana, Márcia, Márcio, Milena, Milene, Oscar, Patrícia, Rita, Roselena, Sérgio, Walter e Wilson que, através da paciência e compreensão, me auxiliaram na elaboração e conclusão deste trabalho,*
- *A todos os funcionários do Instituto de Química, em especial, à Lucia, pelas microscopias;*
- *À FAPESP, pelo auxílio financeiro através do processo 93/0245-8.*
- *Ao CNPq, pelo auxílio financeiro destinado ao “Laboratório de Polímeros Condutores e Reciclagem”.*

ÍNDICE

RESUMO

ABSTRACT

INFORMAÇÕES CURRICULARES

ABREVIAÇÕES

CAPÍTULO 1 - Introdução Geral

1.1 - POLÍMEROS INTRINSICAMENTE CONDUTORES	1
1.2 - POLIANILINA	4
1.2.1 - <i>Aspectos históricos</i>	4
1.2.2 - <i>Estrutura e Síntese</i>	4
1.2.3 - <i>Mecanismos de Polimerização</i>	8
1.2.4 - <i>Condutividade Elétrica</i>	10
1.2.5 - <i>Aplicações da Polianilina</i>	15
1.2.6 - <i>Objetivos</i>	17
1.2.7 <i>Propriedades Fotoeletroquímicas</i>	17
1.3 - REFERÊNCIAS	20

CAPÍTULO 2 - Preparação e Caracterização de Filmes de Pani

2.1 - INTRODUÇÃO	24
2.1.1 - <i>Acetato de Celulose</i>	26

2.2 - METODOLOGIA	28
2.2.1 - Preparação de Filmes	28
2.2.1.1 - Síntese da Polianilina	28
2.2.1.2 - Preparação da Solução de Acetato de Celulose	30
2.2.1.3 - Preparação do Compósito Pani pó/AC	31
2.2.1.4 - Preparação do Compósito Pani/AC	31
2.2.1.5 - Determinação da espessura dos filmes	31
2.2.2 - Caracterização	32
2.2.2.1 - Eletroquímica - Voltametria Cíclica	32
2.2.2.2 - Espectroscopia de Absorção UV-Visível	33
2.2.2.3 - Espectroscopia de Reflectância Difusa	34
2.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
2.3.1 - Caracterização Eletroquímica - Voltametria Cíclica	34
2.3.2 - Espectroscopia de Absorção UV-Visível	37
2.3.3 - Espectroscopia de Reflectância Difusa	41
2.4 - REFERÊNCIAS	43

CAPÍTULO 3 - Comportamento Fotoeletroquímico da Polianilina

3.1 - INTRODUÇÃO	45
3.1.1 - Modelo de Bandas	46
3.1.2 - Geração de Portadores de Carga	48
3.1.3 - Interface Semicondutor/Eletrólito	49
3.1.4 - O Efeito Fotoeletroquímico	53
3.2 - METODOLOGIA	55
3.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
3.4 - CONCLUSÕES	65
3.5 - REFERÊNCIAS	67

CAPÍTULO 4 - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	
4.1 - INTRODUÇÃO	68
4.1.1 - <i>EIE no Estudo da Polianilina</i>	72
4.2 - METODOLOGIA	73
4.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	74
4.3.1 - <i>EIE: Cella eletroquímica no escuro</i>	74
4.3.2 - <i>EIE: Investigação do efeito da membrana de acetato de celulose na impedância do sistema</i>	82
4.3.3 <i>EIE: Cella eletroquímica no escuro e sob iluminação</i>	84
4.3.2.1 - <i>Análise da região de altas frequências ($> 10^4$ Hz)</i>	84
4.3.2.2 - <i>Análise da região de baixas frequências ($< 10^1$ Hz)</i>	87
4.4 - CONCLUSÕES	96
4.5 - REFERÊNCIAS	98
CAPÍTULO 5 - Dispositivo Fotoeletroquímico Sólido -	
5.1 - INTRODUÇÃO	101
5.2 - METODOLOGIA	105
5.2.1 - <i>Preparação do eletrólito polimérico</i>	105
5.2.2 - <i>Montagem do dispositivo sólido</i>	105
5.2.3 - <i>Caracterização do dispositivo sólido</i>	106
5.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	107
5.3.1 - <i>Eletrólito polimérico</i>	107
5.3.2 - <i>Dispositivo fotoeletroquímico</i>	109
5.4 - CONCLUSÕES	111
5.5 - REFERÊNCIAS	113
CAPÍTULO 6 - Conclusões Gerais	115
CAPÍTULO 7 - Perspectivas	118

Resumo

"Propriedades Fotoeletroquímicas da Polianilina"

Silmara das Neves

Orientador: Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli

Laboratório de Polímeros Condutores, Instituto de Química,

Universidade Estadual de Campinas

Palavras-chave: polianilina, fotoeletroquímica, polímeros condutores.

As fotocaracterísticas da junção polianilina-eletrólito têm sido investigadas visando a possibilidade da sua utilização como material fotoativo de baixo custo e células solares de grande área. Investigamos comparativamente a resposta fotoeletroquímica de 3 tipos de filmes: (1) Filme de Pani (eletroquímico), (2) Compósito Pani/AC (Acetato de Celulose) e (3) Compósito Pani pó/AC.

Determinamos, através do estudo das propriedades fotoeletroquímicas da polianilina, que este polímero pode se comportar como semicondutor do tipo-n ou -p em função do potencial aplicado. Constatamos que filmes de Pani suportados em membranas de acetato de celulose, apresentam uma fotocorrente mais intensa em função do aumento da área superficial do polímero exposta ao eletrólito. A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica se mostrou sensível às variações dos processos cinéticos e difusionais induzidos pela irradiação. Determinamos o potencial de banda plana e estimamos a densidade de cargas na região de carga espacial. Montamos um protótipo de dispositivo fotoeletroquímico sólido com o filme de Pani/AC, utilizando como eletrólito sólido a poliepicloridrina co-óxido de etileno (Hydrin-C®) contendo sal de lítio e o par redox. O dispositivo apresentou resposta fotoeletroquímica e inversão de comportamento p/n em função do potencial aplicado.

Concluimos que é viável a utilização da Pani em dispositivos fotoeletroquímicos sólidos e de junção líquida, havendo a vantagem adicional de adequar a sua foto-resposta (anódica ou catódica) a um objetivo previamente estabelecido.

Abstract

"Photoelectrochemical Properties of Polyaniline"

Silmara das Neves

Supervisor: Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli

Laboratório de Polímeros Condutores, Instituto de Química,

Universidade Estadual de Campinas

Key-words: polyaniline, photoelectrochemistry, conductor polymer.

The photocharacteristics of the polyaniline-electrolyte junction has been investigated in order to check the possibility of using it as a low cost photoactive material and large area solar cells. We compared the photoelectrochemical response of 3 types of films: (1) Polyaniline film (electrochemically synthesized), (2) Pani/CA composite (cellulose acetate) - and (3) Pani powder/CA composite.

It could be detected, through the study of the photoelectrochemical properties of Pani, that this polymer can behave as a semiconductor of n- or p-type relative to the applied potential. We observed that Pani films supported in cellulose acetate membranes show a more intense photocurrent due to the increase of the superficial area of the polymer, exposed to the electrolyte. The irradiation effect of the film was also investigated by impedance electrochemical spectroscopy. This technique was sensible to the variations of kinetic and diffusional processes induced by irradiation. We determined the flat band potential and estimated the charge density in the space charge region of the polymer. A prototype of a solid photoelectrochemical display was build up with the Pani/CA film, using Hydrin-C containing Lithium salt and the redox pair, as the solid electrolyte. This display showed photoelectrochemical response and inverted p/n behavior relative to the applied potential.

We concluded that the utilization of Pani in solid and liquid junction photoelectrochemical displays is possible, having additional advantage of matching its photoresponse (anodic or cathodic) to a previous established target.

INFORMAÇÕES CURRICULARES

Silmara das Neves

1.1) Formação Acadêmica

Doutorado em Química, na área de Inorgânica

Instituto de Química da UNICAMP - Laboratório de Polímeros Condutores
Início em Setembro de 1992

Tese: "Propriedades Fotoeletroquímicas da Polianilina"

Orientador: Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli

CNPq/FAPESP (proc. 93/0245-8)

Mestrado: Química

Instituto de Química da UNICAMP - Laboratório de Polímeros Condutores
em colaboração com a Divisão de Optoeletrônica do CPqD-TELEBRÁS

Outubro de 1989 a agosto 1992

Tese: "*Etching* Químico a Cristais de InP"

Orientador: Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli

TELEBRÁS/FAEP-UNICAMP

Graduação

Instituto de Química da UNICAMP

Bacharelado em Química

Março de 1985 a Dezembro de 1988.

1.2) Trabalhos publicados em periódicos internacionais

S. das Neves, C.N.P. da Fonseca, S. Hartinger e M.-A. De Paoli, "Photoelectrochemical Impedance Spectroscopy of Polyaniline", submetido ao **J. Electrochem. Soc.** em junho de 1997.

S. das Neves, C.N.P. da Fonseca e M.-A. De Paoli, "Photoelectrochemical Characterization of Electrodeposited Polyaniline", **Synth. Met.**, no prelo.

S. das Neves e M.-A. De Paoli, "Monitoring the Organic Cleaning Process of InP Crystals by Contact-Angle Measurement", **Semicond. Sci. Technol.**, **9**, 1719 (1994).

S. das Neves e M.-A. De Paoli, "A Quantitative Study of Chemical Etching of InP", **J. Electrochem. Soc.**, **140**, 2599 (1993).

1.3) Trabalhos apresentados em congressos nacionais e internacionais

D.J. Maia, S. das Neves, O.L. Alves e M.-A. De Paoli, "*Photoelectrochemical Measurements of Polyaniline Growth in a Layered Material*", aceito para apresentação no 48th Annual Meeting International Society of Electrochemistry, Paris, França, setembro de 1997.

M.-A. De Paoli, E.M. Giroto, S. das Neves, W.A. Gazotti Jr. e L. Micaroni, "*Tailoring the Optical Properties of Conductive Polymers by Electrochemical Synthesis*", aceito para apresentação no 48th Annual Meeting International Society of Electrochemistry, Paris, França, setembro de 1997.

S. das Neves, C.N.P. da Fonseca e M.-A. De Paoli, "*Study of the Photoelectrochemical Effect in Polyaniline by Electrochemical Impedance Spectroscopy*", aceito para apresentação no WEEPF97, Dourdan, França, setembro de 1997.

S. das Neves, C.N.P. da Fonseca e M.-A. De Paoli, "*Pt/Pani(AC)//Hydrin-C, LiClO₄, I₂, I//ITO: um Dispositivo Fotoeletroquímico Sintonizável*", EQ-24, 20^a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, MG, maio de 1997.

S. das Neves, C.N.P. da Fonseca e M.-A. De Paoli, "*Application of Polyaniline/Cellulose Acetate in Photoelectrochemical Devices*", 5th. Latin American and 3rd. Ibero American Polymer Symposium 1996, pg.440, Mar del Plata, Argentina, dezembro de 1996.

S. das Neves, C.N.P. da Fonseca e M.-A. De Paoli, "*Estudo Fotoeletroquímico da Polianilina*", X Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, pg.528, São Carlos, SP, outubro de 1996.

S. das Neves e M.-A. De Paoli, "*Photoelectrochemical Impedance Spectroscopy Measurements for Polyaniline*", pg. P2b-6, Balatonfured, Hungria, setembro de 1996.

S. das Neves, C.N.P. da Fonseca, A. Boyle e M.-A. De Paoli, "*Photoelectrochemical Impedance Measurements of Electrodeposited Polyaniline*", International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, pg.398, Snowbird, Estados Unidos, junho de 1996.

S. das Neves e M.-A. De Paoli, "*Comportamento Fotoeletroquímico da Polianilina Suportada em Membranas de Acetato de Celulose*", EQ-21, 19^a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, MG, maio de 1996.

S. das Neves e M.-A. De Paoli, "*Método Alternativo de Preparação de Filmes de Polianilina Sintetizada Quimicamente*", QM-067, 18^a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambu, MG, maio de 1995.

Abreviações

ICP - *intrinsically conducting polymers*

Pani - polianilina

pK_a - constante de dissociação do ácido

ECS - eletrodo de calomelano saturado

PET - poli (tereftalato de etileno)

STM - *scanning tunneling microscopy*

i - corrente

n - número de elétrons

F - constante de Faraday

A - área geométrica do eletrodo

K_c - constante de velocidade autocatalítica

EPR - ressonância paramagnética eletrônica

BV - banda de valência

BC - banda de condução

E_{dis} - energia necessária para distorcer o retículo

Δε_{pol} - energia de formação de um polaron

Δε_{bip} - energia de formação de um bipolaron

LED - *light emitting diodes*

MEH-PPV - poli(2-metoxi, 5-(2-etil-hexoxi)-1,4-fenileno vinileno)

PVC - poli (cloreto de vinila)

AC - acetato de celulose

UV-Vis - ultra-violeta - visível

ITO - óxido de índio dopado com estanho

Pt - platina

EPH - eletrodo padrão de hidrogênio

A - absorvância

ε - absortividade

b - caminho óptico percorrido pela irradiação num meio absorvente

c - concentração analítica.
 α - coeficiente de absorção
 $h\nu$ - energia do fóton
 E_g - energia do *band-gap*
 S - coeficiente de espalhamento
 v_p - fração em volume das espécies absorventes
 $F(R)$ - função de Kubelka-Munk
 R - reflectância
 e^- - elétron
 h^+ - buraco
 E_F - energia do nível de Fermi
 E_C - energia da banda de condução
 E_V - energia da banda de valência
 C_T - capacitância total
 C_{sc} - capacitância da região de carga espacial
 C_{dl} - capacitância da dupla camada
 E_{cz} - potencial de carga zero
 G - fluxo de portadores minoritários
 EIE - espectroscopia de impedância eletroquímica
 R_e - resistência do eletrólito + eletrodo
 R_{tc} - resistência de transferência de carga
 f - frequência de relaxação
 R_l - resistência limite
 C_l - capacitância limite
 D - coeficiente de difusão
 l - espessura do filme
 W - Warburg
 CPE - elemento de fase constante
 ω - frequência angular
 n_{CPE} - fator de dimensão
 T - elemento de difusão
 C_{sc} - capacitância da *space charge*

C_g - capacitância geométrica

EIF - espectroscopia de impedância fotoeletroquímica

E_{bp} - potencial de banda plana

E - potencial

N_D - densidade de aceptores ou doadores de carga num semiconductor

SE - junção semiconductor/eletrólito

σ - coeficiente Warburg

CF - cela fotoeletroquímica

SCALE - *symmetrically configured ac light-emitting*

THF - tetra hidro-furano

PEO - poli(óxido de etileno)

PEPI-PEO - poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) = Hydrin-C®

η - eficiência quântica

Capítulo 1

Introdução Geral

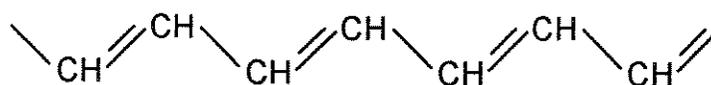
1.1 - POLÍMEROS INTRINSICAMENTE CONDUTORES

O termo “polímero condutor” abrange duas definições¹: a primeira e mais conhecida, se refere a uma mistura física de um polímero isolante com um material condutor como, por exemplo, negro de fumo ou fibra de carbono². A principal função da matriz polimérica neste caso, é servir como uma “cola”, unindo os elementos condutores numa entidade sólida. O interesse nesse tipo de material é decorrente do seu baixo custo, da durabilidade mecânica e fácil processabilidade aliados a uma razoável condutividade.

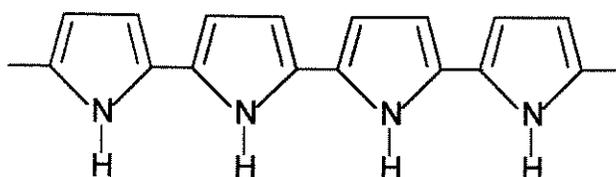
A segunda definição se aplica aos polímeros cujas cadeias ou grupos pendentos são responsáveis pela geração e propagação de portadores de cargas^{3,4}. Esses materiais também são denominados polímeros intrinsecamente condutores (ICP - *intrinsically conducting polymers*) e têm atraído a atenção de inúmeros grupos de pesquisa desde a sua descoberta⁵, tanto pela importância científica em se entender este novo fenômeno como pelo seu potencial em aplicações tecnológicas^{6,7}. As vantagens na utilização destes materiais estão, sobretudo,

relacionadas à variação da condutividade através do controle da oxidação ou redução das cadeias poliméricas e, portanto, à facilidade de transição reversível entre os estados condutor e isolante. Com relação às desvantagens, os ICPs apresentam difícil processabilidade (insolubilidade), propriedades mecânicas ruins e instabilidade térmica e ambiental¹. Utilizaremos o termo “polímero condutor” para nos referir a essa categoria dos polímeros intrinsecamente condutores.

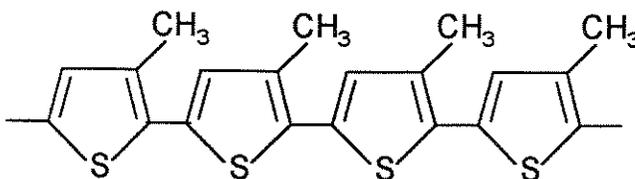
A descoberta dos polímeros condutores data de 1977 quando Shirakawa e cols.⁸ observaram que o tratamento do poliacetileno isolante com agentes dopantes, oxidantes ou redutores provocava um drástico aumento da condutividade do polímero (10^{-8} para 10^3 S.cm⁻¹). Desde então, outros polímeros condutores vêm sendo pesquisados, dentre eles, poli-heteroclicos de cinco membros como o polipirrol, politiofeno, polifurano, e poliaromáticos como polianilina (Pani) e poli(p-fenileno), Figura 1.1.



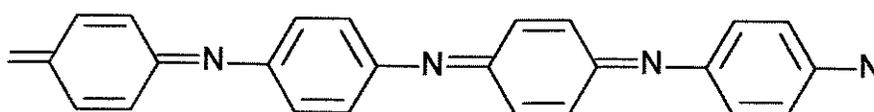
Poliacetileno



Polipirrol



Poli(3-metil-tiofeno)



Polianilina

Figura 1.1 - Estrutura de alguns polímeros condutores intrinsecos.

Como pode-se observar na Figura 1.1, os polímeros condutores intrínsecos são constituídos por cadeias hidrocarbônicas que possuem duplas ligações conjugadas. Passam de isolantes a condutores através de processos reversíveis de oxidação ou redução do sistema π conjugado. As reações de oxidação (ou redução) na cadeia poliênica têm como consequência a formação de cargas positivas (ou negativas) deslocalizadas, que são neutralizadas pela incorporação de ânions (ou cátions) chamados dopantes. Estas reações redox, também chamadas de dopagem tipo π (ou tipo-n) por analogia aos semicondutores inorgânicos, são responsáveis pela condutividade elétrica e propriedades eletroquímicas e eletrocromáticas dos polímeros intrinsecamente condutores¹.

A obtenção dos polímeros condutores, com exceção do poliacetileno, é bastante simples, sendo o método eletroquímico o mais relatado¹. A eletropolimerização tem estequiometria eletroquímica e, dependendo do polímero e das condições de síntese, esta varia de 2,2 a 2,6 F.mol⁻¹ de unidades monoméricas. Dois Faraday por mol são consumidos no processo de polimerização e, a carga excedente é usada no processo de dopagem do polímero que ocorre simultaneamente à síntese. O mecanismo de eletropolimerização para heterocíclicos de cinco membros, considera a formação de um cátion-radical do monômero, seguida do acoplamento α - α' de dois cátions radicais, com desprotonação e reconstituição do sistema aromático⁷. A reação continua com o acoplamento α - α' de cátions radicais do monômero e cátions radicais dos oligômeros que se formam.

A estabilidade do cátion radical do monômero é o fator determinante para obtenção de um polímero com elevado grau de conjugação. Um cátion radical muito estável pode difundir do eletrodo dando origem à oligômeros solúveis, enquanto que um muito reativo pode sofrer reações colaterais. As propriedades elétricas e físico-químicas do material eletrosintetizado dependem fortemente das condições de síntese, tais como, concentração do monômero, natureza do meio eletrolítico, densidade de corrente, temperatura, etc^{1,9,10}.

1.2 - POLIANILINA

1.2.1 - Aspectos históricos

O produto da oxidação da anilina em condições ácidas é conhecido desde 1862 como negro de anilina (*aniline black*)¹¹. No início do século XX os químicos orgânicos começaram a investigar a constituição do negro de anilina e dos seus produtos intermediários. Em 1910 Green e Woodhead¹² reportaram vários aspectos da polimerização oxidativa da anilina usando ácidos minerais e oxidantes como persulfato e dicromato. O estado de oxidação de cada constituinte também foi determinado através de titulação redox com $TiCl_3$. Durante esse período as propriedades elétricas e magnéticas não foram investigadas uma vez que, até então, os compostos orgânicos eram tidos como isolantes. Sabia-se, porém, que o peso molecular mínimo das oxidações primárias da anilina correspondia a uma estrutura de oito núcleos.

Quase 50 anos depois, em 1968, Surville e cols.¹³ reportaram a influência da água na condutividade da polianilina. Contudo, o interesse na polianilina surgiu somente após a descoberta, em 1977, da condutividade metálica do poliacetileno dopado com iodo⁸. O poliacetileno ainda é o polímero que apresenta maior valor de condutividade¹ igualando-se à do cobre (10^5 S.cm^{-1}). No entanto, devido à sua instabilidade térmica e ambiental, outros polímeros passaram a ser intensivamente investigados com o intuito de superar estas dificuldades.

1.2.2 - Estrutura e Síntese

A polianilina pode ser sintetizada através da oxidação química ou eletroquímica da anilina em meio ácido. O meio aquoso é preferido. A síntese do polímero pelo método químico ou eletroquímico depende da aplicação a que ele se destina¹⁴. A Pani pode ser sintetizada na forma de pó utilizando-se um oxidante químico apropriado ou na forma de filmes finos, sobre eletrodos de diferentes materiais inertes, pela oxidação eletroquímica do monômero.

Um aspecto importante na síntese da polianilina, está relacionado com a constante de dissociação do ácido (pK_a), uma vez que, o equilíbrio de protonação da polianilina envolve nitrogênios imina com $pK_{a1} = 1,05$ e $pK_{a2} = 2,55$ ¹⁵.

Independente do método de síntese utilizado, a composição química da polianilina na forma de base (não dopada) é representada por uma estrutura geral do tipo apresentado na Figura 1.2. Essa estrutura consiste de y e $(1-y)$ unidades repetitivas das espécies reduzidas (Figura 1.3a) e oxidadas (Figura 1.3b)^{4,12}.

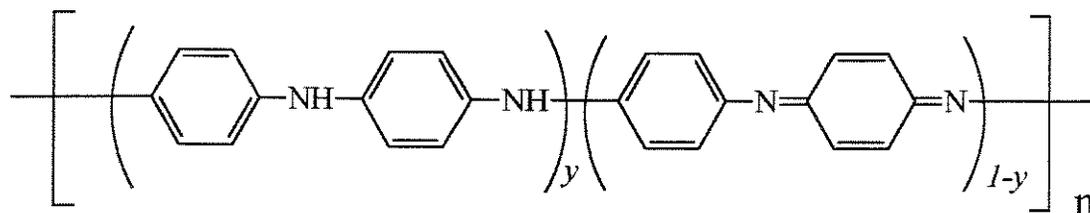


Figura 1.2 - Estrutura da polianilina na forma de base (não dopada)⁴.

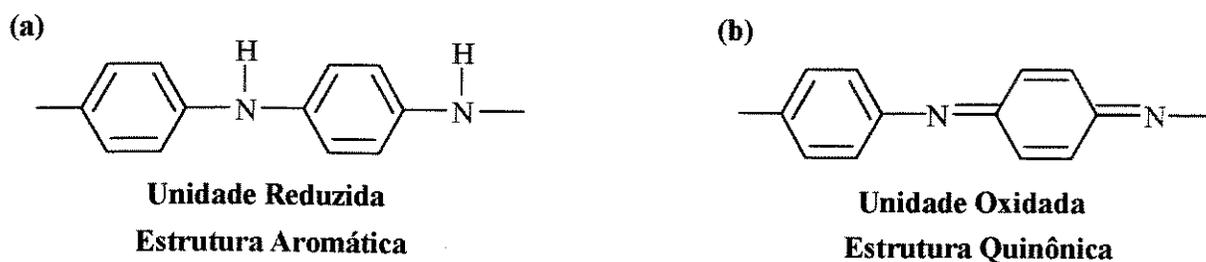


Figura 1.3 - Unidades repetitivas reduzidas (a) e oxidadas (b) presentes na estrutura da Pani.

O valor de y pode variar continuamente entre 1, para o polímero completamente reduzido (contendo somente nitrogênios amina) e zero, no caso do polímero completamente oxidado (contendo somente nitrogênios imina)¹². Um aspecto que difere a Pani dos outros polímeros condutores é a presença do átomo de nitrogênio entre os anéis fenis da cadeia. A presença do nitrogênio confere à cadeia uma flexibilidade química que leva à existência de vários estados fundamentais que correspondem à diferentes estados de oxidação do polímero. Os diferentes graus de oxidação da polianilina (Figura 1.4) são designados pelos termos leucoesmeraldina, protoesmeraldina, esmeraldina, nigranilina e pernigranilina quando y for igual a 1; 0,75; 0,5; 0,25 e 0, respectivamente. Os átomos de nitrogênio podem ser protonados parcial ou totalmente para produzir sais correspondentes. O grau de protonação da base polimérica depende do seu estado de oxidação e do pH do meio ácido aquoso. O estado de oxidação esmeraldina é a forma na qual, após a dopagem, a Pani alcança os maiores valores de condutividade.

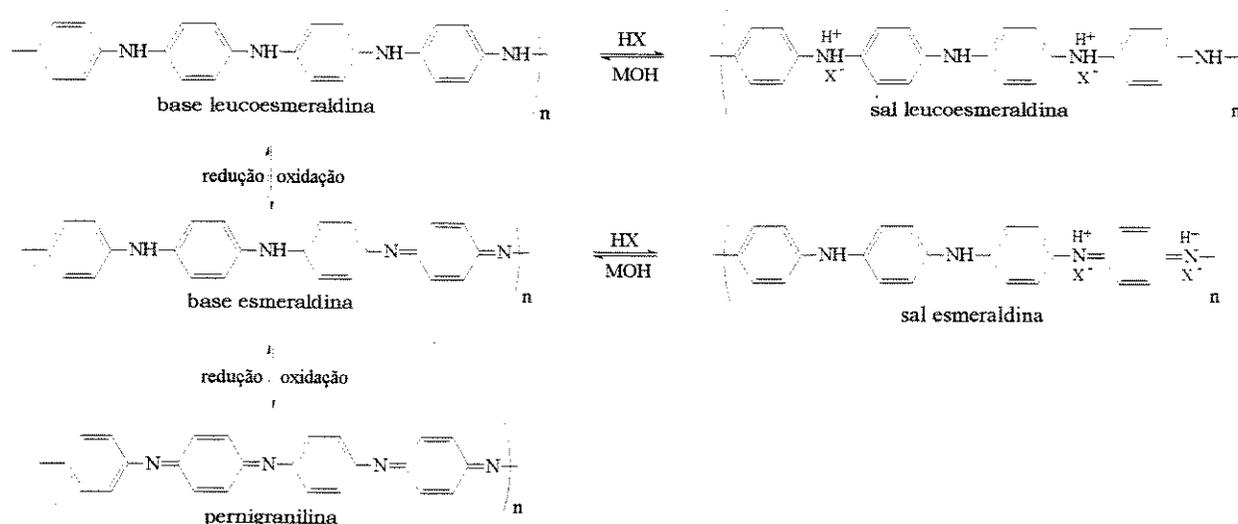


Figura 1.4 - Representação esquemática dos processos redox e de protonação da polianilina.

A síntese química convencional^{16,17,18} da Pani tem a grande vantagem de produzir um polímero de alto peso molecular¹⁹ e de elevada pureza, que pode ser obtido em grandes quantidades, diretamente no estado dopado, na forma de um pó verde escuro²⁰. A síntese é conduzida em meio ácido [inorgânico: HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, HClO₄ poliácidos: poli(vinil sulfônico, poli(estireno sulfônico) e, ácidos funcionalizados como, cânfor-sulfônico e dodecilbenzeno sulfônico] podendo-se utilizar uma variedade de agentes oxidantes: (NH₄)₂S₂O₈, MnO₂, Cr₂O₄, H₂O₂, K₂Cr₂O₇¹⁰. A principal função do oxidante é remover um próton da molécula da anilina, sem que se forme uma ligação de coordenação forte entre o substrato/intermediário ou com o produto final.

O sistema mais comum utiliza o persulfato de amônio em soluções aquosas de HCl, com pH entre 0 e 2^{21,22,23}. A concentração de monômeros utilizada varia de 0,01 a 2M. A razão molar de agente oxidante por monômero na síntese varia, geralmente, entre 1 e 2 sendo que, procura-se utilizar a menor quantidade de oxidante possível para evitar a degradação oxidativa do polímero formado²⁴.

A síntese eletroquímica^{9,16,17} da polianilina possui algumas vantagens sobre a síntese química: não necessita de agente oxidante e catalisador; a caracterização *in situ* por técnicas espectroscópicas é relativamente fácil, além do polímero ser obtido diretamente na forma de filmes, cuja espessura pode ser controlada através da carga elétrica consumida durante a síntese^{20,25}. No entanto, para o estudo das propriedades físicas e aplicações tecnológicas a síntese química tem sido mais indicada, uma vez que permite a obtenção de uma grande

quantidade do polímero enquanto que, a quantidade de polímero sintetizada via eletroquímica é limitada pelas dimensões do eletrodo de trabalho.

A polimerização eletroquímica ocorre pela oxidação anódica da anilina (0,80 V vs. ECS - Eletrodo de Calomelano Saturado) sobre um eletrodo inerte como Pt, Au, vidro condutor, ou outros materiais menos comuns como o carbono vítreo e PET condutor [poli (tereftalato de etileno)]. Na reação ocorre a transferência de cargas entre as duas fases, eletrodo/eletrólito, associada à variação do portador de carga (elétrons no metal e íons no eletrólito). A reação de síntese depende do potencial aplicado no eletrodo e é de natureza interfacial, com as espécies do meio reacional sendo transportadas da interface ou em direção a ela²⁶.

A velocidade de reação no eletrodo é convenientemente medida na forma de corrente elétrica uma vez que, cada reação elementar é acompanhada pela transferência de uma unidade de carga através da interface²⁷.

Existem três métodos de síntese eletroquímica:

- Galvanostático: onde a corrente é mantida constante;
- Potenciostático: onde o potencial é mantido constante;
- Potenciodinâmico: onde o potencial é variado entre dois limites de potencial (voltametria cíclica).

Através de microscopia eletrônica de varredura²⁸ e mais recentemente, com a microscopia de tunelamento (STM - Scanning Tunneling Microscopy)²⁹ constatou-se que o método potenciodinâmico resulta em filmes mais homogêneos e ordenados.

A polimerização é um processo auto-catalítico³⁰ e obedece a lei $i/nFA = K_c$, onde K_c é a constante de velocidade autocatalítica, possuindo o valor aproximado de $0,47 \text{ s}^{-1}$ para um filme de 140 nm^3 . A variação de cor associada com a polianilina em meio ácido aquoso abrange o amarelo transparente em $-0,2\text{V}$, o verde acima de $0,4\text{V}$ e o azul escuro acima de $0,7\text{V}$ vs. ECS. A reação é coulombicamente reversível e estável para varredura de potencial abaixo de $0,7\text{V}$. O número de ciclos redox no qual o material se mantém estável, depende do intervalo de potencial utilizado, da espessura do filme, do eletrólito³² e do substituinte presente na polianilina^{33,34}.

1.2.3 - Mecanismo de Polimerização

A grande variedade de métodos empregados na preparação da polianilina resulta na formação de produtos cuja natureza e propriedades diferem muito. Como resultado de muitos estudos realizados sobre a Pani e seus derivados, vários mecanismos de polimerização têm sido propostos por diferentes autores. No entanto, é de comum acordo^{16,35,36} que a primeira etapa de oxidação da anilina é a formação do cátion radical a qual, é independente do pH do meio de síntese (Figura 1.5).

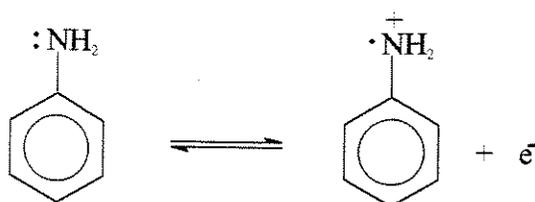


Figura 1.5 - A primeira etapa na formação da polianilina é a geração do cátion radical, independente das condições de pH.

Este cátion radical é estabilizado por ressonância e pode ser representado pelas formas canônicas¹⁶ apresentadas na Figura 1.6:

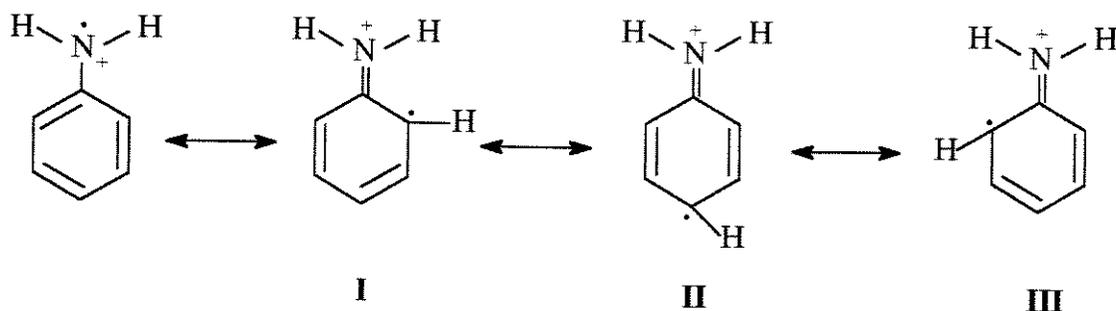


Figura 1.6 - Formas canônicas que representam o cátion radical estabilizado por ressonância.

O mecanismo de polimerização da anilina proposto por Geniès e cols.¹⁶ a partir de estudos espectroscópicos, está exemplificado na Figura 1.7:

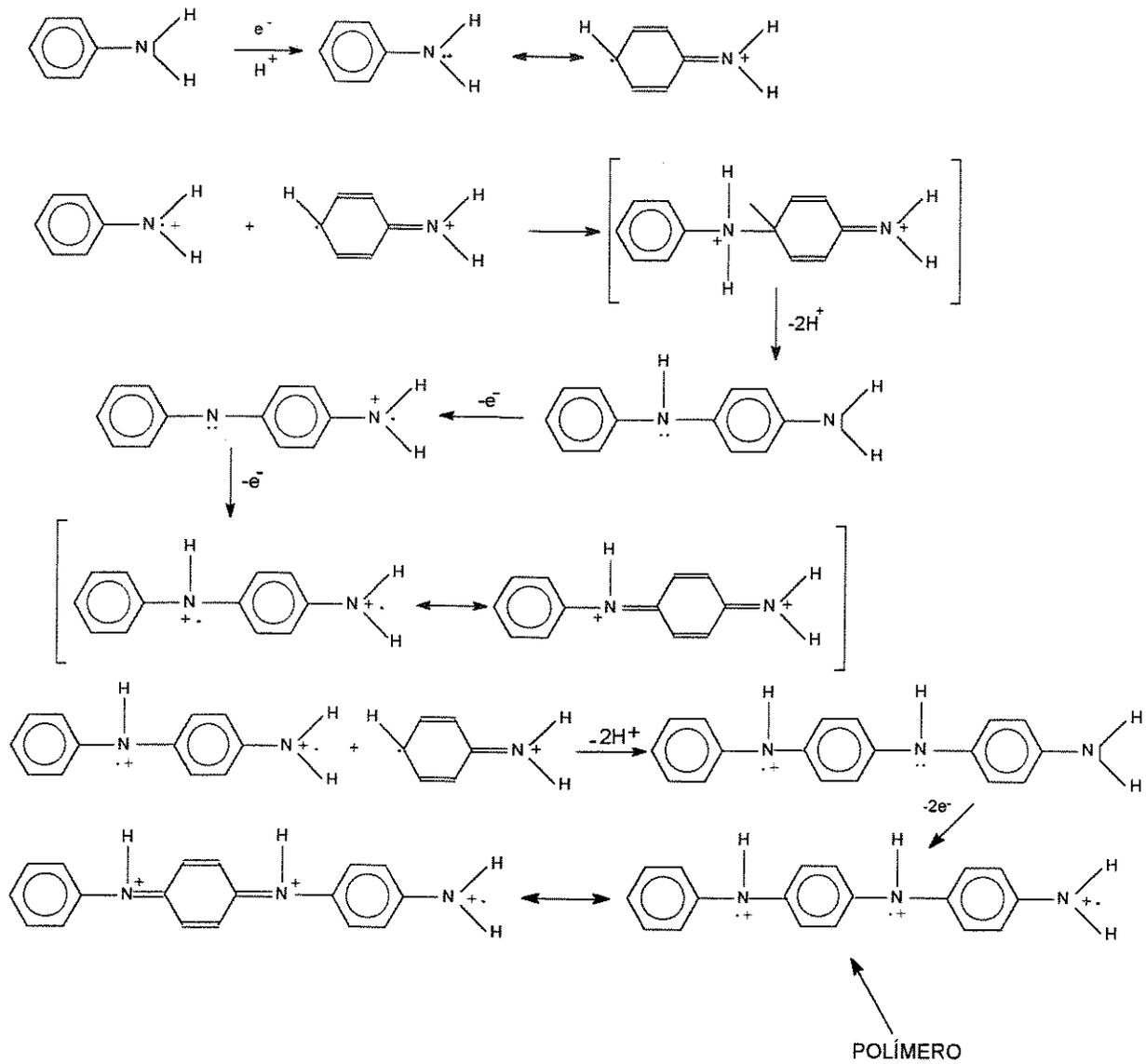


Figura 1.7 - Mecanismo de reação do acoplamento do cátion radical da anilina resultando na formação do polímero linear.

Contudo, o acoplamento na posição *para* não é exclusivo. O cátion radical pode ter acoplamento na posição *orto* resultando na formação de um polímero com ramificações³⁷ (Figura 1.8).

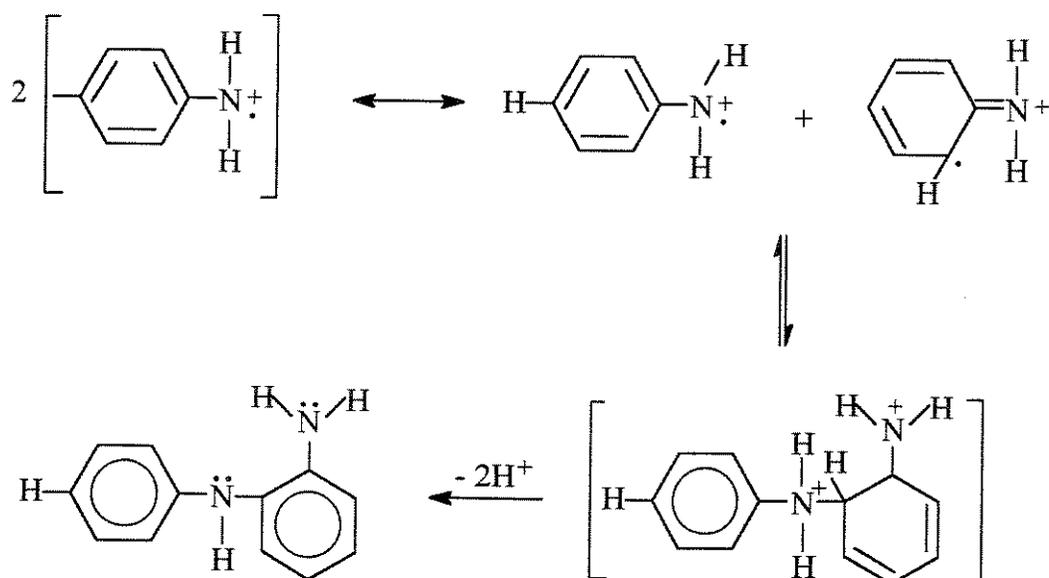


Figura 1.8 - Acoplamento do cátion radical na posição orto.

1.2.4 - Condutividade Elétrica

A condução elétrica na polianilina depende de duas variáveis³⁸: o grau de oxidação e o grau de protonação das cadeias poliméricas e envolve, portanto, um novo conceito de condutividade em polímeros condutores^{21,39,40}. A oxidação depende do potencial, podendo ocorrer via eletroquímica, através de uma reação de transferência de cargas, ou quimicamente pela reação do polímero com um agente oxidante apropriado⁴¹.

No entanto, não basta que a polianilina se apresente na sua forma oxidada para que haja condução. A base esmeraldina não necessita de oxidação ou redução para tornar-se condutora. Por simples protonação, isto é, sem que ocorra alteração no número de elétrons (oxidação ou redução) associados à cadeia polimérica, obtém-se uma fase altamente condutora¹⁵. Este processo é conhecido por dopagem, em analogia aos semicondutores inorgânicos. Neste ponto, vale ressaltar que a “dopagem” representa um efeito chave para os polímeros condutores mas, apesar da analogia de nomenclatura, difere da dopagem dos semicondutores inorgânicos. Na dopagem de um polímero, as impurezas não são introduzidas nas cadeias, mas sim nas suas vizinhanças. A interação impureza-cadeia gera deformações na cadeia e defeitos carregados localizados, responsáveis pelo aumento de condutividade³³.

A protonação da base de esmeraldina^{21,40} (azul) em solução aquosa de HCl 1,0M produz um aumento de 10 ordens de grandeza na condutividade, levando à formação do sal hidrocloreto de esmeraldina (verde na forma dopada). A desprotonação ocorre reversivelmente por tratamento semelhante com solução aquosa básica. A base de esmeraldina pode ser dopada também com um ácido protônico (ácido de Brønsted) não ocorrendo assim, mudança no número de elétrons associados à cadeia polimérica.

Estudos de ressonância paramagnética eletrônica^{42,43,44} (EPR) mostraram que a polianilina com máximo nível de dopagem (grau de protonação de 50% = forma esmeraldina) é fortemente paramagnética e que a susceptibilidade magnética de Pauli (independente da temperatura) aumenta linearmente com o grau de protonação.

A condutividade elétrica dos polímeros foi primeiramente explicada com base no Modelo de Bandas⁷. Num polímero, como em um cristal, a interação da cela unitária do polímero com todos os seus vizinhos, leva à formação de bandas eletrônicas. Os níveis eletrônicos ocupados de mais alta energia constituem a banda de valência (BV), e os níveis eletrônicos vazios de mais baixa energia, a banda de condução (BC). Estes estão separados por uma faixa de energia proibida chamada *band-gap*⁴⁵, cuja largura determina as propriedades elétricas intrínsecas do material. O aumento da condutividade do poliacetileno na presença de agentes oxidantes ou redutores foi explicado assumindo-se que na dopagem tipo-p (agente oxidante) ou tipo-n (agente redutor), os elétrons eram removidos do topo da banda de valência ou adicionados na banda de condução, respectivamente, em analogia ao mecanismo de geração de portadores de cargas em semicondutores inorgânicos. Entretanto, esse modelo de bandas unidimensional não explicava o fato da condutividade da polianilina, do poli(p-fenileno) e do polipirrol estar associada à portadores de carga com spin zero e não aos elétrons desemparelhados⁴⁶.

As duas formas de ressonância, aromática e quinônica, possíveis para polianilina e outros polímeros cíclicos, não são energeticamente equivalentes. Estes polímeros são denominados, portanto, não-degenerados. Em polímeros com estados fundamentais não-degenerados, o mecanismo de condução mais aceito na literatura^{16,20,47}, se dá via polarons e bipolarons (defeitos).

Da mesma forma que em qualquer sólido, num polímero o processo de ionização resulta na criação de uma lacuna no topo da banda de valência. Neste caso, três observações podem ser feitas⁴⁶.

- 1- Pela definição exata do processo, nenhuma relaxação geométrica (distorção do retículo) ocorre na cadeia polimérica;
- 2- A carga positiva gerada permanece deslocalizada sobre toda a cadeia polimérica;
- 3- A presença de uma lacuna (nível desocupado) no topo da banda de valência confere um caráter metálico ao processo.

Contudo, em sólidos unidimensionais, dos quais os polímeros condutores fazem parte, pode ser energeticamente favorável localizar a carga que aparece sobre a cadeia (criando um defeito) e ter, ao redor dessa carga, uma distorção local do retículo (relaxação). Este processo resulta no aparecimento de estados eletrônicos localizados no interior do *band-gap*, produzidos pela instabilidade de Peierls (“qualquer condutor unidimensional é instável, sujeito a transformações estruturais que podem torná-lo semiconductor⁴⁸) conforme ilustra a Figura 1.9. No entanto, ao contrário dos outros polímeros condutores, na Pani surgem parâmetros adicionais que contribuem para o aparecimento desses defeitos. Esses parâmetros, que são independentes mas que contribuem conjuntamente para a formação do *band-gap* são: a energia de deslocalização dos elétrons e a repulsão estérica entre os anéis, que os desviam de uma estrutura planar além de provocar a alternância no comprimento das ligações.

Considerando o caso da oxidação, isto é, a remoção de um elétron da cadeia, a energia de ionização é diminuída por uma quantidade $\Delta\epsilon$. Se $\Delta\epsilon$ é maior do que a energia E_{dis} necessária para distorcer o retículo localizado ao redor da carga, este processo de localização de carga é favorecido em relação ao processo de deslocalização de carga sobre toda a cadeia polimérica (item 2). Nessa situação, ocorre a formação de um polaron, que pode ser interpretada como uma redistribuição de elétrons π , que polariza a cadeia polimérica apenas localmente, produzindo uma modificação de curto alcance na distribuição espacial dos átomos⁴⁸ (desvio da planaridade dos ângulos de rotação dos anéis). Em termos químicos, um polaron consiste em um íon-radical com carga unitária e $spin = 1/2$, associado a uma distorção do retículo e à presença de estados localizados no *band-gap*⁴⁶. Possui este nome porque estabiliza-se polarizando o meio ao seu redor, provocando a deformação do retículo. No processo de formação do polaron a banda de valência permanece cheia e a banda de condução vazia, não há portanto, o aparecimento do caráter metálico uma vez que o nível parcialmente ocupado está localizado no *band-gap* (Figura 1.9b).

Quando um segundo elétron é removido da cadeia, podemos ter duas situações: ou o elétron é removido da cadeia polimérica ocasionando a criação de mais um estado polaron ou,

é removido do estado polaron já existente. No último caso, ocorre a formação de um bipolaron, que é definido como um par de cargas iguais (dicátion) com $\text{spin} = 0$, associado a uma forte distorção do retículo. As duas cargas positivas no bipolaron não são independentes mas, atuam como um par, de maneira análoga ao par de Cooper na teoria Bardeen-Cooper-Schrieffer da supercondutividade⁴⁹, que consiste em dois elétrons acoplados a uma vibração do retículo, ou seja, um fonon. A formação do bipolaron é favorecida em relação à formação de dois polarons, uma vez que, o ganho de energia decorrente da interação de duas cargas com o retículo, é maior do que a repulsão coulômbica entre as cargas de mesmo sinal⁴⁶, Figura 1.9c.

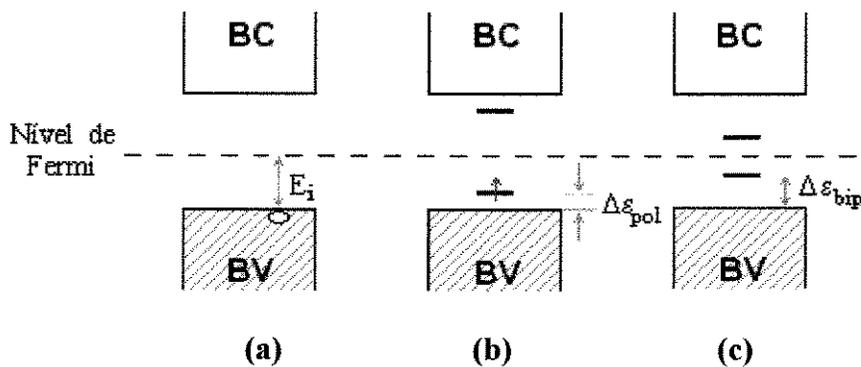


Figura 1.9- Ilustração da estrutura de bandas de uma cadeia polimérica no caso de (a) um processo de ionização vertical, (b) formação de um polaron e (c) formação de um bipolaron.

Portanto, assim como nos semicondutores inorgânicos, os polímeros condutores devem ser dopados para apresentar maior condutividade. Entretanto, de forma diferente dos semicondutores, os portadores de carga não são elétrons ou buracos localizados no interior de bandas e, sim, defeitos carregados, os polarons e os bipolarons, localizados ao longo da cadeia polimérica. Esta particularidade influencia diretamente o mecanismo de transporte no interior da cadeia do polímero.

Estudos⁴⁰ sugerem que a protonação da polianilina não é homogênea, mas que ocorre a formação de domínios completamente protonados, que originam ilhas metálicas embebidas em regiões não protonadas isolantes. Nessas cadeias poliméricas protonadas e condutoras, os polarons são formados por injeção de carga. Em altos níveis de dopagem eles tenderiam a se combinar em bipolarons, porém, a formação de um bipolaron é impedida, muitas vezes, pela desordem ou efeitos de finais de cadeias. A nível molecular um polímero é uma seqüência ordenada de unidades monoméricas. O grau de insaturação e conjugação influencia o transporte de cargas que ocorre então, através de “saltos” dos portadores de carga (polarons e bipolarons) de um estado localizado a outro, num mecanismo do tipo *hopping*^{16,33}. Nesse

aspecto, a condutividade elétrica é limitada pela mobilidade dos portadores de carga e, pode ser melhorada pelo aumento da orientação uniaxial de filmes e fibras de polianilina^{50,51}.

O fenômeno de transporte eletrônico intermolecular tem sido interpretado através desse modelo que considera o polímero formado por pequenas ilhas condutoras (“metálicas”) separadas por barreiras isolantes. Na presença de espécies móveis, estas barreiras mostram-se relativamente diminuídas, suportando a hipótese da criação de uma rede de percolação intercadeias⁵². Portanto, no processo de condução em polímeros três processos estão envolvidos com relação à mobilidade dos portadores de carga: o transporte intramolecular, o transporte intermolecular (ou intercadeia) e o contato entre partículas, como ilustra a Figura 1.10².

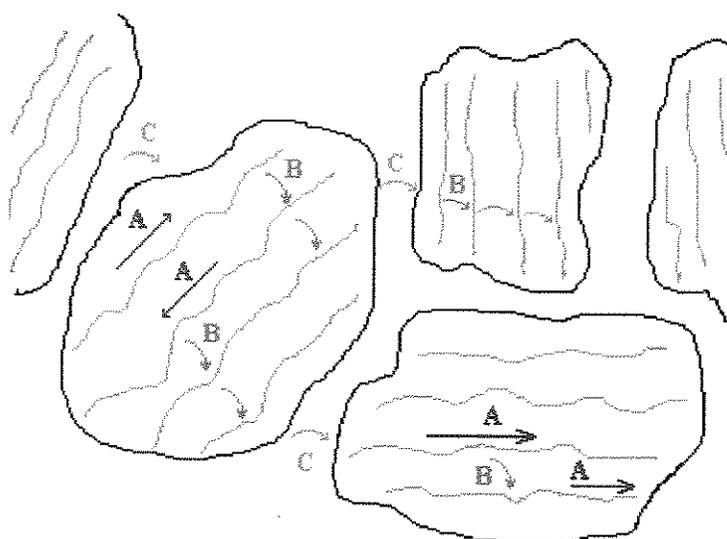


Figura 1.10 - Rede de condutividade em um polímero intrinsecamente condutor. *A* indica o transporte intramolecular, *B* o transporte intercadeia e *C* o transporte interpartículas.

Outros fatores que influenciam o transporte de cargas nos polímeros são: as condições de síntese, que determinam o alinhamento das cadeias poliméricas e o dopante utilizado (inorgânico, orgânico ou poliácido).

A conexão do transporte dentro da rede polimérica é também influenciada pela estrutura da molécula do dopante. O dopante, além de gerar os portadores de carga através da reorganização da estrutura (modificação química) também produz ligações intermoleculares que afetam o transporte de carga.

1.2.5 - Aplicações da Polianilina

A polianilina e polímeros derivados da anilina são, sem dúvida, os polímeros condutores que têm recebido maior atenção nos últimos anos devido a estabilidade química da sua forma condutora em condições ambientais, facilidade de polimerização e dopagem, baixo custo do monômero e suas propriedades únicas. O interesse da comunidade científica nos polímeros condutores, é resultante das complexidades, alterações e potencialidades tecnológicas destes materiais. Esse interesse é demonstrado até hoje, pela inúmera quantidade de artigos e patentes que constam da literatura. Uma confirmação deste fato pode ser obtida pesquisando-se o *Chemical Abstracts* onde, somente em 1996, foram publicados 518 trabalhos contendo a palavra “polianilina” em seus títulos.

Inúmeras aplicações tecnológicas têm sido desenvolvidas para polímeros condutores, em especial para a polianilina que se apresenta como líder nessa área. De uma forma geral, a aplicação tecnológica dos polímeros condutores costuma ser baseada³³:

1. Na condutividade do polímero condutor puro ou de uma blenda do polímero condutor com um polímero convencional (aplicação em diodos emissores de luz, filmes para dissipação de carga estática, blindagem eletromagnética, etc);
2. Nas propriedades eletroquímicas de oxi-redução do polímero (utilização como material catódico em baterias recarregáveis, janelas electrocrômicas, capacitores, dispositivos fotoeletroquímicos, fotogalvânicos e fotovoltaicos, etc);
3. Na formação de estados excitados no polímero (componente de dispositivos para ótica não-linear, etc);
4. Na morfologia/microestrutura do polímero (obtenção de membranas seletivas a gases e íons, etc).

A Figura 1.11 mostra algumas aplicações conhecidas e propostas para a polianilina, em função das suas propriedades²⁷:

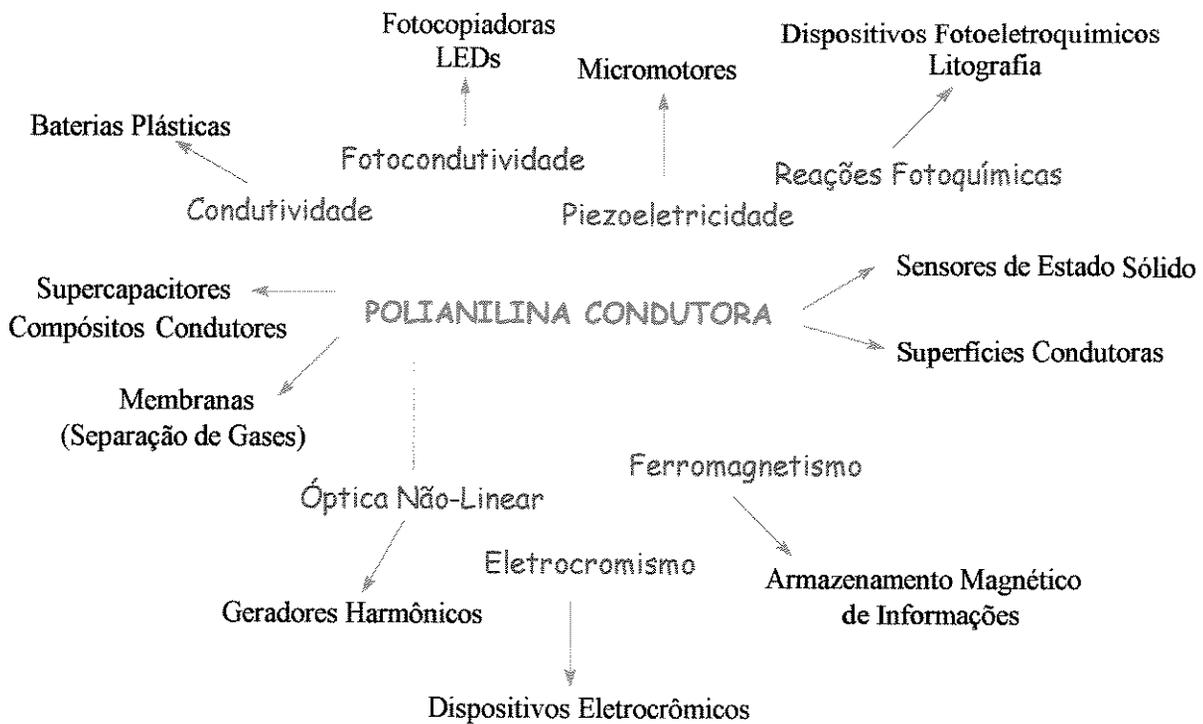


Figura 1.11 - Esquema mostrando várias aplicações conhecidas e propostas para a polianilina, em função das suas propriedades.

É interessante ainda, mencionar os produtos contendo polianilina que já estão sendo comercializados:

- ⇒ Baterias de 3V tipo botão (Bridgestone-Seiko)⁵⁴;
- ⇒ Recobrimento condutor fibras têxteis (Milliken Co.- USA)^{55,56} e para eliminação de carga estática na microeletrônica (Hitachi-Maxwell, IBM)⁵⁷;
- ⇒ Proteção contra corrosão de aço: filmes de Pani com epoxi diminuem em até mil vezes a taxa de corrosão quando comparados com aços protegidos somente com epoxi (Zipperling Kessler Co.)⁵⁸;
- ⇒ Diodos emissores de luz, flexíveis (LED - *Light Emitting Diodes*) utilizando poli(2-metoxi, 5-(2-etil-hexoxi)-1,4-fenileno vinileno) - MEH-PPV como material eletroluminescente e polianilina como eletrodo injetor de carga positiva (UNIAX Corp. - USA)^{59,60}.

A comercialização da polianilina foi feita inicialmente na forma de pó dopada (Versicon)⁶¹ pela empresa norte-americana Allied-Signal. Atualmente, Pani dopada com vários

tipos de ácidos e em diversas formas também já estão sendo comercializadas incluindo blendas do tipo PVC (Incoblend)⁶¹. Várias indústrias (Uniax, Nest, AMERICHEM, IBM, BASF, Delco, Polaroid Corp., 3M, Toyota, General Motors, Mitsubishi Electric Corp. Westinghouse, etc) têm desenvolvido aplicações e entrado no mercado de polímeros condutores (*International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals* de 95)⁶². Em 1993, Heeger⁶³ estimou que o mercado mundial para polímeros condutores atingirá cerca de 1 bilhão de dólares no ano 2000.

No Brasil ainda não existem empresas produzindo polianilina mas, possuímos uma planta piloto no Instituto de Química da Unicamp, sob a responsabilidade do Prof. Marco-Aurelio De Paoli, cujo projeto e desenvolvimento fazem parte de uma tese de doutorado⁶⁴ e a produção do polímero viabiliza o desenvolvimento de outras teses de mestrado⁶⁵ e doutorado⁶⁶.

1.2.6 - Objetivos

No contexto, das diversas propriedades da Pani que possibilitam uma vasta gama de aplicações, optamos por investigar as suas propriedades fotoeletroquímicas, visando a compreensão e a intensificação do efeito fotoeletroquímico.

1.2.7 - Propriedades Fotoeletroquímicas

Teoricamente, semicondutores convencionais podem gerar fotocorrente utilizando-se uma junção líquida, formada simplesmente pela imersão do semicondutor em um eletrólito aquoso⁶⁷. Contudo, o número de semicondutores inorgânicos capazes de formar uma junção líquida estável é limitado. Assim, a fotocorrente produzida por polímeros conjugados em junções líquidas tem gerado um novo campo de estudos, diferente da fotoeletroquímica de semicondutores cristalinos convencionais.

As fotocaracterísticas da junção Pani-eletrólito têm sido investigadas visando a possibilidade da sua utilização como material fotoativo de baixo custo e células solares de grande área^{68,69}. No entanto, em comparação com as propriedades óticas e fotofísicas, são relativamente poucos os estudos realizados sobre o comportamento fotoeletroquímico da polianilina. A maioria das publicações se referem à resposta da Pani sob intensa radiação

policromática com escalas de tempo de fotorresposta da ordem de segundos ou minutos. Segundo Kalaji e cols.⁷⁰ muitos autores nessa área têm dificuldade em distinguir fotocorrentes verdadeiras de efeitos secundários como, por exemplo, o aumento do transporte de massa provocado pelo aquecimento do eletrodo e da solução. Da mesma forma, também não fica explícito na maioria das publicações, se os fotoefeitos eletrônicos são devido aos fenômenos fotovoltaicos (barreira de superfície) ou aos fenômenos fotocondutivos (geração de portadores no *bulk*).

Kaneko e Nakamura^{67,71} foram os primeiros a detectarem a fotorresposta da polianilina, em 1985. Esses autores reportaram que filmes de Pani polimerizados em condições neutras se comportavam como semicondutores do tipo-p, enquanto que filmes crescidos em soluções ácidas apresentavam uma fotorresposta lenta e instável. Phillips e cols.⁷² observaram que a fotoatividade da Pani depende do estado de oxidação dos filmes. Embora muitos autores tenham determinado fotocorrentes catódicas, Shen e Tian⁶⁹ verificaram que o sinal de fotocorrente da Pani depende do potencial de polarização, tanto na presença como na ausência de pares redox. Desilvestro e Haas⁶⁸ observaram um rápido aumento seguido do decaimento da fotocorrente na região de potencial onde a Pani está no seu estado condutor. Eles atribuíram essa corrente à fotoexcitação do sal de esmeraldina protonado. Com a transferência de elétrons do eletrodo, o estado excitado se extingue e o sinal de fotocorrente decai. Devido a um tempo de vida muito curto dos portadores de carga minoritários ou à presença de uma barreira Schottky muito estreita na interface polímero/solução obteve-se uma baixa eficiência quântica de conversão luz → corrente. Em resposta à radiação visível e infra-vermelho Geniès e Lapkowski⁷³ obtiveram rápidos transientes de fotocorrente que foram atribuídos a rápida modificação das propriedades elétricas da Pani, enquanto que tempos de resposta mais prolongados foram relacionados com a injeção de elétrons ou buracos na solução. Yaohua e Shaolin⁷⁴ estudaram o comportamento fotoeletroquímico da polianilina em função do potencial aplicado e do pH das soluções.

Nesta tese determinamos, através do estudo das propriedades fotoeletroquímicas da polianilina, que este polímero pode se comportar como semicondutor do tipo-n ou -p em função do potencial aplicado do par redox e do tipo de filme de Pani utilizado. Constatamos que filmes de Pani suportados em membranas de acetato de celulose apresentam uma fotocorrente mais intensa em função do aumento da área superficial do polímero exposta ao eletrólito. O efeito da iluminação do filme pode ser observado nas regiões de baixa frequência

nos diagramas de Nyquist, obtidos através da espectroscopia de impedância eletroquímica. Na presença da luz os processos difusionais se estendem por uma região de frequência ainda menor em relação ao filme no escuro, indicando que o filme se torna mais capacitivo. Através da análise da região de altas frequências foi possível a determinação da capacitância da região de carga espacial (*space charge*) em função do potencial aplicado e, utilizando a relação de Mott-Schottky, calculamos o potencial de banda plana e estimamos a concentração dos portadores de carga do sistema no escuro e sob irradiação.

Os detalhes experimentais, bem como a análise dos resultados e as conclusões obtidas serão apresentados nos capítulos a seguir.

1.3 - REFERÊNCIAS

- 1 T.A. Skotheim (ed), "*Handbook of Conducting Polymers*", Marcel Dekker, New York, vol. 1 (1986).
- 2 H.F. Mark, N.M. Bikales, C.G. Overberger, J.I. Kroschwitz, "*Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*", 2ª. ed., John Wiley and Sons, New York (1985).
- 3 R.H. Baughman, J.L. Brédas, R.R. Chance, R.K. Elsenbaumer e L.W. Shacklette, *Chem. Rev.* **82**, 209 (1982).
- 4 A.G. Macdiarmid e A.J. Heeger, *Synth. Met.* **1**, 101 (1979).
- 5 C.K. Chiang, C.R. Fincher, Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Grau e A.G. Macdiarmid, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1098 (1977).
- 6 K. Okabayashi, F. Goto, K. Abe e T. Yoshida, *Synth. Met.* **18**, 365 (1987).
- 7 R.A. Zoppi e M.-A. De Paoli, *Quim. Nova* **16**, 560 (1993).
- 8 H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. Macdiarmid, C.K. Chiang, J.A. Heeger, *J. Chem. Soc.; Chem. Commun.*, 578 (1977).
- 9 M. Wan, *Synth. Met.* **31**, 51 (1989).
- 10 K.L. Tan, B.T.G. Tan, S.H. Khor, K.G. Neoh e E.T. Kang, *J. Phys. Chem. Solids* **52**, 673 (1991).
- 11 H. Letheby, *J. Am. Chem. Soc.* **15**, 161 (1862).
- 12 A.G. Green e A.E. Woodhead, *J. Chem. Soc.* **97**, 2388 (1910).
- 13 R. Surville, M. Josefowics, L.T. Yu, J. Perichon e R. Buvet, *Electrochim. Acta* **13**, 1451 (1968).
- 14 K. Nishio, M. Fujimoto, N. Yoshinaga, O. Ando, H. Ono e T. Murayama, *J. Power Sources* **56**, 189 (1995).
- 15 W.S. Huang, A.G. Macdiarmid e A.J. Epstein, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1784 (1987).
- 16 E.M. Geniès, A. Boyle, M. Lapkowski e C. Tsintavis, *Synth. Met.* **36**, 139 (1990).
- 17 A.G. MacDiarmid e A.J. Epstein, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **88**, 321 (1989)
- 18 N. Gospodinova, L. Terlemezyan, P. Mokreva e K. Kossev, *Polymer* **34**, 2434 (1993).
- 19 P.N. Adams, P.J. Laughlin, A.P. Monkman e A.M. Kenwright, *Polymer* **37**, 3411 (1996).
- 20 L.H.C. Mattoso, *Quim. Nova* **19**, 388 (1996).

- 21 W.-S. Huang, B.D. Humphrey e A.G. MacDiarmid, *J. Chem. Soc. Faraday Trans I.* **82**, 2385 (1986).
- 22 A. Ray, G.E. Asturias, D.L. Kershner, A.F. Ritcher, A.G. MacDiarmid e A.J. Epstein, *Synth. Met.* **29**, E141 (1989).
- 23 W.A. Gazotti Jr. e M.-A. De Paoli, *Synth. Met.* **80**, 263 (1996).
- 24 E.M. Geniès, A.A. Syed e C. Tsintavis, *Mol. Cryst. Liq.* **121**, 181 (1985).
- 25 L.M. Goldenberg, M.C. Petty e A.P. Monkman, *J. Electrochem. Soc.* **141**, 1573 (1994).
- 26 H. Lund e M.M. Baizer (eds), “*Organic Electrochemistry*”, Marcel Dekker, New York (1991).
- 27 D.C. Trivedi, “*Polyanilines*”, cap. 12 em “*Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*”, Vol. 2, H.S. Nalwa (ed.), John Wiley & Sons, Chichester (1997).
- 28 A. Thyssen, A. Hochfeld, R. Kessel, A. Meyer e J.W. Schulz, *Synth. Met.* **29**, E357 (1989).
- 29 M.E. Vela, J.L. Zubimendi, P. Ocón, P. Herrasti, R.C. Salvarezza, L. Vázquez e A.J. Arvia, *Electrochim. Acta* **41**, 1891 (1996).
- 30 S. Mu e J. Kan, *Electrochim. Acta* **41**, 1593 (1996).
- 31 Y.B. Shim e S.M. Park, *Synth. Met.* **29**, E169 (1989).
- 32 R. Córdova, M.A. del Valle, A. Arratia, H. Gómez e R. Schrebler, *J. Electroanal. Chem.* **377**, 75 (1994).
- 33 E.M. Geniès e M. Lapkowisk, *J. Electroanal. Chem.* **220**, 67 (1987).
- 34 S.K. Dhawan e D.C. Trivedi, *Synth. Met.* **60**, 63 (1993).
- 35 S.K. Dhawan e D.C. Trivedi, *J. Appl. Electrochem.* **22**, 563 (1992).
- 36 T. Kobayashi, H. Yoneyama e H. Tamura, *J. Electroanal. Chem.* **161**, 419 (1984).
- 37 L.T. Yu, M.S. Borredon, M. Josefowics, G. Belorgey e R. Buvet, *J. Polym. Sci.* **10**, 2931 (1987).
- 38 G. Sandí e P. Vanýsek, *Synth. Met.* **64**, 1 (1994).
- 39 A.G. Macdiarmid, J.C. Chiang, A.F. Ritcher e A.J. Epstein, *Synth. Met.* **18**, 285 (1987).
- 40 M. Nechtschein, F. Genoud, C. Nenardo, K. Nizoguchi, J.P. Travers e B. Villeret, *Synth. Met.* **29**, E211 (1989).
- 41 Y. Cao, P. Smith e A.J. Heeger, *Synth. Met.* **48**, 91 (1992).
- 42 S.H. Glarum e J.H. Marshall, *J. Electrochem. Soc.* **134**, 2160 (1987).

- 43 J.H.S. Jaradi, R. Laversaune e A.J. Epstein, *Synth. Met.* **29**, E439 (1989).
- 44 E.M. Geniès e M. Lapkowski, *J. Electroanal. Chem.* **279**, 157 (1990).
- 45 R. Dalven, "Introduction to Applied Solid State Physics", 2^a. ed., Plenum Press, New York (1990).
- 46 J.L. Bredas e G.B. Street, *Acc. Chem. Res.* **18**, 309 (1985).
- 47 A.A. Syed e M.K. Dinesan, *Talanta* **38**, 815 (1991).
- 48 C.P. de Melo, *Ciência Hoje* **6** (36), 38 (1987).
- 49 J. Bardeen, L.N. Cooper e J.R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **108**, 1175 (1957).
- 50 C.R. Martin, R. Parthasarathy e V. Menon, *Electrochim. Acta* **39**, 1309 (1994).
- 51 C.R. Martin, *Chem. Mater.* **8**, 1739 (1996).
- 52 P.M. Oliveira, *Ciência Hoje* **2**, 17 (1983).
- 53 A.G. MacDiarmid e A.J. Epstein, *Anais do 2º. Congresso Brasileiro de Polímeros*, São Paulo - SP, 544 (1989).
- 54 T. Matsunaga, H. Daifuku, T. Nakajima e T. Kawagoe, *Poly. Adv. Tech.* **1**, 33 (1990).
- 55 R.V. Gregory, W.C. Kimbrell, H.H. Kuhn, *Synth. Met.* **28**, C823 (1993).
- 56 H.H. Kuhn, W.C. Kimbrell, J.W. Fowler, C.N. Barry, *Synth. Met.* **55-57**, 3707 (1993).
- 57 A. Ohtani, M. Abe, M. Ezoe, T. Doi, T. Miyata, A. Miyake, *Synth. Met.* **55-57**, 3696 (1993).
- 58 B. Wessling, *Adv. Mat.* **6**, 222 (1994).
- 59 G. Gustafsson, Y. Cao, G.M. Treacy, F. Klavetter, N. Colaneri e A.J. Heeger, *Nature*, **357**, 477 (1992).
- 60 I.D. Parker, *J. Appl. Phys.* **75**, 1656 (1994).
- 61 S. Roth e W. Graupner, *Synth. Met.* **55-57**, 3623 (1993).
- 62 Y.W. Park e H. Lee, *Synth. Met.* **69-71**, 2320 (1995).
- 63 A.J. Heeger, *Synth. Met.* **55-57**, 3471 (1993).
- 64 Patrícia S. de Freitas, "Preparação de Polianilina em Escala Piloto e seu Processamento", tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, em andamento.
- 65 Sérgio Mitzakoff, "Blendas de Polianilina e Plásticos de Engenharia", dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas (1997).
- 66 Roselena Faez, "Preparação de Blendas de EPDM com Polianilina por Mistura Mecânica", tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, em andamento.

- 67 M. Kaneko e H. Nakamura, *J.Chem. Soc., Chem. Commun.*, 346 (1985).
- 68 J. Desilvestro e O. Haas, *Electrochim. Acta* **36**, 361 (1991).
- 69 P.K. Shen e Z. Tian, *Electrochim. Acta* **34**, 1611 (1989).
- 70 M. Kalaji, L. Nyholm, L.M. Peter e A.J. Rudge, *J. Electroanal. Chem.* **310**, 113 (1991).
- 71 H.Nakamura e M. Kaneko, *Chem. Abstr.* **105**, 236748n (1987).
- 72 S.D. Phillips, G. Yu, Y. Cao e A.J. Heeger, *Phys. Rev. B* **39**, 10702 (1989).
- 73 E.M. Geniès e M. Lapkowski, *Synth. Met.* **24**, 69 (1988).
- 74 D. Yaohua e M. Shaolin, *Electrochim. Acta* **36**, 2015 (1991).

Capítulo 2

Preparação e Caracterização de Filmes de Pani

2.1 - INTRODUÇÃO

Conforme abordado no capítulo anterior são muitas as possibilidades de aplicações tecnológicas da polianilina. As propriedades eletroquímicas que permitem a utilização da Pani em baterias, supercapacitores, dispositivos eletrocromáticos, fotoeletroquímicos, fotogalvânicos e fotovoltaicos, etc., são decorrentes da possibilidade de variar rápido e reversivelmente o seu estado de oxidação e, portanto, o seu caráter isolante/condutor. Este processo de transição requer que contra-íons sejam incorporados (transição isolante \rightarrow condutor) e subsequentemente expelidos (transição condutor \rightarrow isolante) do filme polimérico. Em muitos casos, um significativo benefício será obtido se a velocidade dessa transição for acelerada, através do aumento da velocidade de transporte de carga no polímero¹.

A morfologia do polímero determina a facilidade do transporte de carga² no seu interior (*bulk*) e nas interfaces. Há evidências que morfologias fibrilares/microporosas (fibras estreitas rodeadas por microporos) intensificam as propriedades dos polímeros, relacionadas com o transporte iônico^{1,3} e eletrônico^{4,5}. A velocidade de transporte de cargas em polímeros condutores é limitada pela velocidade de difusão de íons. Na forma de filme, a distância através da qual os íons irão se difundir no polímero é determinada pela espessura do filme. Na forma de fibras, a distância que os íons podem se difundir é limitada pelo raio da fibra, que é significativamente menor. No entanto, a razão superfície-volume no material fibroso é muito maior do que no filme, justificando a sua condutividade iônica superior⁶.

Com relação à condutividade eletrônica um aumento é esperado em função do aumento da ordem molecular e supramolecular do polímero^{7,8}. Polímeros com maior ordenamento molecular possuem cadeias mais alinhadas e, conseqüentemente, uma menor concentração de defeitos interrompendo a conjugação das cadeias, como carbonos com hibridização sp^3 ou o entrelaçamento de cadeias. Portanto, o transporte de elétrons via *hopping* é intensificado.

Um método desenvolvido para obtenção de materiais com morfologia fibrilar/micro ou nanoporosa é conhecido como “síntese *template*”^{2,9,10}. Através deste método um composto é formado pela síntese do material desejado no interior de uma membrana hospedeira, com estrutura porosa¹¹. Neste tipo de síntese, os poros da membrana são utilizados como padrão para o crescimento do convidado.

Há vários exemplos na literatura do depósito de materiais dentro de micro ou nanoporos de membranas. Com relação à utilização de polímeros condutores como convidados, Ruckenstein e Park¹² e Ruckenstein e Yang¹³ utilizaram os poros de poliestireno reticulado como polímero hospedeiro que, foi intumescido com soluções contendo monômeros, como pirrol, tiofeno ou anilina e, a polimerização ocorreu empregando-se agentes oxidantes apropriados. O tamanho médio dos poros do polímero hospedeiro era de aproximadamente 10 μm . Utilizando policarbonato microporoso como hospedeiro, Granstrom e Inganäs¹⁴, Martin e cols.¹⁵ e Liang e Martin¹⁶ obtiveram compostos de polímeros condutores/membranas porosas onde, os polímeros condutores foram sintetizados por oxidação química ou eletroquímica e apresentaram formas de fibras ou tubos de acordo com as condições e o tempo de síntese. Um aumento da condutividade foi verificado, em função do decréscimo do tamanho dos poros. Com relação a polianilina, os seguintes valores de condutividade foram obtidos¹⁰:

Tabela 2.1 - Condutividade em função do diâmetro dos poros utilizados como template na síntese da polianilina¹⁰:

Diâmetro dos poros (nm)	Condutividade (S.cm ⁻¹)
100	50 ± 4
200	14 ± 2
400	9 ± 2

De acordo com o modelo proposto por Micaroni e De Paoli¹⁷, a conversão de energia fotoeletroquímica em filmes de polímeros condutores depende do balanço de dois processos de transporte de cargas que ocorrem com cinéticas diferentes quando o sistema é irradiado:

1. a transferência de cargas através da migração de lacunas no filme polimérico, pelo mecanismo de *hopping* na direção do substrato (eletrodo de trabalho), e
2. o transporte de massa que ocorre com a difusão das espécies reduzidas através do filme do polímero intumescido na direção da interface filme/eletrolito.

Sendo assim, variamos a morfologia dos filmes de polianilina com o intuito de variar a velocidade dos processos de transporte de cargas e, investigamos comparativamente a resposta fotoeletroquímica de filmes de Pani e de compósitos Pani/membrana porosa obtidos, em certos casos, via síntese *template*.

Escolhemos, no caso dos compósitos, o acetato de celulose (AC) como polímero hospedeiro devido à sua boa aderência aos eletrodos de trabalho (Pt e vidro recoberto com camada condutora-ITO) e, principalmente, pelo AC não absorver no UV-Visível, que corresponde à região de comprimentos de onda utilizada nos experimentos fotoeletroquímicos.

2.1.1 - Acetato de Celulose

Os acetatos de celulose formam um grupo de produtos nos quais, o grau de acetilação é variável até a esterificação total, correspondente ao triacetato (62,5% de ácido acético combinado), chamado também de acetato primário. Os acetatos secundários (51-57% de ácido acético combinado) são obtidos por hidrólise parcial do triacetato, após a reação de

acetilação¹⁸. O produto apresenta-se sob forma de grânulos, para transformação em fios têxteis ou, sob a forma de pó plástico para moldagem, com a adição de plastificantes.

O acetato de celulose usado na preparação das membranas é secundário e apresenta um grau de substituição intermediário, entre a celulose e o seu triacetato. Sua estrutura¹⁹ é mostrada na Figura 2.1:

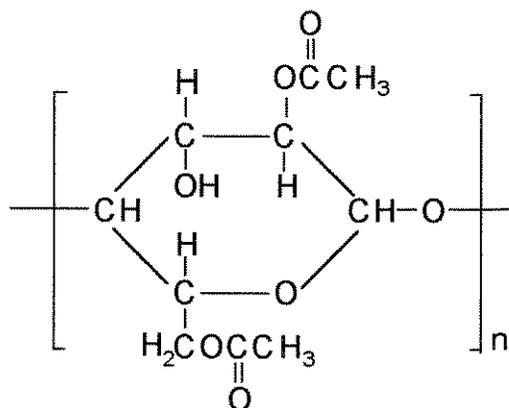


Figura 2.1 - Estrutura do acetato de celulose.

Entre os métodos de preparação de membranas porosas, o método de inversão de fases é o que mais se destaca, devido à sua versatilidade²⁰. Quando uma solução do polímero é espalhada sobre uma superfície plana e é permitida a evaporação total do solvente, um filme denso e homogêneo se forma. Se, a mesma camada de solução é introduzida em um banho de não solvente, água na maioria dos casos, um filme poroso é obtido (Figura 2.2).

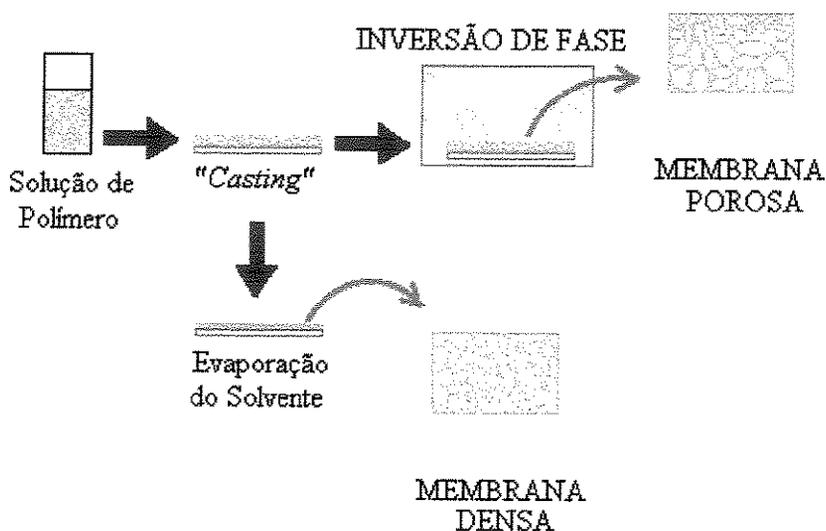


Figura 2.2 - Esquema do processo de inversão de fases para obtenção de membranas porosas²⁰.

Variações relativamente pequenas na composição da solução do polímero e do banho de imersão, bem como alterações de temperatura podem levar à formação de filmes com morfologias muito diferentes daí, a versatilidade desse método.

Utilizamos o método de inversão de fase na obtenção de membranas porosas de acetato de celulose, que serviram como material hospedeiro na obtenção dos compósitos de Pani/AC. Para fins comparativos, investigamos um conjunto de 4 filmes:

1. Membrana de acetato de celulose;
2. Filme de polianilina - **Pani** (síntese eletroquímica);
3. Compósito **Pani/AC** - síntese *template* da Pani (via eletroquímica);
4. Compósito **Pani pó/AC** - Pani sintetizada quimicamente e dispersa na solução de AC.

Os detalhes experimentais da metodologia e caracterização desses filmes, são fornecidos a seguir.

2.2 - METOLOGIA

2.2.1 - Preparação de Filmes

2.2.1.1 - Síntese da Polianilina

A) Síntese química - Pani pó

A polianilina foi obtida quimicamente na forma de sólido negro esverdeado. Agitou-se a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, durante 2 h, 200 ml de uma solução contendo 0,02 moles de anilina (Vetec, previamente destilada) e 4 gotas de solução saturada de CoSO_4 em meio HCl 1,0 M/ NaCl 3,0 M misturada a 80 ml de uma solução contendo 0,03 moles de persulfato de amônio em meio HCl 1,0 M/ NaCl 3,0 M. Após o período reacional, o produto foi lavado com solução de HCl 1,0 M, filtrado e seco sob vácuo dinâmico até obtenção de massa constante.

Para assegurar a dopagem da Pani, a massa obtida foi colocada novamente em contato com a solução de HCl 1,0M, permanecendo sob agitação por 24 h. Em seguida foi filtrada e seca sob vácuo dinâmico até obtenção de massa constante.

Após a secagem, a Pani foi triturada através da vibração de uma esfera de ágata. O tamanho de partícula foi controlado peneirando-se o material. Trabalhamos com partículas de diâmetro variando entre 25 e 38 μm .

O cálculo do rendimento da reação de polimerização da anilina foi realizado em relação à massa obtida se a reação ocorresse estequiometricamente, ou seja, se toda a quantidade de anilina reagisse para formar a Pani. Neste caso, haveria 100% de rendimento.

Considerou-se, para fins de cálculo, que o cloro se insere no polímero na razão de 2:4, isto é, 2 íons de cloro são inseridos em cada unidade repetitiva que é constituída de 4 anéis de anilina. A massa de hidrogênio perdida pelo monômero durante a polimerização é pequena quando comparada à massa molecular do polímero e pode ser desprezada. Portanto, o rendimento da reação foi calculado pela seguinte fórmula:

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{\text{massa do pó de polianilina seco (g)}}{\text{massa de anilina (g) + massa de cloro* (g)}}$$

* Quantidade máxima de cloro que pode ser inserida no polímero: 50% do número de moles iniciais de anilina.

Este método produziu rendimento da ordem de 94 % .

A determinação da condutividade foi feita através da técnica de quatro pontas no aparelho Alessi, acoplado a um sistema Keithley 236. As amostras foram prensadas em forma de pastilha com pressão de 5 t. O método consiste na colocação das pontas, igualmente espaçadas, sobre a amostra. Passa-se uma corrente através das pontas externas e mede-se o potencial desenvolvido entre as internas²¹. Os valores de condutividade foram calculados de acordo com a equação²²:

$$S = I / V.C$$

onde S = condutividade, I = corrente aplicada, V = tensão medida e C = constante. O valor da constante C, depende da geometria da amostra (C = 4,0 - amostra circular²²).

As medidas foram realizadas à temperatura ambiente e repetidas três vezes em pontos diferentes para cada amostra, assumindo-se o valor médio como o valor da condutividade da amostra. Determinamos, dessa forma, a condutividade do pó de polianilina como sendo igual a 10 S.cm⁻¹.

B) Síntese eletroquímica - filme de Pani

Utilizamos como eletrodo de trabalho placas de platina de $2,5 \text{ cm}^2$ e placas de vidro recobertas com uma fina camada de óxido de índio dopado com estanho (ITO - 17Ω), limpos antes de cada deposição de filmes de Pani, da seguinte maneira:

1. Limpeza com ácido nítrico concentrado (Pt) e diluído 1:1 (ITO);
2. Enxágüe em água corrente;
3. Polimento com pasta de alumina de $3 \mu\text{m}$ (somente Pt);
4. Enxágüe com água corrente, água destilada e acetona;
5. Secagem em papel absorvente.

O ITO foi utilizado como substrato para a Pani, somente na determinação da espessura dos filmes e, nos experimentos de espectroscopia de absorção UV-Visível.

Como contra eletrodo utilizamos, uma placa de platina limpa nas mesmas condições anteriores. Adotamos o eletrodo de Ag/AgCl (3,0 M) (Mettler-Toledo) como referência (potencial de 0,197 V vs. EPH - Eletrodo Padrão de Hidrogênio).

Utilizamos uma cela de acrílico de um compartimento, com uma tampa de PVC contendo quatro orifícios para o encaixe dos eletrodos e desoxigenação (com Argônio) da solução de síntese.

Sintetizamos galvanostaticamente²³ a polianilina sobre o eletrodo de trabalho, utilizando uma solução aquosa HCl 1,0 M/ NaCl 3,0 M contendo anilina 0,1 M (Vetec - destilada), aplicando-se uma densidade de corrente de $0,5 \text{ mA.cm}^{-2}$, por 8 min. (carga de 240 mC.cm^{-2}).

2.2.1.2 - Preparação da Solução de Acetato de Celulose

Soluções de acetato de celulose foram obtidas, dissolvendo-se por agitação, 10 % de acetato de celulose (Rhodia) em uma mistura solvente contendo 78 % de ácido acético e 12 % de água destilada (% em massa).

Outras proporções de AC e solvente/não solvente foram investigadas mas, resultaram em membranas com pouca aderência ao eletrodo de trabalho (Pt e ITO).

2.2.1.3 - Preparação do Compósito Pani pó/AC

Filmes compósitos de Pani pó/AC foram obtidos a partir de uma dispersão contendo 30 mg do pó de polianilina em 1,0 ml de solução de acetato de celulose, colocada sob agitação por 1h para desagregar as partículas.

Para formação de cada filme, gotejamos 50 μl da dispersão em 1 cm^2 do eletrodo de trabalho. Deixamos o solvente (ácido acético) evaporar por cerca de 2 min e introduzimos o eletrodo em um recipiente contendo o não solvente (água destilada), para que o acetato de celulose coagulasse.

Na preparação desse compósito, tivemos dificuldade na obtenção de filmes com distribuição homogênea do pó por toda a membrana. Durante os processos de evaporação do solvente e coagulação, as partículas tendiam a se aglomerar na região central do eletrodo.

2.2.1.4 - Preparação do Compósito Pani/AC

Partimos do princípio da síntese *template* para obtenção desse compósito. Assim, primeiramente, formamos um filme do polímero hospedeiro gotejando 50 μl da solução de acetato de celulose em 1 cm^2 do eletrodo de trabalho. Após, aproximadamente 2 min de evaporação do solvente, o eletrodo foi imerso numa solução aquosa 1,0 M de HCl contendo 0,1 M de anilina (Vetec-destilada), para coagulação do filme de acetato de celulose. Seguindo esse procedimento, formou-se um filme intumescido com o monômero, cuja face que secou em contato com o ar era mais brilhante e aparentemente mais hidrofóbica que a face em contato com o eletrodo. A polianilina foi sintetizada galvanostaticamente dentro dos poros da membrana, utilizando-se a mesma solução ácida contendo o monômero e aplicando-se uma densidade de corrente de 0,5 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, por 8 min, ou seja, exatamente nas mesmas condições escritas para obtenção dos filmes de Pani (item 2.2.1.1 parte B).

2.2.1.5 - Determinação da espessura dos filmes

A espessura de cada filme foi determinada utilizando-se um rugosímetro da marca Alpha-Step. 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 a espessura do filme, conforme ilustra a Figura 2.3:

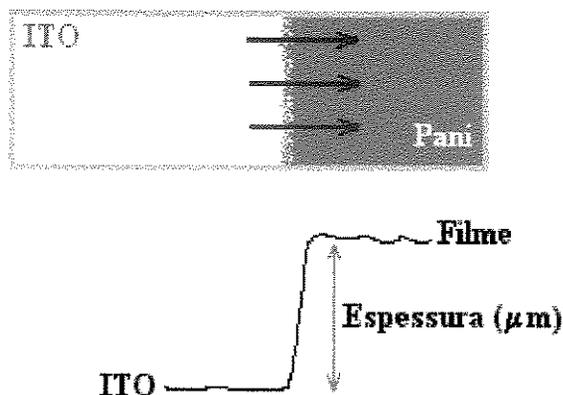


Figura 2.3 - Determinação da espessura dos filmes de Pani.

Para cada filme, realizamos várias varreduras paralelas e o valor da espessura corresponde ao valor médio determinado (Tabela 2.2).

Tabela 2.2 - Valores médios de espessura dos filmes de polianilina determinados no rugosímetro.

Filme	Valor médio de espessura (μm)
Pani	$4,9 \pm 0,4$
Pani/AC	$14,6 \pm 1,6$
Pani pó/AC	$54,1 \pm 2,9$

2.2.2 - Caracterização

2.2.2.1 - Eletroquímica - Voltametria Cíclica

Utilizamos em todos os experimentos eletroquímicos descritos neste trabalho:

- **cela de acrílico** de um compartimento, com uma tampa de PVC contendo quatro orifícios para o encaixe dos eletrodos e desoxigenação (com Argônio) da solução de síntese;

- **fio de platina dobrado retangularmente** (2 cm^2) em experimentos com irradiação ou placa de platina ($2,5 \text{ cm}^2$) na síntese, como **contra-eletrodo**;
- todos os potenciais estão em relação ao **eletrodo de referência Ag/AgCl (3,0 M)**.

Voltametrias cíclicas do filme de Pani e dos compósitos (Pani/AC e Pani pó/AC) foram registradas em diversos intervalos de potenciais, numa velocidade de varredura de 5 mV.s^{-1} , utilizando-se um potenciostato PAR-263 (Princeton Applied Research) acoplado a um computador por placa GPIB.

2.2.2.2 - Espectroscopia de Absorção UV-Visível

Medimos a absorção UV-Vis da membrana de acetato de celulose e dos filmes de Pani e Pani/AC, imersos na solução eletrolítica HCl 1,0 M/ NaCl 3,0 M, contendo o par redox KI 0,2 mM/ I_2 0,02 mM. No caso dos filmes contendo Pani, os espectros UV-Vis foram medidos com o filme polarizado em diversos potenciais. O mesmo não pode ser feito com o filme do compósito Pani pó/AC devido à dificuldade de obtenção de um filme fino o suficiente (espessura $< 10 \mu\text{m}$), para não ultrapassar a escala máxima de absorção do espectrofotômetro (Beckman DU-70).

Utilizamos uma cela padrão para medidas UV/Visível (quartzo) com uma tampa que nos possibilitou acoplar o contra-eletrodo (fio de Pt dobrado retangularmente) e um microeletrodo de referência, conforme exemplificado na Figura 2.4.

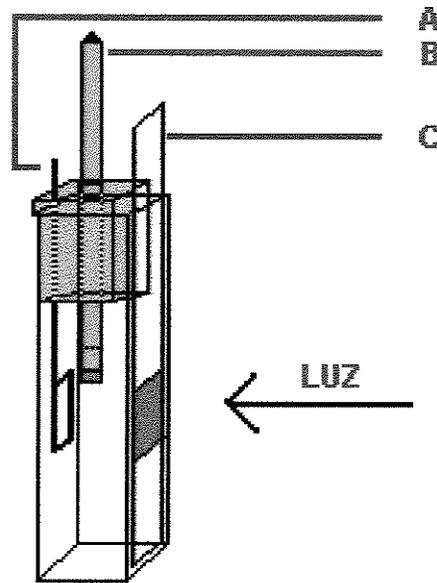


Figura 2.4 - Ilustração da cela eletroquímica utilizada na aquisição dos espectros UV/Visível dos filmes de Pani e Pani/AC. A é o contra-eletrólito de platina, B é o microeletrodo de referência de Ag/AgCl e C é o eletrodo de ITO contendo o filme de polianilina.

Antes de iniciarmos as medidas fizemos um “branco” (*background*), para descontar a absorção do eletrólito, do eletrodo utilizado como substrato e da membrana de acetato de celulose. Varremos o intervalo entre 200 e 900 nm numa velocidade de 120 nm/min. Polarizamos as amostras entre 0,10 e 0,90 V com variação de 0,10 V em cada varredura.

2.2.2.3 - Espectroscopia de Reflectância Difusa

Os espectros de reflectância difusa foram obtidos no aparelho MacBeth Color-Eye, na região de 360 e 720 nm, nas seguintes condições de leitura:

- Leitura: reflexão
- Iluminante: Primário = luz do dia
Secundário = fluorescente branca fria
- Equação de cor: CIELAB
- Ângulo de observação: 10 graus
- Componente especular: incluída

2.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.3.1 - Caracterização Eletroquímica - Voltametria Cíclica

A primeira evidência da formação da polianilina nos poros do acetato de celulose foi a mudança de coloração da membrana durante a síntese. Partimos de um eletrodo esbranquiçado pela presença da membrana que, gradativamente, adquiriu uma tonalidade esverdeada tornando-se azul escuro no final da síntese. Essa coloração observada durante a síntese é característica da formação da polianilina (sal esmeraldina) em meio ácido²⁴.

O voltamograma cíclico da polianilina na forma de sal esmeraldina em HCl 1,0 M/ NaCl 3,0 M (pH = -0,2) está representado na Figura 2.5, assim os estados de oxidação do polímero em função do potencial.

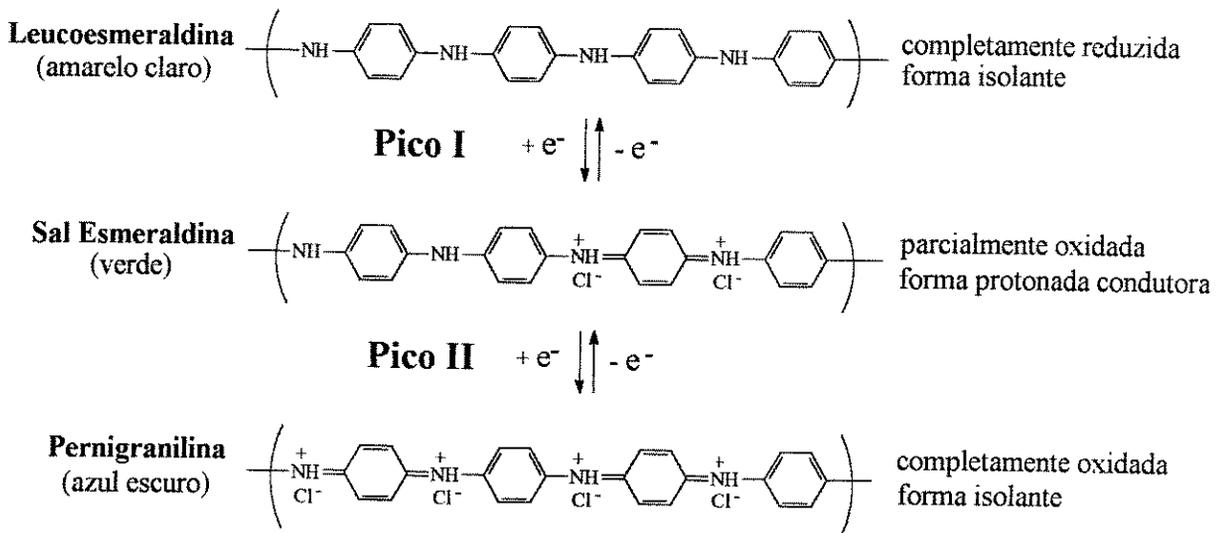
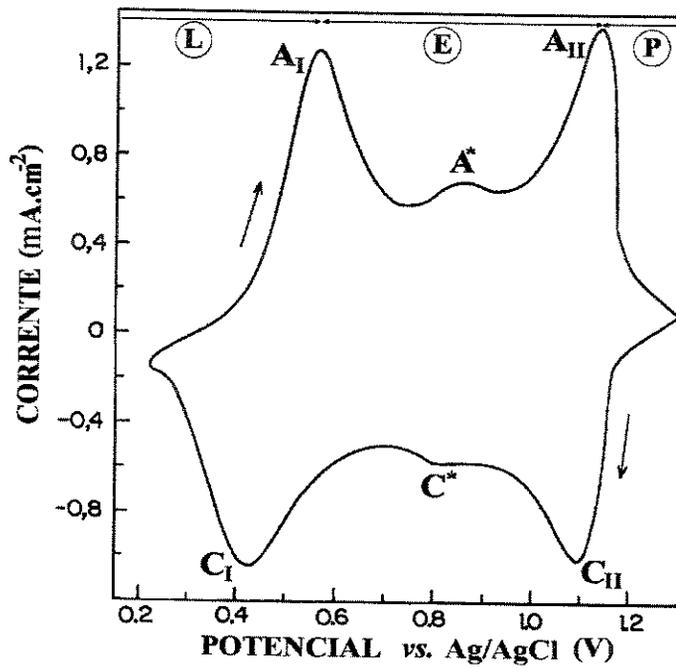


Figura 2.5 - Parte superior: Voltamograma cíclico do compósito Pani/AC em HCl 1,0 M NaCl 3,0 M, com indicação dos picos anódicos (A) e catódicos (C) e dos estados de oxidação da Pani: L = leucoesmeraldina (amarelo claro), E = esmeraldina (verde) e P = pernigranilina (azul escuro); $v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$.

Parte inferior: Processos redox da polianilina relacionados com os picos do voltamograma.

Esta resposta eletroquímica correspondente ao compósito de Pani/AC, é idêntica à resposta obtida com os demais filmes, ou seja, do filme de Pani sintetizado eletroquimicamente

e do compósito Pani pó/AC. Em todos os casos, observamos dois pares de picos redox (A_I/C_I e A_{II}/C_{II}) na faixa de 0,20 a 1,20 V vs. Ag/AgCl. No entanto, verificamos também o surgimento de um pico adicional (A^*/C^*), entre estes dois pares redox. A presença desse pico intermediário está associada à reticulação e degradação do polímero^{25,26,27}. A intensidade desse pico variou com o tipo de filme sendo que a menor intensidade foi constatada com o compósito Pani/AC indicando, portanto, o aumento do ordenamento das cadeias poliméricas²⁸ obtidas via síntese *template*.

Com relação aos processos redox, MacDiarmid e cols.^{29,30}, propuseram um mecanismo que considera também o efeito electrocromico em função do estado de oxidação e protonação da macromolécula. O primeiro par de picos redox A_I/C_I , na Figura 2.5 se refere à interconversão entre os estados de oxidação leucoesmeraldina (amarelo) e esmeraldina (verde). A primeira etapa de oxidação resulta, portanto, no polímero na forma parcialmente oxidada correspondente ao cátion radical polisemiquinônico (Figura 2.5), que consiste de estados condutores móveis, os polarons. Nessa situação, há inserção dos ânions presentes na solução no filme para balancear as cargas positivas criadas pela perda de elétrons. O outro par redox A_{II}/C_{II} no potencial mais positivo está associado à interconversão entre os estados esmeraldina e pernigranilina (azul escuro). A polianilina se torna completamente oxidada, com grupos amina substituídos por grupos imina, ao mesmo tempo em que ânions e prótons são expelidos do filme.

Estas reações redox fazem com que exista uma variação contínua do grau de oxidação, entre as formas completamente reduzida e oxidada da polianilina. No entanto, somente os estados de oxidação esmeraldina, leucoesmeraldina e pernigranilina foram isolados até o momento^{31,32}.

2.3.2 - Espectroscopia de Absorção UV-Visível

A absorção de energia luminosa por compostos orgânicos, na região do visível e ultravioleta, envolve a promoção de elétrons dos orbitais σ, π e n do estado fundamental a estados de maior energia. Estes estados de maior energia são descritos como orbitais moleculares que estão vazios no estado fundamental ou não-excitado, e são normalmente chamados de orbitais não-ligantes. Os orbitais anti-ligantes associados às ligações σ (simples) e π (dupla) são,

respectivamente, os orbitais σ^* e π^* . Como os elétrons n não formam ligações, não há orbitais anti-ligantes associados a eles.

As transições envolvidas nas regiões UV-Vis são do seguinte tipo: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$. A energia necessária para a transição $\sigma \rightarrow \sigma^*$ é muito alta.

Compostos que contenham elétrons não-ligantes em átomos de O, N S ou halogênios podem mostrar absorções devido as transições $n \rightarrow \sigma^*$. Essas transições envolvem menor energia do que as transições $\sigma \rightarrow \sigma^*$.

Transições para orbitais anti-ligantes π^* são associadas apenas a centros insaturados na molécula; requerem energias ainda menores e, ocorrem em comprimentos de onda maiores, localizados no UV. As transições $\pi \rightarrow \pi^*$ são de energia intermediária, geralmente localizadas entre as transições $n \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \sigma^*$.

As várias formas estruturais que a Pani pode assumir (base leucoesmeraldina, esmeraldina e pernigranilina), produzem diferentes configurações dos estados eletrônicos, devido a diferenças de acoplamento elétron-fônon e aos ângulos de torção dos anéis aromáticos e quinônicos em relação ao plano dos átomos de nitrogênio.

Os espectros de absorção dos filmes de Pani (Figura 2.6) e Pani/AC (Figura 2.7) foram obtidos com os filmes polarizados em diferentes potenciais variando do estado reduzido ao estado oxidado. A seguir, apresentamos os espectros:

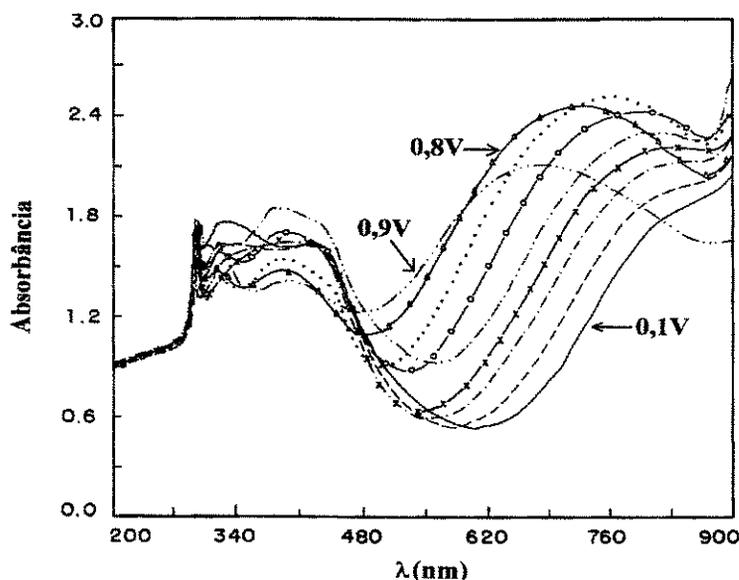


Figura 2.6 - Espectros de absorção no UV/Visível para o filme de Pani sintetizado eletroquimicamente e, polarizado nos potenciais entre 0,10 e 0,90 V, a cada 0,10 V.

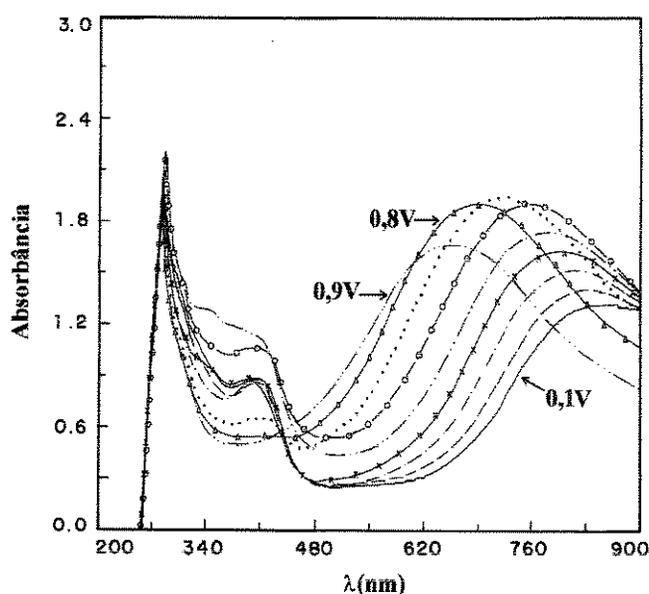


Figura 2.7 - Espectros de absorção no UV/Visível para o filme do compósito Pani/AC, polarizado nos potenciais entre 0,10 e 0,90 V, a cada 0,10 V.

Os dois tipos de filmes apresentaram um comportamento semelhante em quase todo o intervalo de comprimento de onda e potencial investigados, diferindo na intensidade de absorção. Na Figura 2.8 comparamos os valores dos máximos de absorção, de ambos os filmes, determinados entre 620 e 900 nm, para cada potencial aplicado.

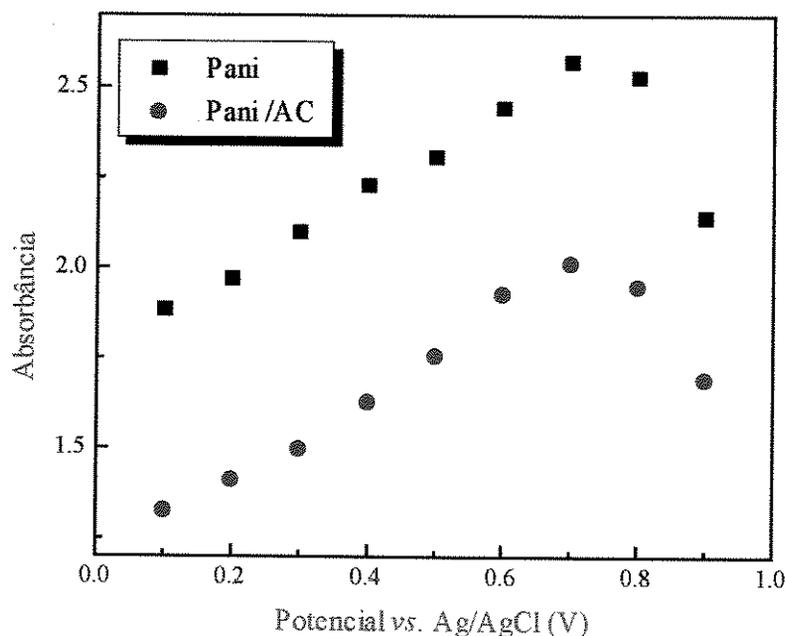


Figura 2.8 - Variação da intensidade do máximo de absorbância, entre 620 e 900 nm, em função do potencial aplicado.

Embora a absorção da Pani seja mais intensa na região entre 620 e 900 nm (Figura 2.8), comparando os dois espectros (Figuras 2.6 e 2.7), verificamos nitidamente que o filme de Pani/AC apresenta uma absorção mais intensa na região do *band-gap* da Pani (300 - 330 nm). Segundo a lei de Beer, definida na equação 1³³, a intensidade de absorção depende da quantidade de material presente na amostra sendo que: A é a absorbância, ε é a constante de proporcionalidade chamada absorvidade, b é o caminho óptico percorrido pela irradiação no meio absorvente e c é a concentração analítica.

$$A = \varepsilon bc \quad (2.1)$$

Uma vez que, os filmes de Pani e Pani/AC foram preparados exatamente nas mesmas condições, utilizando-se a mesma carga de deposição, os seus espectros deveriam ter a mesma absorbância. No entanto, a absorção do filme de Pani foi inferior ao do composto Pani/AC, entre 300 e 330 nm, indicando uma perda de irradiação por reflexão. A estrutura porosa, do tipo “esponja”, permite que a luz penetre mais na da membrana de acetato de celulose e que, portanto, seja absorvida por uma concentração maior do polímero, em relação ao filme de Pani sintetizado diretamente sobre o eletrodo de trabalho.

A intensa banda de absorção localizada em ambos os espectros em 300 nm (4,13 eV) está associada a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ de orbitais ligantes localizados no topo da banda de valência para orbitais anti-ligantes localizados no topo da banda de condução^{34,35}. Essa energia de transição corresponde, portanto, ao *band-gap* da Pani.

No estado reduzido (0,10 V) observa-se uma banda a 440 nm (2,82 eV) e uma banda de baixa intensidade na região de 850 nm (1,46 eV). A medida que a amostra é oxidada, observa-se até 0,60 V um aumento da absorção em 440 nm, diminuindo a partir desse potencial. Essa absorção é atribuída à presença de cátions radicais (polarons), provenientes da oxidação da Pani³⁶.

Parte desses cátions radicais oxidam-se a dicátions (bipolarons). A absorbância nesse comprimento de onda pode ser atribuída, principalmente, à transição do cátion radical (HN-NH+), entre o nível ligante do polaron para a banda de condução. A banda larga na região de 800 nm aumenta de intensidade e se desloca para regiões de mais alta energia, com o aumento do potencial. Segundo Geniès e cols.³⁵, nesse comprimento de onda ocorre a promoção de um elétron da banda de valência para o nível ligante polaron-bipolaron.

A absorção a 750 nm é atribuída a espécies quinônicas, responsáveis pela formação de bipolarons resultantes da oxidação radicalar do polímero.

De uma forma geral, as absorções eletrônicas correspondem aos cromóforos amina aromática, cátions radicais e diíminas-quinônicas, correlacionadas com as formas reduzida isolante, condutora e oxidada-isolante do polímero, respectivamente³⁵.

Um esquema dos níveis de energia e transições eletrônicas da Pani, foi estimado por Geniès e Lapkowsky³⁵ para o polímero em diferentes estados de oxidação, em meio contendo ácido sulfúrico ou NH₄.2,3HF. Os valores que determinamos concordam com os estimados nessa publicação.

2.3.3 - Espectroscopia de Reflectância Difusa

Medidas da reflectância dos filmes de polianilina através da espectroscopia de reflectância difusa, permitiram a determinação do *band-gap* do polímero na forma de sal de esmeraldina, com base na Equação 2.2, válida para semicondutores com *gap* direto³⁷:

$$\alpha \propto (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (2.2)$$

Onde, α é o coeficiente de absorção, $h\nu$ é a energia do fóton, E_g é a energia do *band-gap*. O coeficiente de absorção α está relacionado à reflectância por:

$$\alpha = SF(R)/2v_p \quad (2.3)$$

Onde, S é o coeficiente de espalhamento, v_p é a fração em volume das espécies absorventes, e $F(R)$ é a função de Kubelka-Munk:

$$F(R) = (1 - R)^2/2R \quad (2.4)$$

Onde R é a reflectância observada experimentalmente. Se a dependência do coeficiente de espalhamento S com o comprimento de onda, for desprezada, a função de Kubelka-Munk será diretamente proporcional ao coeficiente de absorção α ³⁷:

$$\alpha = (S/2v_p) F(R) = \text{constante} \times F(R) \quad (2.5)$$

Assim, a energia do *band-gap* pode ser determinada extrapolando $F(R)^2$ vs energia do fóton para $F(R)^2 = 0$. A Figura 2.9 exemplifica a variação do quadrado da reflectância em função da energia do fóton incidente no filme de polianilina sintetizada eletroquimicamente sobre platina (procedimento já descrito anteriormente).

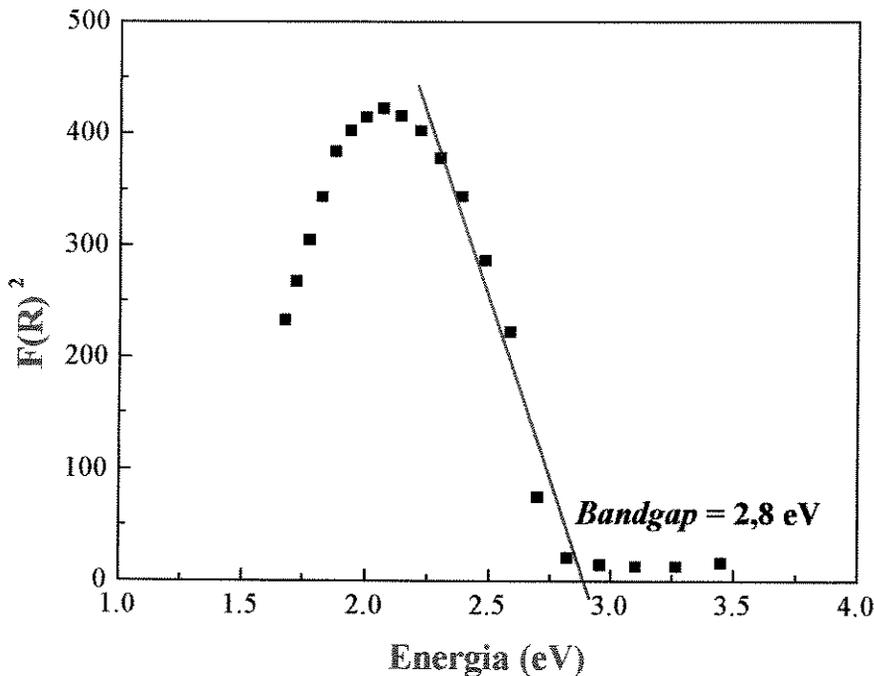
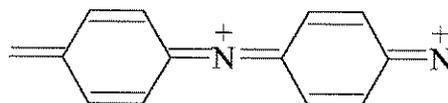


Figura 2.9- Gráfico de $F(R)^2$ vs. energia do fóton para polianilina eletrodepositada. A intersecção em $F(R)^2 = 0$ corresponde à energia do gap, 2,8 eV.

A energia do *band-gap* de 2,8 eV foi determinada para a polianilina parcialmente oxidada (forma esmeraldina). Este valor também está de acordo com o determinado por Geniès e Lapkowski³⁵. Segundo esse trabalho, o *band-gap* de 2,8 eV corresponde à transição entre a banda de valência e a banda de condução, envolvendo as espécies $N^+=N^+$:



2.4 - REFERÊNCIAS

- 1 L.S. Van Dyke e C.R. Martin, *Synth. Met.* **36**, 275 (1990).
- 2 R.M. Penner e C.R. Martin, *J. Electrochem. Soc.* **133**, 2206 (1986).
- 3 L.S. Van Dyke e C.R. Martin, *Langmuir* **6**, 1118 (1990).
- 4 Z. Cai e C.R. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 4138 (1989).
- 5 Z. Cai, J.T. Lei, V. Menon e C.R. Martin, *Chem. Mat.* **3**, 457 (1991).
- 6 C.R. Martin, L.S. Van Dyke e Z. Cai, *Electrochim. Acta* **37**, 1611 (1992).
- 7 S. Kivelson e A.J. Heeger, *Synth. Met.* **22**, 371 (1988).
- 8 W. Fosong, T. Jinsong, W. Lixiang, Z. Hongfang e M. Zhishen, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **160**, 175 (1988).
- 9 C.R. Martin, R. Parthasarathy e V. Menon, *Synth. Met.* **55-57**, 1165 (1993).
- 10 C.R. Martin, *Acc. Chem. Res.* **28**, 61 (1995).
- 11 C.R. Martin, R. Parthasarathy e V. Menon, *Electrochim. Acta* **39**, 1309 (1994).
- 12 E. Ruckenstein e J.S. Park, *Synth. Met.* **44**, 293 (1991).
- 13 E. Ruckenstein e S.Y. Yang, *Synth. Met.* **53**, 283 (1993).
- 14 M. Granstrom e O. Inganäs, *Synth. Met.* **55-57**, 460 (1993).
- 15 C.R. Martin, L.S. Van Dyke, Z. Cai e W. Liang, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 8976 (1990).
- 16 W. Liang e C.R. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 9666 (1990).
- 17 L. Micaroni e M.-A. De Paoli, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **43**, 79 (1996).
- 18 M.A. Filippi, *Química e Derivados* **1**, 32 (1966).
- 19 H.F. Mark, N.M. Bikales, C.G. Overberger e G. Menges, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", vol. 3, pg. 158, John Wiley & Sons, New York, (1985).
- 20 S.P. Nunes, curso "Preparação de Membranas" na 1ª. Escola Latino-Americana de Processos com Membranas, Rio de Janeiro - RJ (1994).
- 21 KEITHLEY Model 236 Source Measurement Unit Operator's manual.
- 22 F.M. Smiths, *Bell System Techn. J.* **37**, 711 (1958).
- 23 M.-A. De Paoli, E. Duek e M.A. Rodrigues, *Synth. Met.* **41-43**, 973 (1991).
- 24 D.C. Trivedi, "Polyanilines", cap.12 em "Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers", cap.2, H.S. Nalwa (ed.), John Wiley & Sons, Chichester (1997).
- 25 D.E. Stilwell e S.M. Park, *J. Electrochem. Soc.* **135**, 2497 (1988).
- 26 S. Cattarin, L. Doubova, G. Mengoli e G. Zotti, *Electrochim. Acta* **33**, 1077 (1988).

- 27 D. Gonçalves, L.H.C. Mattoso e L.O.S. Bulhões, *Electrochim. Acta* **39**, 2271 (1994).
- 28 D.J. Maia, O.L. Alves e M.-A. De Paoli, *Synth. Met.* **no prelo**.
- 29 W.S. Huang, B.D. Humphrey e A.G. MacDiarmid, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **82**, 2385 (1986).
- 30 A.G. MacDiarmid, J.C. Chiang, M. Halpern, W.S. Huang, S.L. Mu, N.L.D. Somasiri, W. Wu e S.I. Yaniger, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **121**, 173 (1985).
- 31 L. Wang, X. Jing e F. Wang, *Synth. Met.* **29**, E363 (1989).
- 32 J.G. Masters, Y. Sun, A.G. MacDiarmid e A.J. Epstein, *Synth. Met.* **41-43**, 715 (1991).
- 33 D.A. Skoog, D.M. West e F.J. Holler, "*Fundamentals of Analytical Chemistry*", cap. 20, 6^a.ed., Saunders College Publishing (1992).
- 34 J.C. Lacroix, K.K. Kanazawa e A. Diaz, *J. Electrochem. Soc.* **136**, 1308 (1989).
- 35 E.M. Geniès e M. Lapkowski, *J. Electroanal. Chem.* **220**, 67 (1987).
- 36 M. Inoue, R.E. Navarro e M.B. Inoue, *Synth. Met.* **30**, 199 (1989).
- 37 G.Cao, LK. Rabenberg, C.M. Nunn e T.E. Mallouk, *Chem. Mater.* **3**, 149 (1991).

Capítulo 3

Comportamento

Fotoeletroquímico da Polianilina

3.1 - INTRODUÇÃO

Em experimentos fotoeletroquímicos, a absorção da irradiação de luz pelo material que compõem o eletrodo de trabalho, gera uma corrente ou melhor, uma fotocorrente. A dependência da fotocorrente com o comprimento de onda da luz incidente, potencial do eletrodo e composição da solução fornece informações sobre a natureza do fotoprocesso, sua energia e sua cinética¹. Assim, estudos fotoeletroquímicos são frequentemente realizados no intuito de se compreender melhor a natureza dos processos que ocorrem na interface eletrodo/solução. No entanto, como a produção de fotocorrente representa também uma forma de conversão de energia luminosa em energia elétrica e química, os processos fotoeletroquímicos também são investigados em função da potencialidade de suas aplicações.

Em dispositivos fotoeletroquímicos, um semicondutor é utilizado como coletor de luz². A absorção da luz resulta na fotoexcitação de elétrons para a banda de condução, acompanhada pela geração de buracos na banda de valência. Para que se obtenha a separação de cargas, é necessário a presença de um campo elétrico. Este é obtido através do contato do semicondutor com outro material que possua uma função de trabalho diferente (energia de ionização)². No caso de semicondutores inorgânicos cristalinos esses processos são descritos pelo Modelo de Bandas de Energia³. No entanto, a descrição de sistemas formados por semicondutores poliméricos e moleculares é muito mais complexa devido à ausência de um retículo cristalino tridimensional, à diferentes interações intra e intermoleculares, ao desordenamento estrutural localizado, à presença de regiões amorfas e cristalinas e às impurezas químicas². Conseqüentemente, a estrutura de bandas de energia de semicondutores poliméricos é muito mais complexa em relação à dos semicondutores inorgânicos cristalinos ou amorfos. Apesar disso, na falta de um modelo mais adequado, a teoria do modelo de bandas pode fornecer ao menos, a compreensão qualitativa dos processos fundamentais que ocorrem quando materiais poliméricos e orgânico-moleculares são irradiados.

3.1.1- Modelo de Bandas

Na constituição de um sólido, a sobreposição (*overlap*) de um grande número de orbitais atômicos resulta em orbitais moleculares com níveis de energia muito próximos, que são agrupados em bandas de energia⁴.

A formação de bandas de energia pode ser melhor compreendida^{5,6}, considerando uma linha de átomos e supondo que, cada átomo possua um orbital *s* que sobrepõem os orbitais *s* dos átomos vizinhos (Figura 3.1). Quando a linha consiste somente de dois átomos, há formação de um orbital molecular ligante e antiligante. Quando um terceiro átomo se junta a eles, há três orbitais sendo que, o intermediário é não-ligante. Dessa forma, no caso de *N* átomos na linha, haverá *N* orbitais moleculares. No entanto, a largura total do diagrama de energia para distribuição dos orbitais moleculares, depende da interação entre os átomos e, permanece finita mesmo quando *N* se aproxima do infinito. Assim, a separação dos níveis de energia dentro da banda se aproxima de zero quando *N* tende ao número de Avogadro. Portanto, uma banda pode ser vista como níveis de energia contínuos.

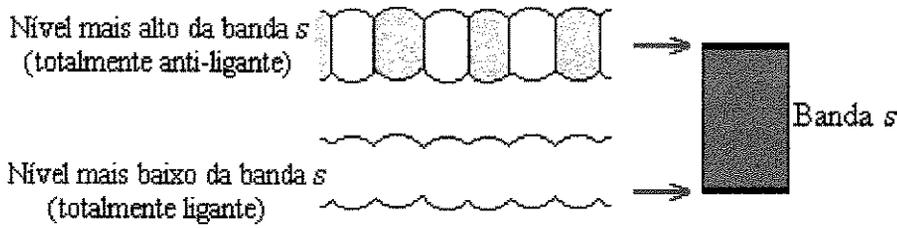


Figura 3.1 - Formação de bandas de energia em um sólido.

Cada banda tem um limite superior e inferior definido, denominado “borda da banda” (*band edges*)³. Com relação à condutividade, o maior interesse está relacionado com a banda ocupada de mais alta energia, banda de valência (BV) e com a banda vazia de menor energia, a banda de condução (BC). Se, em um sólido, essas duas bandas estão separadas por um intervalo livre de níveis de energia, o *band-gap* (E_g), esse sólido é um semiconductor ou um isolante dependendo da energia do *band-gap*. Por outro lado, se as bandas de valência e condução se sobrepõem, o sólido é um metal¹ (Figura 3.2). Uma segunda situação que resulta em propriedades metálicas ocorre quando uma banda de energia está parcialmente preenchida com elétrons. A justaposição de níveis de energia ocupados e vazios, isto é, a ausência de *band-gap*, é a condição para condutividade elétrica de metais.

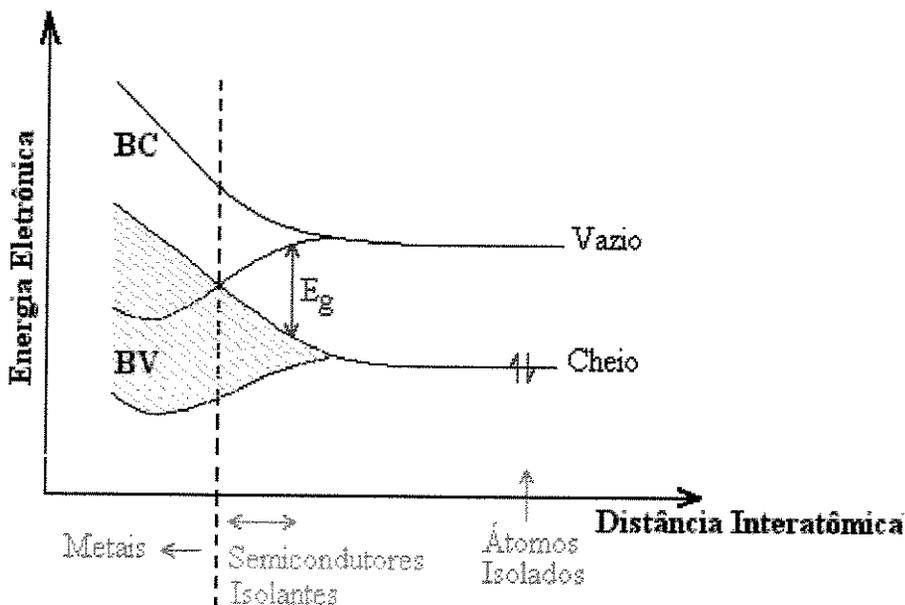


Figura 3.2 - Disposição das bandas de energia em um metal, em semicondutores e isolantes e, em átomos isolados¹.

3.1.2 - Geração de Portadores de Carga

Para que os elétrons se movam em um sólido (princípio da condutividade elétrica), eles devem ser capazes de ocupar um nível de energia parcialmente vazio dentro de uma banda de energia. A remoção de um elétron (e^-) da banda de valência cria uma lacuna positivamente carregada, denominada “buraco” (h^+). O buraco pode ser considerado como uma entidade móvel uma vez que, a aniquilação de um buraco por um elétron vizinho move efetivamente, o buraco para outra posição no espaço. Portanto, a corrente elétrica pode ser transportada tanto por elétrons na banda de condução como por buracos na banda de valência ou, por ambos os portadores de carga⁴.

Portadores de carga móveis (elétrons ou buracos), podem ser gerados por três mecanismos diferentes: excitação térmica, foto-excitação e dopagem. Se a energia do *band-gap* for suficientemente pequena, a excitação térmica pode promover um elétron da banda de valência para a banda de condução (Figura 3.3a). Ambos, elétron e buraco correspondente, são móveis. Como a energia térmica média à temperatura ambiente é 0,026 eV ($= kT$), este mecanismo é importante somente para semicondutores com *band-gaps* muito estreitos ($E_g < 0,5$ eV).

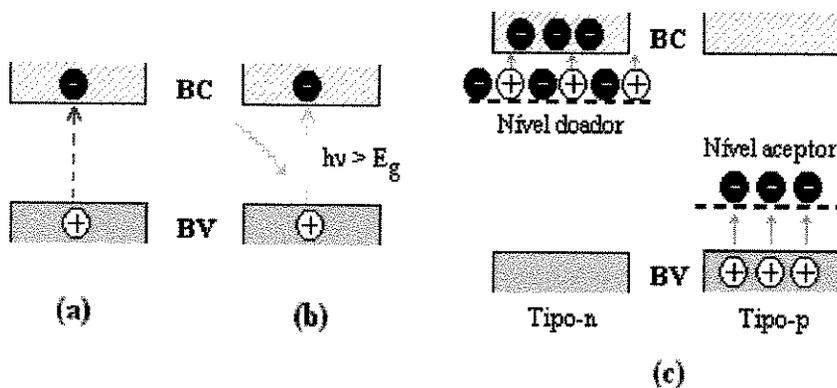


Figura 3.3 - Mecanismos de geração de portadores de cargas: (a) geração térmica, (b) foto-excitação, (c) dopagem tipo-n e dopagem tipo-p⁴.

De uma maneira similar, um elétron pode ser promovido da banda de valência para a banda de condução através da absorção de um fóton de luz (Figura 3.3b). A condição necessária é que a energia do fóton exceda a energia do *band-gap* ($h\nu > E_g$). Definindo λ_{bg} de

acordo com a Equação 3.1, comprimentos de onda maiores do que λ_{bg} não serão absorvidos pelo semicondutor, ou seja, o semicondutor é transparente a esses comprimentos de onda. Com comprimentos de onda menores do que λ_{bg} , os fótons são absorvidos dentro de uma curta distância na superfície do semicondutor. O semicondutor exibe, então, uma resposta limiar (*threshold*) à luz.

$$\lambda_{bg} \text{ (nm)} = 1240 / E_g \text{ (eV)} \quad (3.1)$$

O terceiro mecanismo de geração de portadores de carga móveis é a dopagem. Dopagem consiste no processo de introdução de novos níveis de energia dentro do *band-gap* (Figura 3.3c). Os semicondutores extrínsecos são geralmente denominados do tipo-n ou -p para indicar o portador de carga dominante, ou seja, majoritário. Neste ponto é importante lembrar que, conforme já mencionado no capítulo 1, a dopagem representa um efeito chave para os polímeros condutores e difere dessa dopagem de semicondutores inorgânicos. As propriedades destes, como vimos, são interpretadas pela teoria de bandas que tem por base a periodicidade da rede cristalina. Dopantes, neste caso, são impurezas da ordem de ppm ou menos, isto é, átomos diferentes da estrutura básica do retículo, doadoras de elétrons à banda de condução (dopagem tipo-n) ou, aceptores de elétrons da banda de valência (dopagem tipo-p).

Na dopagem de um polímero, impurezas não são introduzidas nas cadeias mas, nas suas vizinhanças. A interação impureza-cadeia gera uma deformação local, criando níveis de energia no interior do *band-gap* (polarons e bipolarons). Assim, pode-se dizer que a diferença fundamental entre polímeros condutores e semicondutores clássicos está na grande facilidade de deformação das cadeias poliméricas, em relação às redes cristalinas tridimensionais dos semicondutores inorgânicos⁷.

3.1.3 - Interface semicondutor/eletrolito

O conceito do nível ou energia de Fermi é importante em fotoeletroquímica uma vez que, variações no potencial do eletrodo correspondem à variações na posição do nível de Fermi em relação a uma referência¹. O nível de Fermi é a energia (E_F) na qual a probabilidade

de um nível de energia estar ocupado é $\frac{1}{2}$. Em semicondutores o nível de Fermi fica localizado no *band-gap* variando de posição em função da dopagem.

Quando um semicondutor é colocado em contato com uma solução eletrolítica contendo o par redox O/R, em um sistema em circuito fechado, gera-se uma interface entre ambos. O equilíbrio eletrostático é atingido através da transferência de cargas entre as fases. Na situação de equilíbrio, o nível de Fermi do semicondutor se nivela com o potencial redox da solução (Figura 3.4).

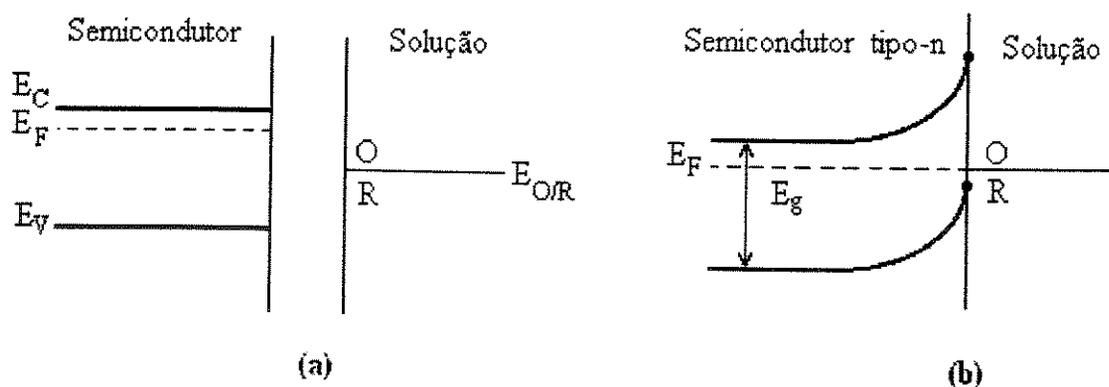


Figura 3.4 - Representação da formação de uma junção entre um semicondutor do tipo-n e um eletrólito contendo o par redox O/R. (a) antes do contato, (b) em equilíbrio eletrostático após o contato¹.

No caso ilustrado na Figura 3.4, onde o nível de Fermi do semicondutor está localizado acima do potencial redox da solução, os elétrons fluem do semicondutor (que se torna positivamente carregado) para a solução (que se torna negativamente carregada). Assim, forma-se uma camada de depleção no semicondutor, ou seja, uma camada com excesso de carga positiva. O excesso de cargas no semicondutor não permanece na sua superfície, como aconteceria em um metal mas, é distribuído na região de carga espacial (*space charge*). De maneira análoga, na solução a carga de compensação (-) se distribui formando a dupla camada elétrica⁸. Tanto a região de carga espacial como a dupla camada elétrica acumulam cargas e atuam, portanto, como capacitores. No entanto, a capacitância associada ao semicondutor é pequena em relação à capacitância da dupla camada^{1,9}. Uma vez que, esses capacitores estão em série, o menor capacitor governará a resposta do sistema^{10,11}.

$$\frac{1}{C_T} = \frac{1}{C_{sc}} + \frac{1}{C_{dl}} \quad (3.2)$$

sendo:

$$C_T = \frac{C_{sc} C_{dl}}{C_{sc} + C_{dl}} = C_{sc} \text{ se } C_{dl} \gg C_{sc} \quad (3.3)$$

Onde C_T é a capacitância total, C_{sc} é a capacitância da região de carga espacial e C_{dl} é a capacitância da dupla camada.

A camada de depleção e o campo elétrico que se origina na região de carga espacial são representados pelo entortamento das bandas do semicondutor próximo à interface¹. As bandas são entortadas para cima quando a carga no semicondutor é positiva em relação à solução. Nesse caso, o excesso de elétrons na região de carga espacial se moverá através do interior (*bulk*) do semicondutor na direção consistente com o campo elétrico existente. O excesso de buracos na região de carga espacial se moverá, por sua vez, através da interface.

Além do processo de formação de uma camada de *depleção*, dois outros processos, podem ocorrer na interface semicondutor/eletrólito: os processos de *acumulação* e de *inversão*⁹, ilustrados na Figura 3.5. Sempre que, o nível de Fermi é deslocado para fora da região do *band-gap*, há a possibilidade de um desses três processos ocorrerem, dependendo do tipo e do *band-gap* do semicondutor.

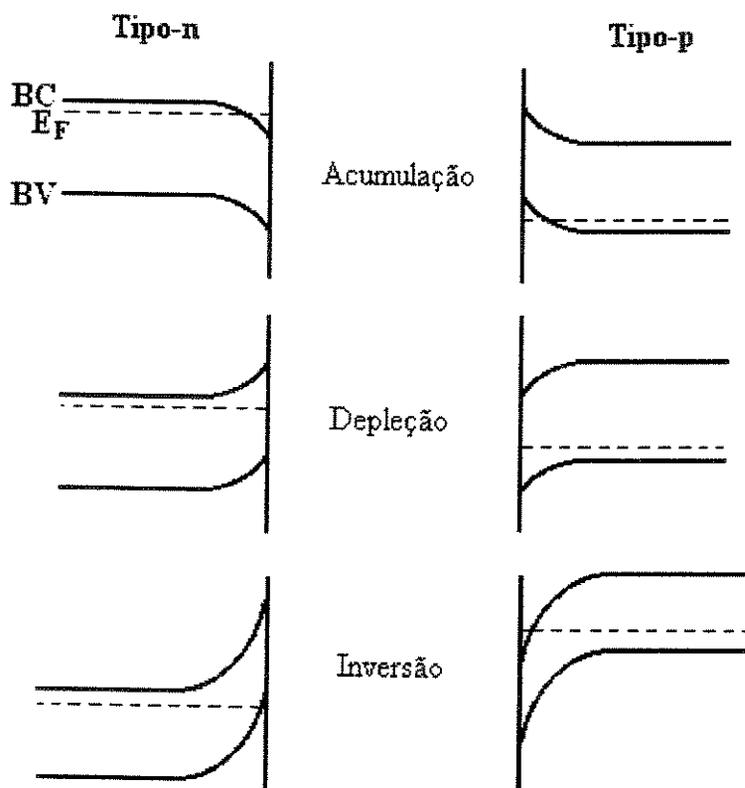


Figura 3.5 - Posição energética do nível de Fermi (---) mostrando as condições para formação das camadas de acumulação, depleção e inversão em semicondutores do tipo-n e -p.

Para um semicondutor do tipo-p, se o potencial é deslocado no sentido negativo em relação à banda de condução, a inversão ocorre através da adição de um excesso de elétrons na superfície de um semicondutor deficiente em elétrons. Em um semicondutor do tipo-n, a inversão ocorre de maneira análoga quando o potencial é deslocado no sentido positivo em relação à banda de valência.

Um semicondutor do tipo-n polarizado negativamente acumula um excesso de cargas negativas na região da superfície que, são compensadas pelas cargas positivas dos íons na solução. Da mesma forma, quando polarizado positivamente, um semicondutor do tipo-p também gera uma camada de acumulação.

A posição energética das bandas na superfície dependerá da natureza e do tipo de interação da superfície do semicondutor com a dupla camada elétrica. Portanto, a correlação entre a posição das bordas da banda do semicondutor e o potencial redox do eletrólito é muito importante uma vez que, uma transferência de elétrons significativa ocorrerá somente se o potencial do sistema redox estiver localizado muito próximo à borda das bandas¹². Nesse caso,

a velocidade de transferência de portadores majoritários do eletrodo para o sistema redox será proporcional apenas, à concentração dos portadores majoritários na superfície e à concentração das espécies redutoras e oxidantes na solução¹³. O potencial em que não existe excesso de cargas no semicondutor é denominado *potencial de carga zero*, E_{cz} ¹. Uma vez que, nesse potencial não existe região de carga espacial e campo elétrico, as bandas não se entortam, ou seja, o nível de energia das bandas permanece constante desde o *bulk* até a superfície do semicondutor. Por esta razão, este potencial é conhecido como *potencial de banda plana*, E_{bp} .

3.1.4 - O efeito fotoeletroquímico

Quando a interface semicondutor/eletrólito é irradiada com luz com energia maior do que a energia do *band-gap* do semicondutor, os fótons são absorvidos e pares elétron-buraco são criados, o que implica num ganho de energia livre pelo sistema. A concentração de portadores majoritários praticamente não se altera sob iluminação mas, a concentração dos portadores minoritários varia significativamente¹².

Uma certa fração dos pares elétron-buraco, principalmente os que se formam próximos à região de carga espacial, se recombinam resultando na evolução de calor¹. Contudo, em condições de formação de uma zona de depleção, o campo elétrico presente na região de carga espacial promove a separação do par elétron-buraco. Isto produz um fluxo de portadores minoritários (G) em direção à superfície do semicondutor e um contra-fluxo de portadores majoritários em direção ao *bulk* do semicondutor. Os portadores minoritários são captados pelo par redox, que os transporta ao contra-eletrodo através de processos difusionais. O número de fótons absorvidos pelo semicondutor vai depender do seu coeficiente de extinção. O fotoefeito se reflete, em condições potenciostáticas na passagem de corrente elétrica (fotocorrente) pelo circuito.

No caso de um semicondutor do tipo-p, os elétrons são transferidos para a superfície num potencial equivalente à margem da banda de condução, provocando a redução de O para R na solução enquanto que, os buracos se movem para o *bulk* do semicondutor. Portanto, a irradiação de um semicondutor do tipo-p provoca foto-reduções e o aparecimento de uma fotocorrente catódica. Este processo está ilustrado na Figura 3.6.

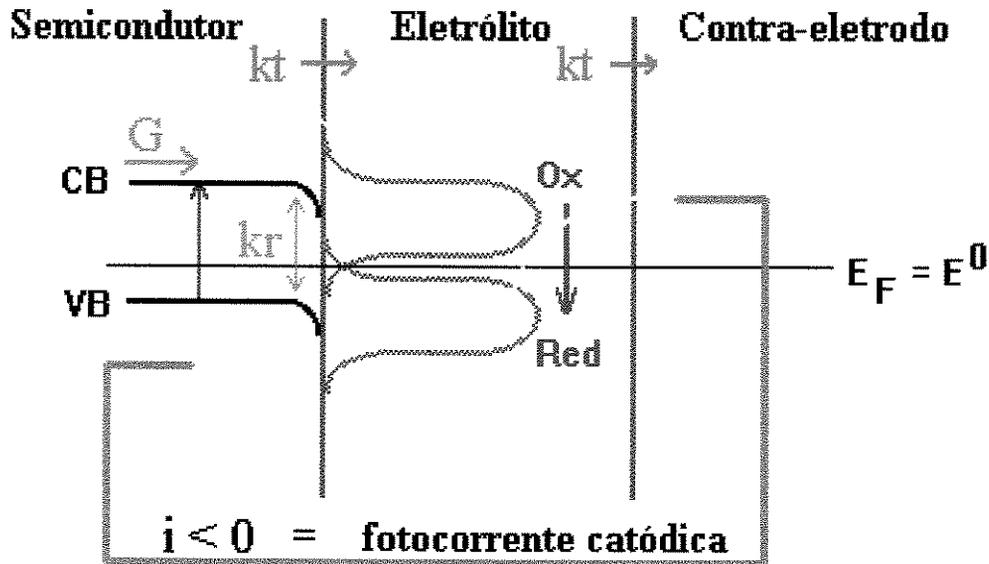


Figura 3.6 - Diagrama mostrando o processo de geração de fotocorrente em um semicondutor do tipo-p, em contato com uma solução contendo um par redox e irradiado com luz de energia $>$ energia do band-gap. G representa o fluxo de elétrons, kt a velocidade de transferência de cargas e, kr a velocidade de recombinação do par elétron-buraco.

No escuro, quando o potencial aplicado no eletrodo é deslocado para valores cada vez mais positivos, não se observa nenhum fluxo de corrente uma vez que a concentração de buracos é pequena e, portanto, insuficiente para oxidar o par redox na solução. A fotocorrente anódica aparece em potenciais mais positivos do que o potencial de banda plana, E_{bp} , onde a separação do par elétron-buraco pode ocorrer.

O comportamento de um semicondutor do tipo-n em contato com uma solução contendo par redox com potencial localizado na região do *band-gap*, é análogo ao de um semicondutor do tipo-p. Nesse caso, o campo elétrico presente na região de carga espacial, faz com que os buracos se movam em direção à superfície e os elétrons através do *bulk* do material. Assim, sob irradiação, um semicondutor do tipo-n provoca a foto-oxidação do par redox e origina uma fotocorrente anódica.

A seguir, apresentaremos a metodologia utilizada e o comportamento fotoeletroquímico da polianilina num sistema de junção líquida contendo o par redox I_2/I^- .

3.2 - METODOLOGIA

Nos experimentos fotoeletroquímicos, utilizamos a mesma cela e eletrodos descritos no capítulo 2. Durante todos os experimentos, a cela eletroquímica permaneceu dentro de uma gaiola de Faraday. Voltametrias cíclicas foram registradas no escuro e sob iluminação, na faixa de potencial de 0,10 a 1,10 V vs. Ag/AgCl, numa velocidade de varredura de 5 mV/s à temperatura ambiente (~25 °C). Utilizamos como eletrólito uma solução degaseada de HCl 1,0 M/ NaCl 3,0 M contendo o par redox I₂ 0,02 mM/ KI 0,2 mM. As voltametrias só foram registradas após condicionar o filme com várias ciclos redox, para evitar falsos resultados, oriundos do “efeito do primeiro ciclo”¹⁴.

As medidas fotoeletroquímicas foram realizadas com irradiação policromática na região do UV-Visível utilizando-se uma lâmpada de Xenônio de 150 W (Oriel) e um filtro de água com lentes de quartzo. Os resultados foram obtidos através de um potenciostato (PAR 263), acoplado a um computador da linha PC por placa GPIB.

Os valores de fotocorrente que serão apresentados, correspondem à subtração das correntes da voltametria obtida sob irradiação, das correntes da voltametria medida no escuro ($I_{h\nu(E_i)} - I_{ESC(E_i)}$), aqui chamada de *voltametria diferencial*.

Os filmes, após 72 h de imersão na solução eletrolítica contendo o par redox, foram observados em microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM T-300, operando em 20 kV. Fragmentos de cada filme foram fraturados em nitrogênio líquido. Cada fragmento foi fixado em suportes adequados e as amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro por evaporação. Não analisamos a morfologia do filme de polianilina crescida galvanostaticamente, devido à impossibilidade de retirá-lo do eletrodo de trabalho.

Além de observarmos a imagem de elétrons secundários, também fizemos o mapeamento de iodo no intuito de observar o intumescimento de cada filme com a solução eletrolítica, contendo o par redox I₂/I⁻.

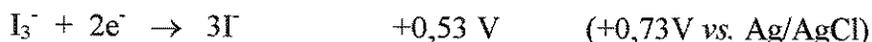
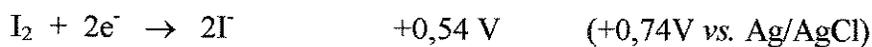
3.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em dispositivos fotoeletroquímicos, os portadores de carga do semicondutor são coletados pelas espécies redox presentes na solução eletrolítica⁹. A natureza das espécies redox utilizadas é determinada pelo tipo de semicondutor e pela posição energética de suas bandas.

O comportamento fotoeletroquímico da polianilina na presença de diferentes pares redox, foi investigado por Shen e col.¹⁵. Eles constataram que pares redox como $\text{Fe(CN)}_6^{-3}/\text{Fe(CN)}_6^{-4}$ e I_2/I^- em soluções ácidas, influenciam significativamente a magnitude e a estabilidade da resposta fotoeletroquímica da polianilina.

Fizemos alguns testes com esses dois pares redox e, os melhores resultados foram obtidos com o par I_2/I^- , cujo potencial redox está dentro do intervalo de potencial onde ocorrem os processos de oxi-redução da polianilina¹⁶. A concentração da solução de I_2/I^- foi escolhida em função da sua absorção de luz na região de interesse (Figura 3.7), isto é, trabalhamos com uma concentração cuja absorção é relativamente baixa na região do ultravioleta, onde se localiza o *band-gap* da polianilina (300 nm).

Os potenciais padrão das meias-reações do iodo e iodeto em solução aquosa, isto é, medidos em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio a 25 °C e, recalculados em relação à referência Ag/AgCl, são os seguintes¹⁷:



Na Figura 3.8, apresentamos as voltametrias cíclicas da solução contendo o par redox, com e sem irradiação:

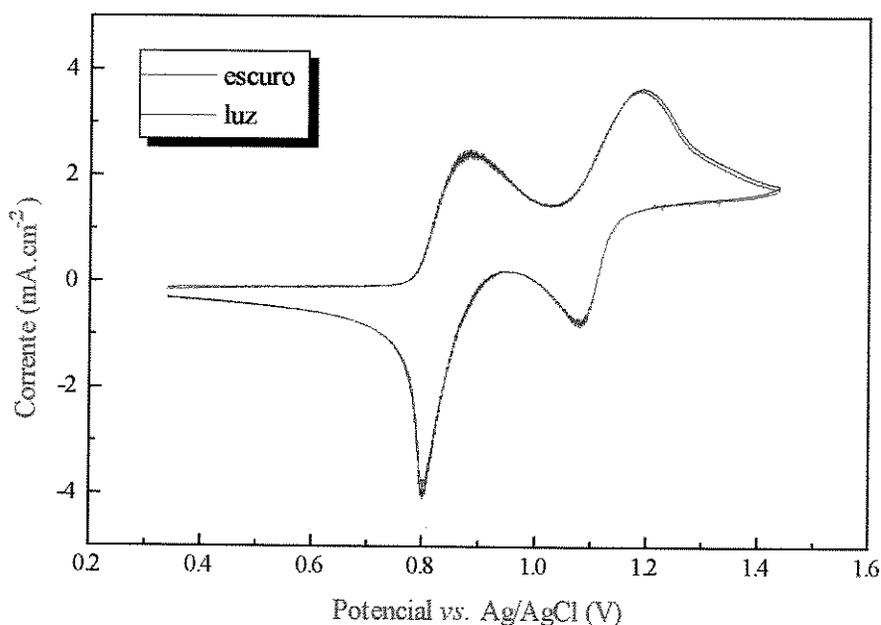
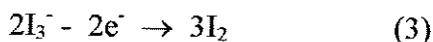
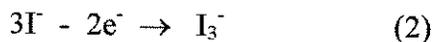
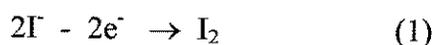


Figura 3.8 - Voltametria cíclica do par redox I_2 0,02 mM/ KI 0,2 mM em HCl 1,0 M/ NaCl 3,0 M a 5 mV/s, no escuro e sob irradiação. Eletrodo de trabalho Pt.

No processo de oxidação do par redox I_2/I^- as seguintes reações estão envolvidas¹⁸:



A sucessiva oxidação dos íons iodeto nas etapas 1-3, é observada na sua voltametria (Figura 3.8) através do aparecimento de dois picos. O primeiro pico corresponde à oxidação dos íons iodeto e/ou tri-iodeto a iodo enquanto, o segundo está relacionado com a oxidação dos íons iodeto a tri-iodeto, isto é, à formação do complexo iodo-iodeto via equação 2.

Fica evidente também, na voltametria que o comportamento do par redox não se altera na presença da irradiação. O mesmo pode ser observado na Figura 3.9, com relação à membrana de acetato de celulose:

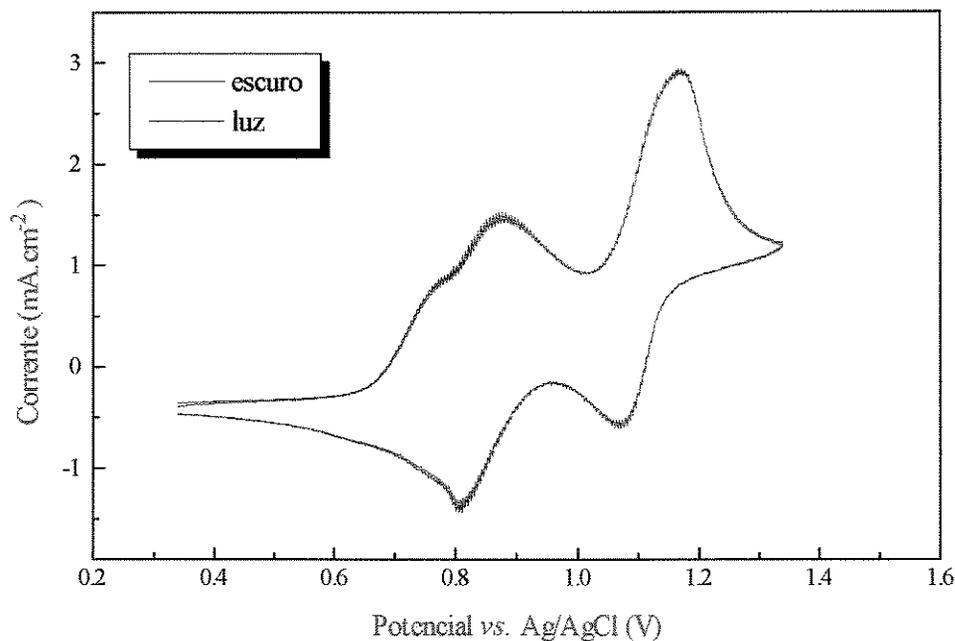


Figura 3.9 - Voltametria cíclica da membrana de acetato de celulose depositada sobre Pt, no escuro e sob irradiação. Meio I_2 0,02 mM/KI 0,2 mM em HCl 1,0 M/ NaCl 3,0 M a 5 mV/s.

Numa voltametria cíclica a aplicação contínua de potencial ao eletrodo de trabalho, em função do tempo, gera uma corrente faradaica proveniente das reações de óxi-redução das espécies eletroativas na solução e, uma corrente capacitiva, devida à carga da dupla camada elétrica que depende, portanto, do potencial aplicado. A corrente observada é, portanto, a soma das correntes faradaica e capacitiva^{19,20}.

Comparando os voltamogramas das Figuras 3.8 e 3.9, notamos um aumento da corrente capacitiva, em função da presença da membrana de acetato de celulose. Esse comportamento já era esperado, uma vez que, a introdução de um material isolante aumenta a capacidade de acúmulo de cargas na região da dupla camada elétrica.

O comportamento fotoeletroquímico da polianilina pode ser observado na Figura 3.10. Comparando a resposta fotoeletroquímica dos três filmes, é evidente a intensificação e uma melhor definição da fotocorrente obtida com os filmes contendo acetato de celulose.

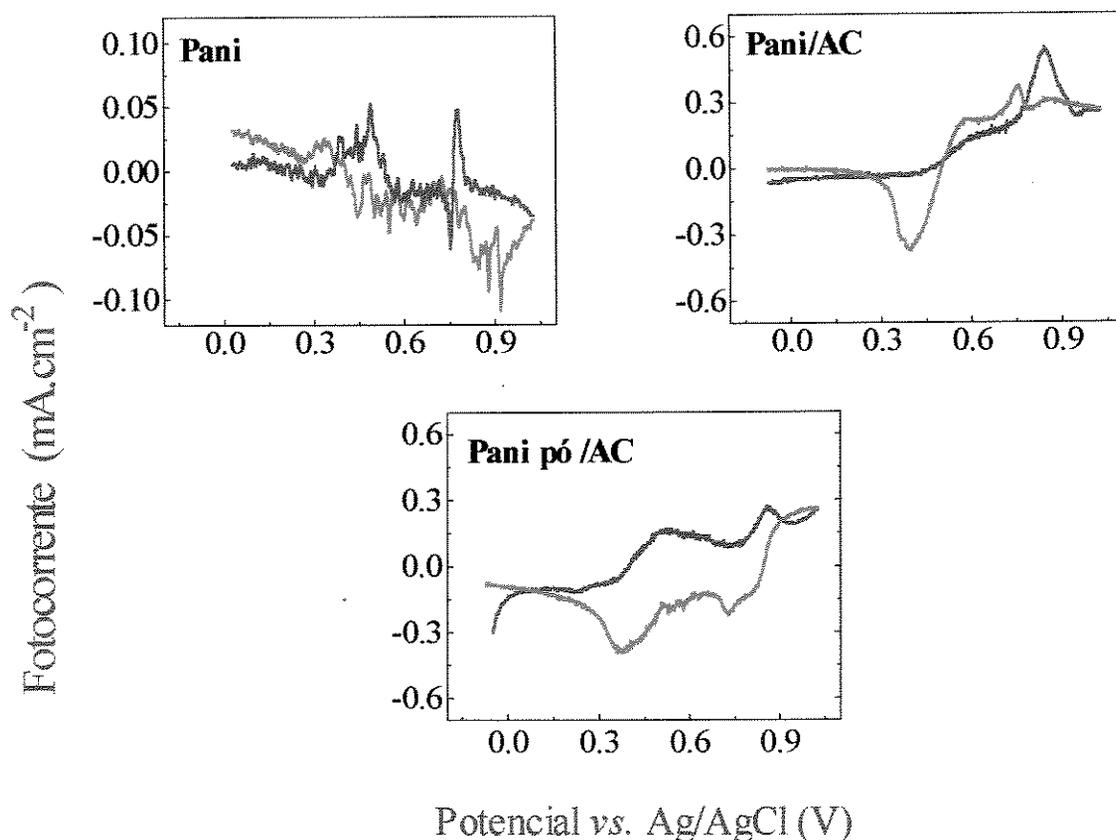


Figura 3.10 - Voltametria diferencial apresentada pelos filmes de Pani e dos compósitos Pani/AC e Pani pó/AC no (—) processo de oxidação e no (---) processo de redução.

Ao contrário dos semicondutores cristalinos, numa cela eletroquímica, os polímeros condutores não formam uma interface sólido/líquido bem definida. O filme polimérico fica intumescido com a solução do eletrólito ocorrendo uma interação direta entre as cadeias do polímero e o par redox.

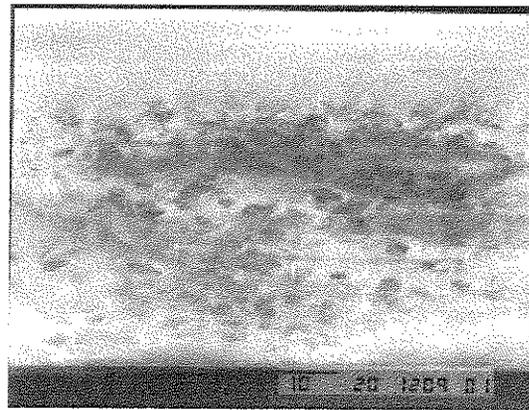
Conforme já mencionado, de acordo com o modelo proposto por Micaroni e De Paoli²¹, a conversão de energia fotoeletroquímica em filmes de polímeros condutores depende principalmente de dois processos de transporte que ocorrem com cinéticas diferentes:

1. a transferência de cargas através da migração de lacunas no filme polimérico em direção ao eletrodo de trabalho;
2. o transporte de massa que ocorre com a difusão das espécies reduzidas através do filme do polímero intumescido na direção da interface filme/eletrólito.

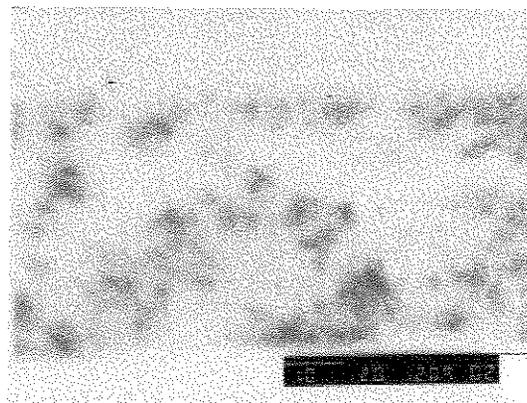
É de se esperar que, a estrutura porosa da membrana de acetato de celulose permita um maior intumescimento do filme aumentando a área superficial do polímero exposta ao

eletrólito. Os processos de transferência de carga e transporte de massa e, conseqüentemente o efeito fotoeletroquímico são, dessa forma, intensificados.

Através do mapeamento de iodo na microscopia eletrônica de varredura foi possível verificar o intumescimento dos filmes pelo par redox (Figuras 3.11 a 3.13). A seguir apresentamos a morfologia observada através da fratura de cada filme, bem como o respectivo mapeamento de iodo:

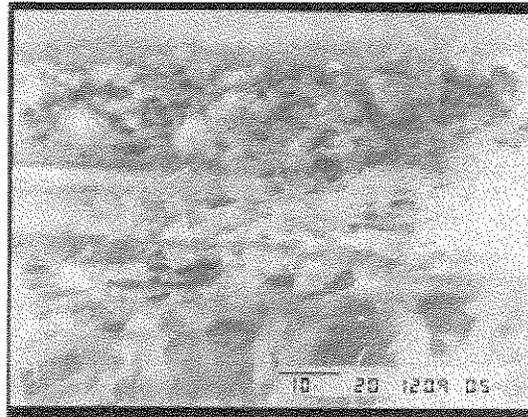


(a)

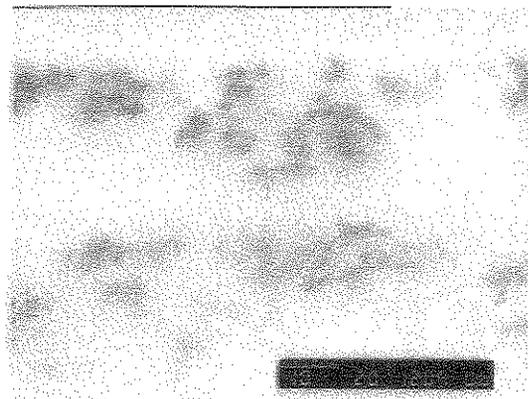


(b)

Figura 3.11 - Micrografias da fratura da membrana de acetato de celulose: (a) imagem de elétrons secundários, (b) mapeamento de iodo (região clara). Aumento de 1500x.

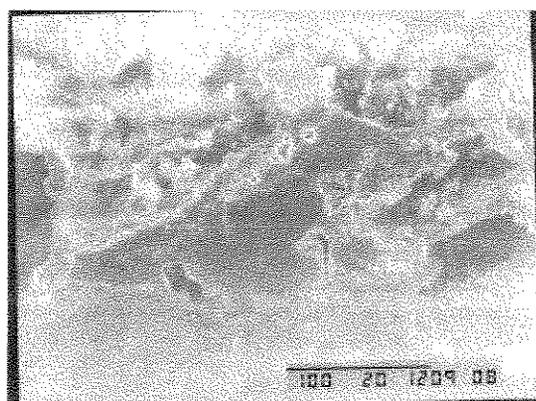


(a)

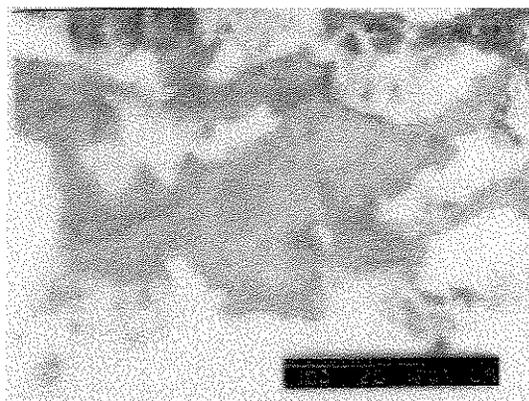


(b)

Figura 3.12 - Micrografias da fratura do filme composto PANi/AC: (a) imagem de elétrons secundários, (b) mapeamento de iodo (região clara). Aumento de 1500x



(a)



(b)

Figura 3.13 - Micrografias da fratura do filme composto PANi pó/AC: (a) imagem de elétrons secundários, (b) mapeamento de iodo (região clara). Aumento de 350x.

Na Figura 3.11a, podemos notar claramente a estrutura porosa da membrana de acetato de celulose, com poros mais fechados na face que estava em contato com o substrato (parte superior da foto).

Kesting²² apresentou um modelo que envolve o aparecimento de micelas e gotículas esféricas durante a formação da membrana, considerando a importância do agente intumescedor (água contida na solução de acetato de celulose) na formação dos poros. Durante a etapa de evaporação, o solvente (ácido acético) é perdido mais rapidamente na interface ar/solução e a concentração do acetato de celulose nessa região aumenta. Como o ácido acético é mais volátil que a água, uma grande quantidade de água permanece, mesmo após grande parte do ácido acético ter sido perdida. A água então, se separa da fase contínua, como gotículas de uma fase dispersa. As moléculas do acetato de celulose se agregam ao redor

destas gotículas, pois o acetato de celulose é insuficiente para mantê-las na fase contínua. À medida que mais ácido acético é perdido, as paredes das gotículas se tornam mais espessas, se aproximam umas das outras, entram em contato e formam um poliedro. Quando a membrana é imersa em água, ocorre difusão do ácido acético para fora e de água para dentro. As paredes do poliedro se rompem dando origem a células abertas, responsáveis pela origem microporosa da membrana. Esse fenômeno ocorre mais intensamente na interface membrana/água, justificando a diminuição do tamanho dos poros à medida que se aproxima da interface membrana/substrato (Pt).

Na micrografia 3.12a, não foi possível identificar a polianilina crescida galvanostaticamente dentro da membrana. No mapeamento de iodo (região mais clara) nas Figuras 3.11b e 3.12b, pode-se notar a sua distribuição homogênea por todo filme. Esse fato comprova a facilidade de penetração e intumescimento da membrana pelo par redox, devido à presença de uma rede interpenetrante de poros.

Podemos notar, na Figura 3.13a, que a morfologia do filme se altera consideravelmente com a presença da polianilina na forma de pó. O filme é mais espesso devido ao diâmetro das partículas (25 a 38 μm) e também, mais compacto como podemos observar na Figura 3.13b, através da diminuição acentuada da concentração de iodo no interior do filme.

Apesar de não conseguirmos fazer a microscopia de varredura e o mapeamento de iodo do filme de Pani sintetizado eletroquimicamente, sabemos que esse é o filme mais compacto. Assim, como o efeito fotoeletroquímico depende dos processos de transferência de carga e de massa e, a presença da membrana de acetato de celulose permite que esses processos ocorram com maior facilidade, um aumento crescente da resposta fotoeletroquímica é esperado para a sequência de filmes Pani, Pani pó/AC e Pani/AC. De fato, é esse o comportamento observado na Figura 3.10, comprovando que o acetato de celulose é um suporte adequado para polímero condutor visando a intensificação do seu efeito fotoeletroquímico.

Observando novamente a Figura 3.10, é possível notar nos três tipos de filmes a inversão da fotocorrente em função do potencial aplicado, ou seja, do estado de oxidação da polianilina. Verificamos o aparecimento de uma fotocorrente anódica quando aumentamos o potencial, ou seja, quando promovemos a oxidação da Pani. Nesse caso, as lacunas liberadas para a superfície do polímero, no potencial equivalente à extremidade da banda de valência, causaram a oxidação de R para O na solução, enquanto os elétrons se moveram para o circuito externo através do eletrodo de trabalho¹⁰. Portanto, na direção de potenciais positivos a PANi

se comportou como um semicondutor do tipo-*n*, promovendo foto-oxidações ou originando uma fotocorrente anódica.

O inverso foi observado quando o potencial foi deslocado para valores menores. Os elétrons se moveram através da superfície e as lacunas através do *bulk* do polímero em virtude da PANi se comportar como um semicondutor tipo-*p*, promovendo foto-reduções na solução e a fotocorrente catódica. A Figura 3.14 ilustra esses processos.

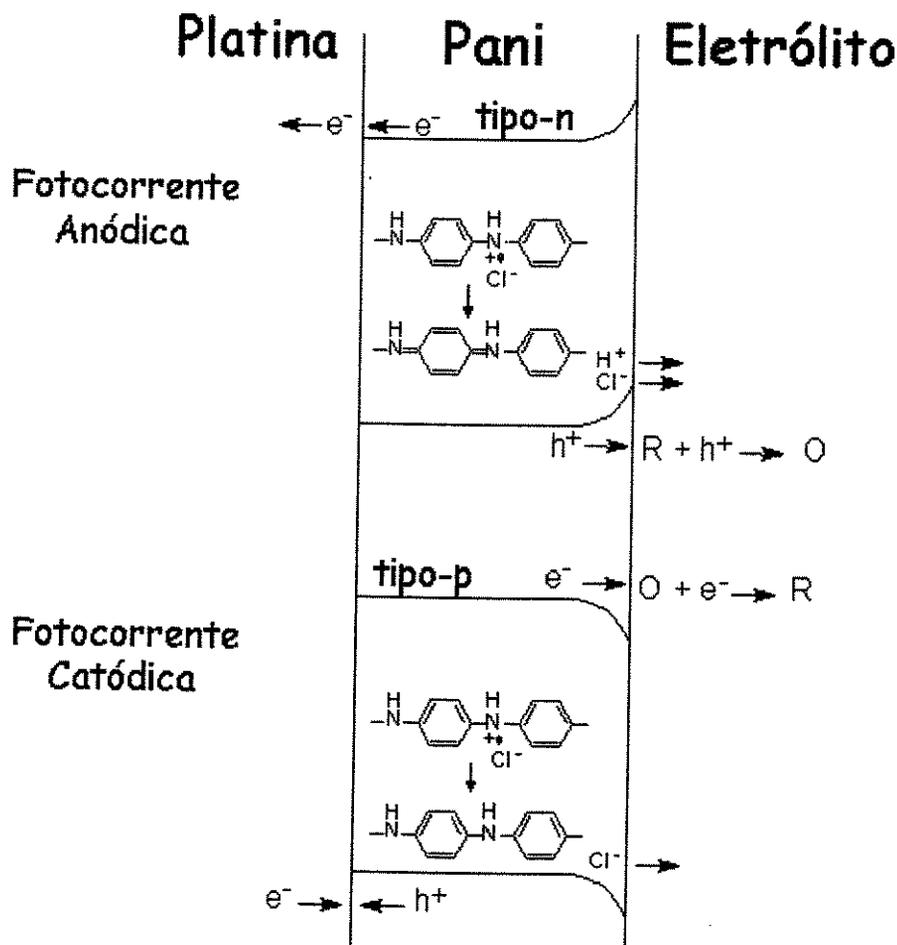


Figura 3.14 - Modelo para o movimento de elétrons em resposta à iluminação do filme de polianilina com luz com energia maior do que o band-gap. A parte superior da figura mostra o mecanismo que origina a fotocorrente anódica, onde a Pani se comporta como um semicondutor do tipo-*n*, havendo captura de buracos pelo par redox e a oxidação da cadeia polimérica. Na parte inferior da figura é apresentado o mecanismo para um semicondutor do tipo-*p*, com a captura de elétrons pelo par redox. Alternativamente, uma parte oxidada do polímero é reduzida, com ânions deixando o filme para reestabelecer a eletroneutralidade do sistema.

Atribuímos essa inversão de comportamento às variações nas energias dos níveis eletrônicos e, portanto, no *band-gap* da polianilina em função do seu estado de oxidação.

Segundo Brédas²³, o *band-gap* de polímeros conjugados baseados em anéis aromáticos, diminui linearmente em função do aumento do caráter quinônico. Quando a contribuição quinônica na geometria do polímero se torna grande, o topo da banda ocupada de mais alta energia (HO) se desloca para baixo no diagrama de energia e, o fundo da banda desocupada de mais baixa energia (LU) se desloca para cima numa quantidade similar em energia. Isto demonstra que a estrutura quinônica tem um menor potencial de ionização e, uma maior afinidade eletrônica em relação à estrutura aromática. Assim, sob dopagem do tipo-p ou -n, a geometria da cadeia polimérica tenderá a se distorcer (relaxar) localizadamente ao redor das cargas que aparecem na cadeia, a fim de atingir a estrutura quinônica que tem uma maior afinidade com cargas variando, conseqüentemente a energia do *band-gap*. Este comportamento é consistente com o conceito de formação dos defeitos carregados, resultando no aparecimento de estados eletrônicos localizados no interior do *band-gap* (os polarons e bipolarons) quando esses polímeros estão dopados, justificando a inversão do sinal da fotocorrente.

3.4 - CONCLUSÕES

Quando comparamos a fotorresposta dos filmes de Pani com os de Pani/AC e Pani pó/AC, constatamos que a polimerização nos poros da membrana de acetato de celulose intensifica a fotocorrente por permitir um maior intumescimento do filme com a solução do par redox e, conseqüentemente, favorecer os processos de difusão na interface polímero/eletrolito.

Além disso, a estrutura porosa, do tipo “esponja”, da membrana de acetato de celulose permite que a luz penetre e seja absorvida por uma concentração maior do polímero, em relação ao filme de Pani sintetizado diretamente sobre o eletrodo de trabalho. Através das micrografias verificamos uma estrutura mais compacta no filme de Pani pó/AC e, em função principalmente desse fato, obtivemos uma fotocorrente relativamente menor do que a do filme Pani/AC.

Uma inversão do sinal da fotocorrente em função do potencial aplicado, foi constatada em todos os filmes analisados. A Pani se comporta como um semicondutor do tipo-n no

processo de oxidação e, abaixo de um certo potencial, no processo de redução, como um semicondutor do tipo-p. Essa inversão é atribuída a uma variação da energia relativa aos níveis eletrônicos da polianilina em função do seu estado de oxidação.

Finalmente, determinações fotoeletroquímicas evidenciaram que a membrana de acetato de celulose deve ser utilizada como suporte para o filme de polianilina no intuito de intensificar o seu efeito fotoeletroquímico.

3.5 - REFERÊNCIAS

- 1 A.J. Bard e L.R. Faulkner, "*Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*", cap.14, John Wiley & Sons, New York (1980).
- 2 D. Wöhrle e D. Meissner, *Adv. Mater.* **3**, 129 (1991).
- 3 S.M. Sze, "*Physics of Semiconductor Devices*", 2ª. ed., John Wiley & Sons, New York (1981).
- 4 H.O. Finklea, *J. Chem. Educ.* **60**, 325 (1983).
- 5 D.F. Shriver, P.W. Atkins e C.H. Langford, "*Inorganic Chemistry*", cap. 2, Oxford University Press, London (1990).
- 6 P.W. Atkins, "*Physical Chemistry*", cap. 14, 4ª. ed., Oxford University Press, London (1990).
- 7 F. Miquelino, Dissertação de Mestrado, Instituto de Química - UNICAMP (1994).
- 8 W. Schmickler, *Chem. Rev.* **96**, 3177 (1996).
- 9 J.A. Turner, *J. Chem. Educ.* **60**, 327 (1983).
- 10 H. Gerischer, *J.Phys. Chem.* **89**, 4249 (1985).
- 11 G.A. Scholz e H. Gerischer, *J.Electrochem. Soc.* **132**, 1643 (1985).
- 12 H. Gerischer, *Electrochim. Acta* **35**, 1677 (1990).
- 13 D. Vanmaekelbergh, *Electrochim. Acta* **42**, 1121 (1997).
- 14 M. Kalaji, L.M. Peter, L.M. Abrantes and J.C. Mesquita, *J. Electroanal. Chem.* **274**, 289 (1989).
- 15 P.K. Shen e Z.Q. Tian, *Electrochim. Acta* **34**, 1611 (1989).
- 16 H. Tang, A. Kitani e M. Shiotani, *J. Appl. Electrochem.* **26**, 36 (1996).
- 17 A.J. Bard, R. Parsons e J. Jordan, "*Standard Potentials in Aqueous Solution*", New York (1985).
- 18 H. Tang, A. Kitani e M. Shiotani, *J. Appl. Electrochem.* **26**, 36 e 45 (1996).
- 19 S.W. Feldberg, *J.Am. Chem. Soc.* **106**, 4671 (1984).
- 20 C. Visy, M. Lakatos, Á. Szucs e M. Novák, *Electrochim. Acta* **42**, 651 (1997).
- 21 L. Micaroni e M.-A. De Paoli, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **43**, 79 (1996).
- 22 R.E. Kesting, "*Reverse Osmosis and Synthetic Membranes: Theory - Technology - Engineering*", cap.5, National Research Council Canada, Ottawa (1977).
- 23 J.L. Brédas, *J. Chem. Phys.* **82**,3808 (1985).

Capítulo 4

Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

4.1- INTRODUÇÃO

O estudo de polímeros eletroativos e, especialmente de eletrodos modificados por camadas de polímeros eletroativos, é uma atividade interdisciplinar que tem atraído o interesse de muitos pesquisadores na área de eletroquímica, ciência dos polímeros, física do estado sólido, etc^{1,2,3,4}.

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) tem sido utilizada na caracterização de muitas propriedades elétricas de materiais e suas interfaces com eletrodos e/ou soluções eletrolíticas. No entanto, somente nos últimos anos, essa técnica passou a ser empregada como método de investigação e caracterização de eletrodos modificados por

polímeros condutores. O primeiro artigo com esse enfoque foi publicado por Bull e cols.⁵ em 1982, no estudo do polipirrol.

Esse método envolve a aplicação de uma pequena perturbação ao sistema eletroquímico em equilíbrio⁶. Esta pequena perturbação pode ser do potencial ou da corrente aplicada ou ainda, em eletrodos hidrodinâmicos, da velocidade de convecção. O fato da perturbação ser pequena traz vantagens em termos da solução de equações matemáticas relevantes na descrição do sistema, pois é possível usar formas-limite destas equações, que são normalmente lineares (ex. o primeiro termo na expansão de exponenciais). Perturbações infinitesimais também são particularmente importantes quando filmes poliméricos estão envolvidos, uma vez que, grandes perturbações podem induzir a estados não-homogêneos⁷.

Os parâmetros que podem ser derivados desses dados costumam ser divididos em duas categorias⁸:

- I. Aqueles relacionados somente com o próprio material, como a condutividade, mobilidade de cargas, concentrações de equilíbrio de espécies carregadas e velocidades de geração-recombinação de cargas no *bulk*;
- II. Aqueles pertinentes à interface do material, como as constantes de velocidade de reação de adsorção, velocidade de transporte de cargas⁹ capacitância da região de interface e coeficientes de difusão¹⁰;

Frequentemente, os resultados estão associados a um circuito elétrico onde é possível distinguir e calcular parâmetros tais como: condutividade iônica, resistência do eletrólito, capacitância da dupla camada, resistência de transferência de cargas, etc¹¹.

Um dos modos mais utilizados para apresentar os resultados de impedância é através do gráfico de Nyquist onde, pode-se observar os valores da parte imaginária da impedância (Z'') em função dos valores da parte real (Z'). Se os experimentos são feitos em uma ampla faixa de frequência, é possível a separação de diferentes eventos ocorridos no sistema, distinguindo-se os processos controlados pela cinética das reações redox, na região de altas frequências ($\omega \geq 10^4$ Hz), dos processos controlados pelo transporte de massa, visualizados na região de baixas frequências ($\omega < 10^{-1}$ Hz), como ilustra a Figura 4.1:

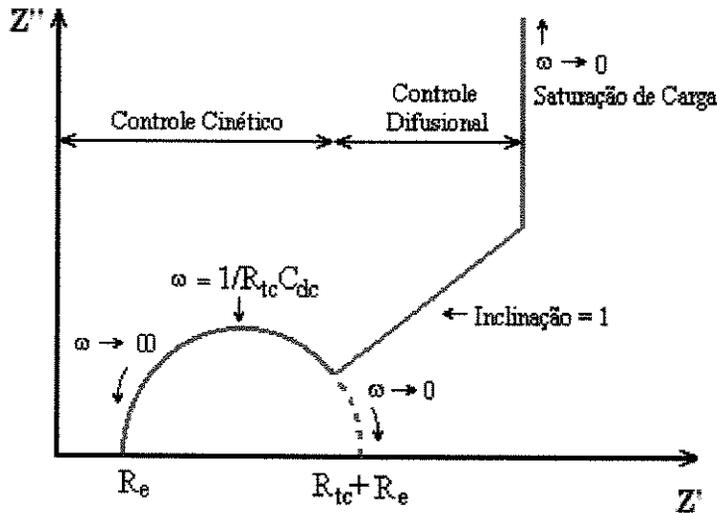


Figura 4.1 - Diagrama de Nyquist ideal para um filme fino com propriedades redox.

Um diagrama de Nyquist ideal apresenta, portanto, um semicírculo na região de altas frequências e, uma variação linear em médias e baixas frequências.

Na região de altas frequências, o efeito da relaxação de transferência de carga é mostrado através de um semicírculo de onde pode-se obter os valores de R_e , R_{tc} e C_{dc} . R_e é a resistência do eletrólito + eletrodo e pode ser obtida pela primeira interseção do semicírculo com o eixo real. Na segunda interseção do semicírculo com o eixo real, encontra-se o valor de $R_e + R_{tc}$, onde R_{tc} é a resistência de transferência de carga associada à interface polímero/eletrólito. C_{dc} é a capacitância da dupla camada resultante do acúmulo de cargas na interface e pode ser obtida através da Equação 4.1¹², onde a frequência de relaxação (f) é a frequência onde ocorre o máximo do semicírculo e é o inverso da constante do processo (τ).

$$C_{dc} = 1 / (2\pi f R_{tc}) \quad (4.1)$$

Como pode-se observar no diagrama de Nyquist da Figura 4.1, a região de médias e baixas frequências apresenta dois comportamentos distintos: uma região de difusão semi-infinita definida por uma reta cuja inclinação é 1 (Warburg) e outra, onde o transporte de massa é limitado em favor de um acúmulo de cargas, adquirindo um comportamento puramente capacitivo, que é representado no diagrama de impedância por uma reta vertical em relação ao eixo real. Pode-se assim, calcular R_l e C_l que são a resistência limite e a capacitância limite, respectivamente, associadas ao coeficiente de difusão (D) das espécies dentro do filme, através da Equação 4.2, onde l é a espessura do filme¹²:

$$R_{\ell} C_{\ell} = I^2 / (3D) \quad (4.2)$$

A interseção dessa reta vertical no eixo real fornece o valor correspondente à soma de $R_e + R_{tc} + R_{\ell}$ que permite, portanto, a determinação de $R_{\ell} C_{\ell}$, por sua vez, pode ser calculado através de um gráfico da parte imaginária da impedância em função do inverso da frequência angular ($2\pi f$). Na região de saturação de carga, C_{ℓ} é independente da frequência e, é definido pela Equação 4.3. Dessa maneira, C_{ℓ} é igual ao inverso do coeficiente angular desse gráfico.

$$Z' = 1 / (2\pi f C_{\ell}) \quad (4.3)$$

Encontramos na literatura duas formas de tratamento dos dados de impedância: uma através de equações matemáticas (equações de transporte, expressão de Nernst-Planck, equação de Poisson, etc) que possibilitam a obtenção de resoluções analíticas exatas para várias características do sistema como resistência de transferência de carga, coeficiente de difusão, etc^{13,14}. Uma outra forma de tratar os dados de impedância é simular a resposta a.c. através de circuitos equivalentes constituídos por^{15,16,17,18}.

- I. Resistores que simulam o comportamento resistivo do eletrodo, eletrólito e polímero;
- II. Capacitores que simulam o comportamento capacitivo das interfaces eletrodo/polímero e polímero/eletrólito;
- III. Linhas de transmissão que simulam a impedância de difusão, também conhecidas como impedância de Warburg (W);
- IV. Elementos de fase constante (CPE), definidos pela equação 4, onde A é uma constante real independente da frequência, ω é a frequência angular e n é um fator de dimensão, geralmente entre 0 e 1.

$$Z_{CPE} = A(j\omega)^{-n} \quad (4.4)$$

- V. Elementos de difusão (T), que descrevem a difusão através de um meio onde uma interface dificulta a passagem das espécies e, é representada por uma função hiperbólica tangente¹².

A possibilidade de aquisição computadorizada de dados e a disponibilidade de um programa de análise através de uma rotina complexa não-linear de aproximação de mínimos

quadrados (*Equivalent Circuit* - Boukamp¹⁹) nos fez optar pela utilização dos circuitos equivalentes no tratamento dos nossos resultados. Isto foi feito, apesar das dificuldades que existem na escolha de um circuito equivalente apropriado e na simulação precisa dos dados experimentais.

4.1.1 - EIE no Estudo da Polianilina

Os espectros de impedância eletroquímica de filmes de polianilina em meio ácido aquoso têm sido investigados exaustivamente por dois grupos de pesquisa diferentes, cujos resultados estão em concordância^{20,21}.

Segundo Glarum e Marshall²⁰, o polímero oxidado se comporta como uma resistência e capacitância combinadas em série. É possível, então, obter curvas de capacitância vs. potencial e condutividade vs. potencial através de medidas de impedância numa única frequência durante uma varredura de potencial. Gráficos de condutividade vs. potencial comparados às medidas de condutividade de obtidas por Paul e cols.²², mostraram que a polianilina é condutora somente em um intervalo de potencial.

Duas constantes de tempo estão presentes na região de potencial onde ocorre a transição isolante/condutor. Glarum e Marshall²⁰ discutiram seus resultados em termos da condutividade iônica e eletrônica enquanto que, Rubinstein e cols.²¹ simularam seus resultados considerando a capacitância da dupla camada do material poroso (polímero).

Uma histerese foi observada ao redor do potencial de transição isolante/condutor. Glarum e Marshall²⁰ associaram a perda de atividade da Pani sobre-oxidada, principalmente, à diminuição da condutividade eletrônica, enquanto que, a condutividade iônica permaneceu praticamente inalterada.

Polianilinas sintetizadas química²³ e eletroquimicamente²⁴ foram estudadas em solventes apróticos e os resultados de impedância foram utilizados para separar as correntes capacitivas e faradaicas.

Desta pequena revisão bibliográfica referente à polianilina, é possível concluir que a EIE é um poderoso método de investigação de sistemas eletroquímicos mas que, ainda não possui um tratamento unificado para os seus resultados. Encontramos frequentemente na literatura, divergências no tratamento e interpretação de alguns parâmetros determinados experimentalmente. Assim, por exemplo, a capacitância da dupla camada tem sido atribuída à

interface metal-polímero por alguns autores^{20,25} e, à interface polímero-solução, por outros^{26,27}. A capacitância limite tem sido considerada como uma capacitância do *bulk* em algumas publicações^{20,25,26} e como uma capacitância interfacial em outras⁵.

Toda essa discordância ocorre, provavelmente, porque ainda não há um modelo cinético propriamente destinado a simular o comportamento dos polímeros condutores. Esse modelo deveria considerar os transportes de carga intra- e intermolecular, bem como, em alguns casos, os possíveis processos químicos associados com a transferência de cargas⁷.

4.2 - METODOLOGIA

Realizamos medidas de impedância num intervalo de potencial entre -0,10 e 0,85 V. Para cada potencial selecionado, determinamos a impedância do filme sem e com irradiação com luz policromática (lâmpada de Xenônio de 150W - Oriel). Utilizamos a mesma cela eletroquímica e eletrodos já descritos no capítulo 2.

As medidas de impedância foram obtidas com um Analisador de Resposta de Frequência, Solartron Schlumberger 1255HF, acoplado a um Potenciostato EG & PAR 273A, ambos interfaceados a um computador PC por meio de uma placa GPIB. Perturbações senoidais de $\pm 0,010$ V foram aplicadas entre 10^{-3} e 10^5 Hz.

Os dados de impedância foram importados para um sistema de análise de dados de impedância eletroquímica EQUIVCRT/Boukamp. Utilizando uma rotina complexa não-linear de aproximação de mínimos quadrados (NLLS), descrita nesse *software*¹⁹, os parâmetros do modelo de circuitos equivalentes foram ajustados simultaneamente de tal forma a obter a melhor simulação dos dados experimentais. Foram feitas simulações parciais das regiões de altas, médias e baixas frequências e, a partir dos circuitos parciais, propusemos um circuito equivalente a todo o intervalo de frequências investigado. A partir desse circuito equivalente, obtivemos os valores de vários parâmetros, tais como, resistência do eletrólito, resistência de transferência de carga, capacitância da dupla camada, etc. Para assegurar a obtenção de um modelo razoavelmente correto, valores de qui-quadrado maiores que 1×10^{-3} foram descartados. Gráficos de Bode do logaritmo da impedância *versus* logaritmo da frequência foram feitos para comparar de modo mais preciso os dados experimentais com os valores obtidos na simulação do circuito equivalente.

Apesar de utilizarmos a faixa de frequência entre 10^5 - 10^3 Hz, em baixas frequências registramos muitas falhas de integração e, na maioria dos potenciais, não pudemos considerar os pontos obtidos em frequências abaixo de 10^2 Hz.

Fazem parte desta etapa do trabalho, alguns experimentos de fotocronoamperometria, isto é, medidas da corrente em função do tempo após um transiente de luz. Através dessas medidas, também foi possível a determinação da fotocorrente em cada potencial investigado. Observamos a variação da corrente ocasionada pela irradiação do filme, num intervalo de tempo com o potencial constante. A diferença entre os valores da corrente estabilizada no escuro e sob irradiação, permitiu a determinação da fotocorrente correspondente ao potencial que foi mantido constante, conforme ilustra a Figura 4.2.

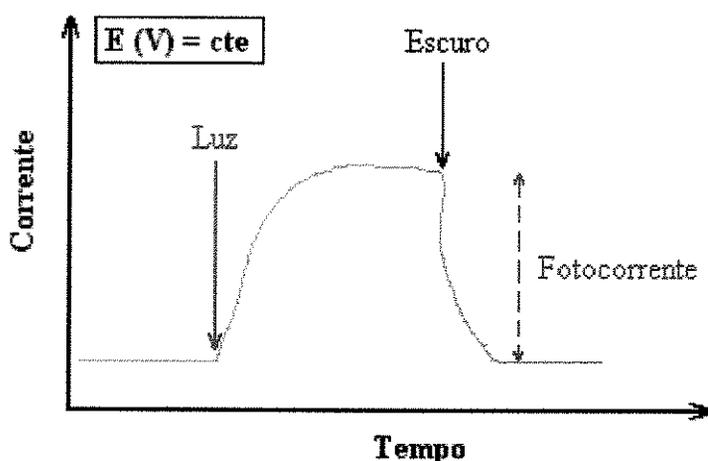


Figura 4.2 - Determinação da fotocorrente através de medidas de fotocronoamperometria.

4.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 - EIE: Cella eletroquímica no escuro

Muitos circuitos elétricos foram examinados durante o tratamento dos dados de impedância para encontrar os que reproduzem com maior fidelidade o comportamento eletroquímico do nosso sistema, submetido a vários potenciais. A seguir, apresentamos os diagramas de Nyquist e correspondentes circuitos equivalentes que ilustram a resposta de impedância do sistema eletroquímico em função do estado de oxidação da Pani.

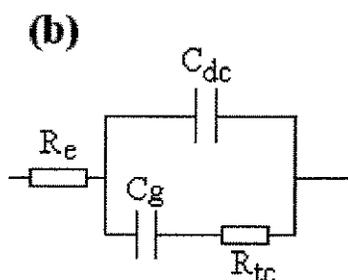
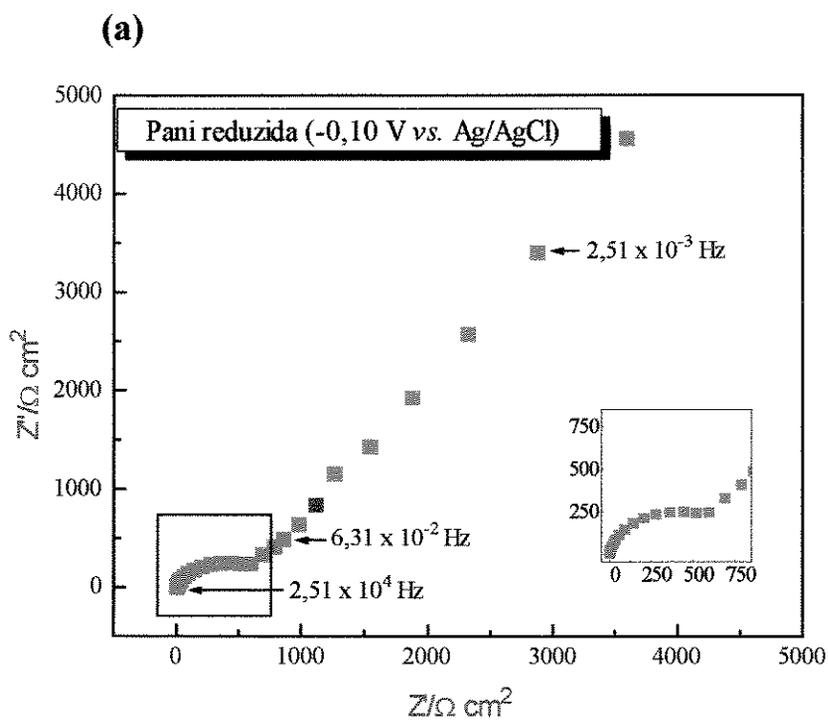


Figura 4.3 - Diagrama de Nyquist do filme de Pani polarizado a -0,10 V (forma leucoesmeraldina) (a) e o correspondente circuito equivalente (b), onde R_e é a resistência do eletrólito + eletrodo, C_{dc} é a capacitância da dupla camada, R_{tc} é a resistência de transferência de carga e, C_g é a capacitância geométrica. O gráfico inserido é uma ampliação da região de altas frequências ($10^5 > \omega > 4 \text{ Hz}$).

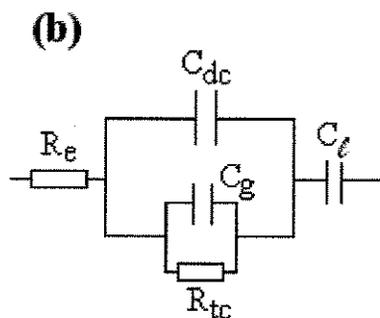
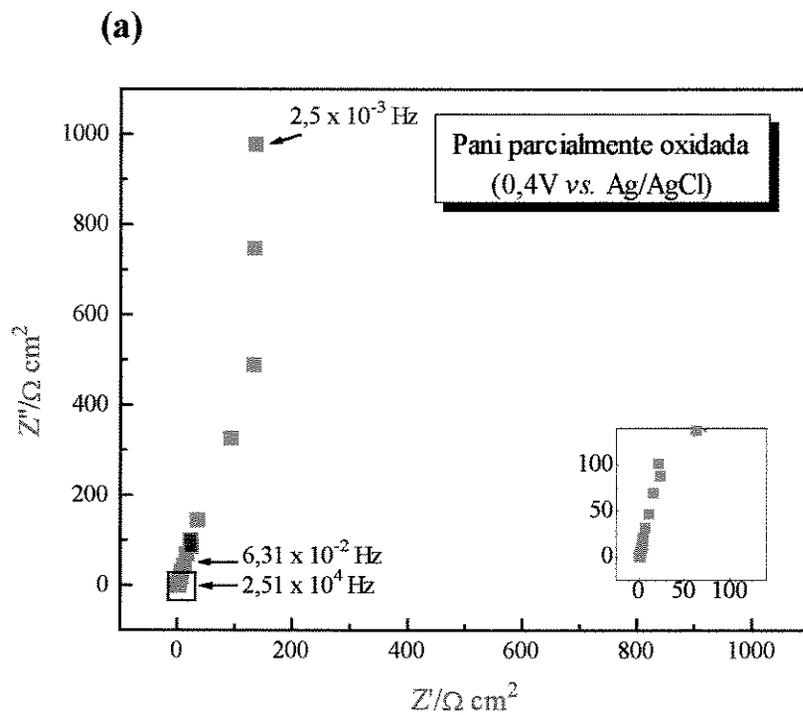


Figura 4.4 - Diagrama de Nyquist do filme de Pani polarizado a 0,40 V (forma esmeraldina) (a) e o correspondente circuito equivalente (b), onde R_e é a resistência do eletrólito + eletrodo, C_{dc} é a capacitância da dupla camada, R_{tc} é a resistência de transferência de carga, C_g é a capacitância geométrica e C_l é a capacitância limite. O gráfico inserido é uma ampliação da região de altas frequências ($10^5 > \omega > 4$ Hz).

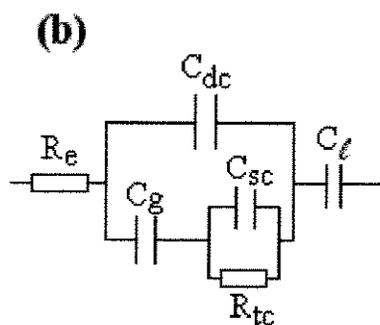
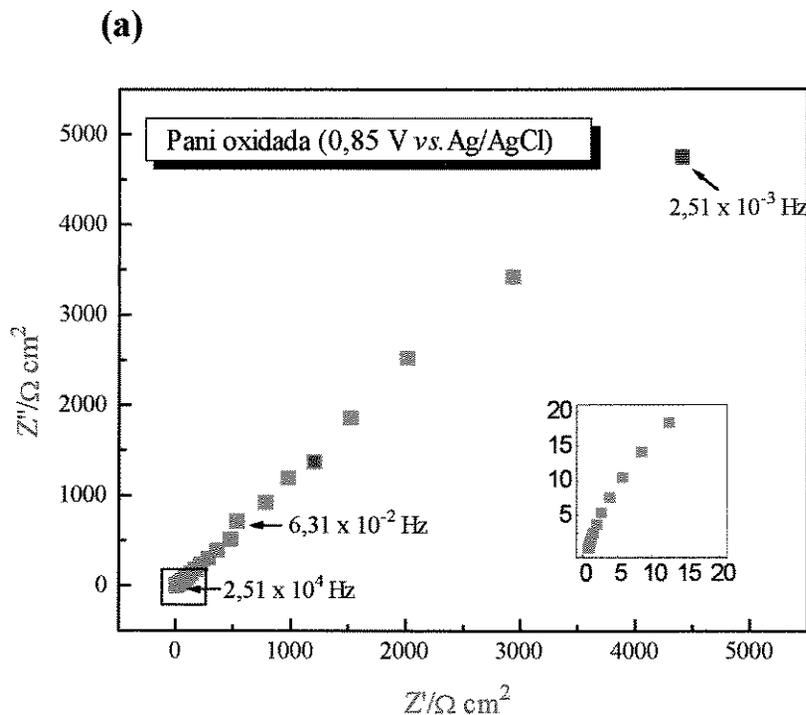


Figura 4.5 - Diagrama de Nyquist do filme de Pani polarizado a 0,85 V (forma pernigranilina) (a) e o circuito equivalente (b), onde R_e é a resistência do eletrólito + eletrodo, C_{dc} é a capacitância da dupla camada, R_{tc} é a resistência de transferência de carga, C_g é capacitância geométrica, C_{sc} é a capacitância da space charge e C_l é a capacitância limite. O gráfico inserido é uma ampliação da região de altas frequências ($10^5 > \omega > 4$ Hz).

Comparando as Figuras 4.3, 4.4 e 4.5, podemos observar que a forma dos diagramas de Nyquist varia significativamente com o aumento do potencial, comprovando a variação das propriedades da polianilina em função do seu estado de oxidação.

Determinamos, basicamente, três circuitos equivalentes na faixa de potencial investigada (Tabela 4.1), sendo que, cada um desses circuitos está relacionado a um dos estados de oxidação da polianilina.

Tabela 4.1 - Circuitos equivalentes que descrevem o sistema eletroquímico em cada potencial investigado.

Potencial (V vs. Ag/AgCl)	Circuito Equivalente
-0,10 a 0,10	4.3b
0,20 a 0,70	4.4b
0,70 a 1,0	4.5b

O estado de oxidação da polianilina está relacionado ao conteúdo de amina e imina no polímero. Esta razão amina/imina foi determinada por Sandí e Vanýsek⁸ através de medidas de XPS, *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, em função do potencial aplicado, conforme ilustra a Tabela 4.2:

Tabela 4.2 - Relação entre as diferentes estruturas apresentadas pela polianilina em função do potencial eletroquímico⁸.

Potencial (V vs. Ag/AgCl)	Amina (%)	Imina (%)	Estado de oxidação
-0,15	97	3	leucoesmeraldina
0,10	76	24	esmeraldina
0,25	54	46	esmeraldina
0,55	50	50	esmeraldina
0,75	20	80	pernigranilina

É possível observar nos diagramas de Nyquist, o aumento do raio do semicírculo, relacionado com a resistência de transferência de cargas, quando a polianilina na forma de esmeraldina, é reduzida para leucoesmeraldina ou oxidada para pernigranilina. Este comportamento já foi reportado na literatura^{28,29} e está relacionado à diminuição da condutividade associada às formas leucoesmeraldina e pernigranilina.

A seguir, exemplificamos na Figura 4.6, um típico diagrama de Bode obtido para o filme de Pani polarizado a 0,40 V. A representação de Bode nos permite observar a simulação dos dados experimentais através do circuito equivalente proposto, em toda o intervalo de frequências analisado.

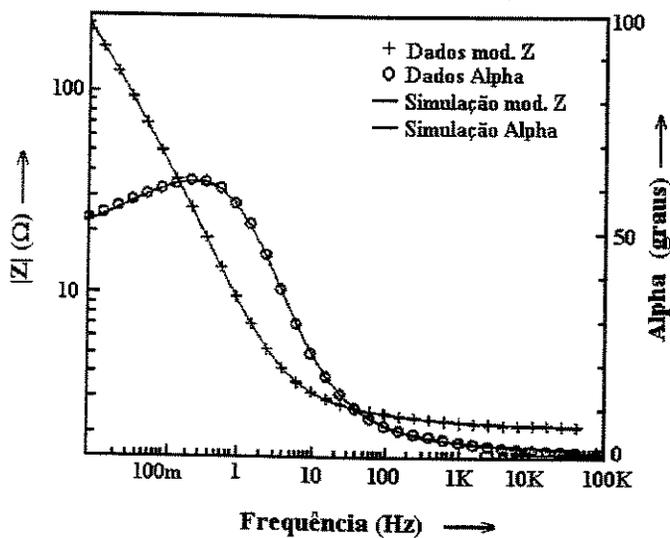


Figura 4.6 - Diagrama de Bode contendo os valores experimentais de impedância, e a sua simulação através do circuito equivalente para o filme de Pani polarizado a 0,40 V.

Através da análise dos resultados de impedância e dos circuitos equivalentes, determinamos os valores dos seus constituintes, para o filme de Pani nas suas três formas de oxidação. O valor médio determinado para a resistência R_e , associada ao eletrodo e ao eletrólito, também denominada resistência ôhmica descompensada^{11,18}, é 0,6 Ω . Em todos os circuitos determinamos uma capacitância geométrica, C_g , da ordem de mF. Foi possível determiná-la em consequência da espessura do filme utilizado ($\sim 5\mu\text{m}$). Para filmes finos, da ordem de nm, a C_{dc} engloba todo filme, enquanto que, para filmes espessos há uma capacitância decorrente da formação da dupla camada na interface polímero/eletrólito, a C_{dc} , e uma outra, relativa ao *bulk* do polímero, a C_g , que depende, portanto, da espessura e da área do polímero. Para filmes finos a capacitância geométrica é suficientemente pequena, da ordem de pF, e é desprezada nos circuitos equivalentes¹⁴.

A Figura 4.7 mostra a variação da resistência de transferência de cargas (R_{tc}) e da capacitância da dupla camada (C_{dc}) em função do potencial e também um voltamograma, que permite a correlação com os estados de oxidação do polímero.

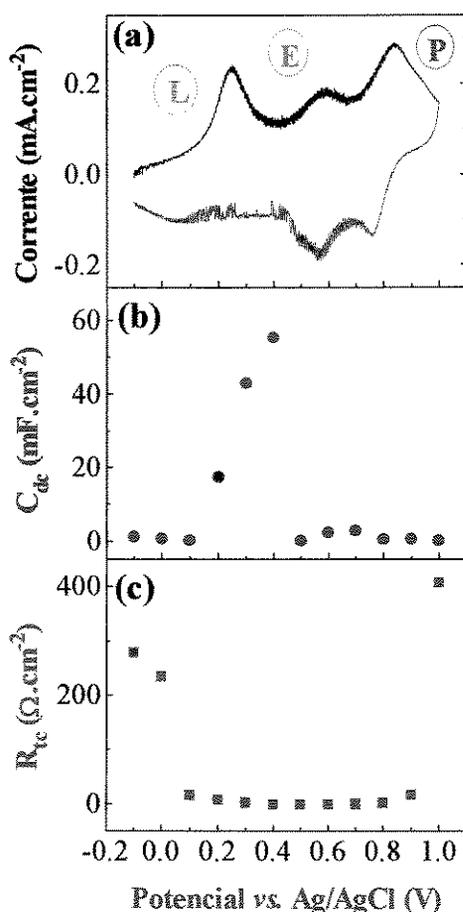


Figura 4.7 - (a) Voltametria cíclica da polianilina em HCl 1,0 M/ NaCl 3,0 M contendo o par redox I_2/I^- , apresentando as suas formas de oxidação, L = leucoesmeraldina, E = esmeraldina e P = pernigranilina, **(b)** resistência de transferência de carga, R_{tc} , e, **(c)** capacitância da dupla camada, em função do potencial aplicado.

Observamos na Figura 4.7a o voltamograma da Pani no eletrólito HCl 1,0 M/ NaCl 3,0 M contendo o par redox I_2/I^- , na região de potencial entre -0,10 a 1,00 V. As transições de fase leucoesmeraldina isolante (L) para a forma condutora esmeraldina (E) e, posteriormente para uma nova forma isolante, a pernigranilina (P), é acompanhada pelos picos anódicos. É evidente, a presença de um pico intermediário em aproximadamente 0,55 V, que se origina da reestruturação e formação de produtos degradados da Pani na forma condutora³⁰. A reversibilidade do processo pode ser constatada com o aparecimento de três picos na varredura catódica.

A dependência da resistência de transferência de carga em função do potencial, indica o intervalo de potencial onde o filme é menos resistivo e, portanto, mais condutivo. Este

intervalo de potencial é denominado “janela de condutividade”. Analisando a Figura 4.7c, é evidente a diminuição de R_{tc} de 235 Ω para 8 Ω entre 0,0 e 0,10 V, indicando a oxidação parcial da Pani. Os menores valores de R_{tc} , da ordem de 2 Ω , foram encontrados entre 0,30 e 0,60 V, que corresponde à “janela de condutividade” da Pani. Finalmente, em potenciais acima de 0,90 V, a resistência de transferência de cargas aumenta significativamente (20 para 415 Ω) em função do bloqueio eletrônico do eletrodo de trabalho pela polianilina na sua forma isolante (pernigranilina).

A capacitância da dupla camada (Figura 4.7b) varia de modo interessante na região de potencial que corresponde à “janela de condutividade” da Pani. O valor de C_{dc} aumenta gradativamente de poucos μF para 55 mF na região entre 0,10 e 0,40 V, apresentando uma súbita diminuição em potenciais mais positivos. No intervalo de potencial que corresponde ao primeiro pico de oxidação da Pani, os íons dopantes (Cl^-) se inserem no volume livre do polímero, provocando perturbações e deformações locais. Uma nova situação de equilíbrio é atingida através das permutações de ligações duplas e simples e o aparecimento de defeitos localizados, os polarons. Como nesse processo de dopagem existe um acúmulo de cargas na interface polímero/eletrólito, o aumento da capacitância da dupla camada é explicado. Com o aumento do potencial, a migração dos ânions se acentua para a compensação de cargas (cátions radicais) acumuladas na dupla camada elétrica durante a transição de leucoesmeraldina para esmeraldina. Como praticamente não há resistência à transferência de cargas com a Pani na sua forma condutora (sal de esmeraldina), a C_{dc} diminui consideravelmente. Esse decréscimo da C_{dc} coincide com o aparecimento do pico intermediário no voltamograma da Pani. Assim, o gradual acúmulo de portadores de cargas durante sucessivas oxidações da Pani é limitado por efeitos cinéticos e/ou estruturais que ocasionam a abrupta descontinuidade no aumento de C_{dc} em 0,40 V.

A transição para pernigranilina resulta num ligeiro decréscimo na C_{dc} (6 para 2 mF) em função de um bloqueio parcial do eletrodo pelo polímero no seu estado menos condutor. Esta variação na C_{dc} em função do estado de oxidação foi previamente sugerida por Feldberg³¹ no estudo do polipirrol e constatamos a sua validade para a polianilina.

Através dos circuitos equivalentes das Figuras 4.4b e 4.5b, também determinamos o valor da capacitância limite, C_l para os filmes polarizados a 0,40 e 0,85 V como sendo igual a 0,2 e 5000 F, respectivamente. Essa capacitância, determinada na região de baixas frequências é uma medida da capacidade de acúmulo de carga ou capacidade redox do filme^{32,33}. Portanto,

é esperado que essa C_i não seja atingida quando a Pani esta na forma de leucoesmeraldina, ou seja, desdopada e que seu valor aumente à medida que a Pani passe de uma forma parcialmente dopada, a esmeraldina, para a forma de pernigranilina, onde se atinge o maior grau de dopagem e, conseqüentemente, a maior capacidade de acúmulo de cargas.

Genz e cols.³⁴ também investigaram o processo redox de filmes de Pani através de impedância. Foi constatado que a transição dos filmes entre os estados reduzido e oxidado é um processo que não ocorre homogeneamente por todo o filme. A transição é muito rápida mas um período de indução é observado para a oxidação. Espectros de impedância indicam que filmes parcialmente oxidados consistem de domínios oxidados e reduzidos perpendiculares ao eletrodo. Nesse artigo, os circuitos propostos em função do estado de oxidação da Pani são mais simples, isto é, contém menos elementos nos estados completamente reduzido e oxidado do que os que nós propusemos. No entanto, é difícil estabelecermos uma comparação uma vez que não consta da publicação o intervalo de frequências investigado.

4.3.2 - EIE: Investigação do efeito da membrana de acetato de celulose na impedância do sistema

Investigamos o efeito da presença da membrana de acetato de celulose nos espectros de impedância, obtidos no potencial de máximo de fotocorrente (0,40 V). Para fins comparativos apresentaremos os resultados através de um diagrama de Bode que permite a visualização da variação do ângulo de fase (α) em função da frequência aplicada, ω . Através do diagrama de Bode distinguimos claramente os processos difusionais, em baixas frequências e os processos cinéticos que ocorrem em altas frequências.

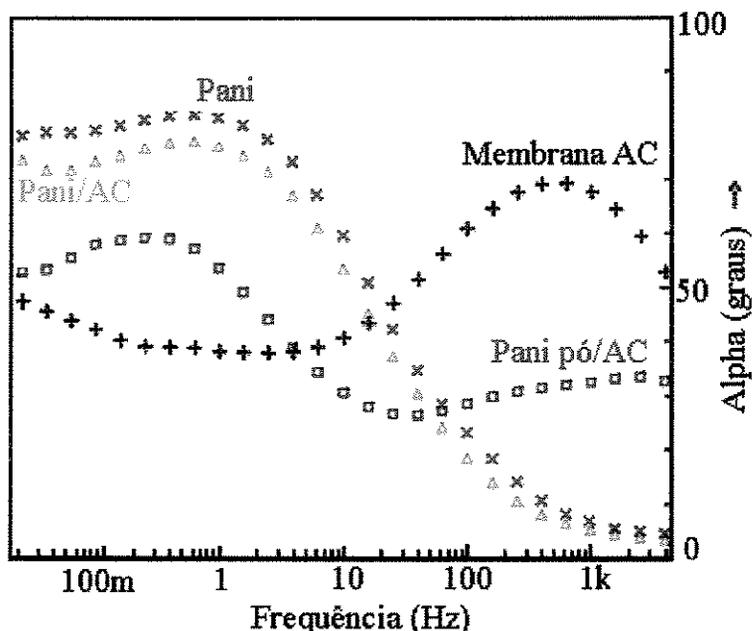


Figura 4.13 - Diagrama de Bode dos filmes de acetato de celulose (+), Pani (x), Pani/AC(▲) e Pani pó/AC (□), polarizados a 0,40 V.

Analisando o comportamento da membrana de acetato de celulose verificamos que existe um controle cinético predominante, uma vez que, trata-se de um material isolante e, portanto, a transferência de cargas não ocorre facilmente. O controle difusional é menos pronunciado porque a porosidade da membrana facilita o transporte de massa entre a interface filme/eletrodo.

Quando a Pani na forma de pó, é dispersa na membrana, o controle cinético diminui devido ao caráter condutor da Pani neste potencial, o que, conseqüentemente, diminui a resistência à transferência de cargas.

No caso do polímero sintetizado sobre a platina ou no interior da membrana AC, praticamente não há mais um controle cinético, uma vez que, a polianilina cresce aderida ao eletrodo de trabalho propiciando os processos de transferência de cargas que ocorrem na interface metal/polímero.

Por outro lado, o controle difusional se torna mais significativo na ordem crescente membrana < Pani pó/AC < Pani/AC < Pani, isto é, a medida em que os poros da membrana passam a ser ocupados pelo polímero, dificultando os processos de transporte de massa, até chegar na situação extrema, do filme mais compacto, contendo somente a Pani.

Comparando os filmes de Pani e Pani/AC, podemos notar que o comportamento deles é muito semelhante e que, portanto, o filme de Pani em AC cresce praticamente da mesma forma que o filme sobre platina, ou seja, inicialmente próximo a superfície do eletrodo de trabalho e, posteriormente, ocupando a rede de poros da membrana.

4.3.3 - EIE: Cella eletroquímica no escuro e sob iluminação

Utilizamos a EIE para analisar o comportamento eletroquímico dos filmes de Pani e Pani/AC, no escuro e sob irradiação. A combinação da EIE com a investigação fotoeletroquímica foi originalmente denominada espectroscopia de impedância fotoeletroquímica (EIF) por Goossens e MacDonald³⁵ e utilizada no estudo de semicondutores cristalinos. Aplicamos pela primeira vez a EIF na caracterização de polímeros condutores³⁶.

Sabemos que, um eletrodo recoberto com um filme de polímero condutor em contato com um eletrólito inerte forma um sistema assimétrico uma vez que, envolve a transferência de íons através da interface polímero/eletrólito (processo difusional) e a transferência de elétrons através da interface polímero/metálico (processo cinético)³⁷. Esses processos de transferência de massa e de carga ocorrem com velocidades diferentes e podem ser observados e analisados separadamente pela espectroscopia de impedância eletroquímica. A seguir, apresentamos as respectivas análises.

4.3.3.1- *Análise da região de altas frequências ($\omega > 10^4$ Hz)*

A interface polímero/eletrólito consiste inevitavelmente de três camadas: a região de carga espacial, a dupla camada de Helmholtz e a dupla camada de Guoy-Chapman ou camada difusa, sendo que, as duas últimas localizam-se no eletrólito³⁸. Uma vez que, qualquer dupla camada elétrica tem a capacidade de armazenar cargas, cada uma das três camadas está associada a uma capacitância.

Através da relação da capacitância da região de carga espacial com o potencial aplicado, pode-se determinar o valor do potencial de banda plana (E_{bp}). Nesse potencial não existe acúmulo de cargas no semicondutor e, portanto, como não há formação da região de

carga espacial e de campo elétrico, não ocorre o entortamento das bandas. Por esta razão, esse potencial é chamado de potencial de banda plana³⁹.

A relação da capacitância da região de carga espacial (C_{sc}) com o potencial é expressa de uma forma simplificada na Equação 4.5⁴⁰, onde q é a carga do elétron; N_D a concentração de doadores, ϵ é a constante dielétrica do semicondutor, k é a constante de Boltzman e T é a temperatura.

$$1/C_{sc}^2 = [1,41 \times 10^{32} (E - E_{BP} - kT/q)]/\epsilon N_D \quad (F^{-2} \text{ cm}^4) \quad (4.5)$$

Esta equação é conhecida como *equação de Mott-Schottky*^{41,42,43}. Ficará provada a validade das hipóteses feitas na sua dedução, se for encontrada uma relação linear entre os valores experimentais de $1/C_{sc}^2$ e o potencial E do eletrodo. Dessa reta é possível calcular o potencial de banda plana, E_{bp} e também a densidade de cargas na região de carga espacial, ou seja, a densidade de aceptores ou doadores de carga num semicondutor, N_D . O primeiro é calculado no ponto de intersecção da reta com o eixo E , que ocorre num potencial E_i , Equação 4.6. O segundo é calculado a partir do coeficiente angular da reta, Equação 4.7:

$$E_i = E_{bp} + kT/q \quad (4.6)$$

$$\text{coef. ang.} = 1,41 \times 10^{32} / \epsilon N_D \quad (4.7)$$

Um gráfico linear de Mott-Schottky pode ser esperado somente quando C_{sc} está separada da contribuição das outras capacitâncias (C_H e C_{dif}), o que é possível através de medidas Espectroscopia de Impedância⁴³.

A determinação da impedância do sistema contendo o filme de Pani no escuro e sob irradiação, resultou sempre no aparecimento de um semi-círculo na região de frequências mais altas, conforme ilustra a Figura 4.8.

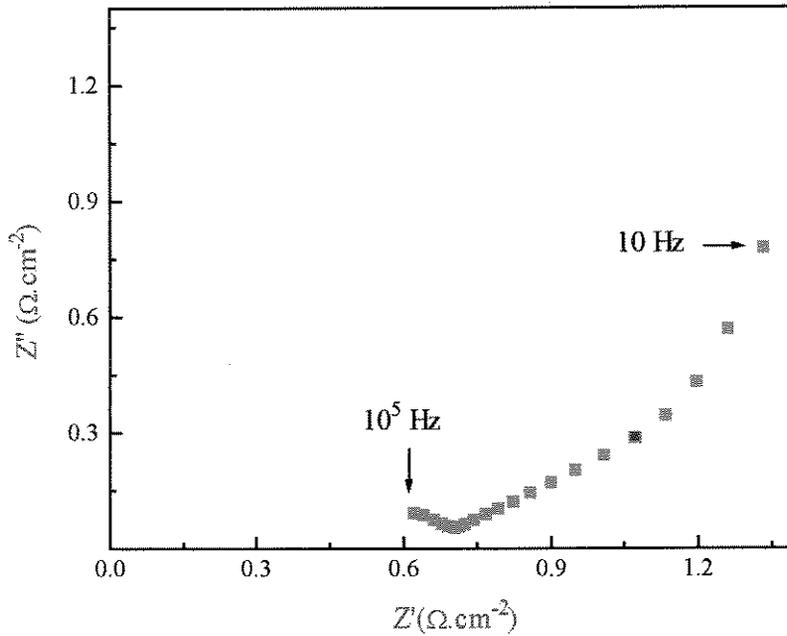


Figura 4.8 - Diagrama de Nyquist para o filme de polianilina, sob iluminação e polarizado a 0,55 V.

Este semicírculo foi descrito por circuitos equivalentes simples, compostos basicamente por uma resistência em série com um circuito RC. Visualmente, não foi possível notar a diferença entre os semi-círculos obtidos com o sistema no escuro e sob irradiação. Somente através do circuito equivalente R(RC), pôde-se determinar a capacitância da região de carga espacial para cada potencial e verificar o seu aumento em função da irradiação do sistema. Na Figura 4.9, apresentamos o gráfico da capacitância em função do potencial para o filme de Pani no escuro e sob irradiação.

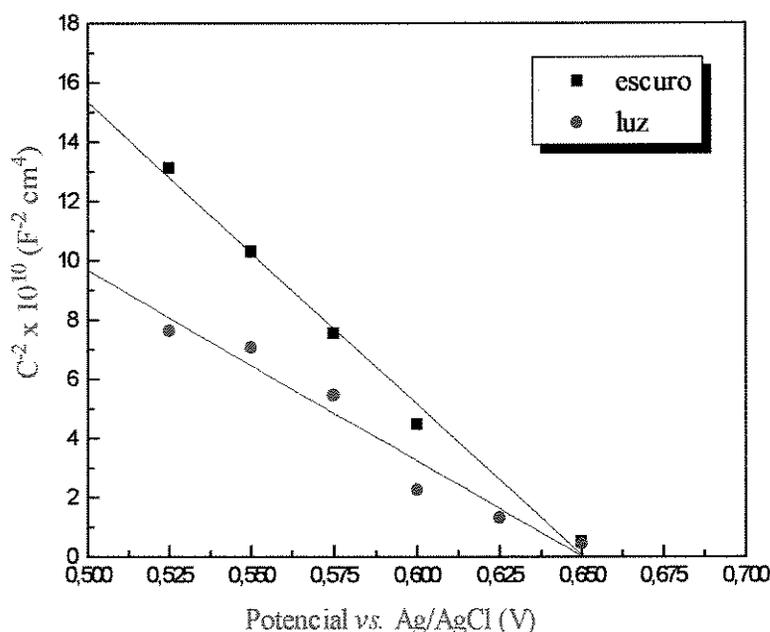


Figura 4.9 - Gráfico de Mott-Schottky para o filme de Pani eletroquímico.

Obtivemos uma relação linear, ou seja, de Mott-Schottky na faixa de potencial de 0,50 a 0,65 V, como pode-se observar na Figura 4.8. Esta reta corresponde ao intervalo de potencial entre os dois picos de oxidação da polianilina (Figura 4.7a). Os parâmetros mostrados na Tabela 4.3 foram calculados através da regressão linear com 95% de confiança para a reta $y = a + bx$ com correlação r :

Tabela 4.3 - Parâmetros das retas obtidos na regressão linear do gráfico de Mott-Schottky:

Regressão Linear	Escuro	Luz
a	66,28	41,79
b	$101,88 \times 10^{10}$	$64,25 \times 10^{10}$
r	0,9958	0,9767

Observamos abaixo de 0,50 V pontos muito dispersos, não sendo possível a obtenção de um comportamento linear dentro da confiabilidade estimada. A relação de Mott-Schottky não é válida entre 0,0 e 0,50 V em virtude da grande variação na concentração de dopantes no filme em função da sua oxidação. Acima de 0,65 V os valores de C^{-2} não variam significativamente com o aumento do potencial.

Através da intersecção das retas com o eixo x, determinamos o potencial de banda plana do filme de polianilina sintetizado eletroquimicamente, $V_{bp} = 0,65$ V.

A inclinação da parte linear do gráfico de Mott-Schottky é inversamente proporcional à concentração dos portadores de carga. Na Figura 4.8, podemos observar que a concentração de portadores de carga é 1,6 vezes maior quando o filme de polianilina é irradiado. Substituindo os valores das inclinações das retas na Equação 7, pode-se calcular a densidade de cargas do sistema no escuro e sob irradiação. Considerando a constante dielétrica na região de depleção da polianilina, como sendo $\epsilon = 26^{44}$, obtivemos:

$$\begin{aligned} & 5,32 \times 10^{18} \text{ portadores.cm}^{-3} \text{ no escuro} \\ & 8,44 \times 10^{18} \text{ portadores.cm}^{-3} \text{ sob irradiação} \end{aligned}$$

Ressaltamos que, o cálculo de N_D é muito aproximado uma vez que, o valor da constante dielétrica utilizada foi obtido da literatura e, a sua determinação não foi realizada nas mesmas condições experimentais que utilizamos. Também devemos considerar que, a forma simplificada equação 7 utiliza o valor da área geométrica (1 cm^2) e não da área superficial do polímero, que são diferentes devido à rugosidade e porosidade da superfície. Semenikhin e cols.⁴⁵ mencionam que os valores de N_D obtidos através da equação de Mott-Schottky, não são suficientemente precisos porque não se conhece o valor exato da verdadeira área da superfície e nem da constante dielétrica do polímero. Portanto, a determinação de N_D nos fornece apenas uma idéia da sua ordem de grandeza, não devendo ser considerado o seu valor absoluto.

Uma outra forma de determinação do potencial de banda plana é possível através do gráfico da fotocorrente ao quadrado em função do potencial aplicado⁴⁶. Com essa finalidade, a variação da fotocorrente em função do potencial foi determinada por fotocronoamperometria, para o filme de Pani e também para o filme compósito Pani/AC e é apresentada na Figura 4.10:

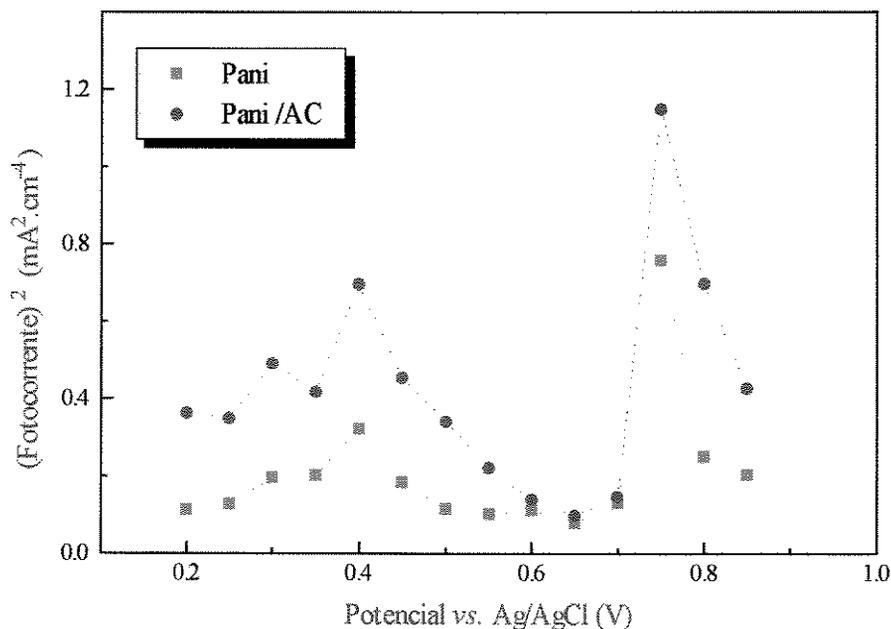


Figura 4.10 - Variação da fotocorrente, determinada por fotocronoamperometria, em função do potencial para os filmes de polianilina.

Nos dois tipos de filmes investigados, verificamos um comportamento similar: dois máximos de fotocorrente, um a 0,40 e outro a 0,70 V e, um mínimo a 0,65 V, ou seja, no potencial de banda plana.

Como já discutimos anteriormente, quando um semiconductor é colocado em contato com um eletrólito, o equilíbrio é atingido quando os níveis de Fermi se igualam através da transferência de carga entre as fases. Quando o semiconductor é iluminado, pares elétron-buraco são gerados. O campo elétrico intrínseco da junção SE (semiconductor/eletrólito), induzido pelo encurvamento das bandas, evita a recombinação dos pares elétron-buraco fotogerados. Quanto maior é o entortamento das bandas, mais efetiva é a força que separa os pares elétron-buraco, inibindo a sua recombinação³⁹. Portanto, no potencial correspondente à situação de banda plana, a fotocorrente sofre um decréscimo, uma vez que nesta condição desaparece o efeito que impedia a recombinação. Este comportamento foi observado, na Figura 4.10, confirmando o valor do potencial de banda plana obtido a partir do gráfico de Mott-Schottky.

4.3.3.2 - Análise da região de médias e baixas frequências ($\omega < 10^1$ Hz)

Conforme descrevemos no item anterior, verificamos a influência da luz na região de altas frequências para o sistema contendo o filme de Pani, submetido a vários potenciais. No entanto, observamos que sob irradiação, o diagrama de Nyquist se altera significativamente na região de baixas frequências somente nos potenciais onde a fotocorrente é mais intensa, ou seja, a 0,40 e 0,80 V. Exemplificamos essa alteração na Figura 4.11, para os três filmes polarizados a 0,40 V e também, o comportamento da membrana de acetato de celulose quando irradiada.

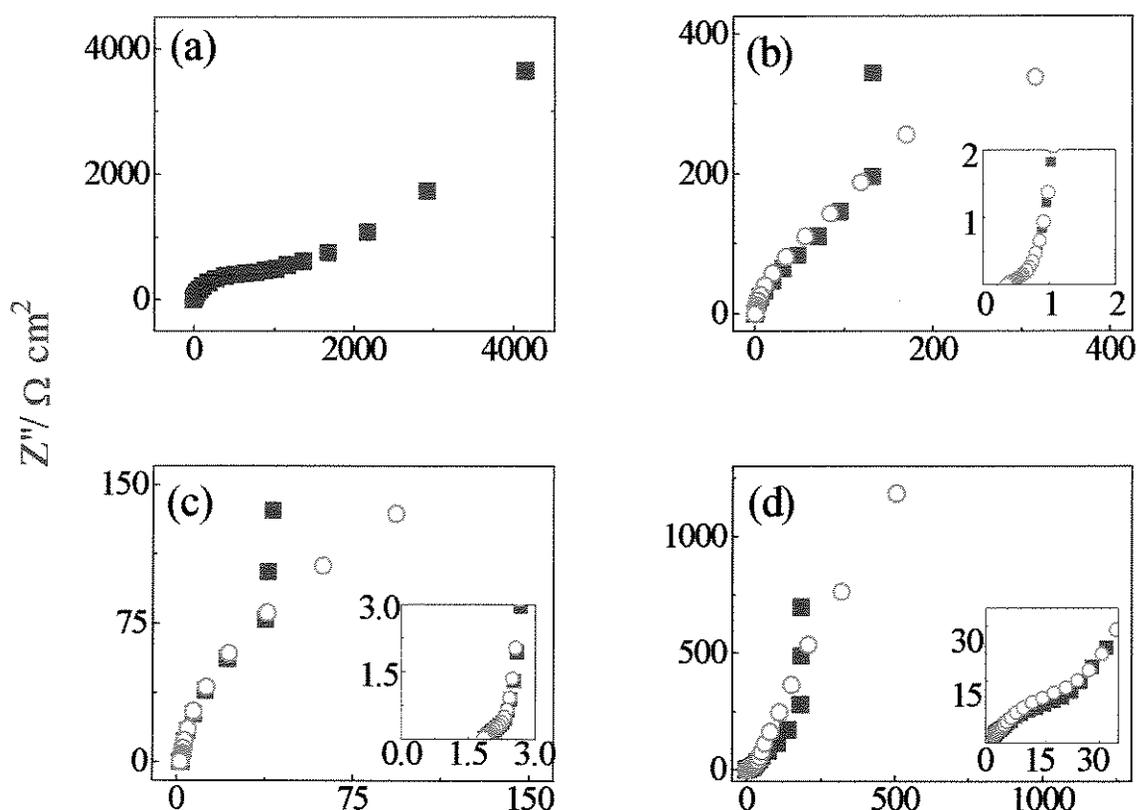


Figura 4.11 - Diagrama de Nyquist da membrana de acetato de celulose (a), Pani (b), Pani/AC (c) e Pani pó/AC (d), polarizados a 0,40 V em solução de KI 0,2mM/ I₂ 0,02mM em HCl 1,0 M/ NaCl 3,0 M. Resultados de EIE obtidos no escuro são indicados por (■) e, (○) indica o comportamento do sistema sob irradiação policromática. A região de altas frequências, entre 10⁵ e 4 Hz, pode ser observada na ampliação.

Observamos que, independente do potencial aplicado e da exposição do filme ou não à irradiação UV/Visível, o comportamento da membrana de acetato de celulose não se altera. Portanto, todos os efeitos observados se originam somente da resposta eletroquímica da polianilina. O efeito da irradiação da cela fotoeletroquímica foi observado na região de altas (10^5 Hz) e de baixas (10^{-2} Hz) frequências em todos os filmes analisados.

Na região de baixas frequências a variação no diagrama de Nyquist, em função da iluminação do sistema, é evidente no potencial correspondente ao máximo de fotocorrente. Sob iluminação, observamos que a inclinação do gráfico de Nyquist se desloca para o infinito, isto é, para um comportamento puramente capacitivo. Essa variação é devido à saturação de carga do filme e corresponde à sua capacidade de armazenamento de cargas. Quando o polímero é irradiado com luz com energia maior do que a energia do seu *band-gap*, há geração de pares elétron-buraco que são separados em virtude do campo elétrico presente na região de carga espacial. De uma forma geral, se o fluxo de portadores de carga minoritários em direção à superfície do semiconductor for maior do que a velocidade de recombinação de cargas, a fotocorrente será gerada no circuito externo. Neste processo a eletroneutralidade do filme é mantida através dos processos difusionais na solução eletrolítica.

Conforme já mencionado, a espectroscopia de impedância permite a distinção dos processos cinéticos, ou seja, que envolvem transferência de cargas, dos processos difusionais, relacionados ao transporte de massa.

No entanto, apesar da geração de pares elétron-buraco ser um processo cinético e, portanto, com tempo de relaxação na região de altas frequências, nos potenciais onde a fotocorrente é máxima, a variação na concentração dos portadores de carga é significativa ao ponto de alterar os processos difusionais para que, a eletroneutralidade do sistema seja mantida. Conseqüentemente, nesses potenciais, os efeitos da irradiação do sistema são observados tanto em altas como em baixas frequências.

A seguir, apresentamos na Figura 4.12, os circuitos equivalentes ajustados para os diagramas de impedância da Pani em função do potencial aplicado no escuro e sob irradiação. “Z”, representando diferentes elementos e os demais componentes do circuito, são especificados para os filmes de Pani e Pani/AC nas Tabelas 4.4 e 4.5, respectivamente. Os resultados obtidos com o compósito Pani pó/AC não foram reprodutíveis e, por esta razão, não serão apresentados.

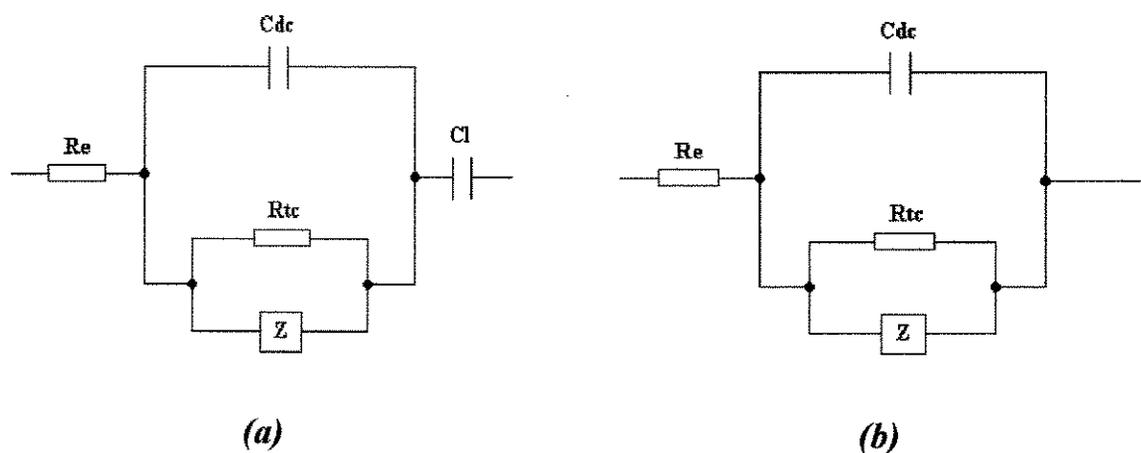


Figura 4.12 - Circuitos equivalentes ajustados para a polianilina na forma esmeraldina, no escuro e sob irradiação.

Tabela 4.4 - Parâmetros calculados na simulação dos resultados de impedância do filme de Pani, em diversos potenciais no (--) escuro e (--) sob irradiação policromática.

E (V)	Circuito	R_{tc} ($\Omega \text{ cm}^{-2}$)	C_{dc} (mF cm^{-2})	Z_{CPE}	n	C_i (mF cm^{-2})
0,30	a	1,0	190	$1,2 \times 10^{-1}$	0,50	28
0,30	a	1,3	220	$1,6 \times 10^{-1}$	0,95	28
0,40	a	$2,1 \times 10^{-1}$	11	$5,1 \times 10^{-2}$	0,95	170
0,40	b	$1,7 \times 10^{-1}$	10	$4,9 \times 10^{-2}$	0,95	-
0,50	a	$2,0 \times 10^{-1}$	48	$1,5 \times 10^{-2}$	0,50	550
0,50	a	$9,1 \times 10^{-1}$	43	$1,7 \times 10^{-2}$	0,50	580
0,60	a	$1,3 \times 10^{-3}$	11	$1,6 \times 10^{-1}$	0,90	550
0,60	a	$7,6 \times 10^{-3}$	13	$1,2 \times 10^{-1}$	0,91	610
0,70	a	$4,7 \times 10^{-3}$	12	$1,2 \times 10^{-1}$	0,95	490
0,70	a	$9,2 \times 10^{-2}$	22	$1,1 \times 10^{-2}$	0,50	600

Tabela 4.5 - Parâmetros calculados na simulação dos resultados de impedância do filme de *Pani/AC*, em diversos potenciais no (--) escuro e (--) sob irradiação policromática.

E (V)	Circuito	R_{tc} ($\Omega \text{ cm}^{-2}$)	C_{dc} (mF cm^{-2})	Z_{CPE}	n	C_t (mF cm^{-2})
0,30	b	$6,1 \times 10^{-1}$	110	$7,1 \times 10^{-3}$	0,95	-
0,30	a	$6,2 \times 10^{-1}$	100	$6,8 \times 10^{-3}$	0,95	-
0,40	a	$6,1 \times 10^{-1}$	18	$1,1 \times 10^{-2}$	0,90	110
0,40	b	$1,7 \times 10^{-1}$	16	$1,7 \times 10^{-2}$	0,80	-
0,50	a	$2,6 \times 10^{-1}$	22	$1,5 \times 10^{-2}$	0,50	380
0,50	a	$1,5 \times 10^{-1}$	21	$1,8 \times 10^{-2}$	0,55	320
0,60	a	$1,4 \times 10^{-3}$	27	$2,5 \times 10^{-2}$	0,50	81
0,60	a	$1,9 \times 10^{-3}$	27	$1,2 \times 10^{-2}$	0,50	85
0,70	a	$1,4 \times 10^{-2}$	15	$1,6 \times 10^{-2}$	0,50	480
0,70	a	$1,3 \times 10^{-2}$	14	$1,3 \times 10^{-2}$	0,55	510

A interpretação dos espectros de impedância de eletrodos modificados por polímeros condutores tem sido apresentada em várias publicações^{47,48,49,50,51}. Alguns autores^{7,47,48,49} têm utilizado o modelo de Ho e cols.⁵², segundo o qual, o processo de transferência de carga é dominante nas regiões de altas frequências, ocasionando o aparecimento de um semicírculo no diagrama complexo de impedância. A difusão de íons domina a região de frequências intermediárias conduzindo a um comportamento do tipo Warburg, isto é, a uma reta com inclinação 1 e, finalmente, um comportamento altamente capacitivo é observado na região de baixas frequências em camadas poliméricas de espessura finita. Adotamos esse modelo na interpretação dos nossos resultados.

Analisando as tabelas 4.4 e 4.5, constatamos que o circuito equivalente “a” descreve grande parte do comportamento eletroquímico apresentado por ambos os filmes, nas medidas de impedância. Este fato já era esperado, uma vez que, trabalhando na região de potencial entre 0,30 e 0,70 V, utilizamos a polianilina sempre na forma de esmeraldina, ou seja, parcialmente oxidada (vide Tabela 4.2). Portanto, a variação do estado de oxidação decorrente do aumento de potencial de 0,30 para 0,70 V, não é significativa ao ponto de alterar consideravelmente o circuito equivalente correspondente a cada potencial investigado.

R_e , que corresponde à soma das resistências do eletrodo e do eletrólito, é responsável pelo deslocamento do semicírculo no eixo real²⁹. Determinamos $R_e = 0,4 \Omega$ com o filme de Pani e $R_e = 1,8 \Omega$ com o compósito Pani/AC. O aumento de R_e no compósito se deve à presença da membrana de acetato de celulose, que é um isolante.

Quanto à variação de R_{tc} e C_{dc} em função do potencial, verificamos para ambos os filmes, um comportamento semelhante ao apresentado e discutido no item 4.3.1 (Figura 4.7). Nenhuma variação significativa foi constatada quando os filmes foram irradiados.

Neste ponto vale ressaltar que, os circuitos equivalentes “a” e “b” não apresentam uma capacitância relacionada especificamente com a região de carga espacial (C_{sc}). A C_{sc} é determinada, conforme descrito no item 4.3.2, a partir de um semicírculo muito pequeno que aparece nas regiões de altíssimas frequências ($10^5 - 10^3$ Hz). No entanto, nestes experimentos investigamos um intervalo de frequências maior ($10^5 - 10^{-3}$ Hz) e, não encontramos um circuito equivalente que simulasse perfeitamente essa região de frequências mais altas. Em todos os circuitos testados e, inclusive nestes apresentados (Figura 4.12 a e b), o primeiro semicírculo é englobado a um segundo semicírculo muito maior, através do qual determinamos os valores de R_e , R_{tc} e C_{dc} . Por esta razão, não foi possível verificar através desses elementos do circuito, nenhuma alteração significativa provocada pela irradiação dos filmes.

No diagrama de Nyquist, após o semicírculo relacionado à transferência de cargas, aparece frequentemente uma impedância Warburg na região de frequências intermediárias, devido à difusão de espécies no polímero. A condição mínima para o aparecimento da impedância Warburg é a presença de pelo menos dois tipos de cargas móveis dentro do polímero⁵³.

Nos circuitos “a” e “b”, Z representa um elemento de fase constante (CPE), ou seja, um elemento passivo cuja impedância tem uma frequência independente da variação de fase^{54,55}. Existem vários trabalhos na literatura^{56,57,58} sugerindo uma explicação física para este tipo de elemento. De uma forma geral, o CPE tem sido relacionado à rugosidade do eletrodo de trabalho. No caso do estudo da C_{dc} de um eletrodo idealmente uniforme (como um eletrodo de gota de mercúrio) sem a presença de espécies eletroativas, a impedância corresponde ao comportamento de uma resistência ôhmica descompensada (R_e) em série com a capacitância de dupla camada^{54,55}. Por outro lado, para um eletrodo com superfície irregular, como um eletrodo recoberto por uma fina camada de polímero, a impedância corresponde a uma R_e em série com um CPE^{54,55,59}. Atualmente, a melhor explicação física para esse comportamento

particular do CPE, está associada a geometria do eletrodo que é, geralmente, de natureza fractal^{60,61,62,63}.

O CPE foi definido na Equação 4.4 e está relacionado com n , um fator de dimensão que varia, geralmente, entre 0 e 1. No caso em que:

$$n = 0 \Rightarrow \text{CPE} = \text{resistor}$$

$$n = 1 \Rightarrow \text{CPE} = \text{capacitor}$$

$$n = 0,5 \Rightarrow \text{CPE} = \text{impedância de Warburg (impedância de transferência de carga)}^8.$$

O comportamento observado para ambos os filmes, corresponde a um aumento de CPE com o aumento do potencial, ou seja, com aumento do grau de oxidação do polímero. No caso do compósito Pani/AC, observamos que CPE aumenta em uma ordem de grandeza na região de potencial onde o máximo de condutividade é atingido (0,40 a 0,70 V). Este comportamento está de acordo com os resultados obtidos por Skinner e Hall¹² e também por Gazotti e cols.²⁹. Esses autores mostraram que a variação da capacitância da dupla camada provocada pelo acúmulo de cargas na interface polímero/eletrólito está relacionada à compensação de cargas que ocorre na dupla camada elétrica durante a oxidação do polímero. Portanto, é a ocorrência desse processo de compensação de cargas que observamos através da variação do CPE com o potencial. A variação de n , relativo ao filme de Pani/AC, corrobora esta hipótese uma vez que, o CPE se comporta inicialmente como um capacitor ($n \approx 1$) e, em função do aumento do potencial, passa a apresentar uma impedância de difusão Warburg ($n = 0,5$). Este comportamento é menos evidente com o filme de Pani.

Através da impedância de Warburg o coeficiente de difusão D poderia ser determinado conforme a Equação 4.8⁵³, onde σ é o coeficiente Warburg e c é a concentração do ânion.

$$Z''\omega^{1/2} = \sigma = RT / n^2 F^2 A \sqrt{2 c D}^{1/2} \quad (4.8)$$

No caso de materiais porosos, como os polímeros, que contêm em seu interior, canais preenchidos com eletrólito, o coeficiente de difusão terá apenas um valor aparente⁵³. Por esta razão, não o calculamos.

O sistema sob irradiação apresentou um comportamento análogo ao obtido no escuro, indicando que nenhuma alteração provocada pela luz ocorre ou é perceptível na região de frequências intermediárias do espectro de impedância.

No limite de baixas frequências ($< 10^{-1}$ Hz), na maioria dos potenciais investigados, a condição de saturação de carga dos filmes foi atingida. A capacitância limite pode então, ser determinada. As exceções ocorreram a:

- ⇒ 0,30 V com o filme de Pani/AC, no escuro e sob irradiação - nesse caso, a Pani no estado “menos oxidado” e, portanto, menos condutora, inserida em uma matriz isolante tem uma capacidade de armazenamento de carga maior em relação aos demais potenciais investigados. Provavelmente, neste caso, a saturação de carga deve ser observada em frequências ainda menores do que as analisadas.
- ⇒ 0,40 V, com ambos os filmes, sob irradiação - essa situação, já ilustrada (Figura 4.11) e comentada no início do item 4.3.2.2 é uma evidência das alterações provocadas pela irradiação do sistema eletroquímico.

Portanto, os circuitos apresentados na Figura 4.12 e as Tabelas 4.4 e 4.5 deram consistência aos resultados e à discussão qualitativa, apresentados no início desta seção.

4.4 - CONCLUSÕES

Os resultados fotoeletroquímicos podem ser interpretados com base no modelo de bandas. A iluminação da Pani com luz com energia maior do que a energia do *band-gap* resulta na variação das suas propriedades eletroquímicas. Devido à separação dos pares elétron/buraco próximo à região de carga espacial, gradientes de concentração de portadores minoritários são produzidos na interface semicondutor/eletrólito, resultando em processos difusionais. Se o fluxo resultante dessas espécies é mais intenso do que os processos de recombinação, uma fotocorrente externa é observada. Esta situação é verificada no intervalo de potencial entre 0,10 e 0,80 V, que corresponde à fase condutora esmeraldina, caracterizada pelos baixos valores de resistência de transferência de cargas.

Através da análise dos circuitos equivalentes, verificamos que a capacitância da dupla camada aumenta constantemente durante o processo de oxidação da polianilina, indicando uma sucessiva acumulação de portadores de carga no filme polimérico. A 0,40 V a concentração máxima é atingida, conforme ilustra a Figura 4.7b. Uma situação única surge a partir de 0,40 V, onde uma drástica diminuição da C_{dc} é observada.

A espectroscopia de impedância fotoeletroquímica, utilizada pela primeira vez na investigação de polímeros, mostrou-se uma técnica sensível na detecção dos processos cinéticos e difusionais induzidos pela irradiação. As alterações provocadas pela irradiação dos filmes, foram perceptíveis somente nos extremos do intervalo de frequências investigado.

Na região de frequências mais altas, determinamos um aumento da capacitância da região de carga espacial de $\approx 10^{-6}$ para 10^{-5} F, quando o sistema é irradiado. Isto significa que a concentração dos portadores de carga minoritários aumentou, através da geração dos pares elétron/buraco na interface polímero/eletrólito. Através da relação de Mott-Schottky estimamos a concentração dos portadores de carga minoritários, no escuro e sob irradiação e, determinamos o potencial de banda plana ($E_{bp} = 0,65$ V).

Os processos difusionais determinam a resposta de impedância na região de baixas frequências até que a condição de saturação de carga dos filmes seja atingida. Sob iluminação a 0,40 V, nenhum comportamento capacitivo limita a resposta do sistema em baixas frequências, em contraste com as medidas feitas no escuro.

Determinações fotoeletroquímicas e de impedância confirmaram inequivocamente que, a membrana de acetato de celulose é um suporte adequado à polianilina quando o intuito é a intensificação do seu efeito fotoeletroquímico.

4.5 - REFERÊNCIAS

- 1 A.H. Schroeder, F.B. Kaufman, V. Patel e E.M. Engler, *J. Electroanal. Chem.* **113**, 209 (1980).
- 2 D.V. Sviridov e A.T. Kulak, *Solar Energy Mater. and Solar Cells* **39**, 49 (1995).
- 3 Z. Li e S. Dong, *Electrochim. Acta* **37**, 1003 (1992).
- 4 J.E. Frommer e R.R. Chance, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Vol. 5, John Wiley & Sons, New York (1986).
- 5 R.A. Bull, F.R.F. Fan e A.J. Bard, *J. Electrochem. Soc.* **129**, 1009 (1982).
- 6 A.M.O. Brett e C.M.A. Brett, "Electroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações", Cap. 11, Oxford University Press, New York (1996).
- 7 M.M. Musiani, *Electrochim. Acta* **35**, 1665 (1990).
- 8 G. Sandí e P. Vanýsek, *Synth. Met.* **64**, 1 (1994).
- 9 C. Gabrielli, H. Takenouti, O. Haas e A. Isukada, *J. Electroanal. Chem.* **302**, 59 (1991).
- 10 E. Ahlberg e M. Friel, *Electrochim. Acta* **34**, 1523 (1989).
- 11 Y. Li e R. Qian, *Synth. Met.* **64**, 241 (1994).
- 12 N.G. Skinner e E.A.H. Hall, *Synth. Met.* **63**, 133 (1994).
- 13 M.A. Vorotyntsev, L.I. Daikin e M.D. Levi, *J. Electroanal. Chem.* **364**, 37 (1994).
- 14 M. Grzeszczuk e P. Poks, *J. Electroanal. Chem.* **387**, 79 (1995).
- 15 K. Aoki e K. Hayashi, *J. Electroanal. Chem.* **384**, 31 (1995).
- 16 N.G. Skinner e E. A.H. Hall, *Synth. Met.* **63**, 133 (1994).
- 17 M. Grzeszczuk e G.Z. Olszak, *J. Electroanal. Chem.* **359**, 161 (1993).
- 18 T. Matencio, V. Mano, M.I. Felisberti e M.-A. De Paoli, *Electrochim. Acta* **39**, 1393 (1994).
- 19 B. Boukamp, "Equivalent Circuit Users Manual", University of Twent, The Netherlands (1989).
- 20 S.H. Glarum e J.H. Marshall, *J. Electrochem. Soc.* **134**, 142 (1987).
- 21 I. Rubinstein, E. Sabatani e J. Rishpon, *J. Electrochem. Soc.* **134**, 3078 (1987).
- 22 E.W. Paul, A.J. Ricco e M.S. Wrighton, *J. Phys. Chem.* **89**, 1441 (1985).
- 23 N. Mermilliod, J. Tanguy, M. Hoclet e A.A. Syed, *Synth. Met.* **18**, 359 (1987).
- 24 P. Fiordiponti e G. Pistoia, *Electrochim. Acta* **34**, 215 (1989).

- 25 S. Cattarin, G. Mengoli, M.M. Musiani e B. Schreck, *J. Electroanal. Chem.* **246**, 87 (1988).
- 26 T.R. Jow e L.W. Shacklette, *J. Electrochem. Soc.* **135**, 541 (1988).
- 27 J. Tanguy, N. Mermilliod e M. Hoclet, *J. Electrochem. Soc.* **134**, 795 (1987).
- 28 E.L. Tassi, M.-A. De Paoli, S. Panero e B. Scrosati, *Polymer* **35**, 565 (1994).
- 29 W.A. Gazotti Jr., T. Matencio e M.-A. De Paoli, *Electrochim. Acta*, no prelo.
- 30 E.M. Geniès, M. Lapkowiski e J.T. Penneau, *J. Electroanal. Chem.* **249**, 97 (1988).
- 31 S.W. Feldberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 4671 (1984).
- 32 I. Rubinshtein, J. Rishpon e S. Gottesfield, *J. Electrochem. Soc.* **133**, 729 (1986).
- 33 P. He e X. Chen, *J. Electroanal. Chem.* **256**, 353 (1988).
- 34 O. Genz, M.M. Lohrengel e J.W. Schultze, *Electrochim. Acta* **39**, 179 (1994).
- 35 A. Goossens e D.D. MacDonald, *Electrochim. Acta* **38**, 1965 (1993).
- 36 S. das Neves, C.N.P. da Fonseca, S. Hartinger e M.-A. De Paoli, submetido ao *J. Electrochem. Soc.* em junho/1997,
- 37 R.P. Buck, M.B. Madaras e R. Mackel, *J. Electroanal. Chem.* **363**, 33 (1993).
- 38 H. Gerischer, *J. Phys. Chem.* **89**, 4249 (1985).
- 39 A.J. Bard e L.R. Faulkner, "*Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*", cap.9, John Wiley & Sons, New York (1980).
- 40 S. Sunde e G. Hagen, *J. Electroanal. Chem.* **345**, 59 (1993).
- 41 A.M. Van Wezemaal, W.H. Laflère e F. Cardon, *J. Electroanal. Chem.* **87**, 105 (1978).
- 42 A. Assadi, M. Willander, C. Svensson e J. Hellberg, *Synth. Met.*, **58**, 187 (1993).
- 43 S.S. Kocha e B.E. Liebert, *Electrochim. Acta*, **38**, 1993 (1993).
- 44 Z.H. Wang, E.M. Scherr, A.G. MacDiarmid e A.J. Epstein, *Phys. Rev. B* **45**, 4190 (1992).
- 45 O.A. Semenikhin, E.V. Ovsyannikova, N.M. Alpatova e Z.A. Rotenberg, *J. Electroanal. Chem.* **408**, 67 (1996).
- 46 J.F. Julião, Tese de Doutorado, Instituto de Física "Gleb Wataghin", Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1980.
- 47 T.B. Hunter, P.S. Tyler, W.H. Smyrl e H.S. White, *J. Electrochem. Soc.* **134**, 2198 (1987).
- 48 K. Naoi, K. Ueyama, T. Osaka e W.H. Smyrl, *J. Electrochem. Soc.* **137**, 494 (1990).
- 49 R.M. Penner e C.R. Martin, *J. Phys. Chem.* **93**, 984 (1989).
- 50 S. Fletcher, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **89**, 311 (1993).

- 51 X. Ren e P.G. Pickup, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **89**, 321 (1993).
- 52 C. Ho, I.D. Raistrick e R.A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.* **127**, 343 (1980).
- 53 B.W. Johnson, D.C. Read, P. Christensen, A. Hamnett e R.D. Armstrong, *J. Electroanal. Chem.* **364**, 103 (1994).
- 54 W.H. Mulder e J.H. Sluyters, *Electrochim. Acta* **33**, 303 (1988).
- 55 G.J. Brug, A.L.G. Van den Eeden, M.S. Rehbach e J.H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.* **176**, 275 (1984).
- 56 L. Nyikos e T. Pajkossy, *Electrochim. Acta* **35**, 1567 (1990).
- 57 L. Nyikos e T. Pajkossy, *Electrochim. Acta* **34**, 181 (1989).
- 58 W.H. Mulder. *J. Electroanal. Chem.* **326**, 231 (1992).
- 59 A. Maritan e F. Torgo, *Electrochim. Acta* **35**, 141 (1990).
- 60 T. Pajkossy, *J. Electroanal. Chem.* **300**, 1 (1991).
- 61 K. Aoki, *J. Electroanal. Chem.* **300**, 13 (1991).
- 62 R. de Levie, *J. Electroanal. Chem.* **281**, 1 (1990).
- 63 R. de Levie e A. Vogt, *J. Electroanal. Chem.* **278**, 25 (1990).

Capítulo 5

Dispositivo Fotoeletroquímico Sólido

5.1 - INTRODUÇÃO

A conversão de energia solar em energia química ou elétrica através de células fotoeletroquímicas (CF) despertou considerável atenção e interesse durante as últimas duas décadas^{1,2,3,4}. A razão deste interesse é devido, principalmente, à sua inerente simplicidade de fabricação e, portanto, ao seu baixo custo. Constatou-se que as células fotoeletroquímicas poderiam operar com fotoeletrodos policristalinos ou amorfos, embora semicondutores com baixa energia de *band-gap* (ex. Si, GaAs, etc) fossem necessários para obtenção de uma alta eficiência de conversão⁵. Contudo, esses semicondutores são susceptíveis à fotocorrosão. Além dessa, outras dificuldades surgiram, relacionadas a:

- *design* da cela fotoeletroquímica incluindo problemas na vedação dos sistemas líquidos;
- energia do *band-gap* dos semicondutores que é muito alta ou baixa para tornar efetiva a utilização da energia solar;
- interface do semicondutor e aos estados de superfície os quais provocam uma fixação do nível de Fermi e perda de fotoenergia;
- alto custo do processamento de eletrodos com grande área para celas fotoeletroquímicas comerciais.

Uma alternativa para substituição dos semicondutores cristalinos em dispositivos de fotoconversão é a utilização dos polímeros condutores, uma vez que esses materiais possuem propriedades semicondutoras, podem ser processados na forma de filmes com espessura variável, e possuem alta mobilidade de lacunas e elétrons⁴. E, para superar as limitações do desempenho e estabilidade provocados pela presença de uma fase líquida no dispositivo, pode-se montar um dispositivo sólido.

Os polímeros na forma de plásticos têm sido utilizados como componentes de celas solares, desempenhando várias funções⁶, como:

⇒ Sistemas de aquecimento solar passivo

Polímeros (plásticos) podem controlar a radiação incidente num sistema de aquecimento solar passivo. As construções são projetadas e modificadas com polímeros com a finalidade de reter mais calor no inverno e a absorver menos no verão. Paredes de concreto pintadas com cores escuras contendo emulsões poliméricas funcionam tanto como coletor como armazenador de calor. Filmes de poliéster dopados com corantes (estabilizante UV) e recobertos com uma fina camada de alumínio já são utilizados em janelas térmicas.

⇒ Coletores solar

Polímeros (plásticos) têm sido utilizados em coletores solar porque possuem propriedades mecânicas convenientes e durabilidade que possibilita a o funcionamento dos coletores por vários anos (5 - 20anos) submetidas à combinação de condições adversas, tais como, chuva, granizo, corrosão atmosférica, poluentes, etc. Os polímeros mais empregados em coletores solar são: polipropileno, copolímero etileno-propileno e poli(cloreto de vinila).

⇒ **Concentradores de luminescência solar**^{7,8}

Em um concentrador solar planar, um polímero transparente (ex. poli(metil metacrilato)) é impregnado com absorvedores luminescentes (ex. moléculas de corantes orgânicos) possuindo intensas bandas de absorção na região do UV do espectro, resultando em um eficiente rendimento quântico de emissão. Assim, os fótons solares que incidem sobre a face da placa são absorvidos e, fótons luminescentes são emitidos.

Além das aplicações convencionais como adesivos, coberturas, isolantes elétricos e térmicos, os polímeros (plásticos) são utilizados ainda como componentes ópticos como, por exemplo, em lentes de Fresnel.

Filmes finos de polímeros orgânicos fotocondutivos têm sido empregados na construção de dispositivos fotovoltaicos. A fotocondutividade é definida como um aumento significativo na condutividade (por um fator maior que 10^3 para ter utilidade prática) causado pela iluminação. Este aumento é atribuído ao aumento do número de portadores de cargas (elétrons e buracos) como resultado direto da excitação eletrônica. Os polímeros mais promissores para essa finalidade são os polímeros condutores tais como o poliacetileno e o poli(1,6-heptadieno).

A primeira descrição sobre celas fotovoltaicas sólidas utilizando politiofeno e seus derivados foi publicada por Glenis e cols. em 1984⁹. Nesse trabalho a fotocela Al/polímero/Au foi construída e apresentou uma eficiência quântica de 4% sob $0,8 \mu\text{W cm}^{-2}$ de irradiação monocromática (470 nm).

É esperado que um semiconductor com as características da polianilina também possua características fotovoltaicas. De fato, filmes obtidos através da oxidação da anilina e outras aminas aromáticas na presença de piridina em acetonitrila apresentaram propriedades fotovoltaicas em junções sólidas. Valores de fotocorrente entre $0,15$ e $0,25 \mu\text{A.cm}^{-2}$ foram obtidos para filmes com aproximadamente 800 \AA de espessura¹⁰. Medidas fotovoltaicas de diodos Schottky constituídos de Al/Pani/ITO apresentaram uma eficiência de conversão de cerca de 1%, diminuindo com o aumento da intensidade da luz incidente. Também foi constatado que a dopagem ácida da polianilina pode aumentar a eficiência de conversão fotovoltaica¹¹.

Recentemente, Epstein e cols. reportaram a utilização de polímeros conjugados em dispositivos de multi-camadas emissores de luz onde a polianilina foi utilizada como material

redox^{12,13}. Esses dispositivos podem ter várias configurações, envolvendo 3, 4 ou até 5 camadas de materiais. A configuração de 5 camadas é conhecida como SCALE (*Symmetrically Configured Ac Light-Emitting*) e consiste de uma camada eletroluminescente “sanduichada” entre duas camadas de polímero redox que são capazes de aceitar elétrons e lacunas. Esta estrutura é, por sua vez, “sanduichada” entre dois eletrodos condutores, um dos quais é preferencialmente transparente¹¹. Polímeros eletroluminescentes como poli(p-piridina) ou poli(p-piridil vinileno) foram utilizados como material emissor, polianilina na forma de base esmeraldina foi utilizada como material redox e ITO e alumínio como eletrodos. Foi constatado que a polianilina facilita a injeção de carga dos eletrodos para o polímero emissor melhorando o desempenho do dispositivo.

Neste contexto, montamos um dispositivo fotoeletroquímico sólido constituído pelo filme de polianilina que apresentou resposta fotoeletroquímica mais intensa, ou seja, o filme de Pani/AC, e um eletrólito polimérico seco. A ausência de solvente elimina os problemas causados por vedações, vazamentos ou evaporações do solvente.

Quanto ao eletrólito polimérico, sabemos que uma boa parte da pesquisa nessa área tem sido motivada pelo potencial de suas aplicações em baterias^{14,15}, capacitores¹⁶ e outros dispositivos eletroquímicos^{17,18}. Estes materiais foram inicialmente estudados por Wright e cols.¹⁹ no início dos anos 70, mas a aplicação em baterias foi demonstrada somente em 1978 por Armand e cols²⁰.

Skotheim^{21,22} estudou a interface entre polímeros elétrica e ionicamente condutores (eletrólito polimérico sólido). Esse autor demonstrou que, duas classes de materiais podem ser efetivamente combinadas para o desenvolvimento de novos métodos de investigação das propriedades fundamentais dos materiais envolvidos e, também, visando a potencialidade de sua aplicação em dispositivos fotovoltaicos.

Eletrólitos sólidos poliméricos são complexos de sais metálicos e polímeros que possuem heteroátomos (O, N, S) com propriedades solvatantes de cátions alcalinos e alcalino-terrosos. A estrutura química da matriz polimérica é frequentemente modificada com a finalidade de reduzir a cristalinidade e manter uma baixa temperatura de transição vítrea, uma vez que a condutividade iônica nestes materiais se deve ao transporte iônico que ocorre principalmente na fase amorfa do material²³. Para encontrarem aplicações em dispositivos eletroquímicos, estes materiais devem apresentar condutividades de 10^{-5} a 10^{-3} S.cm⁻¹ à temperatura ambiente,

estabilidade térmica acima de 100 °C, boas propriedades dimensionais e janela de estabilidade eletroquímica acima de 4V.

Um dos polímeros mais estudados é o poli(óxido de etileno)^{24,25} PEO, devido principalmente, à sua capacidade de dissolução de sais inorgânicos. No entanto, o PEO é um material semi-cristalino, isto é, sua cristalinidade é de 60% à temperatura ambiente, o que dificulta sua utilização como eletrólito. Uma alternativa para diminuir a cristalinidade é a utilização de copolímeros de PEO. De Paoli e cols.^{26,27,28} têm estudado as características do copolímero poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) (PEPI-PEO), comercializado com o nome de Hydrin-C®.

A Hydrin-C, Figura 5.1, tem uma temperatura de transição vítrea em aproximadamente -40°C e é amorfa à temperatura ambiente. Uma condutividade iônica da ordem de 10⁻⁴ S.cm⁻¹, à temperatura ambiente, é obtida quando LiClO₄ é dissolvido dentro da matriz do copolímero.

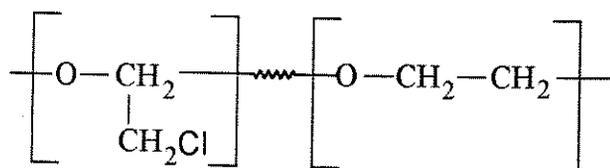


Figura 5.1 - Estrutura química da poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) comercializada como Hydrin-C®.

Como o nosso objetivo era a obtenção de um dispositivo fotoeletroquímico sólido, utilizamos a Hydrin-C como eletrólito sólido, devido às suas propriedades e ao fato que este copolímero já ter sido estudado em nosso laboratório. A seguir, apresentamos a metodologia e os resultados obtidos com o protótipo do dispositivo fotoeletroquímico sólido.

5.2 - METODOLOGIA

5.2.1 - *Preparação do eletrólito polimérico*

Amostras da Hydrin-C foram fornecidas pela Brazilian, representante da Zeon Chemicals.

O eletrólito polimérico foi preparado em câmara seca, através da adição de LiClO_4 anidro (Aldrich) a uma solução contendo 3 % de Hydrin-C em tetrahidrofurano (THF) seco. Utilizamos a razão $\eta = [\text{O}]/[\text{Li}] = 15$ (razão entre o número de moles de átomos de oxigênio na cadeia polimérica e o número de moles do cátion metálico) uma vez que nessa razão foi observado um máximo de condutividade, da ordem de $10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$, à temperatura ambiente. Um longo tempo de agitação foi necessário para obtenção de uma solução homogênea.

O par redox foi adicionado à solução de Hydrin-C/ LiClO_4 na proporção em massa (relativa a Hydrin-C) de 0,1 % I_2 e 1 % de KI.

5.2.2 - *Montagem do dispositivo sólido*

O dispositivo foi montado gotejando-se 150 μl da solução de Hydrin-C sobre o filme de Pani/AC preparado anteriormente sobre um substrato de platina. O solvente foi evaporado à temperatura ambiente. Em seguida, o dispositivo foi fechado com uma placa de ITO e seco sob vácuo durante 1 h. A Figura 5.2 ilustra o dispositivo obtido:

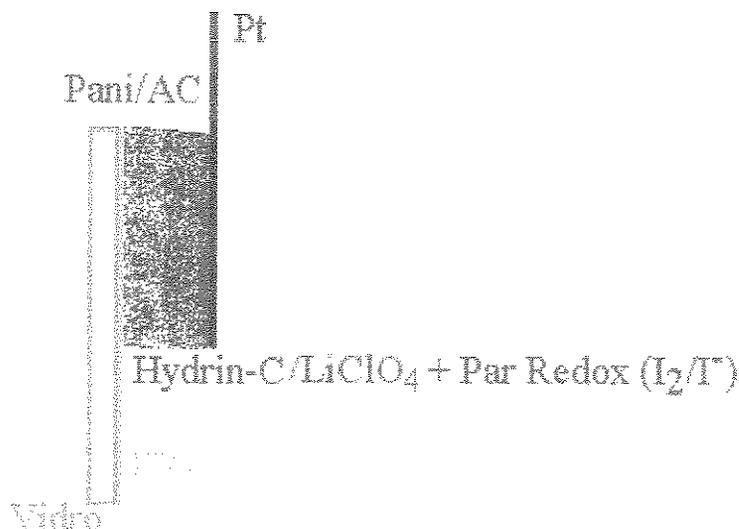


Figura 5.2 - Dispositivo fotoeletroquímico sólido Pt/Pani(AC)//Hydrin-C LiClO₄/ITO.

Também preparamos filmes a partir de dispersões contendo a Pani na forma de pó em diversas concentrações (2, 5, 10, 20, 30 e 50 %) em solução de acetato de celulose. Durante o processo de coagulação da membrana formaram-se aglomerados de Pani em certas regiões do eletrodo. Assim, apesar de vários testes, não conseguimos resultados reprodutíveis devido à dificuldade de obtenção de filmes homogêneos. Optamos, portanto, por trabalhar somente com filmes de Pani suportada na membrana de acetato de celulose que, como já foi demonstrado nos capítulos anteriores, é o tipo de filme que apresenta uma fotocorrente mais intensa.

5.2.3 - Caracterização do dispositivo sólido

Experimentos de fotocronoamperometria foram realizados com o dispositivo polarizado nos potenciais 0,0; 1,0; -1,0; 1,5 e -1,5 V, utilizando-se o potenciostato EG&PAR 263 interfaceado a um computador por placa GPIB. Uma lâmpada de xenônio da Oriel de 150 W foi usada como fonte de luz policromática. A intensidade da irradiação incidente, na posição da cela (2,4 mW.cm⁻²), foi determinada com um fotômetro (Thermopile Voltmeter Applied Photophysics). A área irradiada no dispositivo foi de 1 cm².

A disposição do dispositivo sólido no banco óptico, durante os experimentos, é ilustrada na Figura 5.3.

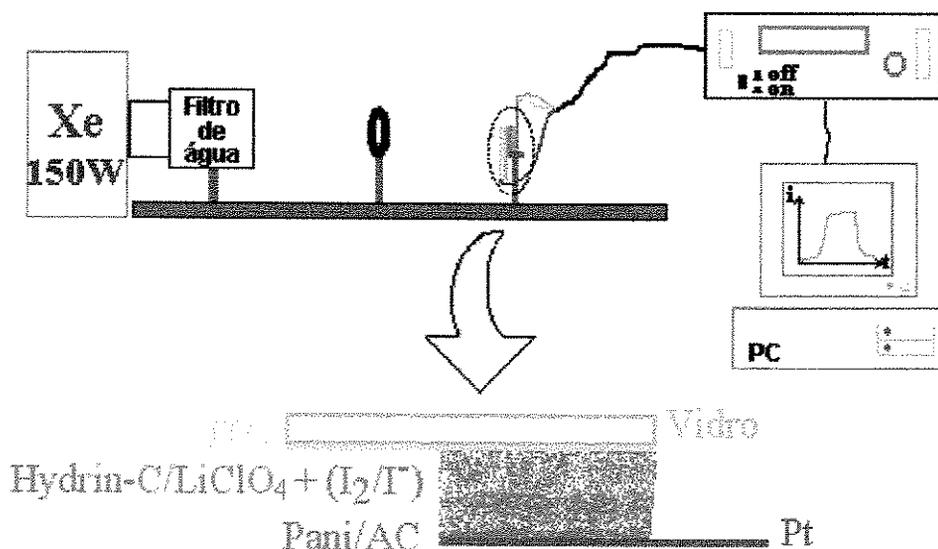


Figura 5.3 - Disposição do dispositivo sólido no banco óptico, durante os experimentos de fotocronoamperometria.

5.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1- Eletrólito Polimérico

A estabilidade dos eletrólitos poliméricos aos ciclos redox é muito importante para várias aplicações como, por exemplo, em sistemas de armazenamento de energia e em dispositivos electrocrômicos. O requerimento básico é uma estabilidade eletroquímica numa janela de potencial de, pelo menos 4 V²⁹. Na Figura 5.4, apresentamos a voltametria cíclica do sistema Hydrin-C/LiClO₄²⁸.

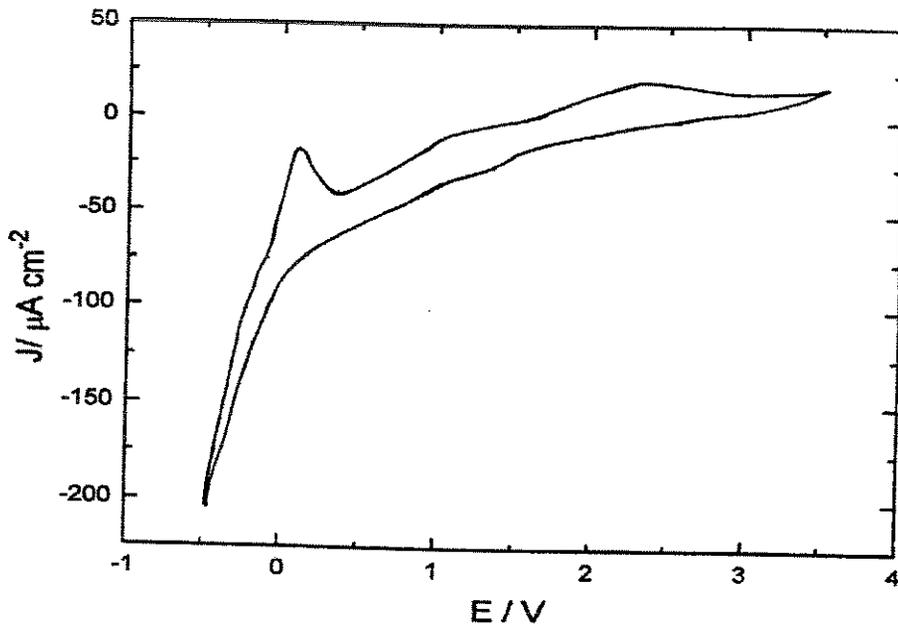


Figura 5.4 - Voltametria cíclica do sistema aço inoxidável/Hydrin-C/Li⁰, $v=10 \text{ mV.s}^{-1}$.

Analisando o voltamograma, constatamos que a janela de estabilidade eletroquímica é de 3,5 V, limitada em seu extremo catódico por um processo pseudo-reversível de deposição de lítio em aproximadamente -0,50 V vs Li⁰, que forma provavelmente uma blenda entre o eletrodo e o lítio metálico³⁰. No extremo anódico a estabilidade eletroquímica é limitada pelo processo de oxidação do ânion com possível reação com a cadeia polimérica.

A Hydrin-C/LiClO₄ não apresentou absorção significativa na região do UV. Associando isto à sua janela de estabilidade eletroquímica e à sua elevada condutividade à temperatura ambiente, consideramos esse um bom material para ser utilizado como eletrólito sólido no dispositivo fotoeletroquímico.

5.3.2 - Dispositivo Fotoeletroquímico

Os resultados da fotocronoamperometria são apresentados nas Figuras 5.5, para o dispositivo em circuito aberto e, 5.6 para o dispositivo polarizado catódica e anodicamente.

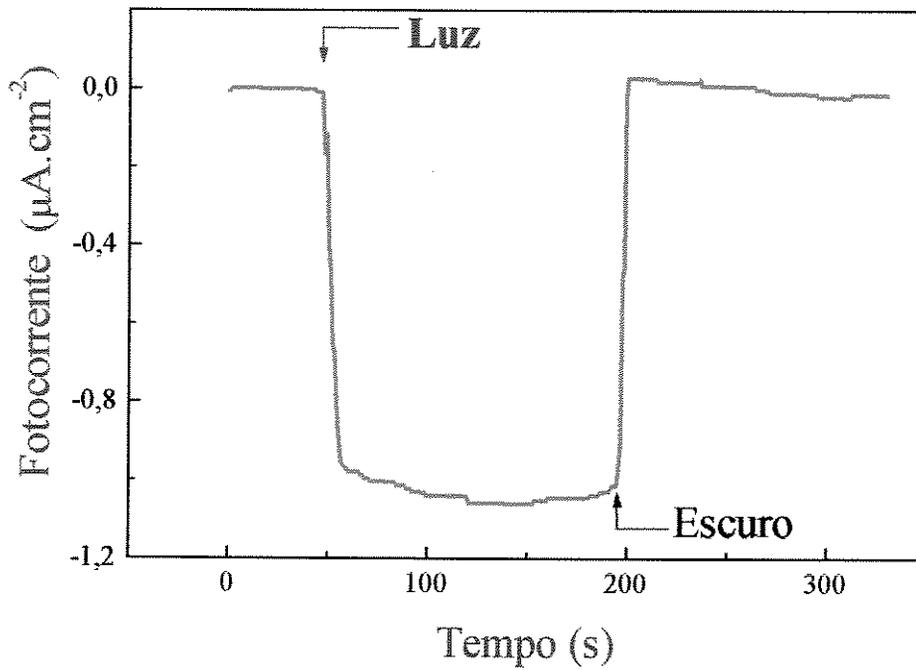


Figura 5.5 - *Fotocronoamperometria do dispositivo sólido em circuito aberto.*

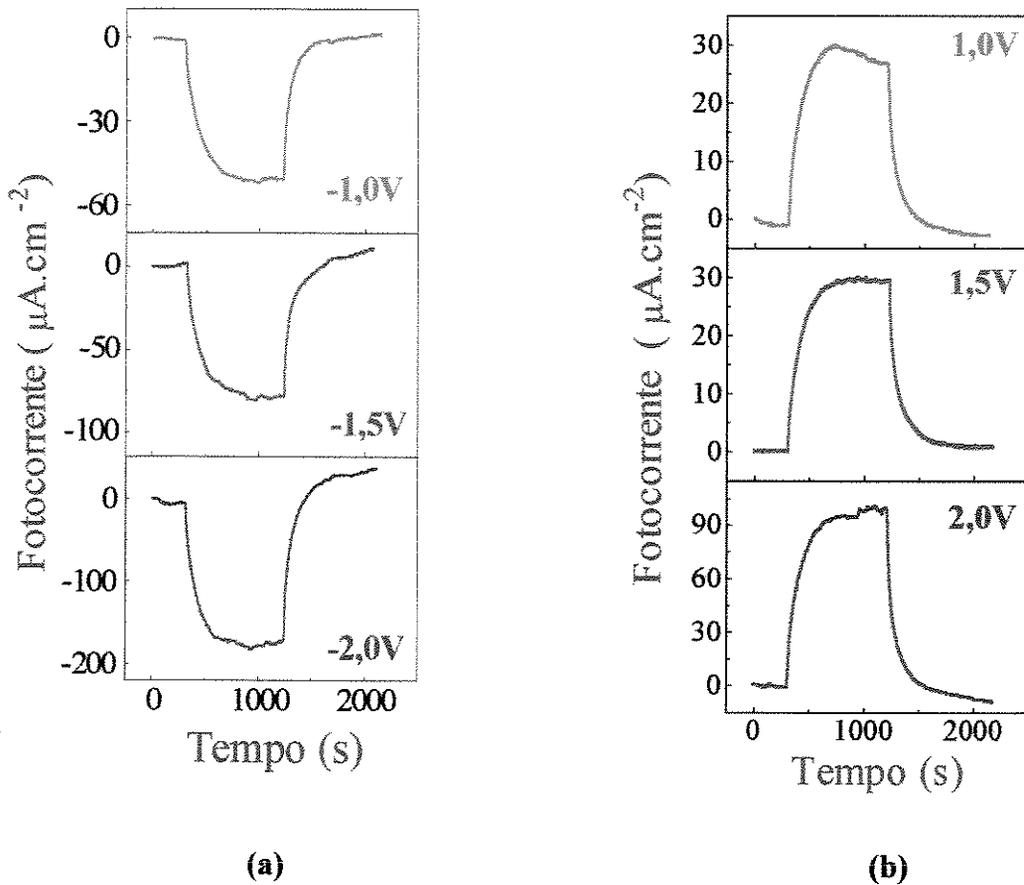


Figura 5.6 - Fotocronoamperometria do dispositivo sólido polarizado (a) catódica (redução da Pani) e (b) anodicamente (oxidação da Pani).

Com o dispositivo na condição de circuito aberto, observamos na figura 5.5, uma fotocorrente catódica de $1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ e um tempo para estabilização $< 10\text{s}$. Nessa situação a Pani se comporta como um semicondutor do tipo-p, promovendo a foto-redução do par redox no eletrólito sólido. O mesmo ocorre quando a Pani é reduzida, curvas da Figura 5.6a. O sinal da fotocorrente se inverteu quando o dispositivo foi submetido a potenciais anódicos, como pode-se observar na Figura 5.6b. A Pani no estado oxidado, passou a se comportar como um semicondutor do tipo-n, promovendo a foto-oxidação do par redox. Atribuímos essa inversão de comportamento da polianilina no dispositivo sólido, da mesma forma que na junção líquida, a uma variação da energia dos seus níveis eletrônicos em função do potencial aplicado.

5.4 - CONCLUSÕES

Devido à limitação de tempo, o trabalho realizado com o dispositivo fotoeletroquímico sólido teve como objetivo principal, testar a viabilidade de utilização dos materiais citados na sua preparação. Os resultados preliminares se mostraram promissores pois:

⇒ Constatamos, através da resposta fotoeletroquímica que a Hydrin-C é um eletrólito adequado para ser utilizado no dispositivo sólido, uma vez que:

- não absorve no UV, região que corresponde ao *band-gap* da Pani;
- possui uma boa condutividade ($\sim 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$) à temperatura ambiente;
- possui uma boa janela de estabilidade eletroquímica, 3,5 V, suficiente para oxidar e reduzir a Pani.

⇒ Obtivemos um dispositivo fotoeletroquímico sólido que permite adequar a sua fotorresposta de acordo com um objetivo previamente estabelecido, uma vez que, da mesma forma que em junções líquidas, a polianilina se comporta como um semicondutor do tipo-p ou -n em função do potencial aplicado. A preparação da Pani suportada na membrana AC intensifica a fotocorrente devido à sua estrutura porosa, permitindo que uma maior área do polímero seja exposta ao eletrólito. A presença do par redox I_2/I^- no eletrólito polimérico também é responsável pelo aumento da fotocorrente em até 2 ordens de grandeza.

Há necessidade, no prosseguimento deste trabalho, de caracterizar este protótipo como dispositivo fotoeletroquímico, ou seja, investigar³¹:

- ⇒ *Propriedades elétricas no escuro*: possibilita identificar a natureza do contato (retificante ou ôhmico) entre os materiais que formam as interfaces no dispositivo;
- ⇒ *Características C vs. E*: medidas da capacitância podem fornecer informações a respeito da barreira Schottky e camada de depleção associada a interface substrato/filme;
- ⇒ *Propriedades fotovoltaicas*: a correlação entre os espectros de fotocorrente e absorção, fornecem informações a respeito dos processos fotoeletroquímicos;

⇒ *Determinação da eficiência de conversão*³²: a eficiência quântica, η , é definida como a razão entre o número de elétrons que flui no circuito externo e o número de fótons absorvidos pelo semicondutor. O valor máximo de η é 1. Valores de η próximos de 1 significam uma transferência vantajosa de cargas através da interface semicondutor/eletrólito.

Outras sugestões, neste sentido, são apresentadas como “Perspectivas”, no capítulo 7.

5.5 - REFERÊNCIAS

- 1 A. Nozik, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **29**, 189 (1978).
- 2 A.J. Bard, *Science* **207**, 139 (1980).
- 3 A.J. Frank e K. Honda, *J. Electroanal. Chem.* **150**, 673 (1983).
- 4 O.A. El-Rashiedy e S. Holdcroft, *J. Phys. Chem.* **100**; 5481 (1996).
- 5 T.A. Skotheim ed., "*Handbook of Conducting Polymers*", Marcel Dekker, New York, cap. 16 e 17, vol. 1 e 2 (1986).
- 6 N.S. Allen e J.F. Rabeck, "*New Trends in the Photochemistry of Polymers*", cap. 16, Elsevier Applied Science, Londres (1984).
- 7 J.S. Batchelder, A.H. Zewail e T. Cole, *Appl. Optics* **18**, 3090 (1979).
- 8 J.S. Batchelder, A.H. Zewail e T. Cole, *Appl. Optics* **20**, 3733 (1981).
- 9 S. Glenis, G. Horowitz, G. Tourillon e F. Garnier, *Thin Solid Films* **111**, 93 (1984).
- 10 E.M. Geniès, A. Boyle, M. Lapkowski e C. Tsintavis, *Synth. Met.* **36**, 139 (1990).
- 11 S.-A. Chen e Y. Fang, *Synth. Met.* **60**, 215 (1993).
- 12 Y.Z. Wang, D.D. Gebler, L.B. Lin, J.W. Blatchford, S.W. Jessen, H.L. Wang e A. Epstein, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 894 (1996).
- 13 H.L. Wang, A.G. MacDiarmid, Y.Z. Wang, D.D. Gleber e A.J. Epstein, *Synth. Met.* **78**, 33 (1996).
- 14 M. Gauthier, D. Fauteux, G. Vassort, A. Belanger, M. Duval, P. Ricoux, J.M. Chabagno, D. Muller, P. Rigand, M. Armand e D. Deroo, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 1333 (1985).
- 15 F. Bonino, M. Ottaviani, B. Scrosati e G. Pistoia, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 12 (1988).
- 16 Y. Matsuda, M. Morita, M. Ishikawa e M. Ihara, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, L109 (1993).
- 17 E.A.R. Duek, M.-A. De Paoli e M. Mastragostino, *Adv. Mater.* **5**, 650 (1995).
- 18 M.-A. De Paoli, A. Zanelli, M. Mastragostino e A.M. Rocco, *Electrochim. Acta*, no prelo.
- 19 B.E. Fenton, J.M. Parker e P.V. Wright, *Polymer*, **14** 589 (1973).
- 20 M.B. Armand, J.M. Chabagno e M.J. Duclot in "*Fast Ion Transport in Solids*", P. Vashishta, J.N. Mundy e G.K. Shenoy eds., Amsterdam, 131 (1979).
- 21 T. Skotheim, *Appl. Phys. Lett.* **38**, 712 (1981).
- 22 T. Skotheim, *Synth. Met.* **14**, 31 (1986).
- 23 M.A. Berthier, W. Gorecki, M.B. Armand, J.M. Chabagno e P. Rigaud, *Solid States Ionics*, **11**, 91 (1983).

- 24 S. Takeoka, H. Ohno e E. Tsuchida, *Polym. Adv. Technol.* **4**, 53 (1993).
- 25 M. Motomatsu, H.-Y. Nie, W. Mizutani e H. Tokumoto, *Polymer* **37**, 183 (1996).
- 26 G.G. Silva, C.M.N. Polo da Fonseca, E.A. Rezende Duek, R.C.D. Peres e M.-A. De Paoli, 4º. Simpósio Latino-Americano de Polímeros, Gramado, Brasil (1994).
- 27 A.E. Wolfenson, R.M. Torresi, T.J. Bonagamba, M.-A. De Paoli e H. Panepucci, *Solid States Ionics*, **85**, 219 (1996).
- 28 G. Goulart Silva, N.H.T. Lemos, C.N. Polo da Fonseca e M.-A. De Paoli, *Solid States Ionics*, **93**, 105 (1997).
- 29 J.R. MacCallum, C.A. Vincent em "*Polymer Electrolytes Reviews*", vol. 1-2, Elsevier Applied Science, London (1987).
- 30 M.B. Armand, M.J. Duclot e P. Rigaud, *Solid States Ionics* **3/4**, 429 (1983).
- 31 M.S. Roy, G.D. Sharma e S.G. Sangodkar, *Synth. Met.* **81**, 15 (1996).
- 32 A.L. Fahrenbruch e R.H. Bube, "*Fundamentals of Solar Energy-Photovoltaic Solar Energy Conversion*", Academic Press, New York (1983).

Capítulo 6

Conclusões Gerais

Após este período de trabalho experimental e interpretação de resultados referentes ao comportamento fotoeletroquímicos de filmes e compósitos de polianilina, chegamos às seguintes conclusões:

1. Determinamos por diversas técnicas, que a membrana de acetato de celulose dever ser utilizada como suporte para o filme de polianilina, no intuito de intensificar o seu efeito fotoeletroquímico.
 - Através da espectroscopia de absorção UV-Visível observamos que o compósito Pani/AC tem uma absorção mais intensa. A estrutura porosa, do tipo “esponja”, permite que a luz penetre mais na membrana de acetato de celulose e que, portanto, seja absorvida por uma concentração maior do polímero, em relação ao filme de Pani sintetizado diretamente sobre o eletrodo de trabalho.

- A microscopia eletrônica de varredura evidenciou, através da imagem de elétrons secundários e mapeamento de iodo, que a estrutura porosa da membrana de acetato de celulose, permite um maior intumescimento aumentando a área superficial do polímero exposta ao eletrólito. Como o efeito fotoeletroquímico depende dos processos de transferência de carga e de massa e, a porosidade da membrana permite que esses processos ocorram com maior facilidade, observamos um aumento crescente da resposta fotoeletroquímica dos filmes, na seguinte ordem: Pani < Pani pó/AC < Pani/AC.
 - Por espectroscopia de impedância eletroquímica comprovamos que o filme de Pani/AC apresenta a situação mais favorável para o efeito fotoeletroquímico, um vez que, os processos de transferência de cargas na interface metal/polímero ocorrem muito mais rapidamente e, o controle difusional é predominante, indicando a intensificação dos processos de transporte de massa em relação aos demais filmes.
2. A utilização do Modelo de Bandas e a determinação de alguns parâmetros físicos (E_{bp} , E_{gap} , etc), comum no estudo dos semicondutores cristalinos, podem ser adaptados com um certo critério ao estudo dos polímeros condutores, até que se tenha um modelo mais adequado. Assim:
- A relação de Mott-Schottky é linear no intervalo de potencial onde o grau de dopagem da polianilina não varia significativamente. O potencial de banda plana foi determinado como sendo 0,65 V vs. Ag/AgCl e, está de acordo com os resultados fotoeletroquímicos obtidos com o sistema de junção líquida Pt/filme Pani// eletrólito + par redox//Pt. A irradiação com luz com energia maior do que o *band-gap*, gera um aumento da concentração dos portadores de carga minoritários, que também é evidente no gráfico de Mott-Schottky.
 - O *band gap* = 2,8 eV foi determinado para o filme de Pani, através da relação de Kubelka-Munk.
3. Tanto no dispositivo de junção líquida quanto na configuração sólida, há uma inversão no sinal da fotocorrente da Pani em função do potencial aplicado. No processo de oxidação a polianilina se comporta como um semicondutor do tipo-n, provocando a foto-oxidação do par redox na solução ou no eletrólito polimérico e, o aparecimento de uma fotocorrente

anódica. Diminuindo o potencial aplicado, ou seja, promovendo a redução da Pani, esta passa a se comportar como um semicondutor do tipo-p, ocasionando a foto-redução do par redox e o aparecimento de uma fotocorrente catódica. Essa inversão de comportamento foi atribuída a uma variação de energia relativa aos níveis eletrônicos da polianilina, ou seja, do seu *band gap*. Essa variação é função do aumento ou diminuição do caráter quinônico da cadeia polimérica e da formação de estados eletrônicos localizados no interior do *band-gap* (polarons e bipolarons), ocasionado pela variação do potencial aplicado.

4. A espectroscopia de impedância eletroquímica associada à investigação fotoeletroquímica, foi utilizada pela primeira vez na caracterização de polímeros condutores. Os nossos resultados demonstram que a espectroscopia de impedância fotoeletroquímica é uma técnica sensível às alterações dos processos cinéticos e difusionais, induzidas pela irradiação e, deve continuar a ser utilizada na investigação do efeito fotoeletroquímico dos polímeros condutores.

Capítulo 7

Perspectivas

Com relação à continuidade deste trabalho, as perspectivas mais interessantes estão relacionadas ao dispositivo fotoeletroquímico sólido. Nesse sentido, propomos:

- ⇒ A variação das condições de preparação da membrana de acetato de celulose de tal modo a obter uma variação do diâmetro médio dos poros;
- ⇒ A variação das condições e do tipo de síntese eletroquímica da polianilina;
- ⇒ A utilização de outros polímeros como hospedeiro na síntese *template*;
- ⇒ A investigação morfológica da matriz hospedeira e do compósito através das microscopias eletrônica de varredura e transmissão;
- ⇒ Variação da quantidade e do tipo de sal adicionado ao eletrólito polimérico;
- ⇒ Investigação da possibilidade de utilização de outros polímeros como eletrólito sólido;
- ⇒ A investigação por espectroscopia de impedância fotoeletroquímica, dos processos cinéticos e difusionais que ocorrem no dispositivo sólido.

⇒ Investigação do comportamento fotoeletroquímico em função da variação de parâmetros tais como intensidade e comprimento de onda da irradiação monocromática incidente.

Todos esses itens foram sugeridos no intuito de otimizar o desempenho do dispositivo fotoeletroquímico sólido, contendo a polianilina como material fotoativo, de tal forma obter a maior eficiência de conversão.

A partir dos resultados preliminares do dispositivo fotoeletroquímico sólido proposto nesta tese, um projeto de mestrado já está sendo desenvolvido neste mesmo grupo de pesquisa.