



Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química



Propriedades eletrocromáticas e fotoeletroquímicas
do polipirrol dopado com dodecilsulfato e índigo
carmim

Tese de Doutorado

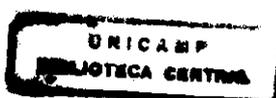
Emerson Marcelo Giroto

Orientador: Prof. Marco-Aurelio De Paoli

Laboratório de Polímeros Condutores e Reciclagem

Campinas, junho de 2000

200019613



Prof. Marco-Aurelio De Paoli (Orientador)

**Departamento de Química Inorgânica - Instituto de Química
Universidade Estadual de Campinas**

Prof.^a. Rosa Cristina Dias Peres

**Departamento de Química Inorgânica - Instituto de Química
Universidade Federal do Rio de Janeiro**

Prof. Luis Alberto Avaca

**Departamento de Físico-Química - Instituto de Química de São Carlos
Univerdiade de São Paulo**

Prof.^a. Annette Gorenstein

**Departamento de Física Aplicada - Instituto de Física
Universidade Estadual de Campinas**

Prof. Ivo Milton Raimundo Júnior

**Departamento de Química Analítica - Instituto de Química
Universidade Estadual de Campinas**

*Substances are frequently spoken of as being electro-negative, or electro-positive, according as they go under the supposed influence of direct attraction to the positive or negative pole. But these terms are much too significant for the use for which I should have to put them; for though the meanings are perhaps right, they are only hypothetical, and maybe wrong; and then, through a very imperceptible, but still very dangerous, because continual, influence, they do great injury to science, by contracting and limiting the habitual views of those engaged in pursuing it. I propose to distinguish such bodies by calling those **anions** which go to the anode of the decomposing body; and those passing to the cathode, **cations**; and when I have the occasion to speak of these together, I shall call them **ions**. Thus, the chloride of lead is an electrolyte, and when electrolysed evolves two ions, chlorine and lead, the former being an anion, and the latter a cation.*

M. Faraday, 1834.

(retirado do livro Principles of Electrochemistry, Wiley, Inglaterra, 1993, cap. 1, referência 33)

“...porque qualquer homem, mesmo perfeito, entre os homens, não será nada, se lhe faltar a sabedoria que vem de Vós.” (Sabedoria 9, 6)

“...não há homem justo sobre a terra, que faça o bem sem jamais pecar.” (Eclesiastes 7, 20)

***Aos meus pais, Laurindo e Angelina,
meus avós, José e Antonietta e
minhas irmãs Elaine e Eliana.***

Agradecimentos

Ao Marco, pela orientação.

Ao Dr. Giuseppe Casalbore-Miceli, pela acolhida em Bologna durante o estágio em seu laboratório. À sua equipe de trabalho, Giancarlo Beggiato, Alessandro Geri, Nádia Camaioni e à diretoria do instituto FRAE.

Ao Wilson Gazotti, pela ajuda e colaboração desde o início deste trabalho.

À Márcia A. Silva Spinacé, por estar sempre disposta a ajudar.

Ao Dermeval Jr., pela ajuda na instrumentação fotoeletroquímica e pela colaboração.

Aos órgãos de financiamento: CAPES, CNPq, FAPESP, FINEP, FAEP.

À Bayer S. A. (Brasil) e Daiso Co. (Japão), pela doação do Baytron-P® e P(EPI-EO).

À Profa. Márcia Temperini, pelas medidas de Espectroscopia Raman.

Ao Claudio Tormena, pelos cálculos teóricos da molécula do corante.

Ao Oscar K. Kozima, pelas fotografias dos dispositivos.

Ao meu "irmão" Ivair e sua esposa Geisi, pela acolhida em São Carlos, pelo incentivo e apoio nas horas mais difíceis e pelos experimentos de DRX no IFGW-UNICAMP.

A todos os professores da graduação de Maringá, especialmente à Profa. Florângela Maionchi, Prof. Noboru Hioka, Prof. Okendo Takeyama, Prof. Mauro Baldez e Prof. Adley F. Rubira, pelo incentivo.

Ao Sr. Dermeval Carinhana, pela companhia nas pescarias inesquecíveis e sua família, por me fazerem sentir em casa.

Aos amigos que vieram de Maringá, especialmente ao Eduardo, Cremilde, Claudio, Silvana, Martinha, Anita e Laverde, pelo convívio sempre alegre e agradável.

Ao pessoal do laboratório: Ana Flávia, Márcio, Mayke, Rose, Walter, Dirnei, Cristiane, Dênison, Fabiana, Mauro e Adriana, pelo agradável convívio e espírito de grupo. Também ao pessoal que já passou pelo laboratório: Milena, Liliana, Carla, Silmara, Daltamir, Sérgio, Valmir e Giácomo.

Às pessoas que, mesmo vivendo distante, sempre deram apoio e incentivo durante os anos que passei em Campinas: meus Pais, Avós, Irmãs, Luciana Moreira, Paulo S. Rossi, Marcelo S. Gancedo, Alexandre Zanutto, Wilson R. Boscolo, Luiz C. Bressan e Sandro M. Lima.

À Marcilene, pelo carinho, apoio e incentivo principalmente durante minha estadia na Itália.

Resumo

TÍTULO:	PROPRIEDADES ELETROCRÔMICAS E FOTOELETROQUÍMICAS DO POLIPIRROL DOPADO COM DODECILSULFATO E ÍNDIGO CARMIM.
AUTOR:	Emerson Marcelo Girotto
ORIENTADOR:	Prof. Marco-Aurelio De Paoli

Palavras-chave: polímeros intrinsecamente condutores, polipirrol, propriedades eletrocrômicas e propriedades fotoeletroquímicas.

Este trabalho está dividido em duas etapas: i) estudo do comportamento eletroquímico e eletrocrômico do polipirrol sintetizado eletroquimicamente na presença de dodecilsulfato de sódio (PPI-DS) e um corante dianiônico (índigo carmim) (PPI-DS-IC), e ii) estudo da influência do corante sobre as propriedades fotoeletroquímicas do PPI-DS. Foram determinadas as melhores condições de deposição dos filmes. Os materiais foram caracterizados por voltametria cíclica, cronoamperometria, espectroscopia UV-Vis, IV e Raman, microscopias eletrônica de varredura e de força atômica, espectroeletróquímica *in situ* e difratometria de raios-X. O PPI-DS-IC pode ter seu contraste óptico modulado na região entre 550 e 700 nm e apresentou menor tempo de resposta e maior contraste óptico que o PPI-DS. Em seguida montou-se e caracterizou-se dispositivos eletrocrômicos usando as mesmas técnicas descritas acima, além da espectroscopia de impedância eletroquímica. Utilizou-se para comparação um eletrólito sólido polimérico e um eletrólito líquido. O uso do eletrólito polimérico não prejudica o tempo de resposta do dispositivo, mas pode diminuir a eficiência eletrocrômica. Na segunda etapa foram montados dispositivos fotoeletroquímicos totalmente poliméricos. Observou-se que a densidade de fotocorrente aumenta de 38 nAcm⁻² (PPI-DS) para 85 nAcm⁻² (PPI-DS-IC), com E_{aplicado} = 0 V. Foram ainda montadas junções Schottky com o PPI-DS-IC como elemento metálico de alta função trabalho e um politiofeno substituído como material fotoativo. Os valores de densidade de fotocorrente de curto-circuito foram de ca. 0,7 μAcm⁻². Os dispositivos são adequados para o uso como fotodiodos.

Abstract

TITLE:	ELECTROCHROMIC AND PHOTOELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF POLYPYRROLE DOPED WITH DODECYLSULFATE AND INDIGO CARMINE.
AUTHOR:	Emerson Marcelo Giroto
SUPERVISOR:	Prof. Marco-Aurelio De Paoli

Key words: intrinsically conducting polymers, polypyrrole, electrochromic properties and photoelectrochemical properties.

The present work is divided in two stages. i) study of the electrochemical and electrochromic behaviour of polypyrrole electrochemically synthesised in the presence of sodium dodecylsulfate (PPI-DS) and a dianionic dye (indigo carmine) (PPI-DS-IC), and ii) study of the effect of the dye on the photoelectrochemical properties of PPI-DS. The best deposition conditions were determined. The films were characterised by cyclic voltammetry, chronoamperometry, UV-Vis, IR and Raman spectroscopies, scanning electron and atomic force microscopies, *in situ* spectroelectrochemistry and X-ray diffraction. It was possible to modulate the optical contrast of the PPI-DS-IC in the range of 550 to 700 nm and this material presented shorter electrochromic response time and higher optical contrast comparing to PPI-DS. The following step was to assemble and characterise electrochromic devices using the aforementioned techniques and electrochemical impedance spectroscopy. Two different devices were assembled: using a polymeric electrolyte layer and a liquid electrolyte layer. The use of polymeric electrolyte has no drawbacks comparing to the liquid electrolyte device, including the response time. However, the overall electrochromic efficiency undergoes some drawbacks. In the second stage we assembled all-plastic photoelectrochemical devices. The photocurrent density increased from 38 nAcm^{-2} (PPI-DS) to 85 nAcm^{-2} (PPI-DS-IC), with $E_{\text{applied}} = 0 \text{ V}$. We also assembled Schottky junctions with PPI-DS-IC as high work function metal and a polythiophene derivative as photoactive material. These devices presented photocurrent values of ca. $0.7 \mu\text{Acm}^{-2}$ and are suitable for using as photodiodes.

Informações curriculares

Formação acadêmica:

Bacharelado e Licenciatura plena em Química

Universidade Estadual de Maringá, PR, 1995.

Início do mestrado em 03/95 com passagem direta para o doutorado em 06/97.

Produção científica durante a pós-graduação:

Artigos:

- 1) E. M. Giroto, M.-A. De Paoli, *Polypyrrole color modulation and electrochromic contrast enhancement by doping with a dye*. Adv. Mater., **1998**, 10, 790.
- 2) E. M. Giroto, M.-A. De Paoli, *Transporte de massa em polímeros intrinsecamente condutores: Importância, técnicas e teorias*. Quím. Nova, **1999**, 22, 358.
- 3) M.-A. De Paoli, E. M. Giroto, W. A. Gazotti, G. Casalbore-Miceli, *All polymeric solid-state electrochromic devices*, Electrochim. Acta, **1999**, 44, 2983.
- 4) E. M. Giroto, M.-A. De Paoli, *Liquid versus solid electrolytes in electrochromic devices*, J. Braz. Chem. Soc., **1999**, 5, 394.
- 5) W. A. Gazotti, A. F. Nogueira, E. M. Giroto, M. C. Gallazzi, M.-A. De Paoli, *Flexible photoelectrochemical devices based on conducting polymers*, Synth. Metals, **2000**, 108, 151.
- 6) W. A. Gazotti, M. A. Spinacé, E. M. Giroto, M.-A. De Paoli, *Polymer electrolytes based on ethylene oxide-epichlorohydrin copolymers*, Solid State Ionics, **2000**, 130, 281.
- 7) E. M. Giroto, W. A. Gazotti, M.-A. De Paoli, *Photoelectrochemical properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)*, J. Phys. Chem. B, **2000**, 104, 6124.

- 8) E. M. Giroto, N. Camaioni, G. Casalbore-Miceli, M.-A. De Paoli, A. M. Fichera, M. C. Gallazzi, *Photoelectrical properties of the system ITO/poly(4,4"-dipenthoxy-3'-dodecyl-2,2':5',2"-terthiophene)|Al: Effect of the electrosynthesis conditions*, J. Appl. Electrochem., aceito.
- 9) A. F. Nogueira, M. A. Spinacé, W. A. Gazotti, E. M. Giroto, M.-A. De Paoli, *Poly(ethylene oxide-co-epichlorohydrin)/nAl: A promising polymeric electrolyte for photoelectrochemical cells*, Solid State Ionics, submetido.
- 10) E. M. Giroto, N. Camaioni, G. Casalbore-Miceli, M.-A. De Paoli, A. M. Fichera, M. C. Gallazzi, *Effect of the alkyl group on the photoelectronic properties of substituted poly-terthiophenes*, Chem. Mater., submetido.
- 11) W. A. Gazotti, E. M. Giroto, A. F. Nogueira, M.-A. De Paoli, *Solid state photoelectrochemical cell using a polythiophene derivative as photoactive electrode*, Solar Energy Mater. Solar Cells, submetido.
- 12) N. Camaioni, G. Casalbore-Miceli, V. Fattori, A. M. Fichera, M. C. Gallazzi, A. Geri, G. Giro, E. Giroto, *Dependence of the morphology and photoelectronic properties of some polyterthiophenes on the electropolymerisation conditions*, Synth. Met., submetido.
- 13) E. M. Giroto, W. A. Gazotti, C. F. Tormena, M.-A. De Paoli, *Structural changes and transport properties in the polypyrrole doped with a dianionic dye*, em preparação.

Colaboração em capítulos de livros

- 1) E. M. Giroto, W. A. Gazotti, M. Martini, S. das Neves, L. Micaroni, M.-A. De Paoli, "Espectroelectroquímica en la región del ultravioleta-visible" em Electroquímica y Electrocatálisis, Volúmen II – Técnicas de Investigación Aplicada a Sistemas Electroquímicos *in situ* y *ex situ*., Nicolas Alonso-Vante (Editor), Springer-Verlag, no prelo.

- 2) S. das Neves, W. A. Gazotti, L. Micaroni, E. M. Giroto, M. Martini, M.-A. De Paoli, "*Propriedades ópticas de polímeros condutores: electrocromismo y fotoelectroquímica*" em *Electroquímica y Electrocatálisis*, Volúmen I – Materiales: Aspectos fundamentales y Aplicaciones:, Nicolas Alonso-Vante (Editor), Springer-Verlag, no prelo.
- 3) W. A. Gazotti, A. F. Nogueira, E. M. Giroto, L. Micaroni, M. Martini, S. das Neves, M.-A. De Paoli, "*Optical devices based on conductive polymers*" em *Handbook of Advanced Photonic and Electronic Materials*, Hari Singh Nalwa (Editor), Academic Press, no prelo.

Participações em congressos:

- 1) N. Camaioni, G. Casalbore-Miceli, V. Fattori, A. M. Fichera, M. C. Gallazzi, A. Geri, G. Giro, E. M. Giroto, "Dependence of the Morphology and Photoelectronic Properties of some Polyterthiophenes on the Electropolymerisation Conditions", ICSM'2000 - International Conference on Synthetic Metals, Áustria, julho de 2000, aceito.
- 2) W. A. Gazotti, M. A. Silva Spinacé, A. F. Nogueira, E. M. Giroto, M.-A. De Paoli, "Elastômeros Condutores Iônicos como Eletrólitos para Células Eletroquímicas", SULMAT'2000 - I Congresso em Ciências de Materiais da Região Sul, Joinville, SC, outubro de 2000, aceito.
- 3) M. A. Spinacé, W. A. Gazotti, E. M. Giroto, M.-A. De Paoli, "Solid Polymeric Electrolytes Based on Epichlorohydrin-ethylene Oxide Copolymers", ISE - 50th International Society of Electrochemistry Meeting, Pavia, Itália, setembro de 1999.
- 4) W. A. Gazotti, E. M. Giroto, M.-A. De Paoli, "Estudo fotoeletroquímico da interface polímero condutor | eletrólito", SIBEE'99 – Simpósio Ibero Americano de Eletroquímica e Eletroanalítica, Maragogi, AL, Brasil, abril de 1999.
- 5) M.-A. De Paoli, E. M. Giroto, W. A. Gazotti, G. Casalbore-Miceli, "All Polymer Electrochromic Devices", IME3 – Third International Meeting on Electrochromism, Londres, Inglaterra, setembro de 1998.
- 6) D. Carinhana Jr., P. S. Freitas, E. M. Giroto, M.-A. De Paoli. "Processed Polyaniline for Photoelectrochemical Cells" VIII International Macromolecular Colloquium, Canela, RS, setembro de 1998.

- 7) E. M. Giroto, M.-A. De Paoli, "Dispositivo Eletrocromico Totalmente Montado com Materiais Poliméricos, SIBAE'98 - Simpósio Ibero Americano de Eletroquímica, Viña del Mar, Chile, abril de 1998.
- 8) E. M. Giroto, M.-A. De Paoli, "Electropolymerized Polypyrrole/Dodecylsulfate in the Presence of an Ionic Dye: Electrochromism", WEEPF'97 - 2nd International Workshop on Electrochemistry of Electroactive Polymer Films, Dourdan, França, setembro de 1997.
- 9) M.-A. De Paoli, E. M. Giroto, S. das Neves, W. A. Gazotti, L. Micaroni. "Tailoring the optical properties of conductive polymers by electrochemical synthesis" ISE - 48th International Society of Electrochemistry Meeting and 192nd Meeting of the Electrochemical Society, Paris, França, setembro de 1997.
- 10) E. M. Giroto, M.-A. De Paoli, "Electrochromic Properties of Indigo Carmine Doped Polypyrrole/dodecylsulfate", SLAP'96-Simpósio Latino Americano de Polímeros, Mar del Plata, Argentina, setembro de 1996.
- 11) E. M. Giroto, M.-A. De Paoli, "Propriedades Eletrocromicas do Polipirrol/Índigo Carmim/Dodecilsulfato de Sódio" 19^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, MG, maio de 1996.

Lista de abreviações e símbolos

abreviações

ac	corrente alternada	ITO-PET	poli(etileno tereftalato) recoberto com óxido de estanho dopado com índio
BC	banda de condução	LED	diodo emissor de luz
BV	banda de valência	MEV	microscopia eletrônica de varredura
BQ	<i>p</i> -benzoquinona	MFA	microscopia de força atômica
ca.	do latim "circa" = <i>aproximadamente</i>	MO	memória óptica
CE	contra-eletrodo	Ox	espécies oxidadas
CF	cela fotoeletroquímica	PEDT-PSA	poli(etileno-dioxítiofeno) dopado com ácido poliestireno sulfônico
CT	complexo de transferência de carga	P(EPI-EO)	poli(epicloridrina-co-óxido de etileno)
cf.	do latim "confer" = <i>compare com, confira</i>	PSA	ácido poliestireno sulfônico
CMC	concentração micelar crítica	PI	pirrol
CP	carbonato de propileno	PIC	polímeros intrinsecamente condutores
CPE	elemento de fase constante	PPI	polipirrol
CP/LiClO ₄	carbonato de propileno com LiClO ₄	PPI-DS-IC	polipirrol dopado com dodecilsulfato e índigo carmim
DEC	dispositivo electrocrômico	PPI-DS	polipirrol dopado com dodecilsulfato
DiL	dispositivo de configuração líquida	PPI-IC	polipirrol dopado com índigo carmim
DiS	dispositivo de configuração sólida	Red	espécies reduzidas
DS	dodecilsulfato	pDDTT	poli(4,4" dipentoxi-3'-dodecil-2,2':5',2"-tertiofeno)
DSNa	dodecilsulfato de sódio	THF	tetrahidrofurano
EC	eficiência Coulômbica (Q_p/Q_c)	UV-Vis	ultravioleta e visível
ECS	eletrodo de calomelano saturado	UV	radiação ultravioleta
EDT	etileno dioxítiofeno	UV-Vis-NIR	ultravioleta, visível e infravermelho próximo
EE	irradiação pelo lado do eletrólito	3D	tridimensional
EIE	espectroscopia de impedância eletroquímica	v	velocidade de varredura
EPH	eletrodo padrão de hidrogênio	vis-iv	visível e infravermelho
ER	eletrodo de referência	vs.	do latim "vertere" = <i>versus</i>
E^0_{redox}	potencial redox padrão		
ET	eletrodo de trabalho		
e.g.	do latim "exemplia gratia" = <i>por exemplo</i>		
i.e.	do latim "id est" = <i>isto é</i>		
IC	índigo carmim	<u>símbolos</u>	
IV	infravermelho	A	área
ITO-vidro	vidro recoberto com óxido de estanho dopado com índio	A	constante
		α	coeficiente de absorção

α'	fator de idealidade para junções sob iluminação	Φ_{TR}	eficiência quântica de transferência eletrônica ao eletrodo
bias	potencial aplicado	G	fluxo de elétrons
C	capacitância	h^+	buraco
C_{CE}	capacitância de carga espacial	h_s	concentração de buracos na superfície do semiconductor
C_G	capacitância de Gouy-Chapman	h_{ss}	concentração de buracos no seio do semiconductor
C_H	capacitância de Helmholtz	$h_{s,0}$	concentração de buracos na superfície do semiconductor no escuro
C_S	capacitância de superfície	$h\nu$	energia do fóton incidente
C_{ox}	concentração da espécie oxidada	I	corrente
$\Delta\%T$	variação de transmitância ou contraste óptico	I_C	corrente capacitiva
e^-	elétron	I_L	corrente devida à iluminação
E	potencial aplicado	I_p	corrente de pico
E_{BP}	potencial de banda plana	I_{ph}	fotocorrente
E_F	nível de Fermi	I_s	corrente de saturação
E_{Fm}	nível de Fermi do metal	I_{SC}	corrente de curto-circuito
E_{Fs}	nível de Fermi do semiconductor	I_0	intensidade de luz incidente
E_{gap}	valor de energia do gap	J	densidade de corrente
E_p	potencial de pico	J_{Iph}	densidade de fotocorrente
ϵ	constante dielétrica do semiconductor ou do material	J_{Cs}	densidade de carga de síntese
ϵ_0	constante dielétrica do vácuo	J_{SC}	densidade de corrente de curto-circuito
ϵ_C	nível de menor energia da banda de condução	k	constante de Boltzmann
ϵ_V	nível de maior energia da banda de valência	k_t	constante de velocidade para portadores minoritários
f	freqüência	k_r	constante de velocidade para processo de recombinação
ϕ_{Bp}	barreira de energia potencial por parte dos elétrons no metal	λ	comprimento de onda
ϕ_M	função trabalho do metal	M	metal de alta função trabalho
ϕ_S	função trabalho do semiconductor	M_1	metal de baixa função trabalho
ϕ_{Sp}	função trabalho de um semiconductor tipo-p	n	fator de idealidade para junções sem iluminação
Φ_F	rendimento quântico	n'	fator que determina o tipo de transição no semiconductor
Φ_{CS}	eficiência quântica de separação das cargas	N	densidade de portadores de carga
Φ_{ET}	eficiência quântica de transferência eletrônica do éxciton ao CT	N_d	nível de dopagem do semiconductor
		η	eficiência eletrocromica

$\eta_{\text{anódica}}$	eficiência eletrocromica anódica	V_{rms}	amplitude do sinal senoidal de tensão
$\eta_{\text{catódica}}$	eficiência eletrocromica catódica	W	espessura da região de depleção
η_{claream}	eficiência eletrocromica de clareamento		
η_{escurec}	eficiência eletrocromica de escurecimento		
P_s	fotossensibilidade		
P_{in}	potência luminosa incidente		
%T	porcentagem de transmitância		
q	carga do elétron = $1,60219 \times 10^{-19}$ C		
qV	barreira de potencial (ou de energia potencial)		
qV_D	barreira de energia potencial devida ao potencial de difusão da junção		
qV_F	barreira de energia potencial devida ao bias direto		
qV_R	barreira de energia potencial devida ao bias inverso		
Q_a	carga anódica		
Q_c	carga catódica		
Q_o	carga de oxidação		
Q_r	carga de redução		
Q_s	carga de síntese		
R^*	constante de Richardson		
R_e	resistência devida à camada eletrolítica		
R_L	resistência que representa o carregamento na interface retificante		
R_{SH}	resistência parasita		
R_S	resistência associada ao semiconductor		
τ	tempo de resposta eletrocromico		
T	temperatura absoluta		
%T	transmitância		
%T _i	transmitância inicial		
%T _f	transmitância final		
V	potencial		
V_D	potencial de difusão da junção		
V_F	bias direto		
V_{OC}	potencial de circuito aberto		
V_R	bias inverso		
V_{ph}	fotopotencial		

Índice analítico

CAPÍTULO I. Considerações iniciais	2
I.1. Polímeros condutores.....	2
I.2. Fenômeno eletrocromico em polímeros condutores.....	5
I.3. Fenômeno fotoeletroquímico em polímeros condutores.....	8
I.4. Polipirrol dopado com dodecilsulfato	14
I.5. Inserção de moléculas orgânicas à matriz do PPI.....	16
CAPÍTULO II. Objetivos da tese	19
II.1. Porque foram escolhidos o dodecilsulfato e o índigo carmim ?.....	19
II.2. Hipótese: qual seria a influência do corante nas propriedades eletrocromicas e fotoeletroquímicas ?	19
CAPÍTULO III. Síntese, caracterização eletroquímica e eletrocromica	21
III.1. Parte Experimental	21
III.1.1. Reagentes.....	21
III.1.2. Equipamentos	21
III.1.3. Modificação do eletrodo de ITO-PET por eletrodeposição de ouro.....	22
III.2. Resultados	23
III.2.1. Caracterização Inicial	23
III.2.1.1. Comportamento eletroquímico do índigo carmim, PPI-DS e PPI-DS-IC	23
III.2.1.2. Espectroscopia UV-Vis.....	27
III.2.1.3. Espectroscopia infravermelho e Raman.....	28
III.2.1.4. Microscopia eletrônica de varredura e força atômica	31
III.2.2. Difração de raios-X	34
III.3. Caracterização eletrocromica.....	37
III.3.1. Espectrovoltametria.....	37
III.3.2. Espectrocronoamperometria: estabilidade óptica e elétrica	40
III.3.3. Eficiência eletrocromica	44
III.3.4. Memória óptica	46
III.4. Conclusões.....	48
CAPÍTULO IV. Dispositivos eletrocromicos	51
IV.1. Introdução	51

IV.1.1. Características.....	51
IV.1.2. Tecnologia presente e demanda industrial.....	53
IV.2. Parte experimental.....	54
IV.2.1. Materiais, reagentes e equipamentos.....	54
IV.2.2. Preparação dos eletrólitos líquido e polimérico.....	54
IV.2.3. Montagem dos dispositivos.....	55
IV.3. Resultados.....	55
IV.3.1. Preparação e caracterização dos filmes de PEDT-PSA).....	55
IV.3.2. Preparação e caracterização dos filmes de PPI-DS-IC.....	58
IV.3.3. Dispositivos eletrocromicos.....	60
IV.3.3.1. Determinação dos potenciais de funcionamento.....	60
IV.3.3.2. Caracterização eletrocromica, estabilidade e memória óptica.....	62
IV.3.3.3. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).....	66
IV.4. Conclusões.....	69
CAPÍTULO V. Caracterização fotoeletroquímica.....	71
V.1. Introdução.....	71
V.2. Parte Experimental.....	75
V.2.1. Materiais, reagentes e equipamentos.....	75
V.2.2. Preparação da solução eletrólito + par redox.....	77
V.2.3. Caracterizações fotoeletroquímicas.....	77
V.3. Resultados.....	78
V.3.1. Variação da espessura dos filmes.....	78
V.3.2. Variação da frequência do obturador de luz (chopper).....	80
V.3.3. Curvas de fotocorrente e corrente em função do potencial.....	82
V.3.4. Cálculo de parâmetros físico-químicos sob iluminação.....	83
V.3.4.1. Potencial de banda plana (E_{BP}) e densidade de portadores de carga (N).....	83
V.3.4.2. Determinação do tipo de transição.....	85
V.3.4.3. Diagrama dos níveis de energia.....	87
V.4. Conclusões.....	89
CAPÍTULO VI. Dispositivos fotoeletroquímicos.....	92
VI.1. Introdução.....	92
VI.2. Parte experimental.....	94

VI.2.1. Materiais, reagentes e equipamentos.....	94
VI.2.2. Montagem dos dispositivos.....	95
VI.3. Resultados	95
VI.3.1. Variação da espessura dos filmes no dispositivo	95
VI.3.2. Fotocorrente em função do potencial	96
VI.4. Conclusões	99
CAPÍTULO VII. Dispositivos fotovoltaicos	102
VII.1. Objetivo desta etapa	102
VII.2. Introdução	102
VII.2.1. Fotorreceptores ou dispositivos fotovoltaicos	102
VII.2.2. Junções Schottky na ausência de luz.....	104
VII.2.3. Junções Schottky sob iluminação.....	109
VII.2.4. Mecanismos de fotogeração e transporte de carga.....	114
VII.3. Parte experimental	117
VII.3.1. Equipamentos.....	117
VII.3.2. Síntese do polipirrol dopado com dodecilsulfado e índigo carmim	118
VII.3.3. Síntese eletroquímica de politiofenos substituídos	118
VII.3.4. Evaporação de alumínio sob vácuo – montagem dos dispositivos.....	118
VII.4. Resultados	119
VII.4.1. Caracterização do PPI-DS e do PPI-DS-IC como materiais fotoativos.....	119
VII.4.2. Caracterização da junção Schottky: PPI-DS-IC/politiofeno Al	122
VII.4.3. Caracterização sem luz	123
VII.4.4. Caracterização fotovoltaica.....	126
VII.4.5. Caracterização fotocondutiva	127
VII.5. Conclusões	129
CAPÍTULO VIII. Conclusões gerais.....	131
CAPÍTULO IX. Perspectivas	134
Índice remissivo	135
Referências bibliográficas.....	138

CAPÍTULO I

Considerações iniciais

I. Considerações iniciais

I.1. Polímeros condutores

Inicialmente os polímeros orgânicos foram utilizados como isolantes elétricos¹ até que, em 1977, Shirakawa e cols.² verificaram que o tratamento do poli(acetileno) com ácido ou base de Lewis aumentava sua condutividade em até dez ordens de grandeza. Esse fato despertou grande interesse por parte de um número significativo de grupos de pesquisa criando a área de polímeros intrinsecamente condutores (PIC). Esses polímeros possuem uma seqüência de ligações duplas conjugadas na cadeia polimérica e passam de isolantes a condutores através de um processo de óxido-redução, também chamado de "dopagem".

O modelo teórico mais empregado para explicar a condução elétrica em polímeros intrinsecamente condutores é o modelo do *polaron/bipolaron*, que é uma extensão do *Modelo de Bandas*. A formação de estados eletrônicos na zona proibida ou *gap* (região de energia entre o topo da banda de valência (BV) e fundo da banda de condução (BC), símbolo E_{gap}) ocorre quando a cadeia polimérica com ligações duplas conjugadas sofre um processo de oxidação, induzindo a formação de uma carga localizada por um processo energeticamente favorecido. O estado ionizado pode ser estabilizado por uma distorção geométrica local¹. Esse processo conduz à formação de estados eletrônicos na região do *gap* causando um deslocamento energético acima da BV e abaixo da BC. A oxidação da cadeia polimérica forma um cátion radical que é chamado *polaron* e sua formação produz uma perda da conjugação (as ligações C=C tornam-se menos deslocalizadas)³.

Quando um segundo elétron é retirado da cadeia polimérica, ocorre a formação de um outro *polaron* ou a formação de um *bipolaron* (dicátion). O conceito do modelo *bipolaron* é mais aceito². Idealmente assume-se a formação de múltiplos estados diiônicos termodinamicamente estáveis (*bipolarons*) durante os processos de ionização associados com distorções geométricas locais da cadeia. Cálculos teóricos e resultados espectroscópicos sugerem que esta estabilização envolve a formação de estruturas semelhantes a quinóides que se iniciam no estado mono-iônico, mas aumentam consideravelmente no estado diiônico *bipolaron*. Além disso, assume-se que o estado *bipolaron* localmente distorcido compreende somente quatro ou cinco unidades monoméricas de um segmento polimérico e que o ganho de energia, em comparação a dois estados polarons, é de 0,4 eV. Em termos de energias redox, isso significa

que o potencial redox E^0_{redox} para a formação do *bipolaron* poderia ser menor que o E^0_{redox} para a formação do *polaron*.

Na Figura I.1 está mostrada a evolução da estrutura de bandas para o polipirrol (PPI) em diversos níveis de dopagem (polarizações), proposta por Bredas e cols.³. Partindo do estado neutro (reduzido), a E_{gap} é de 3,2 eV (400 nm). Ao se retirar um elétron da cadeia polimérica (baixo grau de oxidação) forma-se um *polaron*, sendo que a distorção da cadeia se estende por quatro anéis pirrólicos. Três absorções abaixo da E_{gap} são observadas no espectro eletrônico, a 0,7 eV (1771 nm), a 1,4 eV (886 nm) e a 2,1 eV (590 nm). A níveis intermediários de oxidação a transição a 1,4 eV desaparece (associada à transição entre os níveis *polarônicos*). A altos níveis de dopagem aparecem duas absorções abaixo da transição interbandas, centradas a 1,0 eV (1240 nm) e a 2,7 eV (959 nm), o que está em concordância com a existência de duas bandas *bipolaron* formadas na região de E_{gap} .

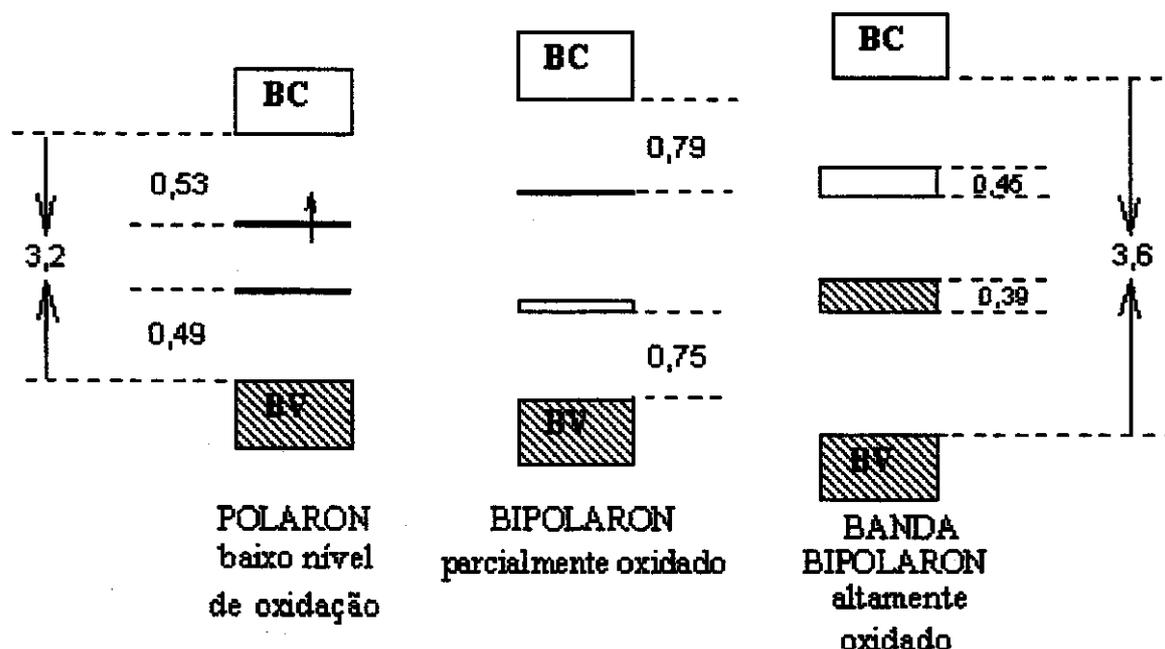


Figura I.1 - Esquema da evolução da estrutura de bandas para o polipirrol

A condutividade eletrônica de um PIC pode atingir diferentes valores, dependendo do material e do seu nível de dopagem. A Figura I.2 apresenta o segmento da estrutura de alguns

dos polímeros condutores mais comuns e suas respectivas condutividades eletrônicas no estado altamente dopado⁴.

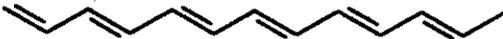
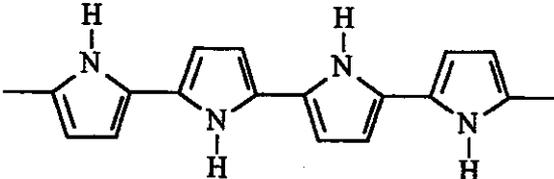
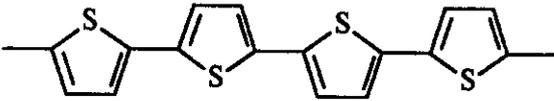
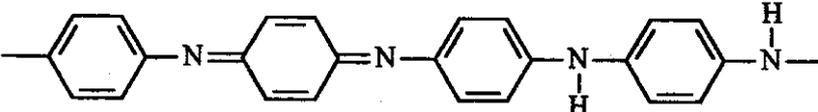
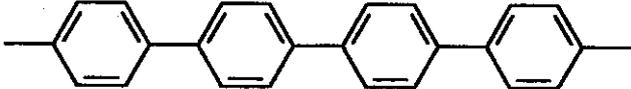
POLÍMERO INTRINSECAMENTE CONDUTOR	CONDUTIVIDADE S _{cm} ⁻¹
 poli(trans-acetileno)	10 ⁵
 polipirrol	600
 politiofeno	200
 polianilina	10-100
 poli(p-fenileno)	500

Figura I.2 - Segmento estrutural da cadeia polimérica de alguns polímeros condutores e suas respectivas condutividades eletrônicas (valores aproximados).

A condutividade eletrônica em PIC é dependente do método de preparação e do contra-íon usado como dopante. Embora estejam apresentados o segmento das estruturas mais simples e suas respectivas condutividades, derivados destes PIC podem ainda apresentar condutividade maior do que a mostrada na Figura I.2.

1.2. Fenômeno eletrocromico em polímeros condutores

Os polímeros intrinsecamente condutores podem também apresentar propriedades eletrocromicas. Eletrocromismo é a propriedade de materiais ou sistemas que mudam de cor (transmissão óptica ou reflexão) reversivelmente em resposta a um potencial externo aplicado. Este fenômeno pode ser tecnologicamente explorado na fabricação de dispositivos eletrocromicos (DEC). Os dispositivos eletrocromicos podem ser também chamados de “janelas inteligentes”, quando sua função for controlar a passagem de luz ou calor, com o formato de uma janela comum.

A publicação recente de livros⁵ e revisões^{6,7,8} sobre materiais eletrocromicos e dispositivos, demonstra o crescente interesse nesta área de pesquisa. Muitos aspectos são importantes no desenvolvimento de materiais eletrocromicos: uso de corantes^{9,10}, métodos de deposição por sol-gel¹¹, temperatura de deposição¹², influência do contra-íon¹³, fluxo de oxigênio durante preparação de filmes por *sputtering*^{14,15}, recobrimento da camada eletrocromica por ouro ou platina¹⁶, etc. Para óxidos inorgânicos, o fenômeno eletrocromico é geralmente acompanhado por uma variação da valência do cátion¹⁷ e no caso de polímeros intrinsecamente condutores, ocorrem distorções geométricas e formação de polarons/bipolarons. O fenômeno “eletrocromismo” foi relatado pela primeira vez para filmes de WO_3 e MoO_3 em 1969¹⁸. Os materiais inorgânicos têm sido intensivamente estudados nos últimos anos^{5,19-22}. Além da grande quantidade de dados na literatura, o crescente interesse nesta área pode ser constatado pela realização do “*International Meeting on Electrochromics-IME*”, feito pela primeira vez em 1994 e realizado a cada 2 anos²³⁻²⁵.

Existem basicamente dois tipos de dispositivos eletrocromicos: de transmissão da luz ou calor (janela inteligente ou eletrocromica) e de reflexão da luz (*displays*). A Figura 1.3 ilustra os dois tipos de dispositivos.

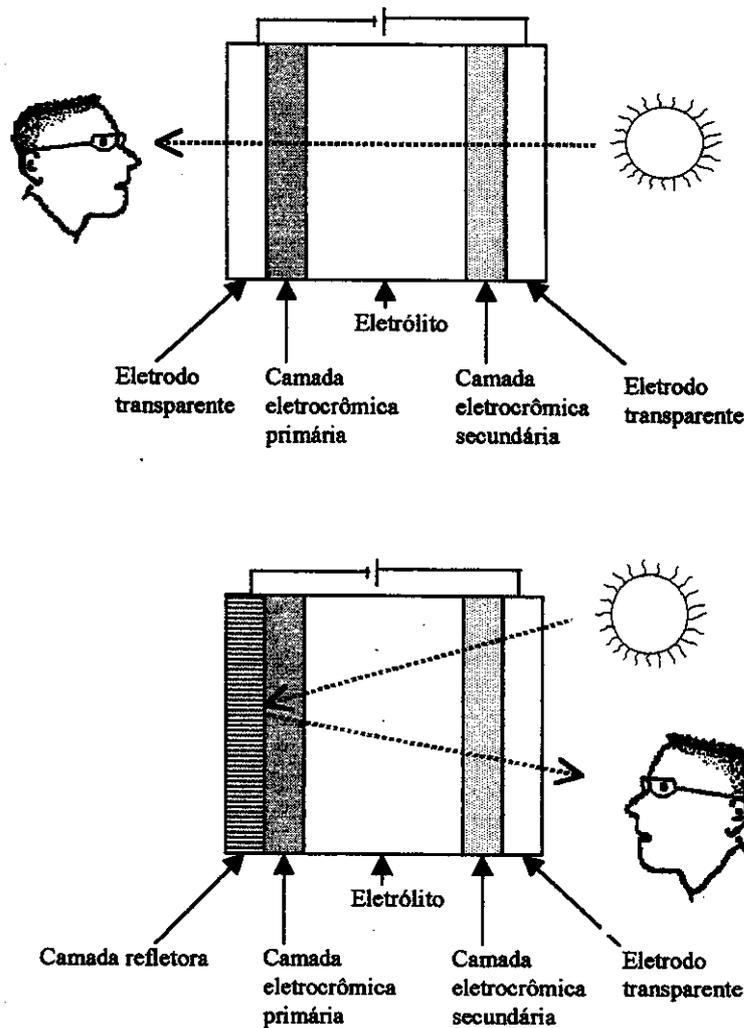


Figura 1.3 - Esquemas mostrando os dois tipos básicos de dispositivos electrocromicos. Acima: operando em modo transmitivo. Abaixo: operando em modo reflectivo.

Os principais aspectos funcionais de DEC para aplicação na indústria arquitetônica e automotiva são a redução de luz e o controle de temperatura para conforto térmico e visual. Além disso, DEC também podem ser usados como *displays*, porém uma luz externa é requerida pois esses sistemas não são emissores de luz. Os dispositivos electrocromicos tem sido comercializados há cerca de 10 anos. A primeira aplicação comercial de DEC foi o uso em espelhos retrovisores de automóveis pela Gentex Co., EUA, em 1995²⁶. Outros sistemas não comerciais foram instalados, por exemplo, um *display* que mostra o índice de cotações da bolsa de valores de Tóquio, Japão²⁷, e também outro *display* colocado no Museu

Cerâmico de Seto, Japão, construído pela Asahi Glass Co., que está funcionando desde 1988²⁸.

As principais empresas envolvidas nesse ramo de atividades estão localizadas na Europa (Isoclima, Saint Gobain, Pilkington), na América do Norte (Gentex, Donelly, Apogee, Sage) e na Ásia (Asahi Glass, Nikon, Toyota). Todas essas empresas já estão comercializando produtos baseados na tecnologia eletrocromica, porém, pouco se sabe sobre a utilização de polímeros intrinsecamente condutores nestes dispositivos. Contudo, a Toyota Co. está investindo atualmente na produção de teto solar para veículos de passeio à base de polianilina²⁹.

As propriedades eletrocromicas dos PIC são conhecidas desde o estudo sistemático de suas propriedades eletroquímicas. Por exemplo, o eletrocromismo no polipirrol foi divulgado pela primeira vez em 1981 por Diaz e cols.³⁰ e para a polianilina por Goppelsröder³¹ em 1876. O interesse em DEC baseados em polímeros intrinsecamente condutores deve-se ao fato que estes possuem um número de vantagens específicas, tais como: um alto contraste óptico com contínua variação de transmitância, pouca dependência com o ângulo de visão, memória óptica, estabilidade UV e funcionamento em larga faixa de temperatura. Essas características favoráveis são vantajosas sobre as deficiências de mostradores de cristal líquido, colocando os DEC baseados em polímeros condutores em uma posição avantajada para a produção de painéis de grande ângulo visual³².

A mudança de cor provocada pela dopagem (oxidação) dos PIC deve-se a uma modificação no diagrama de energia do sistema (cf. Figura I.1). O caráter unidimensional do sistema polimérico favorece energeticamente a localização da carga na cadeia polimérica pela dopagem e a relaxação do retículo ao seu redor. Essa localização da carga cria os defeitos que produzem novos estados eletrônicos na região de E_{gap} , os quais permitem novas transições eletrônicas que dão origem à mudança de cor do material.

A dopagem desloca a banda de absorção em direção a energias mais baixas, e o contraste de cor entre as formas dopada e não dopada depende da E_{gap} do polímero não dopado. Polímeros com $E_{\text{gap}} > 3$ eV são transparentes ou levemente coloridos na forma não dopada (reduzida) e altamente absorventes na região do visível na forma dopada. Aqueles com $E_{\text{gap}} \approx 1,5$ a 2 eV são altamente absorventes na forma não dopada, mas a absorção é

relativamente fraca na região do visível. O PPI possui $E_{\text{gap}} = 3,2 \text{ eV}^3$, sendo amarelo na forma reduzida e azul escuro na forma oxidada (dopada).

Uma grande variedade de cores pode ser obtida utilizando-se PIC. E_{gap} está relacionada com o comprimento de conjugação médio da cadeia, que pode ser alterado variando-se as rotas de síntese e condições experimentais de eletropolimerização, assim como pela utilização de diferentes monômeros e oligômeros.

1.3. Fenômeno fotoeletroquímico em polímeros condutores

A fotoeletroquímica estuda os efeitos que ocorrem em sistemas eletroquímicos devido à influência de luz na região do visível e ultravioleta. Os "quanta" de luz proporcionam uma energia extra ao sistema, portanto as reações eletroquímicas que são termodinâmica ou cineticamente desfavorecidas na ausência de luz, podem se processar em grande extensão sob iluminação (existe também o efeito oposto). Os efeitos fotoeletroquímicos são tradicionalmente distinguidos em dois grupos: fotovoltaico e fotogalvânico. O efeito fotogalvânico é baseado na absorção de luz por uma espécie fotoativa apropriada (corante) na solução eletrolítica e o efeito fotovoltaico é iniciado pela absorção de luz pelo material que compõe o eletrodo.³³

Neste trabalho, utilizando o PPI no seu estado semicondutor (reduzido), estaremos estudando o efeito fotovoltaico que baseia-se na absorção de luz pelo eletrodo. Isto é importante somente para eletrodos semicondutores onde os elétrons ou buracos fotogerados podem, sob certas condições, reagir com o sistema redox da solução eletrolítica. Se consideramos eletrodos constituídos de semicondutores, devemos utilizar o modelo de Bandas como ponto de partida para a compreensão das suas propriedades fotoeletroquímicas. Consideramos o grupo de n estados energéticos ocupados de energia mais alta como banda de valência (onde ε_V representa o nível de maior energia ou topo da banda de valência), e o grupo de n estados energéticos desocupados de menor energia como banda de condução (onde ε_C representa o nível de menor energia ou fundo da banda de condução), em analogia aos orbitais moleculares HOMO e LUMO usados para moléculas. Outro conceito importante é o nível de Fermi, E_F , que é definido como a energia onde a probabilidade de se encontrar um nível ocupado é $\frac{1}{2}$ (à $T = 0 \text{ K}$). Para um semicondutor

intrínseco, à temperatura ambiente, o E_F se encontra entre o ϵ_v e o ϵ_c , na região proibida; E_{gap} . Para correlacionar estes termos com variáveis eletroquímicas, podemos considerar que a energia E_F pode ser identificada com o potencial eletroquímico de uma fase, segundo o tratamento feito por Bard³⁴. Quando o semicondutor é colocado em contato com uma solução eletrolítica, forma-se uma interface semicondutor | solução. O nível de Fermi da solução pode ser calculado segundo o potencial eletroquímico da mesma. Na ausência de luz, o nível de Fermi da solução e do semicondutor se equilibram com o deslocamento de elétrons ou buracos do semicondutor para a solução e vice-versa, formando uma dupla camada elétrica entre o semicondutor e a solução³⁵. No caso de um semicondutor do tipo-p, com seu E_F localizado abaixo do E_F da solução, há um fluxo de elétrons da solução para o semicondutor tornando este último carregado negativamente. O excesso de carga no semicondutor não reside na superfície, como seria num metal, mas é distribuído numa região chamada de região de carga espacial*. O campo elétrico que se forma nessa região provoca uma diminuição de energia dos níveis próximos à interface, que é representado por um entortamento das bandas do semicondutor, Figura 1.4. Uma situação análoga, porém inversa, ocorre com um semicondutor tipo-n.

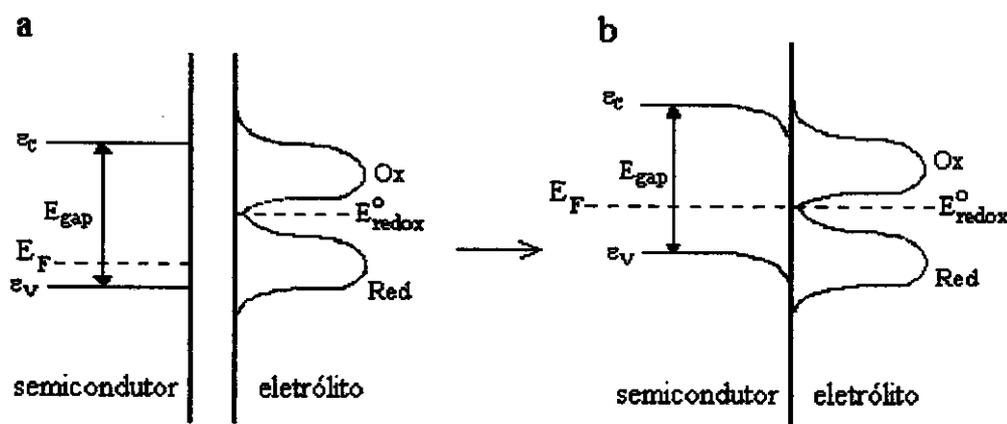


Figura 1.4 - A interface semicondutor | eletrólito: (a) antes do equilíbrio com o eletrólito e (b) após equilíbrio com eletrólito, na ausência de luz. Descrição para semicondutores tipo-p.

* Nas teorias semicondutor|eletrólito, a região de carga espacial é caracterizada por seu caráter difusivo, ou seja, pelo comprimento de difusão de portadores de carga (comprimentos de Debye)³⁵.

Pode-se atingir um potencial no qual não há excesso de carga no semicondutor. Nessas condições, não há campo elétrico e nem região de carga espacial e as bandas não entortam. Esse potencial do eletrodo é chamado de “potencial de banda plana”, E_{BP} .

Quando uma interface semicondutor | solução é irradiada com luz de energia maior que a E_{gap} do semicondutor, um elétron é promovido de ε_V para ε_C , formando um par elétron-buraco (também chamado éxciton*). O campo elétrico existente nessa interface provoca a separação dos pares elétron-buraco em direções opostas, evitando a recombinação (em uma situação real, a recombinação ocorre devido às interações eletrostáticas entre o elétron e o buraco). Em um semicondutor tipo- p , os portadores majoritários (buracos) se deslocam para o seio do material enquanto que os elétrons fluem para a solução provocando uma reação de redução das espécies oxidadas do eletrólito. O inverso ocorre com semicondutores tipo- n . Com a reação redox na solução, ocorrerá um fluxo de elétrons pelo circuito fechado, gerando assim a fotocorrente, Figura 1.5. Em um sistema fotoeletroquímico, onde o material fotoativo é conectado ao eletrodo de trabalho e para semicondutor tipo- p , haverá um fluxo de corrente catódica ($I_{ph} < 0$) e para um semicondutor tipo- n , fluxo de corrente anódica ($I_{ph} > 0$).

Na interface semicondutor | eletrólito formam-se duplas camadas com diferentes cargas elétricas: a região de carga espacial, a dupla camada de Helmholtz e a região de Gouy-Chapman. Como estas zonas armazenam carga, se atribui a cada uma delas uma capacitância diferencial. A região de carga espacial é aquela que vai determinar o comportamento do sistema e pode ser estudada detalhadamente por espectroscopia de impedância eletroquímica.

A formação de éxcitons implica em ganho de energia livre pelo sistema. Essa energia extra pode gerar uma diferença de potencial elétrico entre o semicondutor e o contra-eletrodo. Em condições de formação de uma região de carga espacial ocorre a separação elétron-buraco. Isto produz um fluxo de portadores minoritários, G , em direção à

* Éxciton, definição: estado móvel do par elétron-buraco. Leva em consideração interações Coulômbicas entre essas entidades. Este modelo excitônico é diferente do modelo do “par elétron-buraco livre” que, não leva em consideração tais interações.

superfície do semicondutor e um fluxo de portadores majoritários em direção ao seio do semicondutor. Os portadores minoritários são captados pelo par redox que os transporta ao contra-eletrodo por um processo difusional. O número de fótons absorvidos pelo semicondutor irá depender do coeficiente de absorção do mesmo. O fotoefeito se reflete em passagem de corrente elétrica (fotocorrente), Figura 1.5, ou variação da diferença de potencial entre os eletrodos (fotopotencial), Figura 1.6.

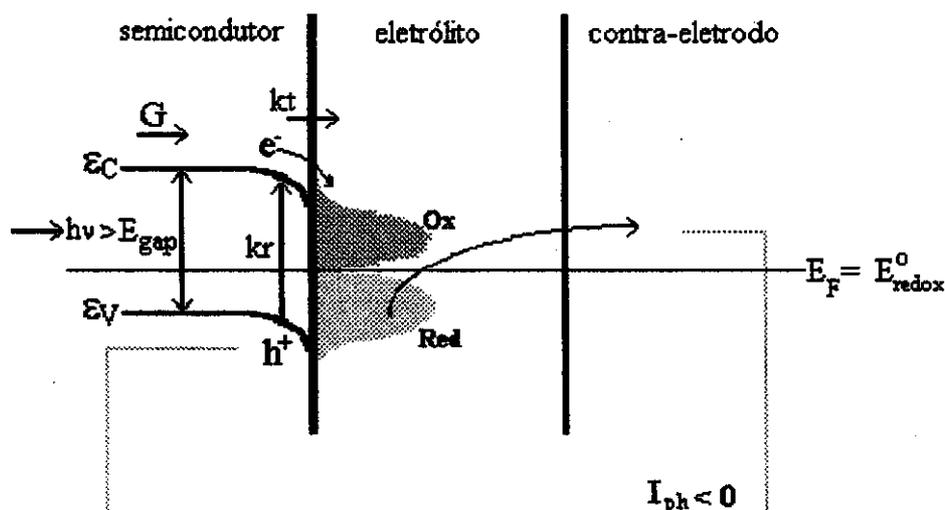


Figura 1.5 - Diagrama mostrando o processo de geração de fotocorrente em um semicondutor tipo-p em contato com uma solução contendo um par redox e irradiado com luz de energia $>$ energia do gap. ϵ_V representa o nível energético de maior energia da banda de valência, ϵ_C representa o nível energético de menor energia da banda de condução, G representa o fluxo de elétrons.

A fotocorrente (I_{ph}), pode ser expressa pela Equação 1.1, onde k_t é a constante de velocidade para a passagem dos portadores minoritários para a solução, k_r é a constante de velocidade para o processo de recombinação, C_{ox} é a concentração da espécie oxidada, h_{ss} é a concentração de buracos no seio do semicondutor e h_s é a concentração de buracos na superfície do semicondutor. O fotopotencial, V_{ph} , é expresso pela Equação 1.2, onde q é a carga do elétron, T é a temperatura e $h_{s,0}$ é a concentração de buracos na superfície do semicondutor no escuro.

$$I_{ph} = G \left\{ 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{k_t}{k_r} \right) \left(\frac{C_{ox}}{h_{ss} + h_s} \right)} \right\} \quad \text{Equação 1.1}$$

$$V_{ph} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{h_s}{h_{s,0}} \right) \quad \text{Equação 1.2}$$

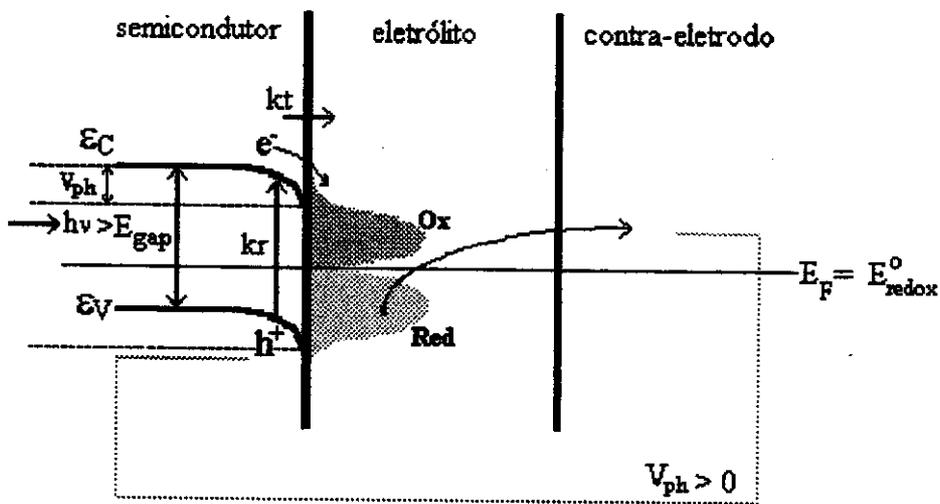


Figura 1.6 - Diagrama mostrando o processo de geração de fotopotencial em um semiconductor tipo-p, em contato com uma solução contendo um par redox e irradiado com luz de energia $>$ energia do gap.

Deste modo, a formação do par elétron-buraco pela absorção de fótons devido à iluminação pode ser usada na prática para converter energia luminosa em energia elétrica. Porém, há dois problemas para a conversão fotoeletroquímica de energia solar: 1^o) a maioria dos semicondutores usados possuem E_{gap} grande e portanto, só podem ser excitados por radiação ultravioleta (alta energia) que está em pequena proporção no espectro solar (5%). 2^o) os transportadores minoritários de carga fotogerados nestes semicondutores possuem alta força oxidativa ou redutiva, podendo causar rápida fotocorrosão. Ambas desvantagens podem ser superadas por *sensibilização*. Neste caso a luz não é absorvida pelo semiconductor, mas por uma molécula fotoativa redox orgânica ou

organometálica (sensibilizador), com energia de excitação menor do que E_{gap} ³⁶. O sensibilizador pode ser dissolvido no eletrólito ou absorvido na superfície do semicondutor. Se os níveis redox do sensibilizador nos estados fundamental e excitado estão adequadamente posicionados relativamente à ϵ_V e ϵ_C , a injeção de carga pelo sensibilizador fotoexcitado pode ocorrer.

A remoção ou a injeção de elétrons no semicondutor pode ser induzida ou amplificada pela incorporação de corantes (sensibilizadores). Se o nível excitado do corante está acima do ϵ_C do semicondutor pode-se ter injeção de elétrons em um semicondutor tipo-*n*. Se o nível fundamental do corante está abaixo do ϵ_V de um semicondutor tipo-*p* podemos ter a injeção de buracos, Figura 1.7.

Atualmente, há um grande interesse na pesquisa de polímeros condutores para serem usados como materiais ativos em dispositivos eletrônicos e eletro-ópticos, principalmente em relação ao efeito fotovoltaico, com a intenção de se obter células solares de menor custo^{37,38}. Os polímeros condutores apresentam comportamento semicondutor no seu estado reduzido e podem ser uma alternativa viável para a substituição dos semicondutores inorgânicos convencionais, com a vantagem de serem facilmente obtidos com grande área, flexíveis e de baixo custo. O estudo do efeito fotoeletroquímico em polímeros condutores tem sido feito de forma superficial utilizando-se, de um modo geral, luz policromática e observando-se os efeitos nas curvas de voltametria cíclica. Existem alguns trabalhos reportados na literatura sobre o comportamento fotoeletroquímico do PPI³⁹⁻⁴², contudo, estudos sobre o efeito de sensibilizadores no comportamento fotoeletroquímico do PPI ou PPI-DS não são mencionados.

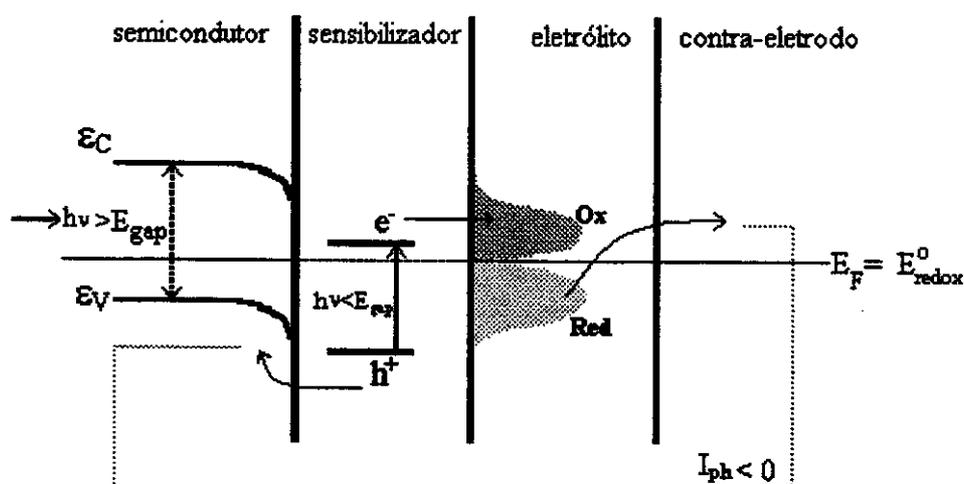


Figura 1.7 - Esquema de uma cela fotoeletroquímica com um semiconductor tipo-p sensibilizado.

1.4. Polipirrol dopado com dodecilsulfato

O PPI pode ser eletropolimerizado a partir de soluções de eletrólitos apropriados⁴³, com a vantagem que um número muito maior de contra-íons⁴⁴ pode ser utilizado por tratar-se de solução aquosa. O polipirrol dopado com dodecilsulfato de sódio, de acordo com De Paoli e cols.⁴⁵, apresenta propriedades mecânicas e eletroquímicas melhores do que o polímero dopado com sais de natureza não anfifílica. Além disso, seu electrocromismo torna-se mais evidente e o material mais estável a sucessivas mudanças de cor (ciclos de carga e descarga). Os autores obtiveram filmes de PPI flexíveis com condutividade de 15 Scm^{-1} . O estudo sistemático dessa síntese indica que o ânion surfactante tem efeito marcante nas propriedades mecânicas e eletroquímicas do polímero. Ainda de acordo com os autores, o dodecilsulfato permanece imobilizado no polímero em consequência de sua alta massa molecular e de seu caráter bipolar^{46,47}. Em outros trabalhos, Peres^{48,49} estudou em detalhes os efeitos das condições de síntese, como densidade de corrente e concentração de dodecilsulfato de sódio, nas propriedades eletroquímicas e mecânicas do PPI-DS. Foram obtidos filmes flexíveis e auto-suportados usando solução aquosa contendo pirrol e dodecilsulfato. A condutividade (2 a 20 Scm^{-1}) aumenta com o aumento da densidade de corrente e/ou concentração do eletrólito. Esse comportamento é causado por mudanças estruturais induzidas por cinéticas diferentes de

formação do filme. Os resultados indicaram que o ânion dodecilsulfato, incorporado como dopante no polímero, torna-o flexível com tensão de ruptura da ordem de MPa.

A possibilidade de utilizar os PIC em aplicações tecnológicas está condicionada a obtenção de materiais que sejam estáveis por longo tempo nas condições de uso e possuam propriedades reprodutíveis. As propriedades de filmes obtidos por polimerização eletroquímica são influenciadas por diversas variáveis, em particular a temperatura de síntese^{50,51}. Mudando-se a temperatura de síntese, a cinética de polimerização é afetada e, como consequência, diferenças morfológicas são esperadas.

De Paoli e cols.⁵² estudaram filmes de PPI-DS, os quais mantiveram contraste óptico ao serem submetidos a 2×10^4 ciclos de carga/descarga em solução aquosa de KOH. Durante os experimentos de voltametria cíclica usando soluções de KCl e KOH, foi observado um forte contraste no filme, o qual passava de azul escuro a amarelo claro. Objetivando a montagem de um dispositivo eletrocromico de configuração sólida, De Paoli e cols.⁵³ estudaram o comportamento de filmes de PPI-DS sintetizados eletroquimicamente sobre eletrodo de ITO-vidro e observaram que os filmes apresentaram propriedades eletroativas reprodutíveis e formação homogênea quando sintetizados a temperaturas inferiores a 10°C . Os filmes de PPI-DS recobertos com P(EPI-EO) (poli(epicloridrina-co-óxido de etileno)) apresentaram variação de transmitância de 30% em 750 nm e uma queda da eficiência Coulômbica (razão entre carga de oxidação e redução) de 100 para 93% após 2000 ciclos de carga/descarga indicando que o material manteve boa estabilidade elétrica. A eficiência eletrocromica anódica foi igual a $100 \text{ cm}^2\text{C}^{-1}$ e catódica igual a $40 \text{ cm}^2\text{C}^{-1}$ a 750 nm na faixa de potencial de -0,7 a 0,6 V vs. Ag|AgCl. Sobre a memória óptica, observaram que a forma oxidada (escura) sofre um ligeiro decréscimo na absorbância até 2,5 h, permanecendo constante após este período. Para o estado reduzido (amarelo) notou-se que o filme escurece após 15 min, voltando rapidamente a esta cor quando carregado novamente.

Como os resultados foram considerados satisfatórios para a montagem de dispositivos eletrocromicos, os autores construíram dois dispositivos eletrocromicos⁵⁴, um deles utilizando um eletrólito líquido e o outro um eletrólito sólido polimérico. O primeiro foi montado combinando-se PPI-DS (como eletrodo de trabalho) e WO_3 (como eletrodo complementar) com solução de carbonato de propileno com LiClO_4 . O dispositivo de junção líquida mostrou boa estabilidade óptica e elétrica ($\Delta\%T = 30$ a 36% a 700 nm) durante 10^4 ciclos de carga/descarga.

Os resultados sugerem que o tempo de resposta do filme depende principalmente dos processos de inserção/desinserção de íons lítio no eletrodo de WO_3 . Por outro lado, a estabilidade do dispositivo depende da retenção de íons dodecilsulfato no filme de PPI-DS. O segundo dispositivo foi montado utilizando-se os mesmos materiais opticamente ativos descritos para o dispositivo de junção líquida, substituindo-se a solução eletrolítica por um eletrólito elastomérico sólido, poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) (P(EPI-EO)) contendo perclorato de lítio. Os resultados mostraram que este sistema apresenta estabilidade após $1,5 \times 10^4$ ciclos de carga/descarga, que corresponderia por volta de 10 anos, em caso de sua aplicação em "janelas eletrocromáticas". O contraste óptico manteve-se constante em 30% a 700 nm. Em ambos dispositivos, foi demonstrado que a variação óptica pode ser controlada pela espessura do filme de PPI-DS. Outros dispositivos foram idealizados em nosso grupo de pesquisa. Foram construídos dispositivos utilizando um copolímero anilina/borracha nitrílica e WO_3 ⁵⁵ de configuração líquida; polianilina e azul da Prússia⁵⁶ com configuração líquida e sólida e com a poli(*o*-metoxi-anilina) em combinação com o poli(2,2'-dipentoxi-4,4'-bitiofeno), configuração líquida e sólida^{57,58}. Todos os dispositivos sob configuração sólida utilizaram P(EPI-EO) com LiClO_4 como eletrólito.

1.5. Inserção de moléculas orgânicas à matriz do PPI

Dentre diversas áreas da ciência, como a medicina, física e química, o estudo da influência de corantes sobre sistemas já conhecidos vem se tornando comum nos últimos anos. Devido a importância das propriedades redox de alguns corantes orgânicos na tecnologia eletrocromática, tal como viologênios⁵⁹, tem-se dado bastante atenção a compostos derivados do indol. Com o objetivo de aumentar o contraste óptico dos filmes de PPI-DS, bem como suas propriedades eletrocromáticas, as eletrodeposições foram feitas a partir de soluções contendo o índigo carmim (IC), um típico corante indólico hidrossolúvel (sal de sódio do ácido índigo-5,5-disulfônico), cuja fórmula estrutural está mostrada na Figura 1.8.

Ivaská e cols.^{60,61} estudaram o comportamento de filmes de polipirrol sintetizados na presença de solução de corantes como o azul de metileno e o índigo carmim apontando sua dependência com o pH e o mecanismo da eletropolimerização.

Li e Dong⁶⁵ estudaram o comportamento do PPI-IC através de voltametrias cíclicas em solução aquosa utilizando um disco de platina como eletrodo de trabalho e observaram que a oxidação do PPI começa a um potencial de 0,6 V e do IC a 0,7 V (vs. Ag|AgCl/KCl_{sat}). Os filmes eletrodepositados, vistos ao microscópio óptico, apresentaram coloração azul brilhante e superfície lisa. A estabilidade do filme foi estudada através da aplicação de mais de 1000 ciclos voltamétricos (-0,1 a 0,4 V), sem que fossem observadas mudanças significativas nos voltamogramas. Este resultado significa que as moléculas de IC são ligadas irreversivelmente à matriz do PPI, ao passo que ânions inorgânicos, quando intercalados, podem ser trocados por ânions do eletrólito durante os processos redox. Verificaram ainda, através de espectroscopia UV-Vis, a incorporação de moléculas de IC à matriz polimérica.

Filmes de PPI-IC têm sido também estudados em relação à seletividade e sensibilidade a neurotransmissores, como a dopamina. Neste contexto, Gao e cols.⁶² trabalharam com filmes de PPI-IC sintetizados sobre eletrodo de carbono vítreo e verificaram que este sistema melhora significativamente a sensibilidade e seletividade do PPI em relação a dopaminas. O principal problema associado às medidas do nível desta monoamina *in vivo* é a baixa concentração (10^{-8} a 10^{-6} molL⁻¹) e a grande quantidade de ânions interferentes, como o ácido ascórbico. O PPI-IC aderido à superfície do eletrodo atenua a resposta voltamétrica do ácido ascórbico enquanto que a corrente de pico anódica da dopamina aumenta significativamente quando comparada à resposta do eletrodo sem o filme aderido.

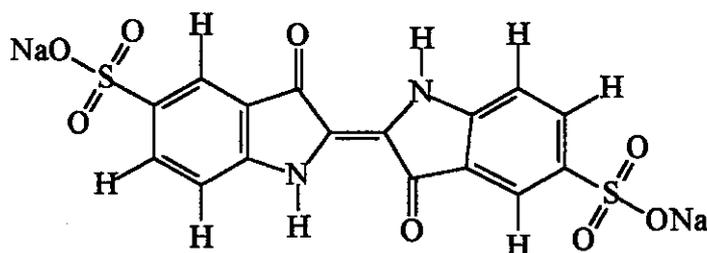


Figura 1.8 - Fórmula estrutural do índigo carmim.

Embora o PPI-IC tenha sido preparado e estudado pelos autores citados acima, não foram reportados estudos sobre suas propriedades electrocrômicas ou fotoeletroquímicas.

CAPÍTULO II

Objetivos da tese

II. Objetivos da tese

II.1. Porque foram escolhidos o dodecilsulfato e o índigo carmim ?

O polipirrol dopado com dodecilsulfato já foi estudado em nosso grupo de pesquisa e os resultados mostraram que este material, quando comparado ao polipirrol dopado com ânions inorgânicos apresenta maior flexibilidade e resistência mecânica⁶⁶, estabilidade térmica e estabilidade à irradiação⁶³.

O índigo carmim foi escolhido porque possui um mecanismo redox conhecido⁶⁴, eletrocromismo inerente^{65,66}, solubilidade em água, alto coeficiente de extinção⁶⁷ e caráter dianiônico.

II.2. Hipótese: qual seria a influência do corante nas propriedades eletrocromicas e fotoeletroquímicas ?

A primeira hipótese sugerida no início desse trabalho foi com relação à influência do corante nas propriedades eletrocromicas do PPI-DS. A inserção de moléculas com alto coeficiente de extinção poderia aumentar o contraste óptico do material. Isso provocaria uma melhora nos parâmetros eletrocromicos, como por exemplo, a eficiência eletrocromica.

Além disso, o uso de um contra-íon dianiônico, poderia proporcionar a formação de uma estrutura mais organizada a nível molecular. A molécula de índigo carmim é simétrica e possui dois grupos sulfônicos em suas extremidades, os quais atuariam como dopantes, ligando-se a duas cadeias poliméricas ao mesmo tempo, provocando um aumento no grau de ordenamento das cadeias.

A segunda hipótese sugerida foi o uso do corante como agente sensibilizador para intensificar a fotocorrente do PPI-DS. Uma espécie absorvedora de luz poderia ser incorporada ao PPI-DS e, então, transferir elétrons excitados para o semiconductor, intensificando o valor da fotocorrente.

Deste modo, os objetivos gerais desse trabalho foram:

Estudar os efeitos da adição de um corante dianiônico nas propriedades eletrocromicas e fotoeletroquímicas do polipirrol/dodecilsulfato e montar dispositivos eletrocromicos e celas fotoeletroquímicas usando este material.

CAPÍTULO III

Síntese, caracterização eletroquímica e eletrocromática

III. Síntese, caracterização eletroquímica e electrocrômica

III.1. Parte Experimental

III.1.1. Reagentes

Pirrol: Aldrich, p.a., destilado sob vácuo e armazenado em atmosfera de argônio a $T \leq 0^\circ \text{C}$.

Dodecilsulfato de sódio: Aldrich Inc., 98%, usado como recebido.

Cloreto de potássio (Merck, p.a.), usado como recebido.

Ácido sulfúrico (Merck, p.a.), usado como recebido.

Índigo carmim (Aldrich), usado como recebido.

III.1.2. Equipamentos

Para o estudo eletroquímico de filmes de PPI-DS e PPI-DS-IC sintetizados sobre eletrodo de carbono vítreo utilizou-se um potenciostato/galvanostato FAC 200A. Para verificação da inserção de IC à matriz polimérica do PPI-DS usou-se um espectrofotômetro Beckman DU-70. Para síntese e estudo espectroeletroquímico utilizou-se um espectrofotômetro HP8452A *diode-array* e um potenciostato/galvanostato Omnimetra (modelo PG-05) todos interfaceados a computadores. Utilizou-se como eletrodo de trabalho carbono vítreo (EG&G área de $0,03 \text{ cm}^2$, como eletrodo de referência Ag|AgCl (EG&G, diâmetro de 2 mm) e como contra-eletrodo um disco de platina (Degussa S. A., diâmetro de 2 mm).

Para termostatização da cela durante as sínteses, foi utilizado um acessório de controle de temperatura Peltier modelo HP89090A. A espessura dos filmes foi medida com um rugosímetro Alpha-Step 200, Tencor. Nas análises de MEV foi utilizado um metalizador Balzers MED020, suportes de cobre e um Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL TS300. As imagens de MFA foram feitas em um microscópio Topo Metrix TMX 2010. Para a espectroscopia no r avermelho foi usado um espectrofotômetro IR700-Jasco. Para caracterização por Espectroscopia Raman foi usado um espectrômetro Renishaw Raman Imaging Microscope, laser de He-Ne. Para os experimentos de raios-X foram usados dois equipamentos: 1) aparelho Philips modelo 1830, $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) e 2) Shimadzu XD-3A modelo VG-108R, $\text{A-40CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$).

A geometria da molécula do índigo carmin (Fig. III.10) bem como a distância entre os átomos de oxigênio nos extremos da molécula, foram otimizadas através do programa GAUSSIAN 98 utilizando o método *ab initio* Hartree Fock (HF) com base 6-31G(d,p)⁶⁸.

III.1.3. Modificação do eletrodo de ITO-PET por eletrodeposição de ouro

O eletrocromismo de filmes de PPI dopado com dodecilsulfato de sódio e dodecilbenzenosulfonato de sódio já foi estudado anteriormente e suas propriedades foram consideradas promissoras para utilização em dispositivos eletrocromicos^{52,67}. Porém, a estabilidade eletrocromica em solução aquosa de KCl não foi satisfatória, sendo o fato atribuído à degradação do material durante os processos redox e/ou perda de aderência do filme ao eletrodo de ITO-vidro por "estresse mecânico". Neste trabalho foi utilizado o ITO-PET (poli(tereftalato de etileno)), no entanto, este eletrodo propicia uma aderência ainda menor para os filmes de PPI. Para resolver este problema, usamos um método proposto por Rocco⁷². Antes da eletropolimerização dos filmes de PPI-DS, PPI-DS-IC e/ou PPI-IC foi feita uma modificação no eletrodo de ITO-PET por eletrodeposição de uma liga Au-Co com a finalidade de aumentar a aderência do filme à superfície do eletrodo, visto que o filme descolava-se do eletrodo depois do primeiro ciclo nos experimentos de voltametria cíclica em eletrodos sem ouro. Assim como em outros sistemas já estudados⁵³, a deposição de Au-Co sobre ITO-PET aumentou a aderência do filme ao eletrodo de trabalho.

Eletrodos de ITO-PET foram cortados de forma retangular e mergulhados em banho de ultra-som com álcool etílico por 25 min. Um outro banho de ultra-som foi feito em uma solução aquosa contendo detergente comum. Logo após foram enxaguados em água bidestilada desionizada e secos com lenço de papel. Após a secagem realizou-se a deposição de um filme fino de Au. A eletrodeposição galvanostática foi realizada com densidade de carga catódica igual a 15 mCcm^{-2} durante 30 s utilizando-se uma solução comercial de um sal de Au-Co (Auruna 539), à temperatura ambiente (ca. 25 °C).

III.2. Resultados

III.2.1. Caracterização Inicial

III.2.1.1. Comportamento eletroquímico do índigo carmim, PPI-DS e PPI-DS-IC

O estudo do comportamento eletroquímico do IC foi feito através de voltametria cíclica entre -0,8 a 0,9 V à temperatura ambiente (ca. 25 °C). Para verificar sua eletroatividade frente a diferentes concentrações de ácido, foram preparadas soluções eletrolíticas com 0,1 molL⁻¹ de dodecilsulfato de sódio, 0,1 molL⁻¹ de KCl e 1,0 x 10⁻³ molL⁻¹ de índigo carmim com H₂SO₄ em pH 3, 4, 5 e 6. Utilizamos uma minicela (modelo K0264 - Cell Kit, EG&G PAR) conectada a um potenciostato. A minicela tem como eletrodo de trabalho carbono vítreo, como contra-eletrodo um fio de platina e como eletrodo de referência Ag|AgCl. Durante as medidas, a minicela foi colocada no interior de uma caixa metálica com paredes de 2 mm de espessura, devidamente aterrada. Esta "gaiola de Faraday" foi utilizada com a finalidade de diminuir os ruídos causados por interferências provenientes de sistemas externos. Todos os experimentos foram feitos em duplicada a diferentes velocidades de varredura: 20, 50, 70 e 100 mVs⁻¹, e as soluções foram desoxigenadas com argônio durante 30 s antes de cada medida.

Estudos anteriores mostraram que o IC e o PPI-IC apresentam baixa resposta frente a soluções alcalinas^{60,65,66}, por isso partiu-se de soluções ácidas. A Figura III.1 apresenta os voltamogramas cíclicos para soluções contendo índigo carmim em diferentes valores de pH.

Pode-se observar que a reversibilidade e os potenciais dos pares redox do índigo carmim variam com a acidez do meio, conduzindo a uma maior reversibilidade entre pH 5 e 6. Estando em desacordo com alguns dados da literatura⁶⁶, observamos que a oxidação do IC em água ocorre com diferentes mecanismos em pH < 7. Os voltamogramas da Figura III.1 mostram um pico anódico irreversível α , que apresenta E_p (potencial do pico) e I_p (corrente de pico) que diminuem com o aumento do pH. Em pH 5 há o aparecimento de um outro processo γ por volta de -0,4 V, que possui E_p independente do pH. Um outro processo bem definido β que está localizado entre -0,3 e -0,2 V mostra-se reversível em todos os valores de pH.

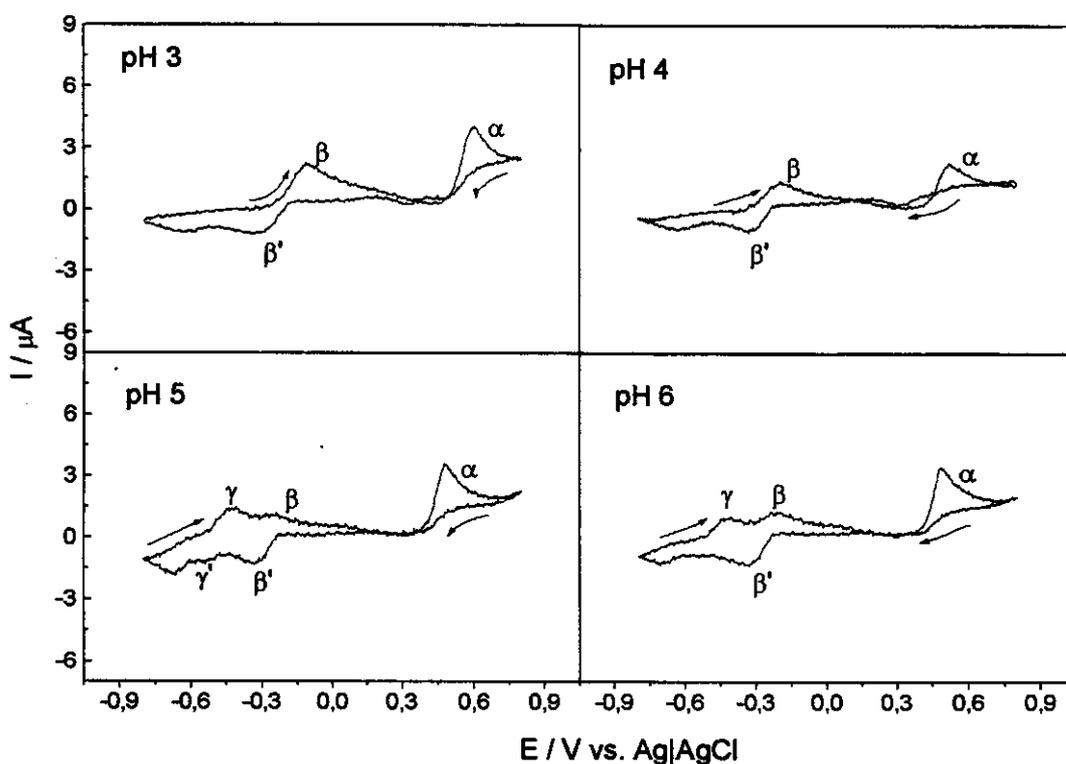


Figura III.1 - Voltamogramas para o índigo carmim a diferentes valores de pH. Velocidade de varredura = 50 mVs^{-1} . Segunda varredura.

Para síntese e estudo do comportamento eletroquímico do PPI-DS e PPI-DS-IC foi também usada a minicela descrita anteriormente, tendo como eletrodo de trabalho (ET), contra-eletrodo (CE) e eletrodo de referência (ER) os mesmos já citados. O ET foi mantido a uma distância fixa do CE e o eletrodo de referência foi mantido a $\sim 2 \text{ mm}$ do ET.

A eletropolimerização do PPI-DS foi feita de maneira galvanostática (à temperatura ambiente) com densidade de corrente igual a $1,0 \text{ mAcm}^{-2}$ durante 100 s sobre a superfície do eletrodo de carbono vítreo de área $0,03 \text{ cm}^2$, em meio aquoso, utilizando-se uma solução contendo $0,1 \text{ molL}^{-1}$ de dodecilsulfato de sódio (DSNa) e $0,05 \text{ molL}^{-1}$ de pirrol (PI) previamente destilado. Após as eletropolimerizações o eletrodo foi lavado com água bidestilada desionizada para remover os oligômeros solúveis. O estudo do comportamento eletroquímico foi feito através de voltametria cíclica ($-0,85$ a $0,6 \text{ V}$ para o PPI-DS e $-0,85$ a $0,85 \text{ V}$ para o PPI-DS-IC) em soluções de diferentes valores de pH (soluções de H_2SO_4 como descrito anteriormente), usando-se como eletrólito $\text{KCl } 0,1 \text{ molL}^{-1}$. Foi feita uma nova síntese de PPI-DS sobre a

superfície do eletrodo a cada medida. A síntese do PPI-DS-IC foi feita do mesmo modo, acrescentando à solução de síntese o índigo carmim na concentração de $5,0 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$. Todas as soluções foram preparadas em meio aquoso e as medidas voltamétricas foram feitas em duplicata, variando-se a velocidade de varredura em 20, 50, 70 e 100 mVs^{-1} .

A Figura III.2 mostra os voltamogramas para o filme de PPI-DS sintetizado sobre eletrodo de carbono vítreo em solução aquosa $0,1 \text{ molL}^{-1}$ de KCl. Analisando-se os voltamogramas, observa-se que o PPI-DS não possui eletroatividade em pH 3. Contudo, sua eletroatividade aumenta com o aumento do pH até 5 e 6. Nota-se a reversibilidade do primeiro processo redox e a irreversibilidade do segundo pico anódico. Os voltamogramas mostram que os picos anódicos e catódicos possuem E_p independentes do pH, ao contrário das I_p que aumentam com o aumento do pH. Por esse motivo decidiu-se realizar todos os experimentos em pH 5 onde, tanto o IC como o PPI-DS apresentam boa resposta eletroquímica. Na etapa seguinte, estudou-se o comportamento do PPI-DS-IC, como mostra a Figura III.3.

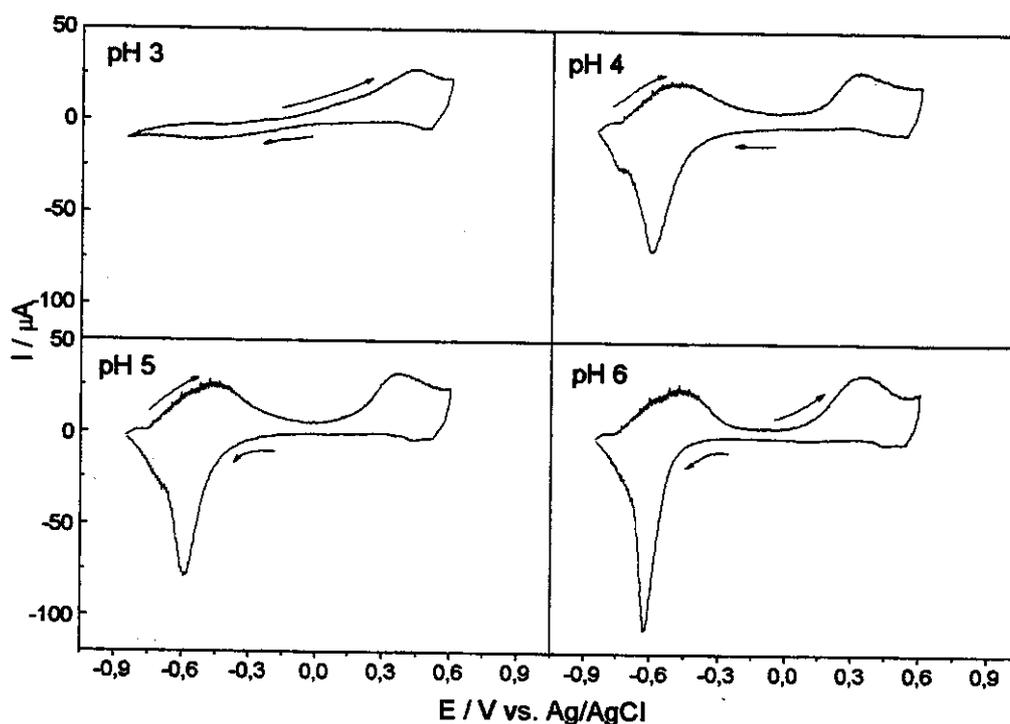


Figura III.2 - Voltamogramas para o filme de PPI-DS a diferentes valores de pH. Velocidade de varredura = 50 mVs^{-1} . Segunda varredura.

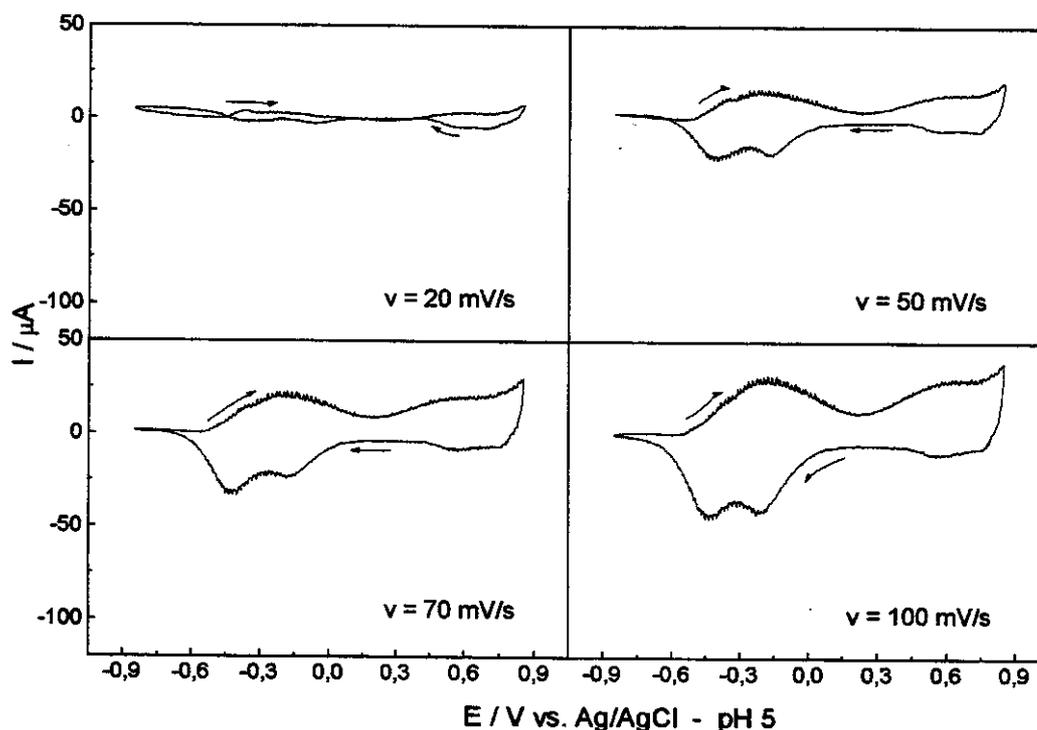


Figura III.3 - Voltamogramas para o filme PPI-DS-IC a diferentes velocidades de varredura em pH 5. Segunda varredura.

A inserção de moléculas de índigo carmim à matriz polimérica do polipirrol pode ser confirmada notando-se nos voltamogramas da Figura III.3 um pico catódico por volta de $-0,2$ V, o qual não aparece nos voltamogramas obtidos para o filme de PPI-DS (Figura III.2). Observa-se também que este pico ($-0,2$ V) desloca-se para valores mais negativos com o aumento da velocidade de varredura enquanto que os demais picos anódicos ($-0,25$ e $0,57$ V) e catódicos ($-0,4$ e $0,53$ V) permanecem inalterados. Este fato indica que os mecanismos redox dependem da velocidade de varredura.

Podemos observar nas figuras o baixo ruído nos voltamogramas, o que foi devido provavelmente à utilização da "gaiola de Faraday" descrita no início da seção. A Figura III.4 apresenta os voltamogramas para o PPI-DS e PPI-DS-IC sobrepostos.

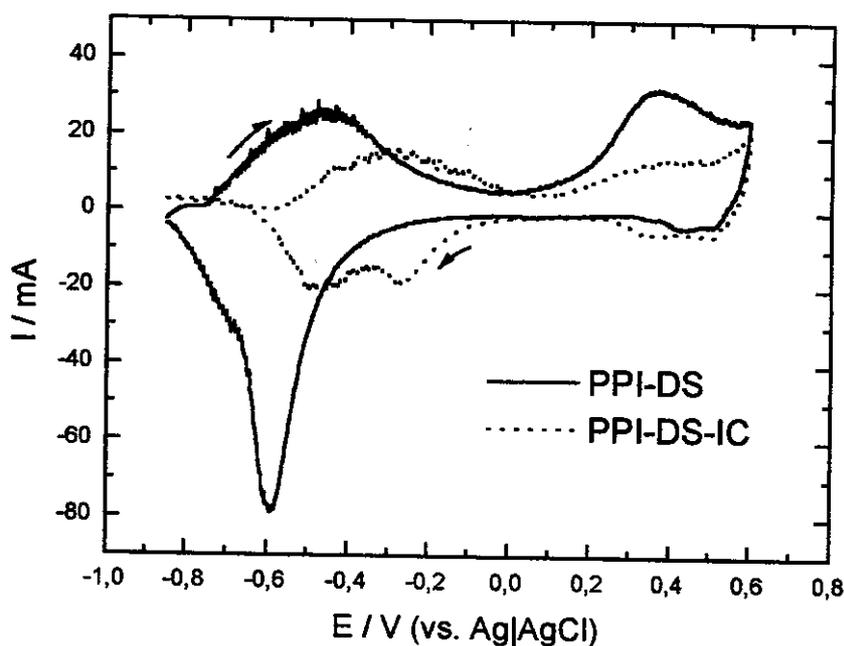


Figura III.4 - Voltamogramas cíclicos para os filmes de PPI-DS e PPI-DS-IC. Velocidade de varredura = 50 mVs^{-1} . Segunda varredura.

Além do aparecimento de um pico catódico por volta de $-0,2 \text{ V}$, nota-se também um deslocamento dos picos do primeiro processo redox em direção a potenciais menos negativos (menor energia) para o PPI-DS-IC. Este fato indica que o PPI-DS-IC possui potencial redox padrão (relativo ao 1º processo eletroquímico) menor do que o PPI-DS.

III.2.1.2. Espectroscopia UV-Vis

Para verificar a inserção de moléculas de IC à matriz polimérica do PPI por espectroscopia UV-Vis, foram feitas eletropolimerizações galvanostáticas de PPI-DS e PPI-DS-IC sobre ITO-PET com densidade de corrente igual a $0,5 \text{ mAcm}^{-2}$ durante 150 s, nas temperaturas 10 e 25 °C e concentrações 5 e $50 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ de IC, mantendo as concentrações de pirrol e DSNa fixas em $0,05 \text{ molL}^{-1}$ e $0,1 \text{ molL}^{-1}$, respectivamente. Os espectros dos eletrodos modificados foram feitos a seco (*ex situ*), na região de 290 a 800 nm, na forma oxidada, como mostra a Figura III.5. A inserção de IC pode ser verificada por um sinal em ca. 470 nm no espectro dos filmes do PPI-DS-IC e também por um ombro em

aproximadamente 655 nm, Figura III.5. Este sinais são mais evidentes para filmes sintetizados a 10 °C quando comparados aos espectros dos filmes preparados a 25 °C. Isso indica que a síntese feita a temperaturas menores favorece a inserção de moléculas de IC à matriz do PPI-DS.

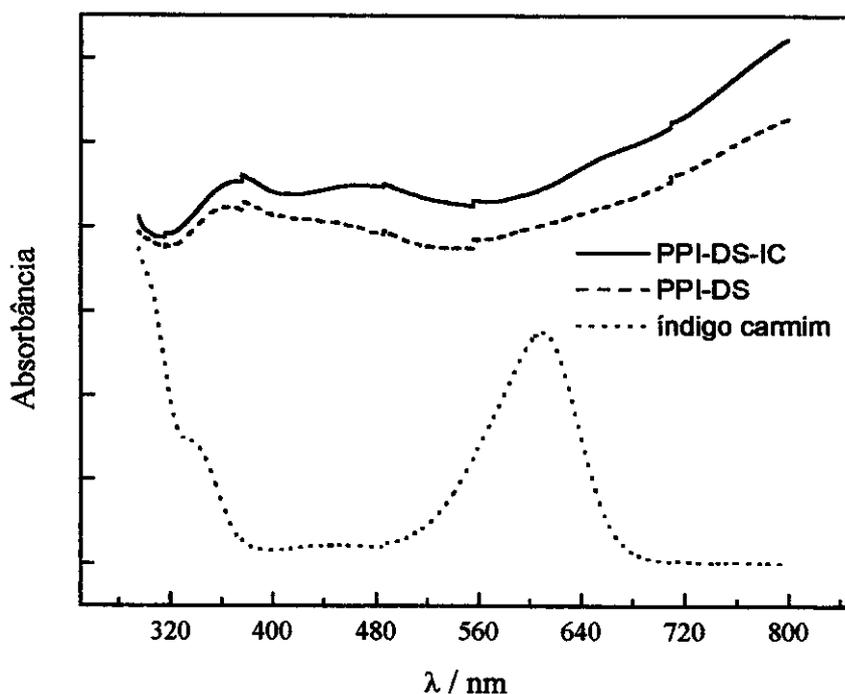


Figura III.5 - Espectros de absorvância UV-Vis para PPI-DS-IC e PPI-DS a 10 °C (estado oxidado) e para o índigo carmim.

III.2.1.3. Espectroscopia infravermelho e Raman

Os espectros de transmitância foram obtidos com 5 acumulações na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} . Os filmes foram preparados nas mesmas condições da seção anterior e descolados do eletrodo de ITO-PET utilizando parafilme (parafina). Os filmes de parafilme tiveram a função de suporte durante as medidas. Para o IC, foi preparada uma pastilha de KBr com aproximadamente 0,5 mg do corante, os resultados são mostrados na Figura III.6.

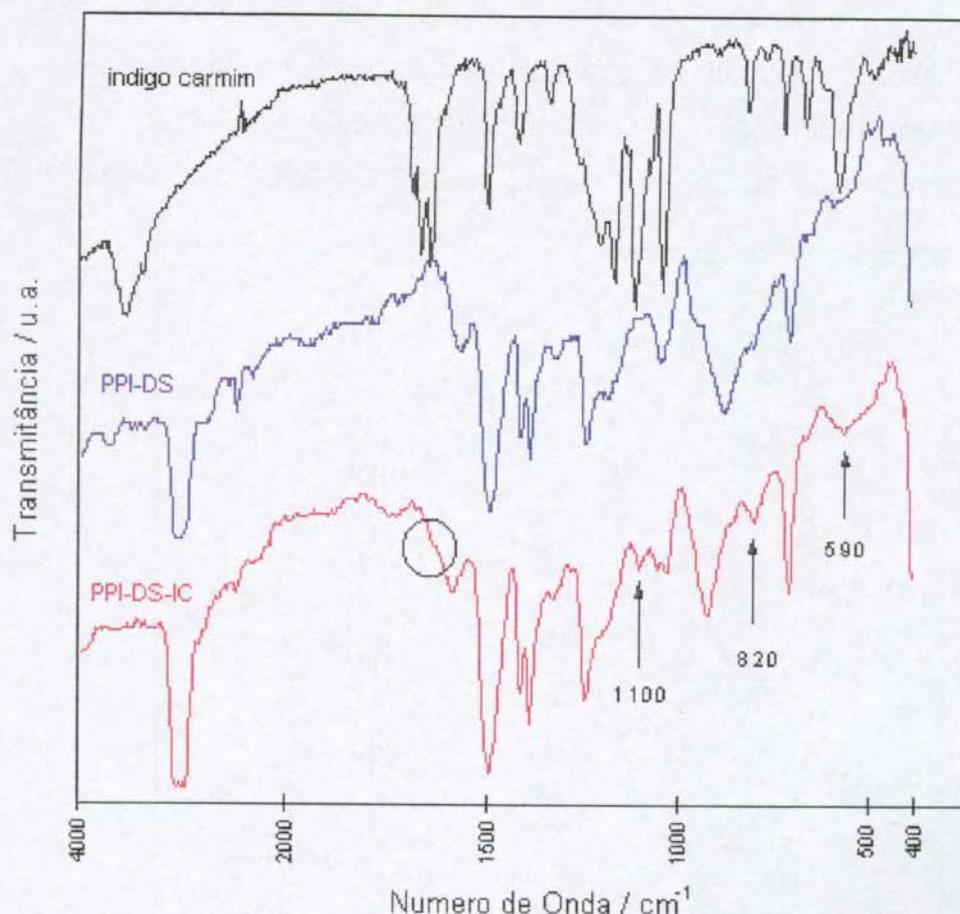


Figura III.6 - Espectros na região do infravermelho para filmes de IC (preto) PPI-DS (azul) e PPI-DS-IC (vermelho).

Esperávamos observar nos filmes de PPI-DS-IC picos na região de $1680-1730\text{ cm}^{-1}$ provenientes de ligação $\text{C}=\text{O}$ das moléculas do IC, visto que seria a única característica de diferenciação do corante entre as estruturas presentes na amostra (PPI, DS e parafilme). Contudo, tais absorções não são observadas, o que sugere que as moléculas de IC interagem quimicamente com o PPI quando intercaladas ao PPI-DS e isso deslocaria a banda carbonílica para regiões de menor energia. Podemos observar um “ombro” no espectro do filme de PPI-DS-IC (linha vermelha, Figura III.6) na região da carbonila. Ficaram evidentes também outros picos característicos do IC no espectro do filme de PPI-DS-IC (e.g. 1100 (estiramento $\text{C}-$

O), 820 (estiramento C-O), 590 cm^{-1} (indefinido*)⁶⁹. A larga absorção que se inicia em 1800 cm^{-1} é característica de materiais semicondutores e é devida à energia do gap.

Foram também preparadas amostras para espectroscopia Raman. Os filmes foram analisados sobre os eletrodos de ITO-PET na região de 200 a 2000 cm^{-1} , Figura III.7.

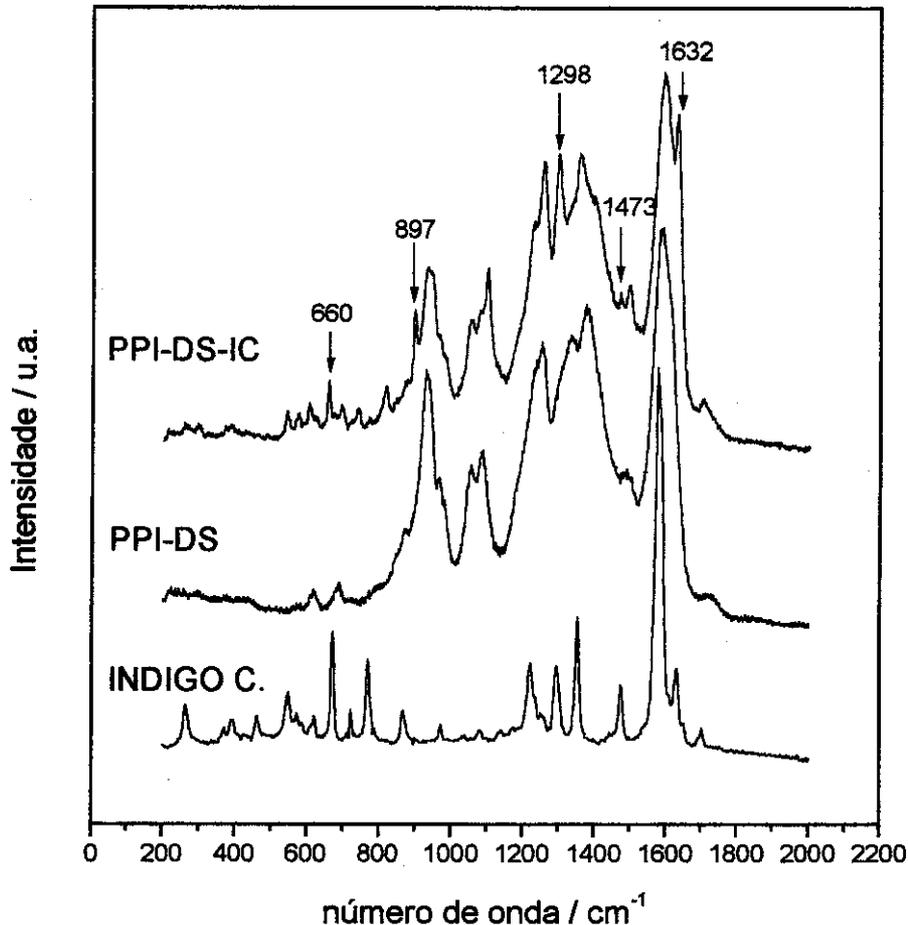


Figura III.7 - Espectros Raman de 200 a 2000 cm^{-1} para filmes sintetizados na ausência e presença de índigo carmim e para o corante (pó).

De acordo com os resultados podemos observar sinais que confirmam a presença de IC nos filmes de polipirrol dopado com índigo carmim (PPI-IC) e PPI-DS-IC. Podemos observar que o PPI-DS-IC apresenta vários sinais (e.g. 1632 (estiramento C=O), 1473 (anel

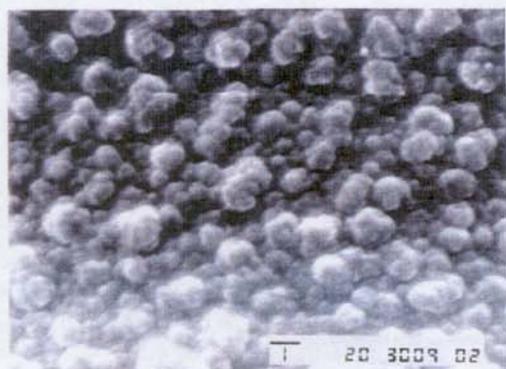
* A palavra "indefinido" significa que o sinal não pode ser atribuído a um grupo que corresponda somente ao corante.

aromático), 1298 (indefinido), 897 (indefinido) e 660 cm^{-1} (indefinido))⁷⁰, correspondentes aos sinais do corante que não são vistos no espectro do PPI-DS. Além disso, podemos observar também que alguns sinais do corante foram deslocados, o que indica interação com o polímero. A determinação do tipo e número de possíveis interações entre o corante e o PPI exige uma investigação sistemática sobre o assunto.

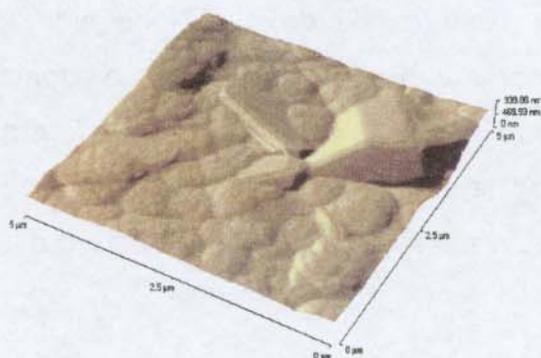
III.2.1.4. Microscopia eletrônica de varredura e força atômica

Na Figura III.8 estão apresentadas as micrografias MEV, em um mesmo grau de aumento (7500 vezes) e imagens de MFA para filmes de PPI-DS, PPI-DS-IC e PPI-IC sintetizados a 10°C (eletropolimerizações galvanostáticas sobre ITO-PET com densidade de corrente igual a $0,5\text{ mAcm}^{-2}$, $[\text{pirrol}] = 0,05\text{ molL}^{-1}$). O tempo de síntese foi controlado para que as espessuras dos filmes fossem aproximadamente iguais a $0,3\text{ }\mu\text{m}$. Pode-se notar que as amostras apresentam modificações significativas na morfologia superficial em função da presença de DS e IC. O filme correspondente à Figura III.8a, onde não há índigo carmin, apresenta glóbulos maiores. O caráter dianiônico do IC sugere que durante a síntese do PPI, moléculas de DS e IC "competem" entre si para intercalarem-se ao polímero. Portanto, os filmes preparados na presença do corante devem possuir menor concentração de DS quando comparados aos filmes sintetizados sem o IC.

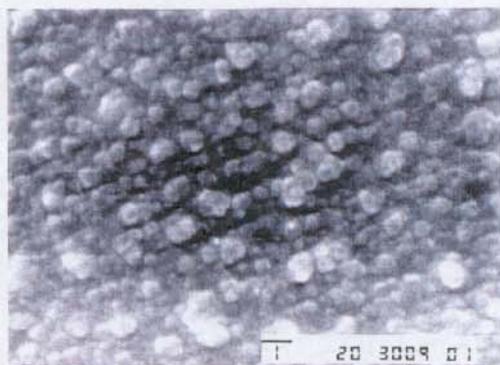
Através da Figura III.8b podemos notar que a diminuição da concentração de DS faz com que os glóbulos formados sejam menores, até que não haja formação destes glóbulos quando o filme é sintetizado na ausência de DS, Figura III.8c.



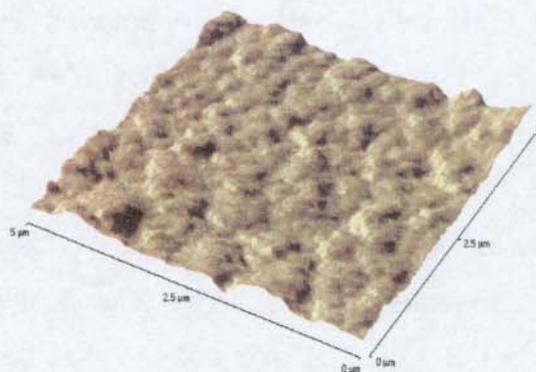
1a



2a



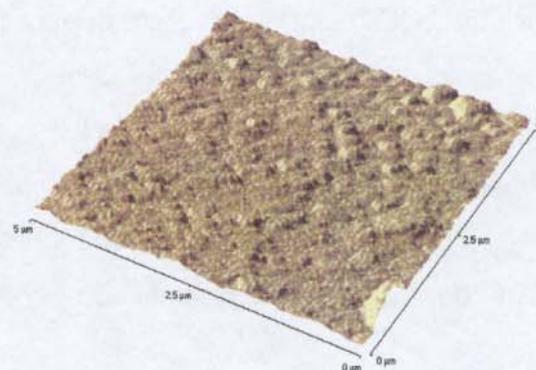
1b



2b



1c



2c

Figura III.8 - 1) Micrografias eletrônicas de varredura e 2) Imagens de microscopia de força atômica de filmes de (a) PPI-DS com concentração $0,1 \text{ molL}^{-1}$ em DS; (b) PPI-DS-IC com $0,1 \text{ molL}^{-1}$ em DS e 5 mM em IC e (c) PPI-IC com IC a 5 mM .

De acordo com Naoi⁷¹, que realizou estudos sobre a morfologia de filmes de PPI-DS sintetizados a partir de soluções aquosas com concentrações de DS acima e abaixo da

concentração micelar crítica (CMC, limite máximo de concentração do surfactante em que não há a formação de micelas, igual a $8 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ para DSNa), os filmes preparados a partir de soluções abaixo da CMC apresentaram morfologia globular compacta e acima da CMC sofrem alterações passando de morfologia globular para tubular. A formação de estrutura colunar (ou tubular) dos filmes foi associada a uma maior razão de difusão dos íons provocada pela formação das micelas. Rocco⁷² observou através de MEV a presença de glóbulos densa e uniformemente distribuídos, com diâmetro médio de $2,5 \mu\text{m}$ para o PPI-DS preparado a partir de soluções acima da CMC do surfactante e à temperatura de 10°C .

Deste modo podemos associar a diminuição do diâmetro dos glóbulos à diminuição da concentração de DS na matriz polimérica. A Figura III.8c mostra a micrografia e a imagem do filme preparado na ausência de DS onde não há a formação de glóbulos. Este fato pode estar relacionado a uma certa ordenação paralela das cadeias de polipirrol com moléculas de índigo carmim (lembrando que este é um diânion), servindo como pontes de ligação, o que poderia impedir a formação globular, conforme ilustra a Figura III.9.

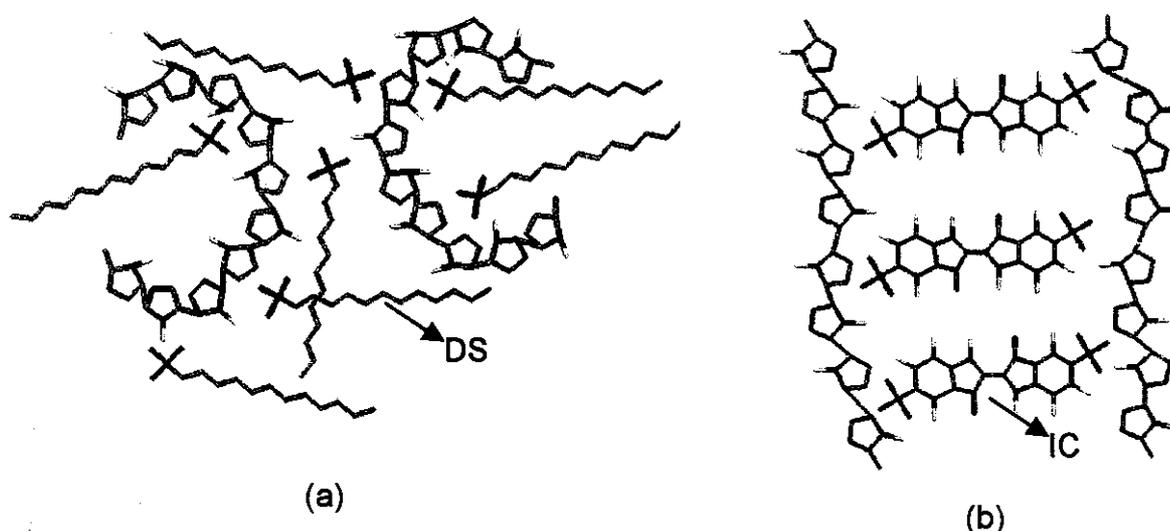


Figura III.9 - Esquema bidimensional exemplificando a influência de moléculas de IC na formação da morfologia não globular em filmes de PPI-IC e diminuição do tamanho dos glóbulos em filmes de PPI-DS-IC. (a) PPI-DS e (b) PPI-IC.

III.2.2. Difração de raios-X

Os parâmetros eletrocromáticos e os resultados de microscopia de força atômica e eletrônica de varredura sugeriram um aumento no grau de ordenamento das cadeias de PPI provocado pelas moléculas de IC, como se estas últimas (lembrando ser um diânion) fizessem papel de “pontes” de contato entre cadeias de polipirrol. Este fato poderia estar associado ao menor tempo de resposta eletrocromático em filmes de PPI-DS-IC, quando comparado ao PPI-DS, por facilitar a difusão de espécies no polímero. Para confirmar essa indicação, foram realizados experimentos de difratometria de raios-X, seguindo o seguinte raciocínio: se as moléculas de IC servem como pontes entre as cadeias de PPI, pode haver um certo ordenamento entre as cadeias que seria confirmado por experimentos de difração de raios-X, com o surgimento de sinais em regiões de baixo ângulo. Confirmado o fato acima, seria possível determinar como estariam as moléculas de IC nos espaços intercadeia ou qual o ângulo de inclinação das moléculas de IC em relação a um segmento da cadeia de PPI e qual a distância entre as cadeias, como ilustra a Figura III.10. Através da lei de Bragg e com difratogramas de raios-X poderíamos então calcular o valor de 2θ . A distância entre os grupos sulfônicos na molécula de IC é ca. 15,3 Å, portanto, se as moléculas de IC estiverem em uma posição perpendicular em relação às cadeias de PPI são esperados sinais por volta de $2,9\theta$ (ou $2\theta = 5,8^\circ$) e para $\alpha < 90^\circ$ sinais acima desse valor, como mostra a *Equação III.1* (lei de Bragg: $\lambda = 2 d \sin\theta$).

$$1,54 = 2 \cdot 15,3 \cdot \sin\theta \quad \text{Equação III.1}$$

Os filmes foram preparados a 10°C por polimerizações galvanostáticas com densidade de corrente igual a 0,5 mAcm⁻² usando as soluções descritas na seção III.2.1.4. Para testar a reprodutibilidade dos resultados, foram feitas medidas em duplicata usando equipamentos e procedimentos de análise diferentes.

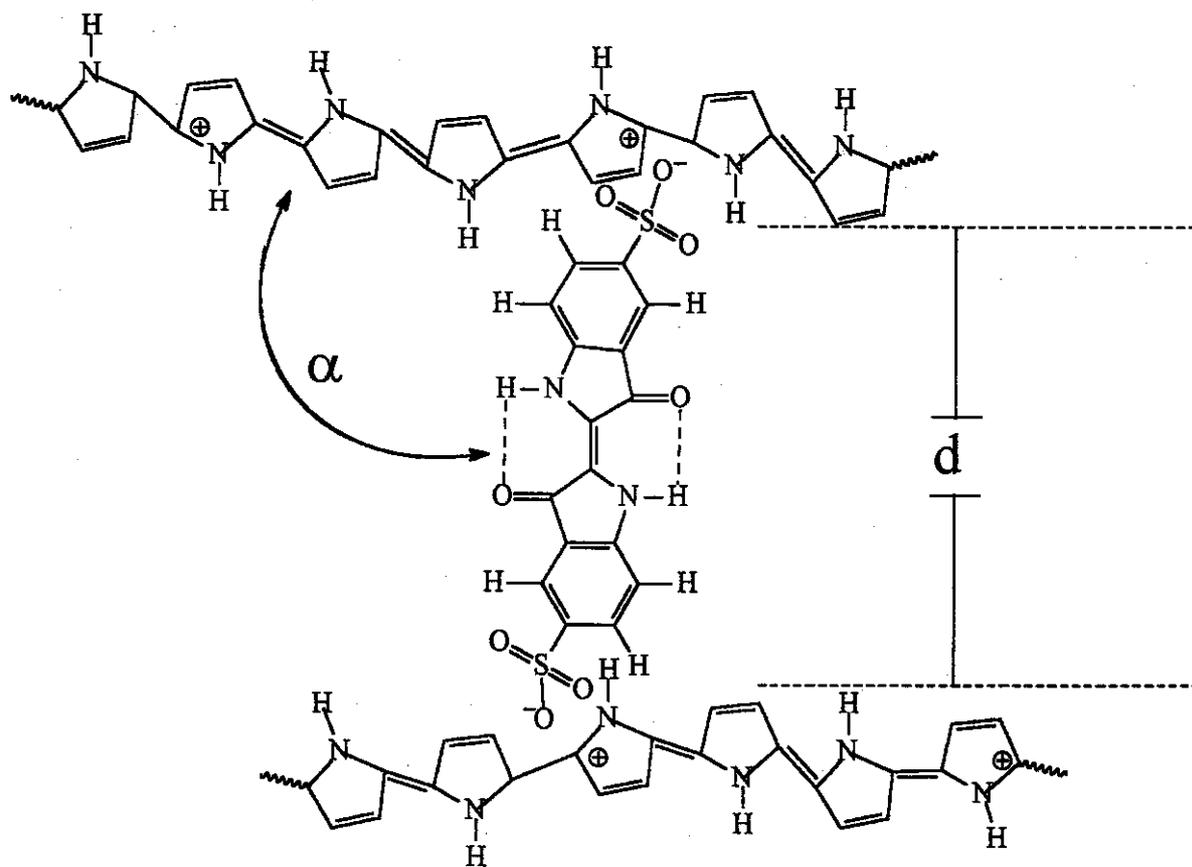


Figura III.10 - Ilustração mostrando como podem estar as moléculas de IC entre as cadeias de PPI.

1ª etapa: O tempo de síntese foi controlado para que as espessuras dos filmes fossem aproximadamente iguais a $0,3 \mu\text{m}$ e os filmes foram preparados sobre eletrodos de platina, polidos com pastas de alumina de granulometrias de $1,0 \mu\text{m}$, $0,3 \mu\text{m}$ e $0,06 \mu\text{m}$. Após o polimento e limpeza com água destilada, foram mantidas em HNO_3 por 10 min e, em seguida, enxaguadas em ultra-som com álcool (10 min) e água (duas vezes de 10 min). As medidas foram feitas sobre os eletrodos de platina. O aparelho usado foi um difratômetro Philips. Os sinais 2θ foram adquiridos na faixa de 3 a 30° , usando uma intensidade de 45 kV e 30 mA . A velocidade de varredura foi de $0,002^\circ/\text{min}$.

2ª etapa: Os filmes foram sintetizados nas mesmas condições descritas acima, porém foram preparados com espessura de ca. $15 \mu\text{m}$ e descolados do eletrodo. Em seguida, foram colocados sobre suportes de vidro e mantidos com o auxílio de uma graxa adesiva. O

aparelho usado foi um difratômetro Shimadzu. Os sinais 2θ foram adquiridos na faixa de 3 a 20° usando uma intensidade de 30 kV e 20 mA. A velocidade de varredura foi de $0,01^\circ/\text{min}$. Os resultados das duas etapas foram bastante parecidos, Figura III.11.

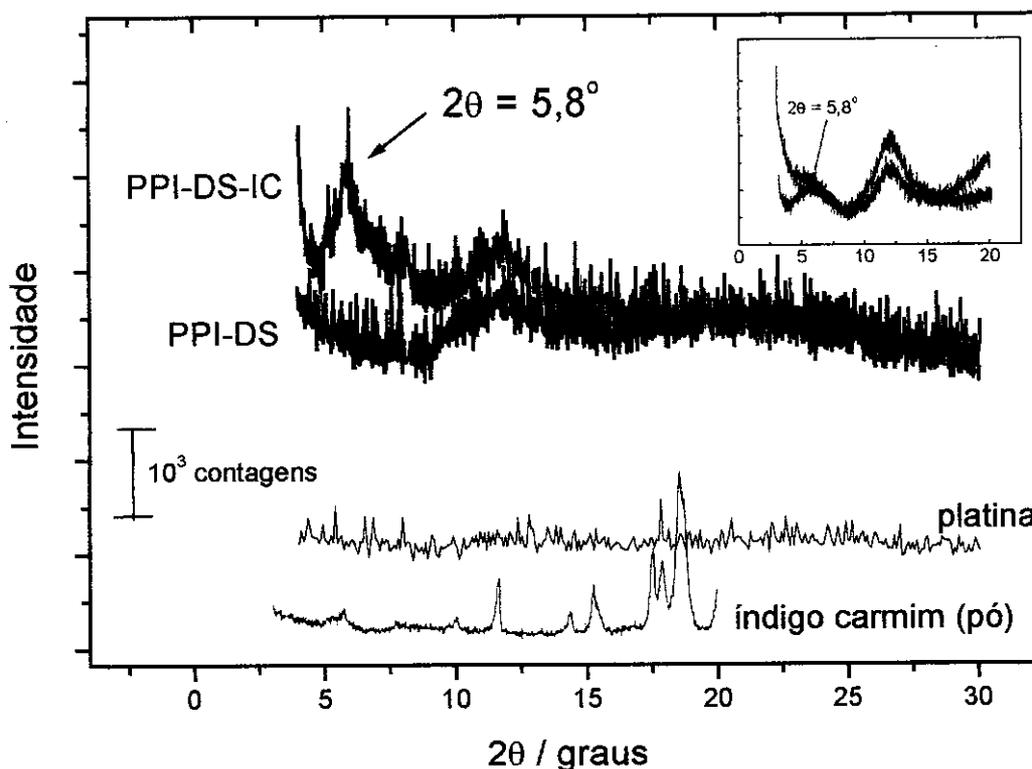


Figura III.11 - Difratogramas de raios-X para filmes de PPI-DS e PPI-DS-IC de acordo com 1ª etapa. Gráfico inserido: resultados da 2ª etapa.

De acordo com dados da literatura^{73,74} o halo-amorfo em aproximadamente $2\theta = 12^\circ$ é devido a distância entre anéis pirrólicos adjacentes (planos de polipirrol) e sinais em baixo ângulo podem indicar a presença de compostos interlamelares. Além disso, a largura dos sinais é relacionada ao grau de ordenamento da estrutura. Podemos observar o surgimento de um sinal em baixo ângulo ($2\theta = 5,8^\circ$) para o filme de PPI-DS-IC além de um estreitamento do pico difratométrico em $2\theta \cong 12^\circ$. Estes fatos podem indicar a comprovação da hipótese de que as moléculas de IC na matriz do polipirrol possuem a função de “pontes de contato” entre as cadeias pirrólicas. Este fato ainda contribui para um aumento no grau de ordenamento com respeito ao arranjo interplanar. Deste modo, os resultados acima podem

ajudar a explicar a diminuição do tempo de resposta electrocrômico, pois indicam que o polímero sintetizado na presença do corante possui um maior grau de ordenamento das cadeias que, pode ser traduzido como “nano-canais” que facilitam o transporte de massa.

III.3. Caracterização electrocrômica

III.3.1. Espectrovoltametria

Para obter-se filmes com o máximo contraste óptico ($\Delta\%T$) e menor espessura possível, foram realizados alguns experimentos variando-se o tempo de síntese e a densidade de corrente aplicada (J), como mostra a Tabela III.1:

ensaio	tempo / s	J / mAcm ⁻²	J _{ox} / mCcm ⁻²	$\Delta\%T$ na VC (700 nm) / %
1	50	0,5	25	24
2	50	1,0	50	38
3	150	0,5	75	42
4	150	1,0	150	25

Tabela III.1 - Estudo da influência do tempo de síntese e densidade de corrente no contraste óptico de filmes de PPI-DS-IC.

Mantendo-se as concentrações de pirrol em 0,05 molL⁻¹ e DS em 0,1 molL⁻¹ e realizando as sínteses à temperatura ambiente (~25 °C) observa-se que o maior contraste óptico é atribuído ao ensaio 3, cerca de 42% a 700 nm, onde a densidade de carga de síntese corresponde a 75 mCcm⁻². Deste modo, os filmes de PPI-DS-IC com área de 1 cm² foram sintetizados sobre ITO-PET com uma carga de síntese de 75 mCcm⁻² a partir de soluções aquosas de pirrol, DS e IC. Para estudar a influência da temperatura de síntese e concentração de índigo carmim (na solução de síntese) nas propriedades electrocrômicas do PPI-DS, foi feito um segundo planejamento experimental⁷⁵, como mostra a Tabela III.2.

ensaio	temperatura / °C	concentração de IC / 10 ⁻³ molL ⁻¹
A	10	0
C	10	5
D	10	50
B	25	0
E	25	5
F	25	50

Tabela III.2 - Planejamento experimental 2³, para estudo da influência da temperatura de síntese e concentração de IC no electrocromismo.

Para estes filmes, foram feitas voltametrias cíclicas entre -0,9 e 0,6 V (vs. Ag|AgCl), com velocidade de varredura de 10 mVs⁻¹. Os espectros vis-IV próximo (470-1100 nm) foram medidos durante a varredura, em intervalos de tempo de 2 s. As medidas foram feitas em duplicata e tiveram como solução eletrolítica KCl 0,1 molL⁻¹ (pH = 5) que foi previamente saturada com argônio (5 min). Os resultados dos ensaios da Tabela III.2 mostraram que filmes preparados a 10 °C e com concentração de IC igual a 5 x 10⁻³ molL⁻¹ apresentam um maior contraste óptico (ver Figura III.14). Embora não esteja apresentando todos os resultados, a Figura III.12 mostra em três dimensões a variação da absorbância em função do potencial aplicado e do comprimento de onda para filmes de PPI-DS (ensaio A, Tabela III.2) e PPI-DS-IC (ensaio C, Tabela III.2) e também para um filme preparado sem DSNa na solução de síntese (PPI-IC) para comparação.

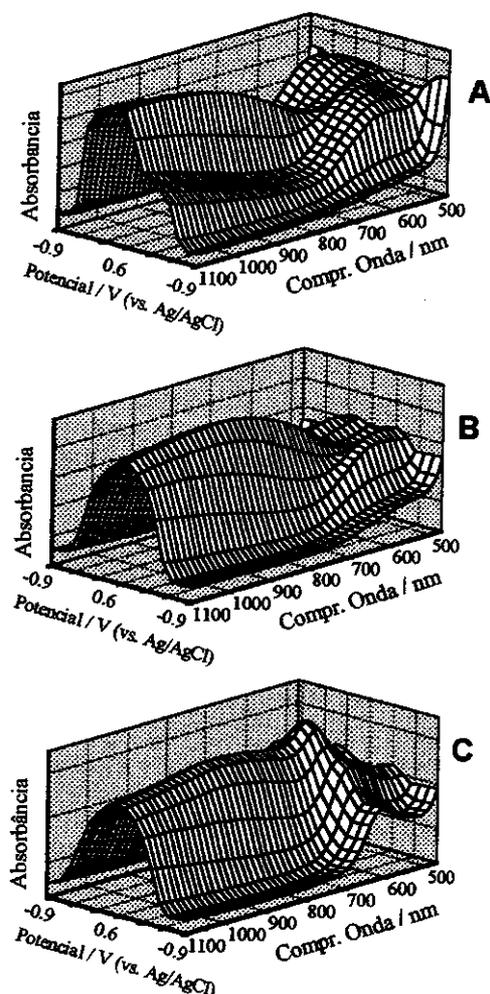


Figura III.12 - Absorbância em função do potencial aplicado e do comprimento de onda: (A) PPI-DS (B) PPI-DS-IC e (C) PPI-IC. Sintetizados a 10 °C e concentração de IC = $5 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$.

A solução eletrolítica onde o filme de PPI-IC, correspondente à Figura III.10C, foi submetido a ciclos de voltametria cíclica apresentou uma coloração azulada, evidenciando a saída do contra-íon IC^- através de um processo irreversível. Portanto, para fins electrocrômicos, este fato nos impediu de continuar a investigação com o PPI-IC.

A aquisição de dados de absorbância durante as voltametrias cíclicas possibilitou a construção dos gráficos em três dimensões. Podemos verificar claramente a modulação da cor provocada pela inserção de IC no PPI-DS ou PPI na região compreendida entre 550 e 700 nm, mostrando que pode-se modular o contraste óptico do PPI-DS pela adição de

espécies apropriadas. Através da Figura III.12, escolheu-se os comprimentos de onda: 550, 700 e 900 nm, para estudar os parâmetros eletrocromáticos porque é onde o material apresenta bom contraste óptico entre os estados oxidado e reduzido.

Podemos observar a transição entre os estados de oxidação e redução com variação da mudança de cor. As absorções devido à formação dos estados polarônicos e bipolarônicos³ estão parcialmente mostradas nos gráficos 3D, onde temos, 1) transição $\pi-\pi^*$: em -0,9 V com o PPI no estado reduzido (neutro) em que há somente transições de alta energia, >2,6 eV (menores que 480 nm, não pode ser vista por completo no gráfico). 2) a níveis intermediários de oxidação (entre -0,9 e 0,6 V) onde inicia-se o estado bipolaron com transições de alta e baixa energia 0,7 eV (1770 nm, não pode ser vista no gráfico) a 2,1 eV (590 nm) e 3) a 0,6 V, alto grau de oxidação em que há a formação de duas bandas bipolarônicas, com duas transições, a 1,0 eV (620 nm) e 2,7 eV (460 nm), esta última sendo vista parcialmente na Figura III.12.

III.3.2. Espectrocronoamperometria: estabilidade óptica e elétrica

A espectrocronoamperometria, utilizada para testar a estabilidade do material, foi feita pela aplicação de 3000 ciclos de carga e descarga em -0,6 e 0,4 V (vs. Ag|AgCl) simultaneamente às medidas de absorbância e de corrente em intervalos de 2 s. As medidas foram feitas em duplicata em solução aquosa de KCl 0,1 molL⁻¹ previamente desoxigenadas com argônio. Os potenciais foram escolhidos observando-se qual o menor intervalo de potencial necessário para ocorrência do processo redox e alteração de cor (Figura III.12). Cada potencial foi aplicado por 15 s.

A escolha de uma pequena faixa de potencial é importante pois otimiza os parâmetros eletrocromáticos, principalmente a eficiência eletrocromática que depende da quantidade de carga injetada no material para ocorrer a variação de cor.

As estabilidades elétrica e óptica foram testadas pela aplicação de repetidos ciclos de carga/descarga com acompanhamento da variação de transmitância em três comprimentos de onda (λ) diferentes, Figura III.13. Os filmes foram preparados de acordo com a Tabela III.2. Verifica-se que o $\Delta\%T$ é maior para λ maiores, o que também foi observado por De Paoli e cols.⁷⁶ em outros estudos.

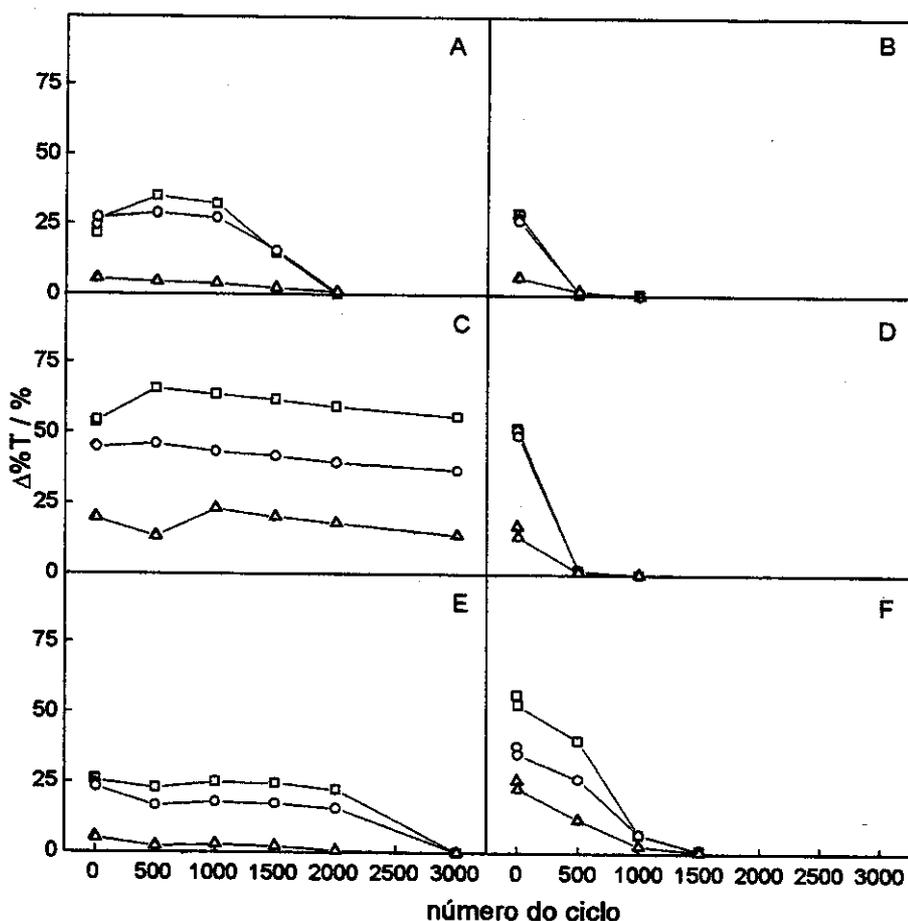


Figura III.13 - Variação do contraste óptico ($\%T_f - \%T_i$) em função do número de ciclos de carga/descarga. Comprimentos de onda: (—□—) 900nm, (—○—) 700nm, (—△—) 550nm. As letras A a F correspondem aos ensaios da Tabela III.2.

Sob aspecto geral, observa-se que a transmitância inicial ($\%T_i$) e final ($\%T_f$) aumentam em função do número de ciclos aplicados, indicando que o filme torna-se progressivamente mais transparente. Contudo, após aproximadamente 1000 ciclos, a $\%T_f$ diminui, indicando um escurecimento provavelmente associado à oxidação irreversível do PPI em meio aquoso. Podemos notar que os filmes sintetizados a 10 °C possuem maior estabilidade, a qual aumenta com a inserção de IC.

A Figura III.14 apresenta o contraste óptico para os filmes sintetizados de acordo com os ensaios A e C (Tabela III.2) em função do tempo. Como era esperado os melhores resultados foram obtidos para os filmes sintetizados a 10 °C.

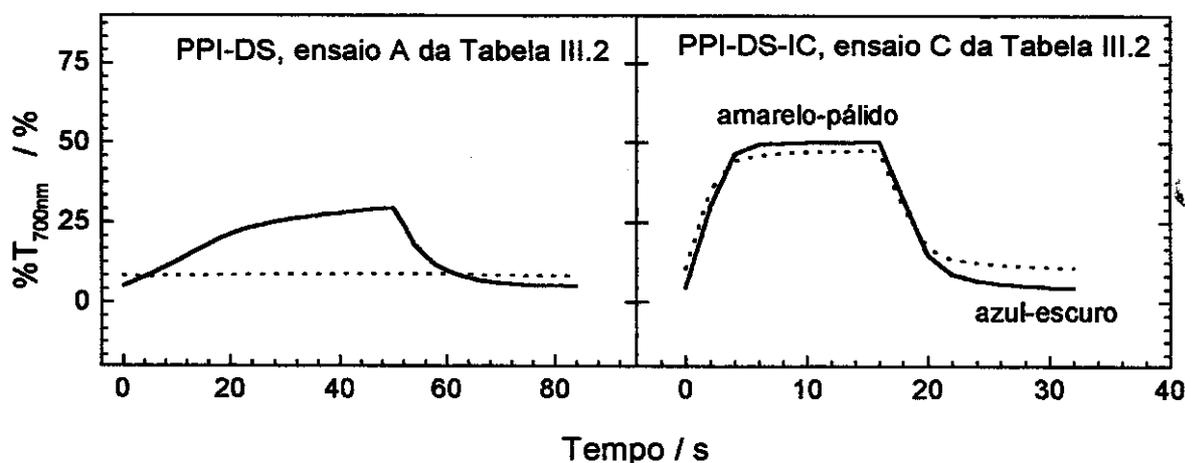


Figura III.14 - Variação da transmitância para PPI-DS e PPI-DS-IC em função do tempo. Dados adquiridos durante ciclos de carga/descarga em $-0,6$ e $0,4$ V: 1º ciclo (linha sólida) e 3000º ciclo (linha pontilhada).

Através dos cronoamperogramas observou-se que a resposta da corrente em função do tempo tem decaimento exponencial nos processos anódico e catódico indicando que a reação redox é rápida. Foi possível observar também que os tempos de resposta óptico e elétrico não possuíam o mesmo valor. O tempo de resposta electrocrômico (ou óptico, τ) é o tempo que o material leva para atingir a transmitância máxima (redução) ou a transmitância mínima (oxidação) enquanto é aplicado um potencial e o tempo de resposta elétrico é o tempo que o material leva para se reduzir ou oxidar por completo. O comportamento ideal seria que os tempos de resposta óptico e elétrico fossem iguais. Isso significaria que todas as espécies que estão sofrendo oxidação (ou redução) colaborariam para a mudança de coloração do filme. De acordo com a Figura III.14, nota-se que o tempo de resposta óptico é bem menor para o ensaio C (ca. 8 s) enquanto que para o PPI-DS é ca. 50 s. Este fato sugere que as moléculas de IC e a temperatura de síntese influenciam na cinética dos processos redox responsáveis pela alteração de cor. Isto pode estar relacionado com o fato de que moléculas de IC incorporadas ao PPI-DS podem facilitar o movimento iônico através do filme.

A Figura III.15 mostra a variação das cargas anódica e catódica em função do número de ciclos de carga/descarga. A eficiência Coulômbica (EC) é definida pela razão Q_a/Q_c (carga anódica/carga catódica). O comportamento ideal para qualquer material é que EC seja igual a

100%, ou seja, a carga consumida na oxidação seja igual à carga consumida na redução. Observa-se que em alguns casos $Q_a > Q_c$, isto significa que o processo de redução não se completou.

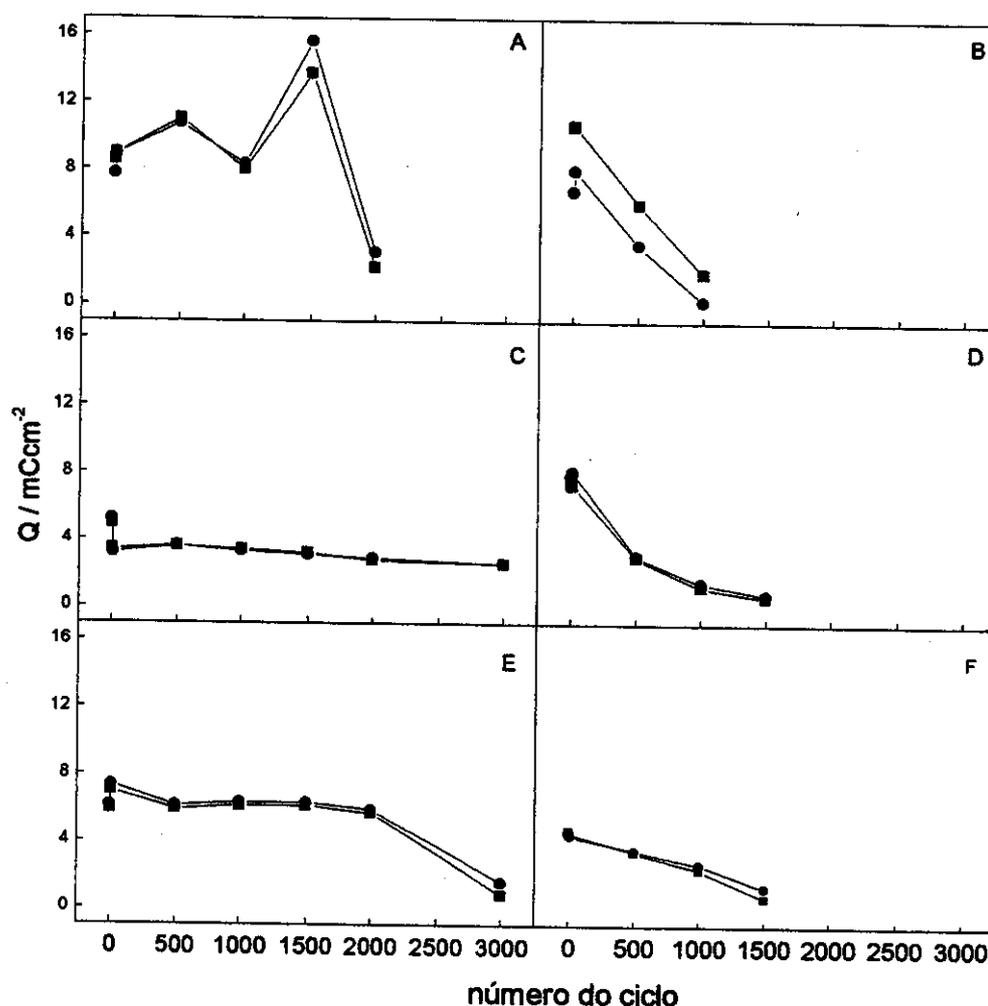


Figura III.15 - Cargas anódica (—●—) e catódica (—■—) em função do número de ciclos, ensaios de A a F da Tabela III.2.

Podemos observar que à medida que se aumenta o número de ciclos, há uma diminuição nos valores de Q_a e Q_c , indicando que nem todos os processos redox ocorridos nos primeiros ciclos estão ocorrendo nos últimos. Verifica-se que a estabilidade dos materiais diminuem, sendo que em alguns casos as cargas chegaram ao valor zero antes que se completassem os 3000 ciclos de carga/descarga (ensaios A, B, D e F).

Inicialmente pode-se notar que a síntese do PPI-DS na presença de IC tem como conseqüência um aumento na estabilidade elétrica dos filmes. Porém, quando há um aumento de 5 para $50 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ na concentração de IC esta estabilidade diminui. Este resultado sugere que uma maior concentração de IC no PPI-DS deve diminuir a aderência do filme ao eletrodo de trabalho.

Sobre a influência da temperatura de síntese, pode-se verificar que os filmes sintetizados a temperaturas menores apresentaram maior estabilidade eletroquímica, que está provavelmente relacionado a um maior ordenamento das cadeias do material sintetizado à temperatura mais baixa e isso facilitaria os processos de transferência de carga e/ou massa.

III.3.3. Eficiência electrocrômica

Um dos requisitos operacionais na montagem de dispositivos electrocrômicos é uma alta eficiência electrocrômica (η , expressa em cm^2C^{-1}). Corresponde à quantidade de carga injetada para provocar o processo de mudança de cor em um determinado λ e deve ser a menor possível. Para obter esse parâmetro, devem ser conhecidas a carga total em função da unidade de área e a mudança na densidade óptica, *Equação III.2*, onde $\%T_f$ = transmitância do estado claro e $\%T_i$ = transmitância do estado escuro para um determinado λ , Q = carga total envolvida no processo (redução ou oxidação), pode ser ainda dividida em Q_c e Q_a dando a possibilidade de calcular as eficiências electrocrômicas de clareamento e escurecimento separadas.

$$\eta(\lambda) = \frac{\log \left[\frac{\%T_f}{\%T_i} \right]}{Q} \quad \text{Equação III.2}$$

Calculando-se a área sob as curvas corrente-tempo apresentadas pelos cronoamperogramas, podemos calcular o valor da carga envolvida nos processos. A Figura III.16 mostra a variação das $\eta_{\text{anódicas}}$ (ou de escurecimento, η_{escurec}) e $\eta_{\text{catódicas}}$ (ou de clareamento, η_{claream}) em função do ciclo aplicado. Podemos observar que as $\eta_{\text{anódicas}}$ e $\eta_{\text{catódicas}}$ para os filmes C e F atingem o valor máximo no 10º ciclo. Isto está provavelmente relacionado ao processo de condicionamento do filme (do 1º ao 10º) na solução eletrolítica.

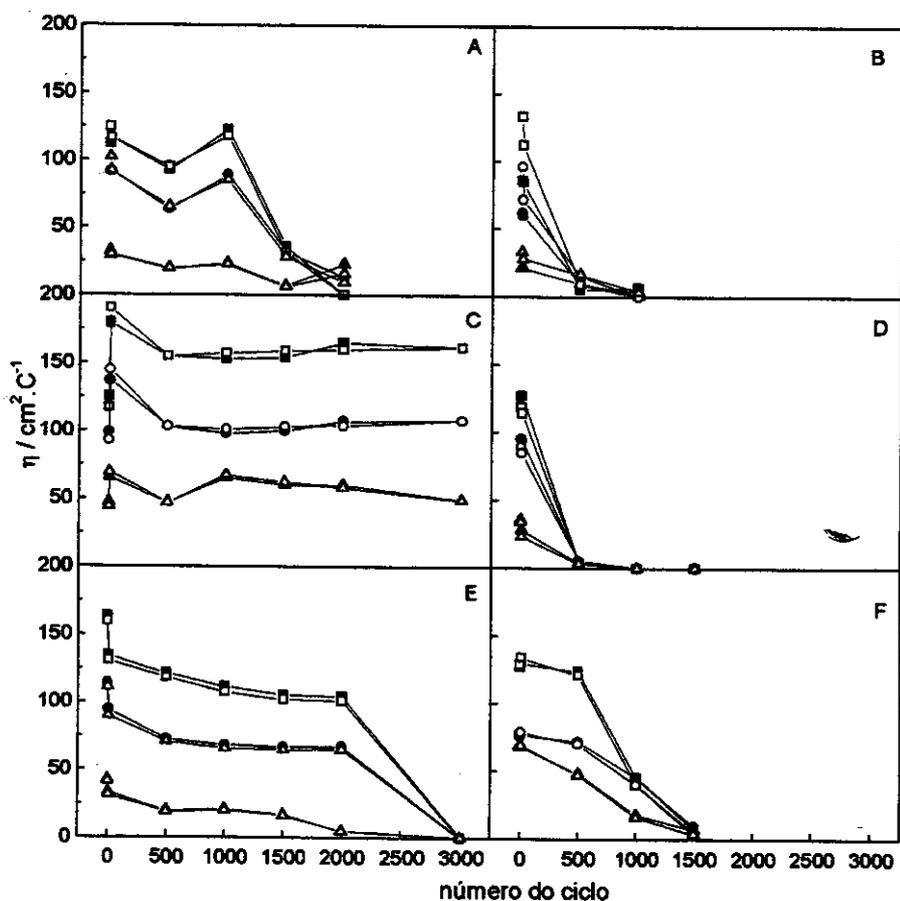


Figura III.16 - Eficiências electrocrômicas em função dos ciclos de carga/descarga para os ensaios de A a F da Tabela III.2 : (—■—) 900 nm, anódica. (—●—) 700 nm, anódica. (—▲—) 550 nm, anódica. (—□—) 900 nm, catódica. (—○—) 700 nm, catódica. (—△—) 550 nm, catódica.

Observa-se também que em alguns casos as $\eta_{\text{anódicas}}$ e $\eta_{\text{catódicas}}$ do 1º para o 10º ciclo (ensaios A e C) aumentam. Isto sugere que o desenvolvimento do efeito electrocrômico requer uma série de processos preliminares de "ativação" (principalmente rearranjos moleculares). Estes processos são comumente encontrados em compostos de inserção de íons⁷⁷ e devem ser descritos como uma etapa inicial de inserção de íons, os quais produzem rotas para a inserção/desinserção mais rápida. O aumento da eficiência electrocrômica no filme C, conforme este é submetido aos ciclos de carga/descarga, sugere que o decréscimo de Q_a e Q_c (Figura III.15) são devidos à irreversibilidade de processos electroquímicos que não estão relacionados à alteração de cor. Pode-se observar que, em geral, as $\eta_{\text{anódicas}}$ e $\eta_{\text{catódicas}}$ são menores e

diminuem mais rápido (em função do número de ciclos) nos filmes sintetizados a 25 °C. A inserção de IC favorece η , tendo melhor efeito no ensaio C, onde a concentração de IC na solução de síntese é igual a $5 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$. Como η é calculada em função de $\Delta\%T$ e Q_a e Q_c , a razão pela qual η é maior, pode ser explicada pelo resultado destes parâmetros individualmente, como descrito nas seções anteriores.

Outros trabalhos⁵³ mostraram que a eficiência eletrocromica do PPI-DS alcançou $100 \text{ cm}^2\text{C}^{-1}$ (anódica) e $40 \text{ cm}^2\text{C}^{-1}$ (catódica) a 700 nm. O PPI-DS sintetizado na presença do índigo carmin alcançou cerca de $140 \text{ cm}^2\text{C}^{-1}$ (700 nm) e manteve-se a $108 \text{ cm}^2\text{C}^{-1}$ após 3000 ciclos de carga/descarga, mostrando que o IC pode melhorar os parâmetros eletrocromicos.

III.3.4. Memória óptica

A memória óptica (MO) representa a persistência da coloração do material após a interrupção do estímulo elétrico. É testada aplicando-se o potencial desejado no material e, em seguida, com o circuito aberto, mede-se os espectros na região do visível em intervalos de tempos pré definidos. As curvas mostradas na Figura III.17 correspondem aos ensaios A e C, onde pode-se notar que a variação no espectro da forma reduzida é mais rápida (10-20 min) do que da forma oxidada que sofre um ligeiro decréscimo na absorbância (torna-se mais transparente) somente após 290 minutos (cerca de 5 horas).

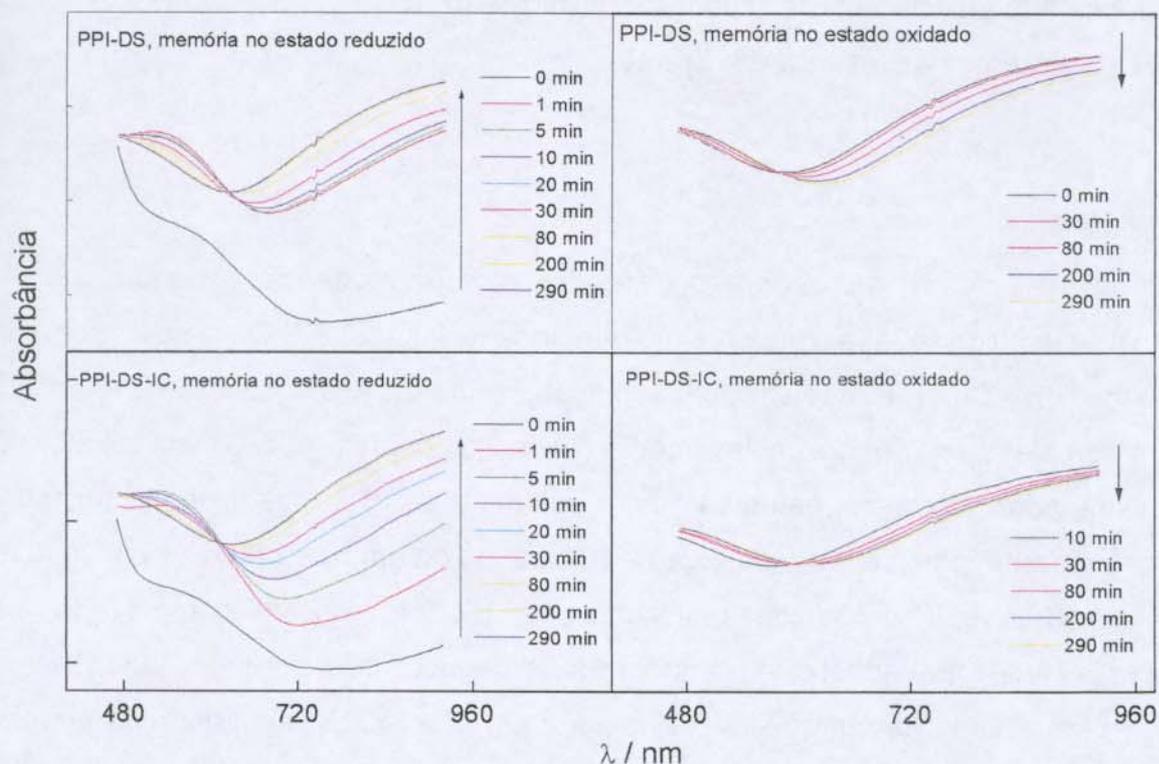


Figura III.17 - Variação do espectro de absorvância em função do tempo (em minutos), em circuito aberto para: PPI-DS e PPI-DS-IC, ensaios A e C da Tabela III.2., respectivamente. Experimento realizado em solução aquosa de KCl $0,1 \text{ molL}^{-1}$.

Como podemos observar, a MO no estado oxidado (escuro) é longa pois o espectro varia pouco com o decorrer do tempo. Para o estado reduzido (claro), podemos observar que a MO é melhor para o filme sintetizado na presença de índigo carmim. Comparando-se os resultados em relação à temperatura, observou-se que as sínteses a 10°C favorecem a manutenção da coloração. A MO está relacionada à entrada/saída espontânea de íons entre a matriz polimérica e a solução eletrolítica. Neste ponto, temos a hipótese de que as moléculas de IC no filme de PPI-DS favorecem a inserção/expulsão (forçada) de íons devido a nano-canais formados no PPI-DS-IC e também que, às temperaturas mais baixas o material sintetizado possui um grau de ordenamento maior. Contudo, considerando um processo espontâneo (isso ocorre em experimentos de MO), a presença de moléculas de IC dificulta a saída de cátions durante o processo de oxidação. Este fenômeno não ocorre nos filmes onde não há IC (ou

ocorre com pouca importância). Deste modo, assumimos este modelo para explicar a melhor MO nos filmes sintetizados na presença do corante.

III.4. Conclusões

Os processos redox da cadeia do PPI-DS sofrem mudanças quando o IC é incorporado. A estabilidade e a resposta voltamétrica do IC e PPI-DS são fortemente dependentes do pH. Durante a eletropolimerização, o pirrol é oxidado e polimerizado formando um complexo carregado positivamente. O índigo carmim e o dodecilsulfato são inseridos no filme para neutralizar estas cargas. A voltametria cíclica dos filmes sintetizados na presença do corante indicaram a presença de IC através de um pico catódico por volta de -0,2 V (vs. Ag|AgCl). A inserção de moléculas de IC foi também comprovada por espectroscopia UV-Vis, infravermelho e Raman, através de picos característicos do corante e também pelo aparecimento de outros sinais que sugerem que existe uma interação química entre o PPI e o IC.

Ambas variáveis, concentração de índigo carmim e temperatura de síntese, afetam significativamente a estabilidade eletrocromática, contraste óptico ($\Delta\%T$), eficiência eletrocromática (η) e memória óptica (MO) dos filmes. De modo geral concluímos que, quando os filmes são sintetizados às temperaturas menores e na presença de índigo carmim as propriedades eletrocromáticas são bem melhores. Comparando-se a temperatura de síntese, a inserção de IC à matriz do PPI-DS nos filmes sintetizados a 25 °C aumenta o $\Delta\%T$, a estabilidade eletrocromática e a η (soluções de síntese com 5 ou 50 x 10⁻³ molL⁻¹ em IC). Nos filmes sintetizados a 10 °C isto ocorre somente para sínteses em solução com 5 x 10⁻³ molL⁻¹ em IC e todos os parâmetros são melhorados quando comparados às sínteses a 25 °C. Com relação a concentração de moléculas de IC na solução de síntese, foi mostrado que um aumento da concentração de IC de 5 para 50 x 10⁻³ molL⁻¹ causa a diminuição na estabilidade, na η e no $\Delta\%T$ dos filmes. O tempo de resposta é também influenciado pela temperatura de síntese e presença de IC nos filmes, possuindo melhor desempenho os filmes sintetizados a 10 °C na presença de IC. Sobre a MO foi observado que, para os filmes sintetizados à temperatura de 10 °C na presença de IC, a forma reduzida (amarelo-claro) mantém-se por mais tempo do que a forma reduzida no filme sintetizado sem IC. Com

relação à forma oxidada, filmes preparados a 10 °C e 25 °C sofrem ligeiro decréscimo da MO, mesmo após 5 h da coloração inicial. A concentração de IC na solução de síntese parece não ter influência significativa sobre a MO das formas oxidada e reduzida.

As análises de MEV e MFA revelaram que a morfologia depende fortemente da concentração de DS na matriz do PPI e que, quanto menor for essa concentração mais densa e compacta será a morfologia dos filmes. Isto pode estar relacionado com a maior estabilidade e tempo de resposta dos filmes de PPI-DS-IC, quando comparados ao PPI-DS sintetizados a mesma temperatura.

Os experimentos de difração de raios-X indicaram que a hipótese inicial, onde moléculas de IC estariam "conectando" duas cadeias polipirrólicas distintas, pode ser verdadeira. Os parâmetros eletrocromáticos são dependentes de fatores relacionados ao transporte de massa. Deste modo, a indicação positiva de nossa hipótese através dos difratogramas ajuda a explicar o melhor desempenho eletrocromático dos filmes sintetizados na presença do corante.

Por tratar-se de um material de fácil preparação e de baixo custo, o polipirrol possui propriedades atrativas para aplicação na tecnologia eletrocromática. Foi mostrado que polímeros eletroativos com propriedades eletrocromáticas já conhecidas podem ter seus parâmetros melhorados pela adição de compostos cujas características intrínsecas tenham efeito sobre propriedades específicas do material polimérico, como por exemplo o aumento e modulação do contraste óptico do PPI-DS pela adição de um corante. Como já comentado, o contraste óptico, um dos parâmetros "chave" na produção de materiais eletrocromáticos pode ter seu valor intensificado ou até controlado. Os parâmetros eletrocromáticos investigados neste capítulo mostraram que podemos utilizar o PPI-DS-IC na construção de dispositivos eletrocromáticos, como veremos no próximo capítulo.

CAPÍTULO IV

Dispositivos eletrocrômicos

IV. Dispositivos electrocrômicos

IV.1. Introdução

IV.1.1. Características

No capítulo anterior foram produzidos filmes finos de polipirrol dopados com dodecilsulfato e o corante índigo carmim. Estudamos as melhores condições de síntese electroquímica do PPI-DS-IC e comparamos suas características electrocrômicas com as do PPI-DS. Tendo em vista que os parâmetros electrocrômicos do PPI-DS-IC apresentaram-se bem diferentes do PPI-DS, a etapa seguinte foi a montagem e caracterização de dispositivos electrocrômicos (DEC) do tipo transmissivo (ver Figura I.3). Operando em modo transmitivo, estes sistemas devem ser transparentes na região do visível e devem mudar de cor com a aplicação de um potencial. Os DEC são construídos com, no mínimo, quatro diferentes componentes: *eletrólito*, que pode ser sólido ou líquido, *materiais electrocrômicamente ativos*, que funcionam como eletrodos de trabalho e contra-eletrodo e *substrato*, que funciona como eletrodo e sustenta fisicamente esses materiais. Os materiais electrocrômicamente ativos correspondem à parte mais complexa pois é necessário que haja intercombinação de modo que a passagem de luz não seja interferida pela absorção de um deles. O material que corresponde ao contra-eletrodo é também chamado de *eletrodo complementar* (ou camada electrocrômica secundária, cf. Figura I.3). Enquanto o eletrodo de trabalho está na forma clara com a aplicação de um determinado potencial, em um processo de oxidação (por exemplo), o eletrodo complementar deve também estar na forma clara neste mesmo potencial mas desta vez em um processo de redução. Na terminologia electrocrômica, para a construção de um DEC, um dos materiais electrocrômicamente ativos deve possuir coloração anódica (escurece no estado oxidado) e o outro coloração catódica (escurece no estado reduzido).

Neste trabalho, utilizamos como material electrocrômico complementar, o poli(3,4-etilenodioxitiofeno/ácido poli(estirenosulfônico)) (PEDT-PSA) doado ao nosso laboratório pela Bayer S. A. Recentemente, foi descoberto que alguns derivados do polítiofeno apresentam baixa E_{gap} e por isso, são transparentes na forma oxidada e coloridos na forma reduzida. Com isso, a possibilidade de construção de "all plastic devices" tornou-se possível e já são encontrados na literatura vários dispositivos baseados nestes materiais^{78,79}. Dentre estes, o PEDT (poli(3,4-etilenodioxitiofeno)), foi inicialmente produzido pela Bayer e usado pela AGFA como recobrimento antiestático de plásticos, especialmente filmes fotográficos. Atualmente

suas aplicações têm sido estendidas ao desenvolvimento de eletrólitos sólidos para capacitores, caminho condutor em circuitos impressos⁸⁰ e biosensores⁸¹. Um dos maiores avanços químicos em relação ao PEDT foi a descoberta de um método de processamento deste material em solução aquosa. A oxidação do monômero EDT na presença de uma solução aquosa de ácido poliestirenosulfônico (PSA) origina uma solução coloidal de PEDT a qual pode ser processada. Esta solução é comercialmente chamada de Baytron-P[®].

Os parâmetros eletrocromicos na caracterização de DEC são:

a) Eficiência eletrocromica* (η) alta: a carga injetada no material para que ocorra a variação de cor deve ser a menor possível (expressa em cm^2C^{-1}); **b) Tempo de resposta (τ) curto:** é o tempo que o material leva para mudar sua coloração em resposta a um potencial externo aplicado; **c) Estabilidade alta*:** o material deve manter suas propriedades iniciais ao longo dos ciclos de carga/descarga; **d) Memória óptica* (MO):** é o tempo no qual o material mantém sua coloração em circuito aberto após a aplicação de um potencial; **e) Contraste óptico* (ou eletrocromico, $\Delta\%T$):** é a diferença de transmitância entre o estado claro e o estado escuro. Obviamente, deve possuir o valor máximo possível (na região do visível deve ser de 30% no mínimo); **f) aparência satisfatória:** a coloração formada deve ser uniforme para todas as camadas, sem sinais de remendo ou formação de pontos distintos de cor. Todos estes parâmetros são muito importantes para a produção de materiais eletrocromicos com desempenho satisfatório.

O polipirrol dopado com ânions anfifílicos orgânicos e contendo diferentes cátions tem sido intensivamente estudado nos últimos anos⁸²⁻⁸⁵. Os processos redox de alguns sistemas contendo estas espécies já foram estudados em nosso grupo e foi mostrado que o ânion surfactante permanece inserido na matriz polimérica devido ao seu caráter bipolar, tornando o polímero flexível, estável, eletroativo e condutor^{45,46,49,52,86,87}. Alguns dispositivos eletrocromicos já foram desenvolvidos em nosso grupo^{54-56,58,88,89,128}, incluindo a montagem de protótipos.

* Na terminologia eletrocromica internacional, têm-se os seguintes sinônimos: eficiência eletrocromica = coloration efficiency; estabilidade = cycle life or lifetime; memória óptica = memory effect; contraste óptico = write-erase efficiency.

IV.1.2. Tecnologia presente e demanda industrial

Com relação às características atrativas dos polímeros condutores, mais de duas décadas de pesquisa e desenvolvimento feitas por um grande número de pesquisadores não foram suficientes para promover o desenvolvimento de dispositivos em grande escala e para introduzi-los no mercado. A causa disto são os avanços na tecnologia competitiva de cristais líquidos e LED (*light emitting diodes*) e a carência de materiais com tempo de resposta curto e estabilidade ao uso satisfatórios.

Pode ser encontrada na literatura uma grande variedade de celas eletrocromicas para uso em *displays*, na maioria materiais inorgânicos, mas muitas não são apropriadas para uma aplicação comercial. Para *displays*, o tempo de resposta deve ser menor que três segundos e deve possuir uma estabilidade de 500.000 ciclos por ano²⁹. Além disso, montar um *display* não é uma tarefa fácil pois não podem ser construídos com apenas uma cela eletrocromica como em uma "janela eletrocromica". Eles precisam ser montados com um arranjo de pequenas celas (pixels) e isso dificulta a montagem de protótipos. Atualmente, a demanda do mercado para *displays* eletrocromicos é muito baixa, mesmo para os sistemas baseados no WO₃. O maior obstáculo encontrado nesta área é a falta de materiais quimicamente estáveis. Estes materiais devem ser ciclados entre suas formas oxidada e reduzida por um grande número de vezes. Este "grande número de vezes" seria 10.000-100.000 para janelas eletrocromicas e 1.000.000 de vezes ou mais para *displays*²⁹.

Considerando a demanda industrial, o requerimento principal feito pelos clientes é a garantia de funcionamento por 20 anos ou mais⁹⁰. De acordo com Lampert e cols.⁹¹, os DEC devem ainda sobreviver a vários fatores como, exposição à radiação solar, faixa de temperatura ampla, choque térmico, umidade, chuva e poluentes. Além disso, testes de durabilidade acelerados mostram que, para aplicações em ambiente interno, é necessária uma estabilidade de 100.000 ciclos (com temperaturas variando entre -20 e 50 °C) e para aplicação arquitetônica externa 60.000 ciclos (com temperaturas variando entre -20 e 65 °C), com contraste óptico de no mínimo 30%. Contudo, os polímeros condutores já estão atraindo interesse de companhias japonesas. Além do polipirrol e politiofeno, a polianilina é um dos polímeros orgânicos mais favorecidos para aplicações eletrocromicas²⁹.

IV.2. Parte experimental

IV.2.1. Materiais, reagentes e equipamentos

Materiais

Eletrodo de trabalho: ITO-PET-60[®], Innovative Sputtering Technology S. A., resistência de 60 Ω/\square com espessura total de 175 μm .

Eletrodo de referência: fio de prata, Aldrich Inc., diâmetro de 0,25 mm, pureza de 99,99%

Contra-eletrodo: fio de platina, Degussa S. A., diâmetro de 0,5 mm, pureza de 99,99%

Reagentes

Pirrol: Aldrich, p.a., destilado sob vácuo e armazenado em atmosfera de argônio a $T \leq 0^\circ \text{C}$.

Dodecilsulfato de sódio: Aldrich Inc., 98%, usado como recebido.

Índigo carmim: Aldrich 94%, usado como recebido.

Baytron-P[®] (PEDT-PSA): Bayer S. A., usado como recebido.

Carbonato de propileno (CP): Riedel-de-Haën, 99%, usado como recebido.

Poli(epicloridrina-co-óxido de etileno), co-mônômeros em proporção 50:50, Daiso Co. Ltd., Osaka, Japão.

Perclorato de lítio (LiClO_4): Aldrich, 95%, usado como recebido.

Equipamentos

Sínteses, Caracterizações eletroquímicas e espectroeletroquímicas: espectrofotômetro Vectra HP8452A (470-1100nm); controlador de temperatura Peltier HP89090A; potenciostato/galvanostato Omnimetra PG-05.

Medidas de espessura dos filmes: Rugosímetro Alpha-Step 100, Tencor.

Espectroscopia de impedância eletroquímica: potenciostato/galvanostato EG&G PAR273A interfaceado a um analisador de resposta de frequência Schlumberger SI 1255.

IV.2.2. Preparação dos eletrólitos líquido e polimérico

Polimérico: o elastômero P(EPI-EO) foi purificado por dissolução em tetrahidrofurano (THF) seguido por coagulação em metanol e seco sob vácuo. O material foi dissolvido em THF e adicionou-se LiClO_4 usando uma razão de 6,68 entre oxigênio do elastômero e lítio proveniente do sal (23,3% em massa), (P(EPI-EO)/ LiClO_4). Este eletrólito apresenta uma condutividade iônica de 10^{-5}Scm^{-1} a 30°C ⁹².

Líquido: solução $1,0 \text{ molL}^{-1}$ de LiClO_4 em carbonato de propileno (CP/LiClO_4).

IV.2.3. Montagem dos dispositivos

Com P(EPI-EO) como eletrólito: Uma fina camada da solução do eletrólito polimérico foi distribuída sobre o eletrodo de PEDT-PSA e o solvente foi evaporado até atingir uma consistência viscosa suficiente que permitisse a “colagem” com o eletrodo de PPI-DS-IC. A espessura da camada eletrolítica foi controlada com um espaçador (fita adesiva, ca. $35 \mu\text{m}$).

Com CP/LiClO₄ como eletrólito: Do mesmo modo acima, a solução foi distribuída sobre eletrodos de PEDT-PSA e logo após foi feita a adesão entre os eletrodos. As caracterizações foram feitas em uma sala com temperatura controlada (20°C) e umidade relativa de ca. 45%.

Todos os dispositivos foram montados sob condições atmosféricas.

IV.3. Resultados

IV.3.1. Preparação e caracterização dos filmes de PEDT-PSA

Tendo em vista que um dos dispositivos seria montado utilizando o CP/LiClO_4 (eletrólito líquido), as caracterizações iniciais do PEDT-PSA e do PPI-DS-IC foram feitas separadamente nesta mesma solução eletrolítica. Este estudo inicial teve como finalidade definir os potenciais redox dos materiais opticamente ativos, otimizar o contraste óptico e ajustar a carga de oxidação e redução através do controle da espessura dos filmes. Para um bom desempenho do dispositivo, é necessário que as cargas de oxidação e redução dos dois materiais sejam iguais ou bem próximas (com desvio máximo de 10%, de acordo com M. Mastragostino⁹³). Os filmes de PEDT-PSA foram preparados por evaporação sobre eletrodos de ITO-PET devidamente limpos e com área ($1,0 \text{ cm}^2$) limitada por uma fita adesiva que, teve também a função de espaçador (ca. $35 \mu\text{m}$). Para otimizar o contraste óptico do PEDT-PSA, foram preparados filmes finos diluindo-se a solução original em água bidestilada e desionizada. Com isso, obtivemos filmes de diferentes espessuras conforme mostra a Tabela IV.1.

ensaio	diluição	espessura $\pm 0,1 / \mu\text{m}$
1	5X	1,5
2	10X	0,8
3	15X	0,6
4	20X	0,4

Tabela IV.1 - Valores de espessura medidos para os filmes de PEDT-PSA, em função da diluição da amostra original recebida.

Foram feitos experimentos de cronoamperometria com aquisição simultânea dos espectros de transmitância, em uma solução de CP/LiClO₄ 1,0 molL⁻¹ para cálculo das cargas de redução/oxidação e determinação do contraste óptico, Figura IV.1.

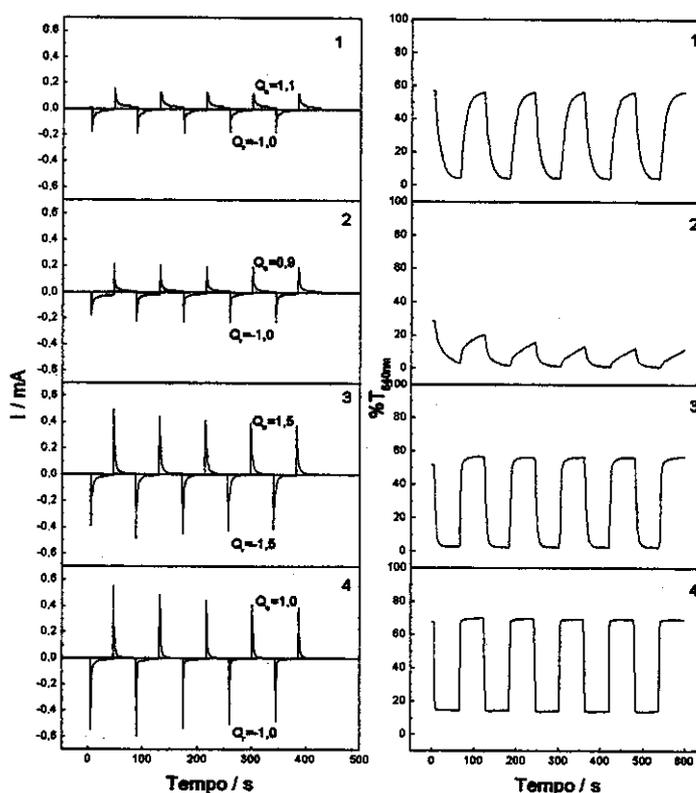


Figura IV.1 - Cronoamperogramas para filmes de PEDT-PSA preparados com diferentes espessuras (lado esquerdo) e contraste óptico a 640 nm durante os ciclos de carga/descarga (-1,0 e 1,0 V vs. Ag⁰), lado direito. Estão indicadas as cargas de oxidação (Q_o) e redução (Q_r) durante o 4^o ciclo, em mCcm⁻².

Pode-se observar que o filme com espessura de $0,4 \mu\text{m}$ (ensaio 4 da Tabela IV.1) apresenta maior contraste óptico e também menor tempo de resposta, *i.e.*, 56% (640 nm) e 8 s, respectivamente. Deste modo, utilizamos eletrodos de PEDT-PSA com esta espessura como material complementar na montagem do dispositivo electrocrômico. Também foram realizados testes de estabilidade deste eletrodo com a aplicação de 3000 ciclos de carga/descarga. Os resultados são apresentados na Figura IV.2.

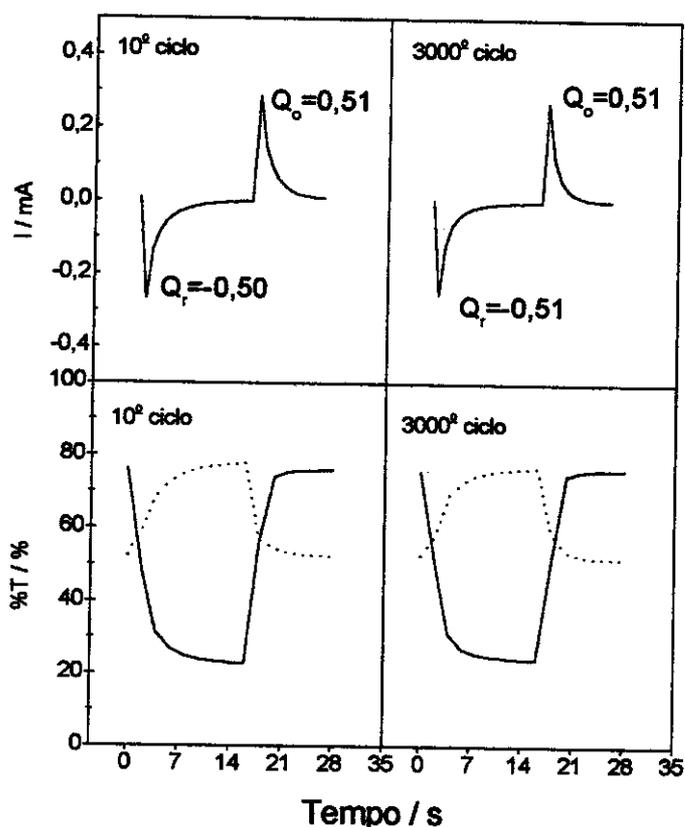


Figura IV.2 - Cronoamperometrias simultâneas a medidas de %T em função do tempo (—)1100nm e (---) 640nm durante ciclos de carga/descarga em $-0,8$ e $0,7$ V (vs. Ag°) para o PEDT-PSA preparado com $0,4 \mu\text{m}$ de espessura. Valores das Q_o e Q_r em mC.

Através da Figura IV.2 podemos observar que, após 3000 ciclos de carga/descarga, os filmes de PEDT-PSA possuem uma boa estabilidade, apresentando eficiência Coulômbica de 100% e bom contraste óptico na região visível (640 nm) e infravermelho próximo (1100 nm), *i.e.*, 52% e 25%, respectivamente. A eficiência electrocrômica (η) foi calculada em ca. $990 \text{ cm}^2\text{C}^{-1}$ em 640 nm. Dentre os materiais electrocrômicos encontrados na

literatura, os óxidos inorgânicos destacavam-se por suas altas η (por exemplo, para o WO_3 preparado por *sputtering*^{32,94}, alcançando valores de $115 \text{ cm}^2\text{C}^{-1}$ em 633 nm). A explicação para a alta η do PEDT-PSA não é pelo fato de que este possui uma alta variação de cor mas devida à sua baixa carga de oxidação e redução quando comparado com os demais materiais.

IV.3.2. Preparação e caracterização dos filmes de PPI-DS-IC

Filmes de PPI-DS-IC foram sintetizados eletroquimicamente sobre eletrodos de ITO-PET (previamente recobertos com uma camada fina de Au-Co) por dois diferentes métodos, potenciostático e galvanostático, com a finalidade de testar qual método proporcionaria uma melhor estabilidade frente a ciclos de carga e descarga. Utilizamos um fio de platina como contra-eletrodo e $\text{Ag}|\text{AgCl}$ como eletrodo de referência. As caracterizações espectroeletroquímicas foram feitas em solução de CP/LiClO_4 usando-se os mesmos eletrodos acima. Por apresentar alto contraste óptico e estabilidade acima de 3×10^3 ciclos redox, foi utilizado um filme de PPI-DS-IC sintetizado nas condições descritas no ensaio C da Tabela III.2. Foram feitos experimentos de cronoamperometria para verificar as cargas de oxidação e redução e os resultados são apresentados na Figura IV.3.

Como mencionado anteriormente, os eletrodos usados na montagem do DEC devem possuir cargas de oxidação e redução bem próximas para que seja otimizado o aproveitamento das cargas e descargas durante seu funcionamento. A esse fato se dá o nome de “balanceamento das cargas” dos eletrodos. Se compararmos a Figura IV.2 com a Figura IV.3 podemos notar que as Q_o e Q_r são muito diferentes e, portanto, os filmes de PPI-DS-IC devem ser sintetizados com menor espessura para que os valores das cargas sejam próximas às Q_o e Q_r do PEDT-PSA.

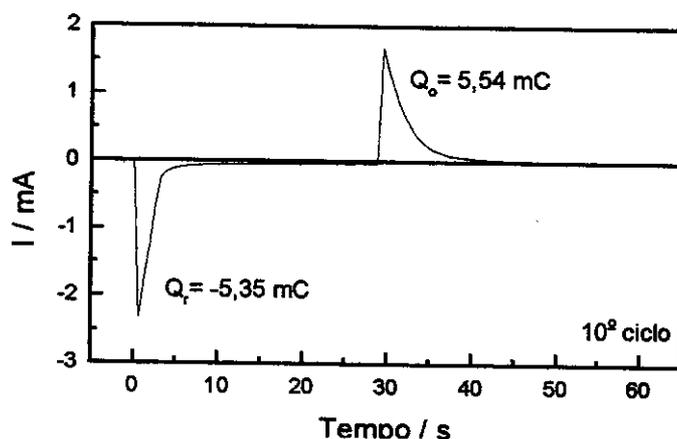


Figura IV.3 - Cronoamperograma (-0,8 e 0,7 V vs. Ag^0) para o filme de PPI-DS-IC em CP/LiClO_4 .

Foram realizados vários experimentos variando-se a espessura dos filmes de PPI-DS-IC através da variação da carga de síntese (galvanostática) e com isso foi possível constatar que filmes de PPI-DS-IC preparados com densidades de carga de síntese (J_{Qs}) de ca. 20 mCcm^{-2} possuem Q_o e Q_r próximas ao PEDT-PSA. Embora tenhamos conseguido sintetizar filmes com Q_o e Q_r desejadas, testes de estabilidade mostraram que tais filmes não suportam acima de 500 ciclos de carga/descarga, devido provavelmente, à menor aderência e menor espessura. Com isso, com o intuito de melhorar a estabilidade destes filmes, foram feitos experimentos trocando-se o método de síntese, *i.e.*, de galvanostática para potencioestática. Os resultados podem ser verificados na Figura IV.4.

Podemos observar que filmes de PPI-DS-IC sintetizados potencioestaticamente, embora possuam menores Q_o e Q_r , possuem maior estabilidade em função do número de ciclos aplicados. Assim, optamos por preparar filmes de PPI-DS-IC através de síntese potencioestática (0,9 V vs. Ag^0), com J_{Qs} de 20 mCcm^{-2} , para serem usados na montagem do DEC. Este filmes possuem Q_o e Q_r de ca. $0,9 \text{ mCcm}^{-2}$. Como mencionado, os valores de Q_o e Q_r devem ser o mais próximos possíveis entre os dois materiais eletrocromicos usados na montagem do dispositivo. Pode-se notar que Q_o e Q_r do PPI-DS-IC usado no dispositivo é muito maior. Isso foi feito propositavelmente, pois o PPI-DS-IC perde capacidade de Q_o e Q_r muito rapidamente durante os ciclos redox (*cf.* Figura IV.4)

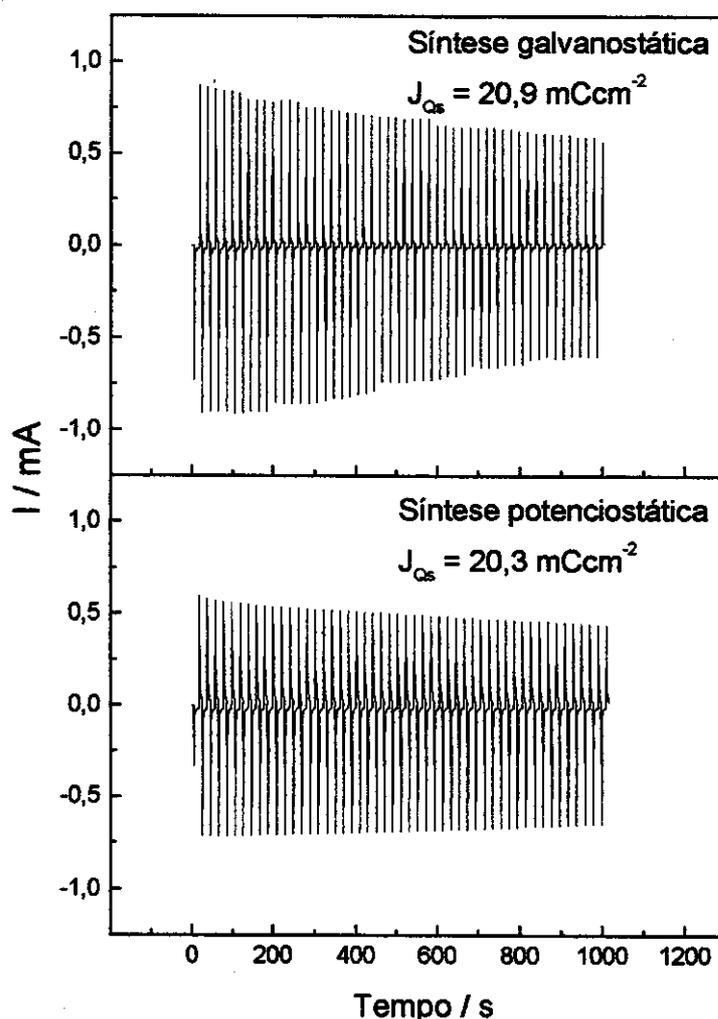


Figura IV.4 - 1^o ao 50^o ciclo de carga/descarga (-0,8 e 0,7 vs. Ag^o) para filmes de PPI-DS-IC sintetizados sob diferentes condições, ambos sobre eletrodos de ITO-PET.

IV.3.3. Dispositivos electrocrômicos

IV.3.3.1. Determinação dos potenciais de funcionamento

Devido à impossibilidade de trabalhar-se com um eletrodo de referência padrão entre os eletrodos do dispositivo, foi necessário realizar uma voltametria cíclica em uma ampla faixa de potencial utilizando o próprio eletrodo de PEDT-PSA como referência. Durante essa voltametria, foram feitas aquisições de espectros (470-1100nm) a cada 10 s para observar qual seria a faixa de potencial onde ocorre a maior variação de transmitância dos dispositivos. Após a escolha dos potenciais adequados, foram realizados experimentos de

cronoamperometria simultâneos a aquisição de espectros entre 470-1100 nm em intervalos de 2 s. Os dispositivos foram montados sob duas configurações:

Líquida, montado com eletrólito líquido, símbolo DiL:



Sólida, montado com eletrólito polimérico, símbolo DiS:



Após a montagem dos dispositivos sólido (DiS) e líquido (DiL), com cerca de 0,4 mm de espessura total, foi feita uma voltametria cíclica em uma ampla faixa de potencial (-2,5 a 4,0 V vs. PEDT-PSA) para determinar qual a menor faixa de potencial suficiente e necessária para uma boa variação de cor, Figura IV.5. Para executar os demais testes dos dispositivos, foram escolhidos os potenciais de clareamento -1,5 e de escurecimento +1,5 V por proporcionarem uma bom contraste óptico entre as formas reduzida e oxidada. A Figura IV.6 mostra os dispositivos em funcionamento.

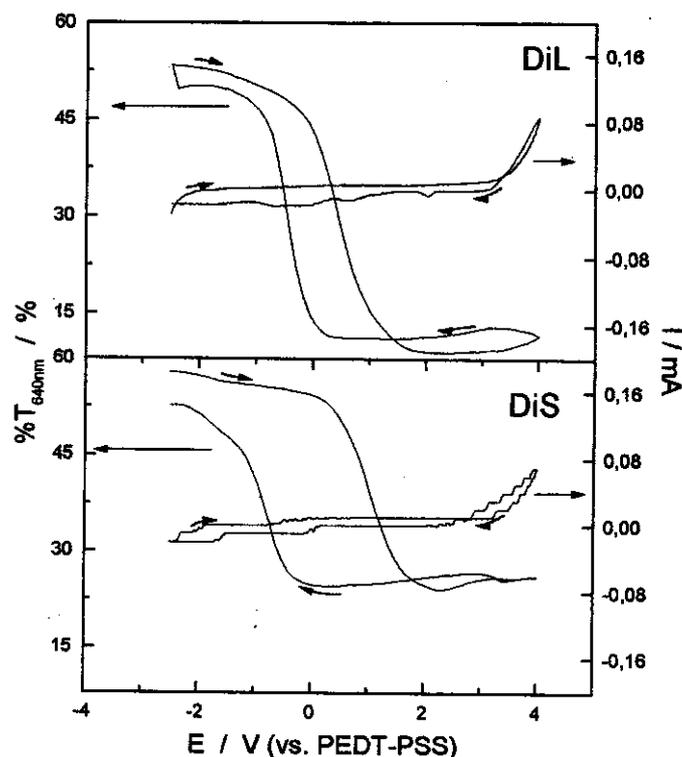


Figura IV.5 - Variação de transmitância em 640nm simultânea a voltametria cíclica (-2,5 a 4,0 V vs. PEDT-PSA) do dispositivo de configuração sólida e líquida.

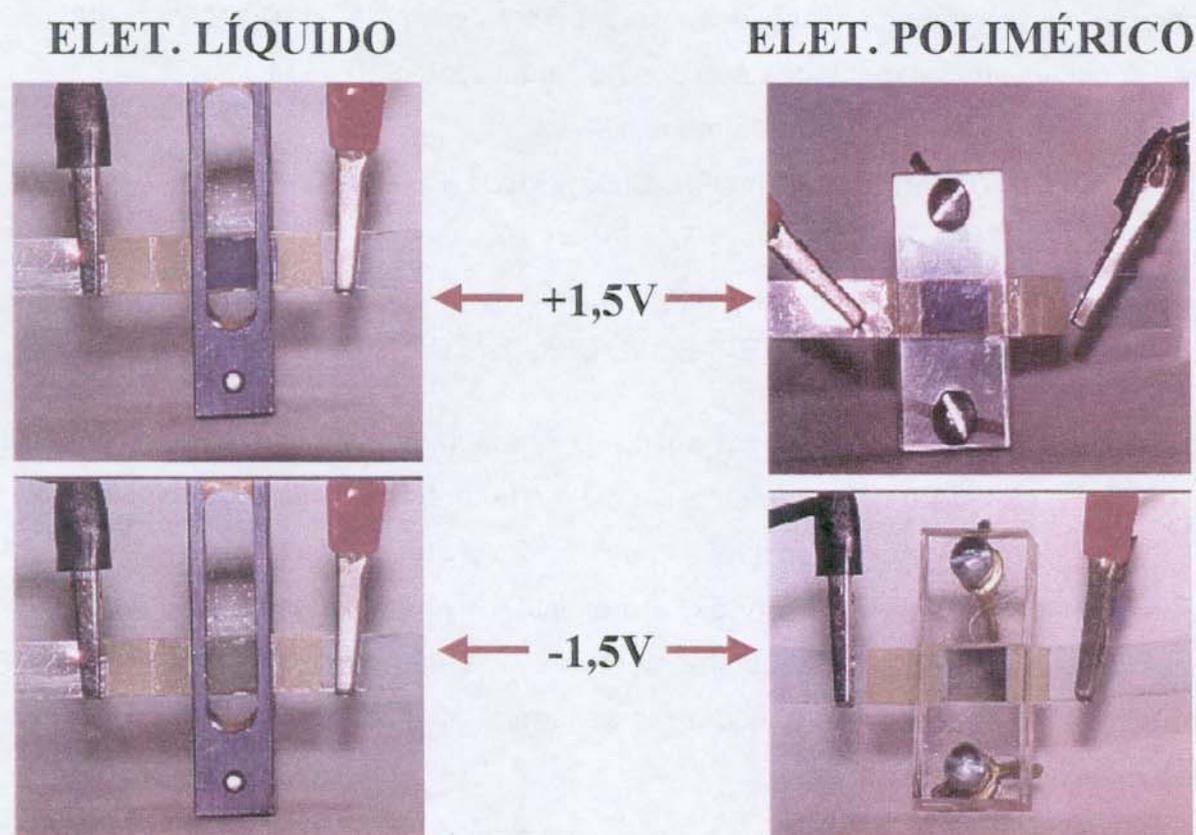


Figura IV.6 - Fotografias dos dispositivos em funcionamento.

IV.3.3.2. Caracterização eletrocromica, estabilidade e memória óptica

A estabilidade dos dois dispositivos foi testada pela aplicação de 500 ciclos de carga/descarga em $-1,5$ e $+1,5$ V com 15 s de duração, como mostra a Figura IV.7.

Através da Figura IV.7 pôde-se calcular as eficiências eletrocromicas (η , de clareamento e escurecimento), os tempos de resposta (τ , de clareamento e escurecimento) e o contraste óptico ($\Delta\%T$), como apresenta a Tabela IV.2.

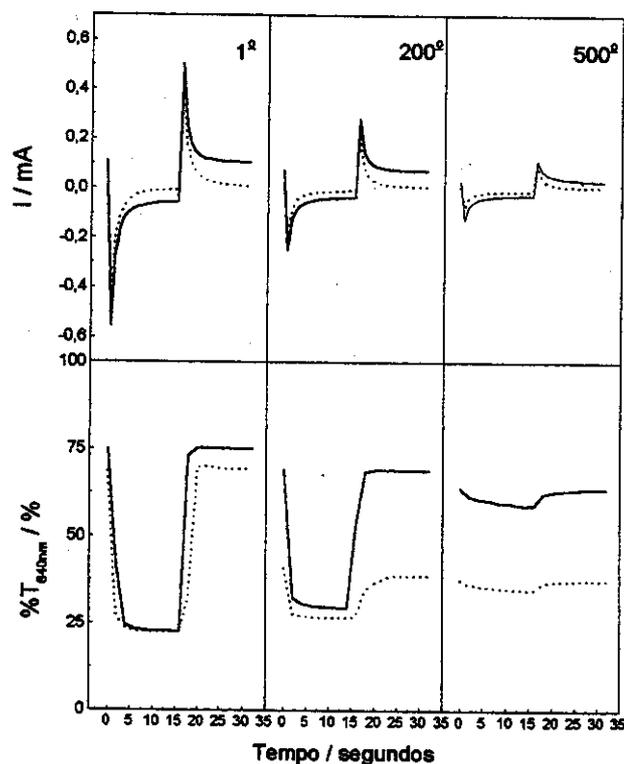


Figura IV.7 - Acima: 1^a, 200^a e 500^a ciclos de carga/descarga para DiS (linhas sólidas) e DiL (linhas pontilhadas) em -1,5 e +1,5 V com 15 segundos de duração cada potencial. Abaixo: Variação de transmitância em 640 nm durante os potenciais aplicados.

n ^o do ciclo	$\eta_{\text{claream}} / \text{cm}^2\text{C}^{-1}$		$\eta_{\text{escurec}} / \text{cm}^2\text{C}^{-1}$		$\tau_{\text{claream.}} / \text{s}$		$\tau_{\text{escurec}} / \text{s}$		$\Delta\%T_{640\text{nm}}$	
	DiS	DiL	DiS	DiL	DiS	DiL	DiS	DiL	DiS	DiL
1	400	710	320	750	9	7	4	4	52	47
200	550	230	360	230	9	7	5	10	40	12
500	80	260	70	240	14	10	8	13	5	3

Tabela IV.2 - Parâmetros electrocrômicos calculados para os dispositivos sólido e líquido.

Nota-se que as propriedades electrocrômicas dos dispositivos tornam-se piores em função do número de ciclos de carga/descarga aplicados. Embora as propriedades electrocrômicas e a estabilidade do PEDT-PSA tenham apresentado bons resultados, os filmes de PPI-DS-IC sintetizados potenciostaticamente não alcançaram estabilidade acima

de 500 ciclos. Isso compromete o tempo de vida dos dispositivos devido à sua degradação e desbalanceamento de cargas provocado por reações redox irreversíveis. Mesmo mostrando pouca estabilidade, o DiS apresentou um aumento nos valores de η , $\Delta\%T$ e diminuição do τ do 1º para o 200º ciclo. Isso evidencia a influencia do não balanceamento de cargas entre os eletrodos pois, durante a preparação, o PPI-DS-IC foi preparado com Q_o e Q_r um pouco maiores que para o PEDT-PSA. Portanto, com o decorrer do experimento cronoamperométrico o PPI-DS-IC perdeu sua capacidade de carga e descarga quando alcançou valores próximos das Q_o e Q_r do PEDT-PSA e assim, o dispositivo apresentou aumento de η , $\Delta\%T$ e diminuição do tempo de resposta indicando que por volta do ciclo número 200 os dois eletrodos estavam com cargas de oxidação e redução muito próximas. A Figura IV.8 apresenta os espectros da forma clara e escura dos dois dispositivos onde podemos visualizar o contraste óptico em função do comprimento de onda. Comparando com outros DEC baseados em polímeros condutores encontrados na literatura^{54-56,58,88,89,128}, podemos afirmar que ambos dispositivos possuem uma excelente variação de cor (30-60%) na região do espectro visível compreendida entre 600 e 700 nm mas, um baixo tempo de vida.

Também foram feitos experimentos para testar a memória óptica dos dispositivos e os resultados estão mostrados na Figura IV.9. O tempo de permanência das colorações do estado reduzido e oxidado foram determinados em circuito aberto após a aplicação dos potenciais -1,5 e 1,5 V, durante 3,5 h. A persistência da coloração em DEC também é um aspecto importante pois está diretamente relacionada a fatores de custo na utilização. Deste modo, são visados DEC com grande memória óptica evitando-se assim a repolarização dos materiais para que o DEC mantenha a coloração desejada. Embora a memória óptica do estado claro seja maior para o DiL e do estado escuro maior para o DiS, podemos dizer que, de maneira geral, é maior para o DiL pois a diferença de transmitância entre seus estados claro e escuro após 3,5 h é de $30\% \pm 4\%$ enquanto para o DiS é igual a $23\% \pm 4\%$.

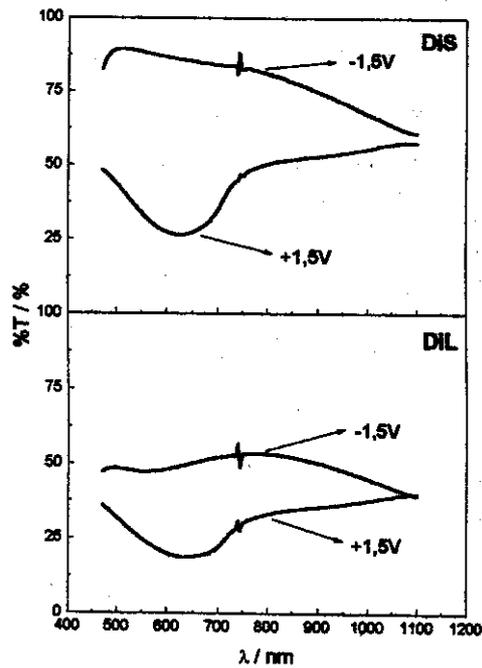


Figura IV.8 - Espectros de transmitância da forma clara (-1,5 V) e escura (+1,5 V) para os dispositivos sólido (DiS) e líquido (DiL) em função do comprimento de onda.

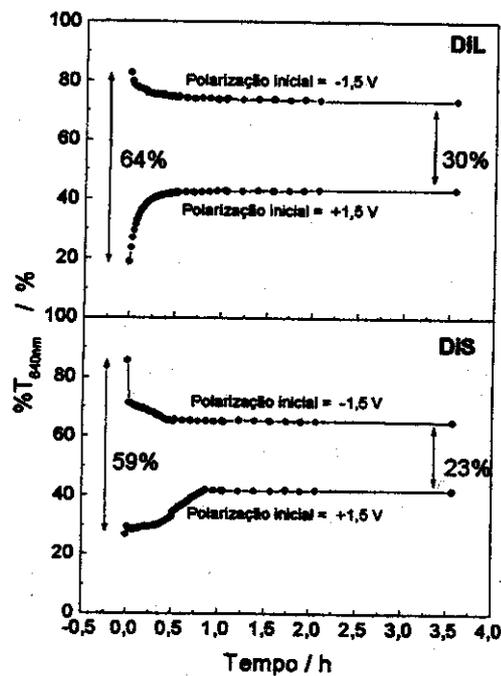


Figura IV.9 - Variação da cor em circuito aberto após a aplicação dos potenciais mostrando a memória óptica dos dispositivos.

IV.3.3.3. Espectroscopia de impedância electroquímica (EIE)

Os dispositivos (DiS e DiL) foram devidamente conectados ao sistema de medidas e foram aplicadas perturbações senoidais de tensão de $\pm 0,010$ V em diferentes potenciais de polarização (entre -1,5, 0,0 e 1,5 V), com frequências entre 0,01 Hz e 10 kHz. As medidas foram feitas usando um *software* desenvolvido em nosso laboratório.

Este estudos foram feitos para verificar o efeito da camada eletrolítica nas propriedades electrocrômicas dos dispositivos, principalmente o tempo de resposta. Estão apresentados na Figura IV.10 os gráficos de impedância (diagramas de Nyquist) dos dispositivos de configuração sólida e líquida nos potenciais -1,5 (\square), 0,0 (Δ) e +1,5 V (\circ).

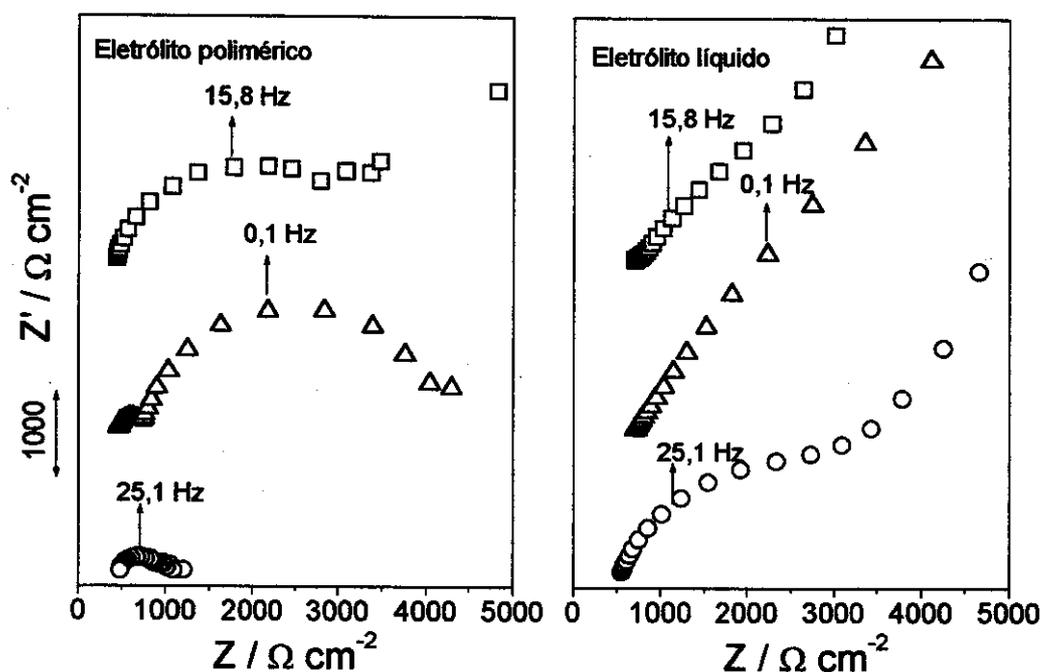


Figura IV.10 - Diagramas de Nyquist para os dispositivos montados com eletrólito líquido e sólido (polimérico) polarizados nos potenciais -1,5 (\square), 0,0 (Δ) e +1,5 V (\circ). Os *diagramas de Nyquist* foram dispostos no sentido vertical para facilitar a visualização.

Os diagramas de Nyquist para os dispositivos foram analisados baseando-se em um circuito *Randles** modificado (Figura IV.11) e usando um *software* apropriado⁹⁵.

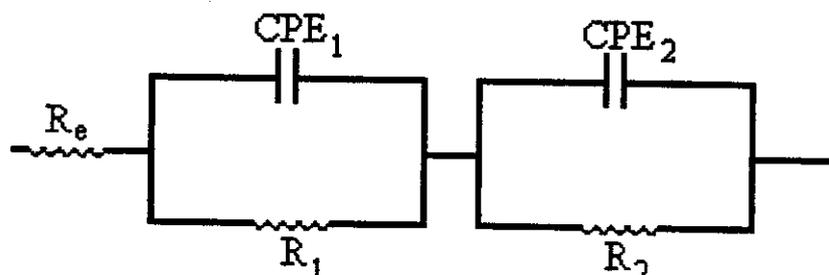


Figura IV.11 - Circuito equivalente obtido para o dispositivo sólido: PET-ITO|PPI-DS-IC||P(EPI-EO)/LiClO₄||PEDT-PSA|ITO-PET.

A resistência imposta pelo eletrólito (R_e) pode ser estimada pela primeira interseção da curva no eixo real Z. Contudo, não resulta no valor real da resistência do eletrólito pois os eletrodos electrocrômicos não são bloqueantes. Assim, em nosso caso, R_e determinado pela primeira interseção ao eixo Z corresponde à soma das resistências devidas ao eletrólito e aos eletrodos (PET-ITO + materiais electrocrômicos). A Tabela IV.3 mostra os valores de R_e determinados.

E / V	CP/LiClO ₄	P(EPI-EO)/LiClO ₄
-1,5	550 ± 50	470 ± 50
0,0	550 ± 50	460 ± 50
1,5	580 ± 50	430 ± 50

Tabela IV.3 - Valores de resistência atribuídos ao eletrólito (R_e em Ω) determinados através dos experimentos de EIE para os dispositivos montados com os diferentes eletrólitos.

* Randles mostrou em 1947 que uma célula electroquímica pode ser representada por um circuito eléctrico equivalente. (Randles, J. E. B., *Disc. Faraday Soc.*, 1947, 1, 11).

Mantendo-se as características dos eletrodos, podemos estimar a resistência devida ao eletrólito. Podemos notar que, ambos eletrólitos CP/LiClO₄ e P(EPI-EO)/LiClO₄ apresentam valores de resistência próximos. Além disso, como esperado, R_e praticamente não varia com o potencial aplicado. À primeira vista, seria esperado obter-se maiores valores de R_e para o eletrólito polimérico, comparando-se com o eletrólito líquido. Contudo, a equivalência entre os R_e é devida provavelmente à água contida no eletrólito polimérico que, de acordo com dados da literatura⁹⁶ pode alcançar condutividade próxima a de eletrólitos líquidos (e.g. 10⁻³ Scm⁻¹ a 97% de umidade relativa).

No presente caso, existem 4 interfaces a serem consideradas: (i) PET-ITO | PPI-DS-IC, (ii) PPI-DS-IC | eletrólito, (iii) eletrólito | PEDT-PSA e (iv) PEDT-PSA | ITO-PET. Segundo o trabalho de Armstrong e cols.⁹⁷, a resistência de transferência de carga relacionada à interface polímero | metal é observada em frequências superiores a 10⁴ Hz. Assim, todos os semicírculos observados em nossos gráficos podem ser atribuídos à interface polímero | eletrólito. A ausência de semicírculos para o dispositivo líquido a -1,5 e 0,0 V indica que, neste caso, algumas das interfaces descritas acima são menos definidas devido ao intumescimento do polímero pelo eletrólito. R₁ é uma resistência de transferência de carga associada à interface polímero | eletrólito e CPE₁ (quando a superfície do eletrodo é irregular, a impedância corresponde a uma resistência em série com um CPE⁹⁸) é um elemento de fase constante, associado à capacitância de dupla camada produzida pelo acúmulo de cargas.

Como esperado, os valores da capacitância de dupla camada (CPE) são mais próximos daqueles obtidos para interfaces do que daqueles encontrados para características de *bulk*⁹⁷. A Tabela IV.4 mostra os resultados dos parâmetros calculados através dos experimentos de EIE para o dispositivo montado com o eletrólito polimérico.

Em potenciais negativos temos tal situação: PPI-DS-IC reduzido, caráter semicondutor e PEDT-PSA oxidado, caráter condutor. Portanto o aumento de R_e na direção -1,5→1,5 V indica que a redução do PEDT-PSA exerce papel predominante sobre o sistema tornando-o mais resistivo. Observamos em 0,0 V o aparecimento de dois semicírculos, que foram atribuídos às interfaces polímero | eletrólito, devido aos seus estados parcialmente condutores. Na direção 1,5→-1,5 V temos o PPI-DS-IC reduzindo e o PEDT-PSA oxidando e observamos o desaparecimento do primeiro semicírculo devido à interface metal | polímero,

indicando que o PEDT-PSA no estado condutor apresenta comportamento próximo a um sistema metálico.

E/V	$R_e / \Omega\text{cm}^{-2}$	$R_1 / \Omega\text{cm}^{-2}$	$R_2 / \Omega\text{cm}^{-2}$	$CPE_1 / \Omega\text{s}^{-n}$	$CPE_2 / \Omega\text{s}^{-n}$
-1,5	430 ± 50	$3,0 \times 10^3$	inexistente	9×10^{-6}	inexistente
0,0	460 ± 50	280	$3,4 \times 10^3$	2×10^{-5}	5×10^{-4}
1,5	470 ± 50	450	inexistente	4×10^{-5}	inexistente

Tabela IV.4 - Parâmetros obtidos para o dispositivo sólido em diferentes potenciais de polarização. Erro experimental para cálculo de R_1 , R_2 , CPE_1 e CPE_2 estimado em aproximadamente 20%.

IV.4. Conclusões

A eficiência eletrocromica apresentada nesta etapa do trabalho é maior do que valores encontrados na literatura, mesmo para materiais eletrocromicos inorgânicos⁵. O dispositivo com eletrólito líquido apresentou $\eta_{\text{médio}}$ (média aritmética entre η_{claream} e η_{escurec}) acima de $700 \text{ cm}^2\text{C}^{-1}$ enquanto que o dispositivo montado com eletrólito polimérico apresentou $\eta_{\text{médio}}$ de ca. $360 \text{ cm}^2\text{C}^{-1}$. Em geral, estes valores são atribuídos a um alto contraste óptico, alcançado com uma baixa carga injetada. O melhor valor de η para o dispositivo montado com eletrólito líquido, bem como o menor tempo de resposta, é provavelmente devido ao contato polímero/eletrólito. O eletrólito líquido pode intumescer o polímero com mais facilidade e este fato proporciona um melhor transporte de massa na interface polímero | eletrólito, aumentando assim a razão de transferência eletrônica durante os processos redox.

A montagem de dispositivos utilizando eletrólitos sólido e líquido possibilitou mostrar que a natureza do eletrólito influencia a resposta eletrocromica porém, eletrólitos poliméricos podem ser usados sem que haja diminuição dos parâmetros eletrocromicos, como o tempo de resposta e a variação de cor.

Embora os dispositivos não tenham apresentado boa estabilidade, devido principalmente ao PPI-DS-IC, foi mostrado que podem ser aptos para aplicações tecnológicas após uma melhora nos métodos de montagem e/ou preparação dos filmes.

CAPÍTULO V

Caracterização fotoeletroquímica

V. Caracterização fotoeletroquímica

V.1. Introdução

Atualmente, uma parte considerável dos estudos envolvendo os potenciais usos de materiais orgânicos na tecnologia eletroóptica está relacionada a semicondutores poliméricos. As propriedades elétricas dos polímeros intrinsecamente condutores (PIC) são similares àquelas dos semicondutores inorgânicos convencionais. Isto permite seu uso como fotoeletrodos em células fotoeletroquímicas, as quais podem ser caracterizadas por técnicas fotoeletroquímicas convencionais. Os PIC são materiais fotoativos com propriedades semicondutoras e a interface polímero | solução tem sido estudada, em particular para poli(3-metil-tiofeno)⁹⁹, polipirrol¹⁰⁰ e polianilina¹⁰¹. Os resultados dos efeitos fotoeletroquímicos observados para PIC podem ser interpretados baseando-se em modelos desenvolvidos para semicondutores inorgânicos em contato com uma solução eletrolítica³⁵.

Um aspecto comum de todas as interfaces eletrodo | eletrólito é a presença de camadas eletricamente carregadas (carga iônica do lado do eletrólito e carga eletrônica do lado do eletrodo) e uma capacitância associada a esta interface. Para eletrodos semicondutores, ocorre uma situação especial pois estes materiais possuem uma baixa densidade de portadores de carga. A região eletricamente carregada do lado do semicondutor é muito maior (chamada de região de carga espacial) que aquela do lado do eletrólito e o equilíbrio resultante entre os potenciais do semicondutor e solução eletrolítica gera um campo elétrico que pode ser representado por um entortamento das bandas (de valência e de condução) próximo à interface semicondutor | eletrólito.

Não existe nenhuma maneira de medir diretamente a distribuição de carga na interface, portanto podemos apenas obter informações sobre a distribuição de carga na interface através de medidas de capacitância diferencial³⁴. A capacitância diferencial é definida por $C = dQ/dE$, onde dQ é a carga armazenada quando o potencial é variado dE . A capacitância diferencial de uma interface semicondutor | eletrólito pode ser representada por três capacitâncias em série: capacitância da região de carga espacial (C_{CE}), capacitância da dupla camada de Helmholtz (C_H) e a capacitância de dupla camada de Gouy-Chapman (C_G). Uma vez que as cargas podem ser também localizadas em estados de superfície (níveis de energia devido aos orbitais atômicos localizados próximos à superfície), pode-se representar

uma capacitância de superfície (C_S) em termos de um circuito equivalente composto por capacitâncias em série, *Equação V.1*.

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_G} + \frac{1}{(C_{CE} + C_S)} \quad \text{Equação V.1}$$

Para uma combinação de capacitores em série, a capacitância total é determinada pelo capacitor que apresenta o menor valor. De acordo com as teorias da dupla camada, o lado da interface que contém a menor concentração de portadores de carga sofre a maior variação de potencial quando o potencial aplicado é variado. Para eletrólitos muito concentrados, a contribuição da capacitância de Gouy-Chapman é tão grande que pode ser desconsiderada. A capacitância de Helmholtz é da ordem de 10 a 100 μFcm^{-2} e é muito maior do que a capacitância da região de carga espacial. Deste modo, desconsiderando a existência de estados de superfície, a capacitância total é determinada pela capacitância da região de carga espacial do semicondutor, *Equação V.2*.

$$\frac{1}{C} \cong \frac{1}{C_{CE}} \quad \text{Equação V.2}$$

De acordo com a seção 1.3, o campo elétrico formado na região de carga espacial é representado por um entortamento das bandas. Este campo elétrico é responsável pelo movimento de elétrons e/ou buracos na interface semicondutor | eletrólito quando estes estão em excesso. O potencial em que não existe excesso de cargas é chamado de potencial de carga zero e, nestas condições, não existe campo elétrico e portanto a região de carga espacial desaparece e as bandas não entortam. O potencial no qual ocorre tal situação é chamado de potencial de banda plana, E_{BP} .

Um caso particular ocorre na interface semicondutor | eletrólito quando as bandas são curvadas formando a chamada camada de depleção, W^* . Nestas condições, C_{CE} obedece a relação de Mott-Schottky³⁴, Equação V.3.

$$\frac{1}{C_{CE}^2} = \left(\frac{2}{\epsilon\epsilon_0 qNA^2} \right) \left(E - E_{BP} - \frac{kT}{q} \right) \quad \text{Equação V.3}$$

}

$\epsilon = \text{cte dielétrica do material}$

$\epsilon_0 = \text{permissividade elétrica do vácuo}$

$q = \text{carga do elétron}$

$N = \text{densidade de portadores de carga}$

$A = \text{área do material}$

$E = \text{potencial aplicado}$

$E_{BP} = \text{potencial de banda plana}$

$k = \text{cte de Boltzman}$

$T = \text{temperatura absoluta}$

Os valores de capacitância podem ser calculados a partir de experimentos de voltametria cíclica ac (ou voltametria diferencial), além de espectroscopia de impedância eletroquímica. Durante uma voltametria ac, são registrados valores de corrente capacitiva (I_c) que, podem ser usados para calcular a capacitância, Equação V.4, onde f é a frequência do sinal senoidal e V_{rms} sua amplitude.

$$C = \frac{I_c}{(2\pi f V_{rms})} \quad \text{Equação V.4}$$

* Também chamada de “camada de Mott-Schottky”. É formada após o equilíbrio entre os níveis energéticos do semicondutor e do eletrólito e é caracterizada por uma deficiência de portadores majoritários de carga.

Considerando que a capacitância total C seja equivalente a C_{CE} , a Equação V.4 pode ser usada no cálculo de C_{CE} . Um gráfico de C_{CE}^{-2} vs. E , deve apresentar uma parte linear que, extrapolada ao eixo E , fornece o valor de E_{BP} , onde $E_{BP} = (E - kT/q)$ e sua inclinação é proporcional a $(2/\epsilon\epsilon_0 qNA^2)$, onde pode-se calcular o valor da densidade de portadores de carga, N . Os valores de N calculados, podem ser usados para calcular a espessura da camada de depleção, W , Equação V.5¹⁰², onde E é o valor da interseção em $C_{CE}^{-2} = 0$ no gráfico de Mott-Schottky.

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0 E}{qN}} \quad \text{Equação V.5}$$

Em condições de banda plana, a fotocorrente (I_{ph}) é igual à corrente do semicondutor na ausência de iluminação. Deste modo, podemos usar técnicas fotoeletroquímicas para obter E_{BP} . De acordo com Butler¹⁰³, se considerarmos que a energia do fóton incidente é similar à E_{gap} do semicondutor, a fotocorrente torna-se proporcional à espessura da região de carga espacial. Esta consideração leva à Equação V.6, onde I_0 é a intensidade da luz incidente e α é o coeficiente de absorção do semicondutor. Deste modo, um gráfico de I_{ph}^2 vs. E possuirá uma região linear que intercepta o eixo E em E_{BP} .

$$I_{ph}^2 = 2q \left[\left(\frac{\epsilon\epsilon_0 \alpha^2 I_0}{N} \right) (E - E_{BP}) \right] \quad \text{Equação V.6}$$

Considerando que a geração do par elétron-buraco é essencial para produção de fotocorrente, a absorção óptica de um fóton através da E_{gap} é o processo de absorção dominante em uma cela fotoeletroquímica. A magnitude da absorção óptica é descrito em termos de um coeficiente de absorção (α), que é função do comprimento de onda da luz¹¹⁴.

Existem dois tipos de processos de absorção envolvidos na determinação de α , chamados de absorção *direta* e *indireta* (também chamada de transição direta ou indireta). A variação de α em função da energia do fóton incidente ($h\nu$), pode ser representada pela

Equação V.7, onde A é uma constante e n' dependerá se a transição é direta ($n' = 1$) ou indireta ($n' = 4$).

$$\alpha = A \left(\frac{(h\nu - E_{gap})^{n'}}{h\nu} \right) \quad \text{Equação V.7}$$

Considerando que α seja proporcional à fotocorrente (I_{ph}) e como $h\nu$ é proporcional ao comprimento de onda da luz incidente (λ), a energia do gap e o tipo de transição podem ser determinados através de uma curva $I_{ph}\lambda$ vs. λ , onde a interseção com o eixo x fornece o valor da E_{gap} . Geralmente, são construídos gráficos assumindo $n' = 4$ ($[I_{ph}\lambda^{1/2}]$) e $n' = 1$ ($[I_{ph}\lambda]^2$) vs. λ e o gráfico que apresentar uma linearidade maior é usado na interpretação sobre o tipo de transição. A importância da determinação do tipo de transição é discutida em detalhes na seção V.3.4.2.

Existem trabalhos na literatura sobre o comportamento fotoeletroquímico do PPI usado no recobrimento de semicondutores com a finalidade de minimizar a fotocorrosão¹⁰⁴, sobre sua síntese em múltiplas camadas com outros PIC¹⁰⁵, sobre a incorporação de complexos quimioluminescentes a sua matriz¹⁰⁶ ou sobre suas propriedades em solução não aquosa¹⁰⁷. Filmes de polipirrol dopado com ânions inorgânicos como ClO_4^- foram caracterizados fotoeletroquimicamente por alguns autores e apresentaram características de fotocorrente catódica no estado reduzido indicando um comportamento de semicondutor tipo- p ¹⁰⁸. As propriedades fotoeletroquímicas do PPI-DS já foram estudadas em nosso grupo de pesquisa e os resultados mostraram que este material apresenta valores de fotocorrente de $0,5 \mu A$ quando submetido a um potencial de $-0,3 V$ (vs. $Ag|AgCl$)^{100,108-110}.

V.2. Parte Experimental

V.2.1. Materiais, reagentes e equipamentos

Materiais

Eletrodo de trabalho: Carbono vítreo (EG&G), área ativa: $0,03 \text{ cm}^2$

Eletrodo de referência: $Ag|AgCl$ (3M NaCl), (EG&G), diâmetro de 2 mm

Contra-eletrodo: disco de platina, Degussa S. A., diâmetro de 2 mm, pureza de 99,99%

Cela eletroquímica: Conforme Figura V.1.

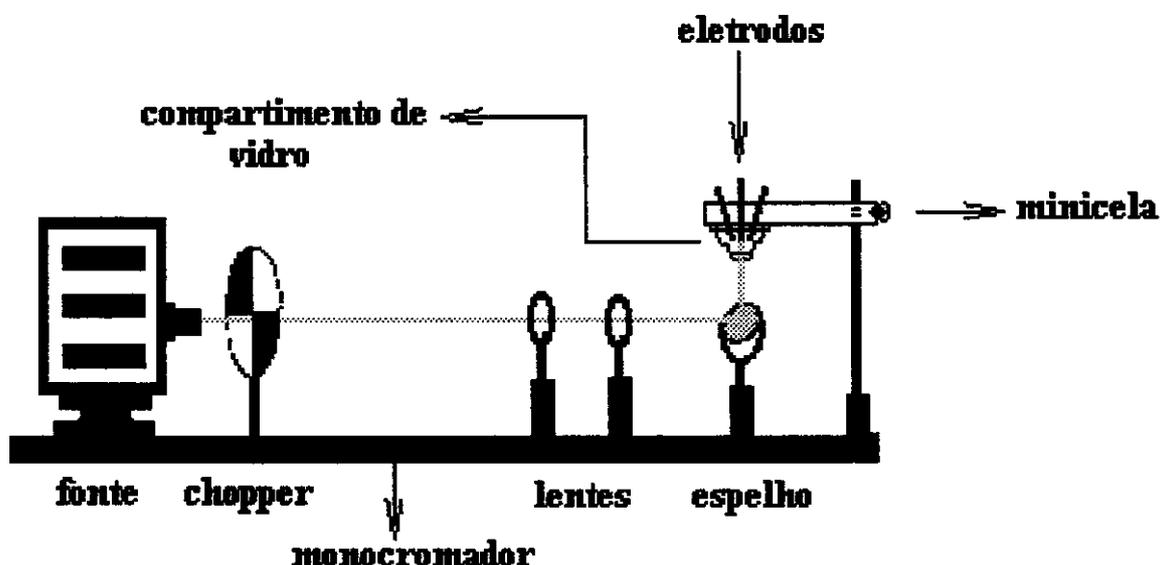


Figura V.1 - Banco óptico com cela EG&G modelo K0264 utilizada na caracterização fotoeletroquímica.

Reagentes

Pirrol: Aldrich, p.a., destilado sob vácuo e armazenado em atmosfera de argônio a $T \leq 0^\circ \text{C}$.

Dodecilsulfato de sódio: Aldrich Inc., 98%, usado como recebido.

Índigo carmim: Aldrich 94%, usado como recebido.

Carbonato de propileno: Riedel-de-Haën, 99%, usado como recebido.

Perclorato de lítio (LiClO_4): Aldrich, Inc., 95%, usado como recebido.

p-benzoquinona: Merck, 99%, usado como recebido.

Equipamentos

Síntese eletroquímica: Potenciostato Autolab (Echo-Chemie, PGSTAT10)

Controlador de temperatura: Peltier HP89090A

Caracterização fotoeletroquímica: Potenciostato Autolab (Eco-Chemie PGSTAT10) interfaceado a computador e amplificador lock-in (EG&G modelo 5210). Irradiação policromática na região UV-Vis com lâmpada de Xe (150 W, Oriel), recortador de luz (chopper) de frequência variável modelo PAR192, filtro de água e lentes colimadoras de quartzo.

V.2.2. Preparação da solução eletrólito + par redox

Tendo em vista que após a caracterização fotoeletroquímica completa dos materiais um dos objetivos é a montagem e caracterização de um dispositivo fotovoltaico utilizando um eletrólito polimérico, os estudos foram iniciados procurando-se trabalhar em meio orgânico e, por isso, optamos pelo carbonato de propileno (CP) como solvente. Utilizamos como par redox a *p*-benzoquinona (BQ) na concentração $2 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$. A função do par redox no eletrólito é transportar os portadores minoritários de carga. Por isso, o potencial redox padrão (E^0_{redox}) desta espécie deve estar localizado entre a banda de valência e de condução do semicondutor para que os processos de transferência de carga (durante o equilíbrio e durante a geração de fotocorrente) aconteçam. Utilizamos o LiClO_4 como sal eletrolítico pois o polipirrol apresenta boa resposta em CP/LiClO_4 e, além disso, o copolímero orgânico P(EPI-EO) com LiClO_4 já foi estudado e apresentou condutividade suficiente (10^{-5} Scm^{-1}) para ser usado como eletrólito⁹². Desta maneira procuramos trabalhar em ambientes semelhantes (orgânicos e com o mesmo sal) para evitar que as propriedades fotoeletroquímicas não fossem muito afetadas quando passássemos à montagem do dispositivo fotoeletroquímico.

V.2.3. Caracterizações fotoeletroquímicas

As caracterizações fotoeletroquímicas dos filmes foram feitas na minicela eletroquímica (Figura V.1). O compartimento de vidro teve seu fundo cortado e no lugar foi colocado um disco de quartzo para poder-se trabalhar com irradiações desde 300 até 780 nm. Para fazer a iluminação por baixo, foi usado um espelho óptico aluminizado de 2,5 cm de diâmetro. O foco do feixe de luz foi controlado através de duas lentes colimadoras. O potenciostato utilizado foi conectado ao amplificador lock-in que, por sua vez, foi conectado ao controlador de frequência do chopper.

A intensidade de luz policromática não foi importante para os experimentos iniciais pois foram apenas qualitativos. Porém, foi ajustada em $\text{ca. } 150 \text{ mWcm}^{-2}$. A solução eletrolítica contendo o par redox foi desoxigenada (5 min) antes do início das medidas. A frequência do chopper foi variada em 5, 25 e 80 Hz. As curvas de fotocorrente vs. potencial foram adquiridas durante experimentos de voltametria cíclica com velocidade de varredura

de 10 mVs^{-1} . As soluções de síntese foram preparadas com $0,05 \text{ molL}^{-1}$ de pirrol, $0,1 \text{ molL}^{-1}$ de DSNa e/ou $5 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ de IC.

V.3. Resultados

V.3.1. Variação da espessura dos filmes

Os filmes foram preparados usando-se diferentes valores de densidade de carga, e, conseqüentemente, obtendo-se filmes de diferentes espessuras, Tabela V.1. As espessuras destes filmes não puderam ser medidas pois a síntese foi feita sobre a superfície do eletrodo de carbono vítreo que, possui um formato tubular (com a ponta de carbono vítreo). De qualquer modo, o filme que apresentou os melhores resultados teve sua espessura estimada através de medidas sobre placas de platina.

$J_{Qs} / \text{mCcm}^{-2}$	I / mA	Tempo de síntese / s
50	0,1	16
150	0,1	47
300	0,1	94
600	0,1	188

Tabela V.1 – Variação da densidade de carga de síntese (J_{Qs}) na preparação do PPI-DS e PPI-DS-IC para estudo da influência da espessura dos filmes na fotocorrente.

É importante salientar que essa caracterização inicial teve como finalidade verificar a influência do corante e estudar o efeito da espessura na fotocorrente. A caracterização fotoeletroquímica dos filmes foi iniciada por curvas de fotocorrente vs. tempo (fotocronoamperometria) variando-se a espessura dos filmes e a frequência do chopper em $E_{\text{aplicado}} = 0 \text{ V}$ (vs. Ag|AgCl) e com iluminação policromática. A técnica mais conveniente e sensível para estudar a fotocorrente gerada por um material consiste da irradiação deste com luz modulada, através de um chopper (obturador) que controla a frequência da incidência de luz e a detecção da corrente é feita através de um amplificador lock-in. Este aparelho detecta todo o sinal de corrente do sistema e separa apenas o sinal da corrente que possui a mesma frequência do chopper. Se o chopper controla a frequência da incidência de luz na amostra, o

resultado será a corrente proveniente da iluminação, que já está separada do valor da corrente no escuro¹¹¹. A Figura V.2 mostra a fotocorrente em função do tempo para o PPI-DS e PPI-DS-IC preparados com diferentes espessuras (ou diferentes J_{Qs}).

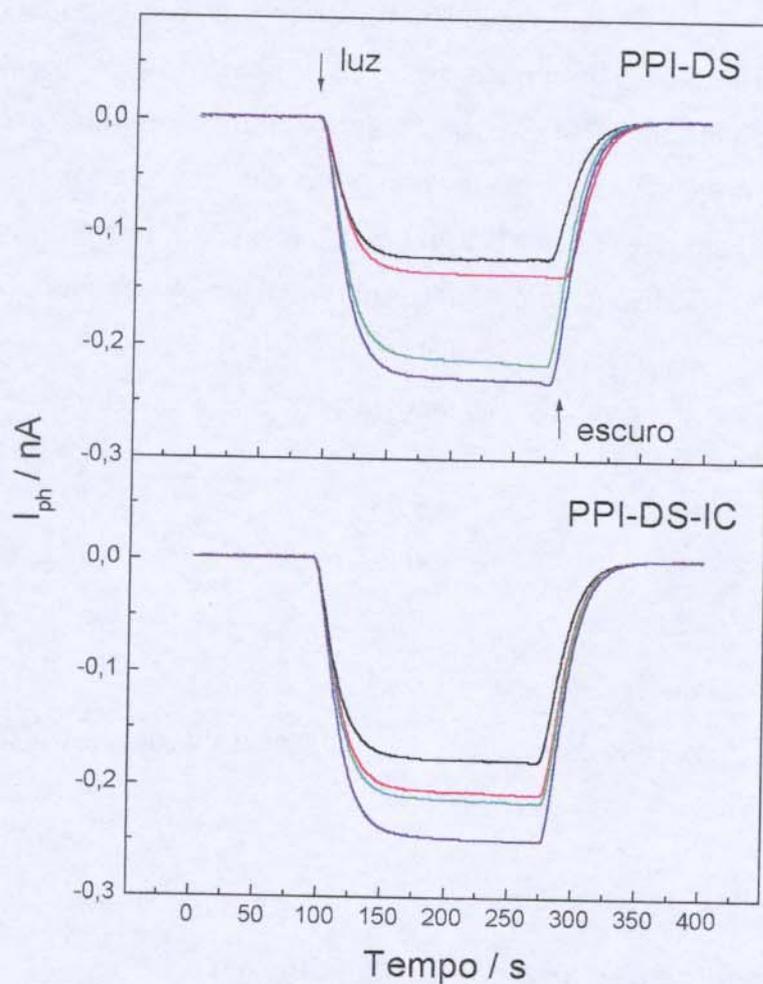


Figura V.2 - Fotocorrente em função do tempo medida em potencial de circuito aberto. Filmes preparados com densidade de carga de: (—) 50 $mCcm^{-2}$; (—) 150 $mCcm^{-2}$; (—) 300 $mCcm^{-2}$; (—) 600 $mCcm^{-2}$. Frequência do chopper: 25 Hz, em solução $2 \times 10^{-3} molL^{-1}$ de *p*-benzoquinona com $0,1 molL^{-1} LiClO_4$ em carbonato de propileno.

Observa-se que, exceto para o filme sintetizado a 300 mCcm^{-2} , todos os demais filmes de PPI-DS-IC apresentaram maior fotocorrente quando comparados aos filmes de PPI-DS sintetizados com a mesma densidade de carga*.

A Tabela V.2 apresenta a variação de I_{ph} em função da espessura dos filmes de PPI-DS e PPI-DS-IC. Observa-se um aumento da fotocorrente com a espessura dos filmes e a intensificação da fotocorrente pela incorporação de IC à matriz do PPI-DS. Para densidade de carga de 150 mCcm^{-2} o filme de PPI-DS-IC apresentou maior aumento de fotocorrente em relação ao PPI-DS. Por isso, a partir deste ponto, foram preparados filmes com esta densidade de carga para as demais caracterizações. Medidas sobre placas de platina mostraram que filmes com $J_{Qs} = 150 \text{ mCcm}^{-2}$ possuem uma espessura de ca. $0,4 \mu\text{m}$.

$J_{Qs} / \text{mCcm}^{-2}$	I_{ph} máxima para PPI-DS / nA	I_{ph} máxima para PPI-DS-IC / nA	aumento da fotocorrente / %
50	0,12	0,18	$30,0 \pm 2$
150	0,14	0,20	$35,0 \pm 2$
300	0,21	0,22	$3,7 \pm 0,4$
600	0,23	0,25	$6,8 \pm 1$

Tabela V.2 - Aumento da fotocorrente em função da densidade de carga de síntese e da adição de IC.

V.3.2. Variação da frequência do recortador de luz (chopper)

Foram realizados experimentos registrando-se a fotocorrente, no potencial de repouso, em função da frequência do chopper, como mostra a Figura V.3.

* Foram construídos gráficos de J_{Qs} vs. espessura para o PPI-DS e o PPI-DS-IC. Por isso, é possível afirmar que a espessura do PPI-DS e do PPI-DS-IC são muito próximas para uma mesma J_{Qs} .

Podemos verificar que os fotoefeitos são fortemente dependentes da frequência de irradiação incidente. A dependência de I_{ph} com a frequência do chopper fornece uma idéia do tempo de resposta do material em relação à geração de portadores de carga. Em um material com tempo de resposta lento, I_{ph} diminui com o aumento da frequência de luz¹¹². O máximo de fotocorrente observado na ordem de 11 Hz corresponde a um tempo de resposta de ca. 90 ms, alto quando comparado a semicondutores inorgânicos. Este fato é provavelmente devido a lentos rearranjos estruturais das cadeias poliméricas e lenta difusão do contra-íon durante os fotoprocessos (comumente observado para materiais amorfos).

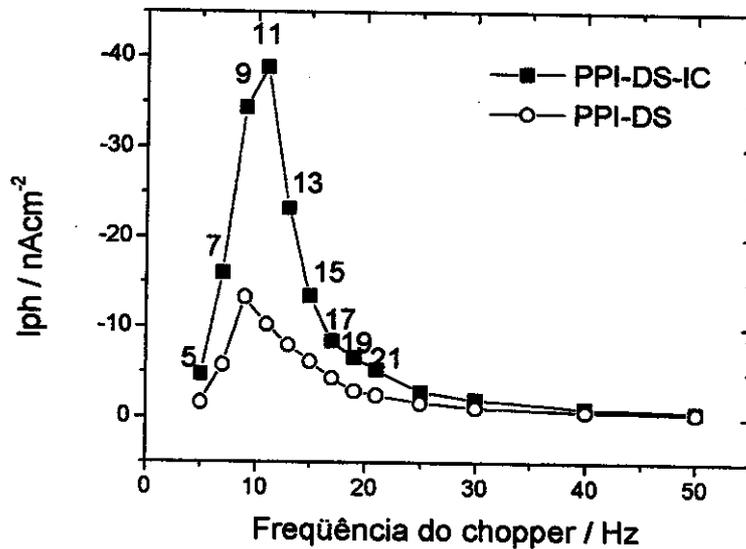


Figura V.3 - Variação da fotocorrente em função da frequência do chopper em solução de carbonato de propileno contendo $0,1 \text{ molL}^{-1}$ de LiClO_4 e $2 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ de *p*-benzoquinona (par redox).

Além disso, a Figura V.3 mostra que o PPI-DS-IC possui um tempo de resposta mais curto ($90 \pm 5 \text{ ms}$) quando comparado ao PPI-DS ($110 \pm 5 \text{ ms}$). Este fato vem comprovar mais uma vez que as moléculas do corante inseridas no polipirrol favorecem o transporte de massa no polímero. Esse experimento é fundamental, pois assim prosseguimos utilizando a frequência do chopper que fornece a maior fotorresposta para cada material, *i.e.*, para o PPI-DS em 9 Hz e para o PPI-DS-IC em 11 Hz.

V.3.3. Curvas de fotocorrente e corrente em função do potencial

Um experimento de voltametria cíclica com aquisição dos valores de fotocorrente com o auxílio de um amplificador lock-in, pode ser feito para verificação dos valores máximos de fotocorrente em função do potencial. A Figura V.4 apresenta as curvas J_{ph} vs. E para o PPI-DS-IC e PPI-DS.

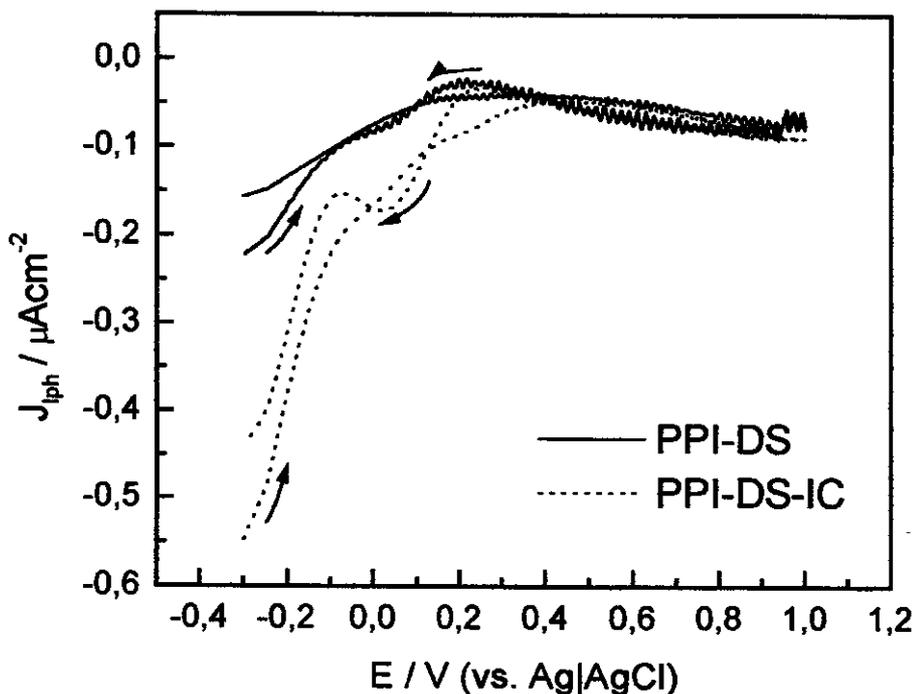


Figura V.4 - Densidade de fotocorrente em função do potencial para o PPI-DS e PPI-DS-IC em solução de carbonato de propileno contendo $0,1 \text{ molL}^{-1}$ de LiClO_4 e $2 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ de *p*-benzoquinona.

Observa-se um comportamento de semiconductor tipo-*p*, com fotocorrente catódica. Maiores valores de I_{ph} são encontrados em potenciais mais negativos, onde o polímero encontra-se na sua forma reduzida. Baixos valores de fotocorrente quando o polímero encontra-se na sua forma oxidada (mais condutora) mostram que, a formação de estados bipolarônicos na região de E_{gap} e o conseqüente aumento da condutividade favorecem a recombinação do par elétron-buraco, diminuindo a fotocorrente.

V.3.4. Cálculo de parâmetros físico-químicos sob iluminação

V.3.4.1. Potencial de banda plana (E_{BP}) e densidade de portadores de carga (N)

Uma das maneiras de determinar-se E_{BP} é através do gráfico de Mott-Schottky³⁴. Para construção deste gráfico são necessários os valores da capacitância em função do potencial ao qual é submetido o material. Isto pode ser obtido utilizando técnicas eletroquímicas. O que difere, na maioria dos casos, é a técnica usada para a obtenção dos valores de capacitância. Segundo Bard e Faulkner³⁴, experimentos de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) podem ser usados para obtenção desses valores, sendo que estes possibilitarão a construção de um gráfico de Mott-Schottky com maior confiabilidade, tendo em vista que a técnica permite a obtenção das diversas capacitâncias separadamente. Os gráficos de EIE são interpretados baseando-se em um método de aproximação de mínimos quadrados e existe um *software* de ajuste muito popular desenvolvido por Boukamp⁹⁵. O aspecto das curvas de EIE é usado para interpretar o sistema em estudo em termos de um circuito elétrico equivalente que fornece alguns parâmetros relacionados às interfaces do sistema, em particular a capacitância de carga espacial, C_{CE} . Devido aos baixos valores encontrados para essas capacitâncias (ca. 10^{-8} Fcm⁻²), torna-se difícil a determinação exata da C_{CE} . Esse desvio inerente à determinação da C_{CE} é potencializado quando seu valor é usado na construção do gráfico de Mott-Schottky onde se utiliza o seu inverso ao quadrado (C_{CE}^{-2}). Deste modo, optamos por utilizar outra maneira de determinação da capacitância, a voltametria *ac*, onde podemos determinar o valor da capacitância total, C (pois $C \cong C_{CE}$, cf. seção V.1).

Um outro método de determinar o E_{BP} sem a necessidade de construção do gráfico de Mott-Schottky, é através da relação de Butler¹⁰³ (Equação V.6). Neste método, os valores de fotocorrente devem ser adquiridos em função do potencial aplicado e deve ser feito através de fotocronoamperometria com valores de I_{ph} adquiridos ponto a ponto.

Através de voltametrias do tipo *ac*, na faixa de potencial onde a corrente capacitiva (I_C , Equação V.4) apresenta um comportamento linear, foi possível determinar a capacitância, C . A vantagem de utilização da voltametria *ac* na determinação dos valores de capacitância é que, por tratar-se de um experimento dinâmico, um maior número de pontos pode ser adquirido, dando origem a curvas de Mott-Schottky mais definidas. A frequência e amplitude do sinal senoidal de potencial foram 250 Hz e $\pm 0,01$ V_{rms}. A Figura V.5 apresenta

os gráficos de Mott-Schottky construídos a partir das voltametrias ac, para o filme de PPI-DS-IC.

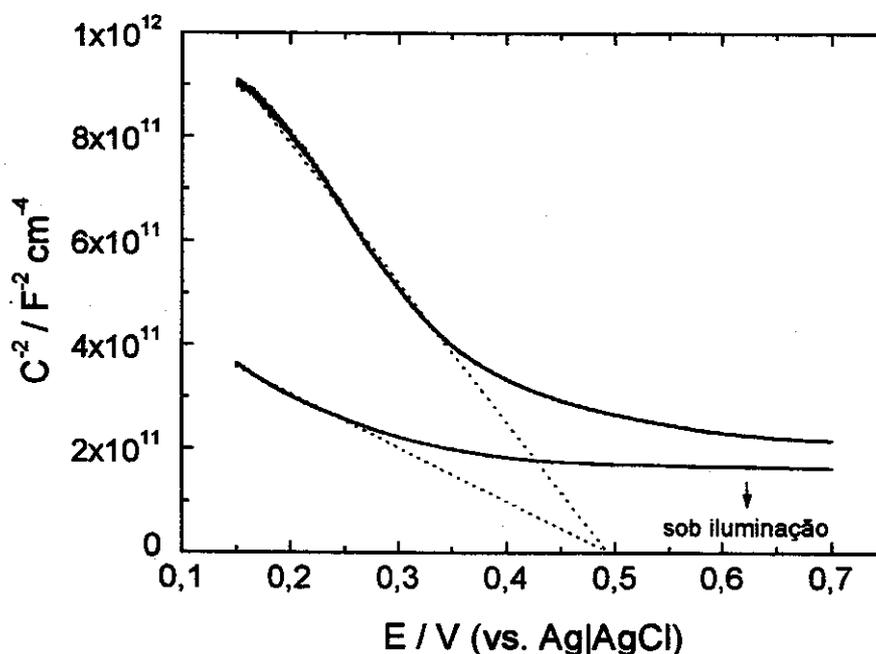


Figura V.5 – Gráfico de Mott-Schottky para PPI-DS-IC sob iluminação com luz policromática e no escuro. Experimento feito em solução de carbonato de propileno contendo $0,1 \text{ molL}^{-1}$ de LiClO_4 e $2 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ de *p*-benzoquinona.

A partir da Figura V.5 é possível determinar E_{BP} e a densidade de portadores de carga (N) que, no caso de semicondutores tipo-*p*, são predominantemente os buracos. Como foram realizados experimentos com o material sob iluminação e no escuro, foi possível o cálculos de E_{BP} e N nestas condições, como mostra a Tabela V.3.

	escuro	iluminado
E_{BP} / V	0,5	0,5
N / cm^{-3}	10^{16}	10^{17}

Tabela V.3 – Valores de E_{BP} e N calculados através do gráfico de Mott-Schottky, para o PPI-DS-IC.

Experimentos realizados com o PPI-DS mostraram que o valor E_{BP} não varia quando este é sintetizado na presença do corante. O $E_{BP} = 0,5$ V, determinado através do gráfico de Mott-Schottky cujas curvas foram construídas com dados de voltametrias *ac*, está de acordo com valores encontrados na literatura para o PPI-DS determinados a partir de experimentos de espectroscopia de impedância eletroquímica^{100,109}. Assumindo que o valor da constante dielétrica do PPI-DS-IC seja igual a do PPI¹¹³ (aproximação), ou seja $\epsilon = 13,6$, pôde-se calcular N . Podemos observar que a densidade de portadores de carga calculado, da ordem de 10^{16} - 10^{17} cm⁻³, está em concordância com valores encontrados na literatura para semicondutores altamente dopados ($\sim 10^{17}$ cm⁻³)³³.

Observamos que N , para o PPI-DS-IC iluminado, aumenta quando comparado a N no escuro. Embora não estejam apresentados os resultados para o PPI-DS, não observamos aumento mensurável para o valor de N quando iluminado. Os valores de N calculados devem ser considerados como valores aproximados, pois o valor da constante dielétrica usada não foi determinado nas mesmas condições experimentais (um valor tabelado para o polipirrol¹¹³). Além disso, consideramos a área geométrica do eletrodo, que é diferente da área real devido à rugosidade do polímero.

Utilizando os valores de N , foi possível calcular a espessura aproximada da região de depleção, W . Os valores calculados foram $W_{\text{escuro}} = 27$ nm e $W_{\text{claro}} = 9$ nm. A espessura da região de depleção é proporcional à deficiência de portadores de carga no material. Portanto, estes resultados sugerem que a deficiência de portadores para o PPI-DS-IC é menor quando o material é iluminado. Este fato provoca a diminuição da espessura da região de depleção e evidencia o efeito sensibilizador do corante.

V.3.4.2. Determinação do tipo de transição

Durante a transição óptica fundamental, o elétron pode ou não conservar seu momento angular de *spin* quando é excitado à banda de condução. No primeiro caso, diz-se transição *direta* e no segundo caso, para a conservação total do momento do elétron, há absorção ou emissão de um quantum de vibração da rede (fônon) e a transição é chamada *indireta*. No processo de absorção direta, um fônon é absorvido com criação de um par elétron-buraco e, em um diagrama de energia vs. vetor de onda, Figura V.6, a transição

direta é representada verticalmente sem mudança no vetor k . No processo de absorção indireta, os elétrons e buracos criados são separados por um vetor de onda k . A transição indireta é representada em uma direção oblíqua, pois as extremidades das bandas de valência e condução são separadas pelo vetor k .

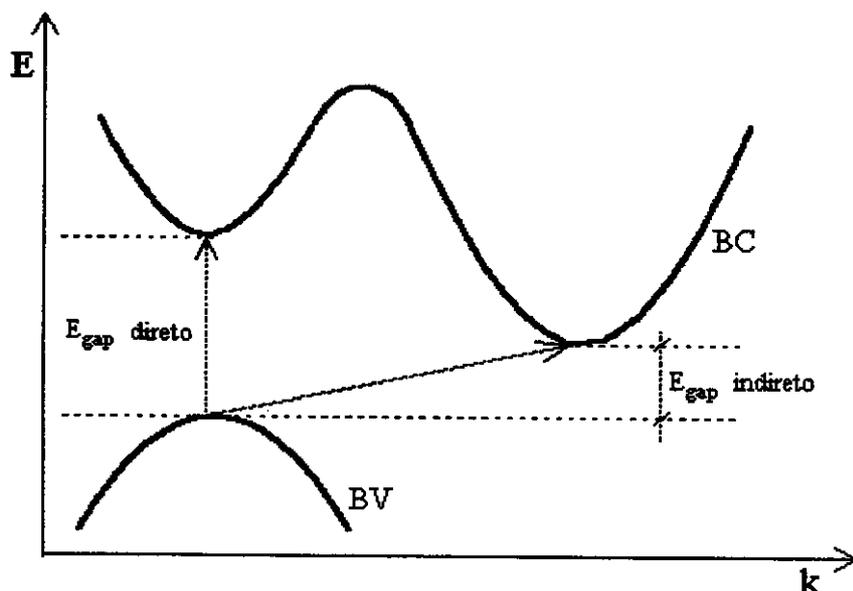


Figura V.6 – Representação dos tipos de transição direta e indireta entre as extremidades das banda de valência e condução para um semicondutor.

A transição *indireta* é proibida pela regras de seleção e tem menor energia que a transição direta. A variação do coeficiente de absorção α com energia do fóton próxima da energia mínima de absorção (E_{gap}) foi dada pela Equação V.7. Na transição *direta*, α aumenta mais rapidamente com o aumento da energia do fóton¹¹⁴. A Figura V.7 apresenta os gráficos de $(I_{\text{ph}}\lambda)^2$ e $(I_{\text{ph}}\lambda)^{1/2}$ em função de λ obtidos para o PPI-DS e PPI-DS-IC. De acordo com dados da literatura, o polipirrol comporta-se predominantemente como um material de gap indireto, com energia de ca. 1,50 a 2,2 eV^{42,100}. Os resultados apresentados na Figura V.7 também sugerem que tanto o PPI-DS como o PPI-DS-IC comportam-se predominantemente como materiais de gap indireto pois as curvas $(I_{\text{ph}}\lambda)^{1/2}$ vs. λ apresentam uma melhor correlação linear na região compreendida entre 2,0-3,0 eV. Observamos que a energia do gap indireto para o PPI-DS é ca. 1,9 eV e para o PPI-DS-IC ca. 2,0 eV. A diferença entre E_{gap} indireto para o PPI-DS e o PPI-DS-IC sugere que este último possui um

maior coeficiente de absorção (α), provavelmente devido às moléculas do corante que possuem um alto coeficiente de extinção molar (ca. $2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$).

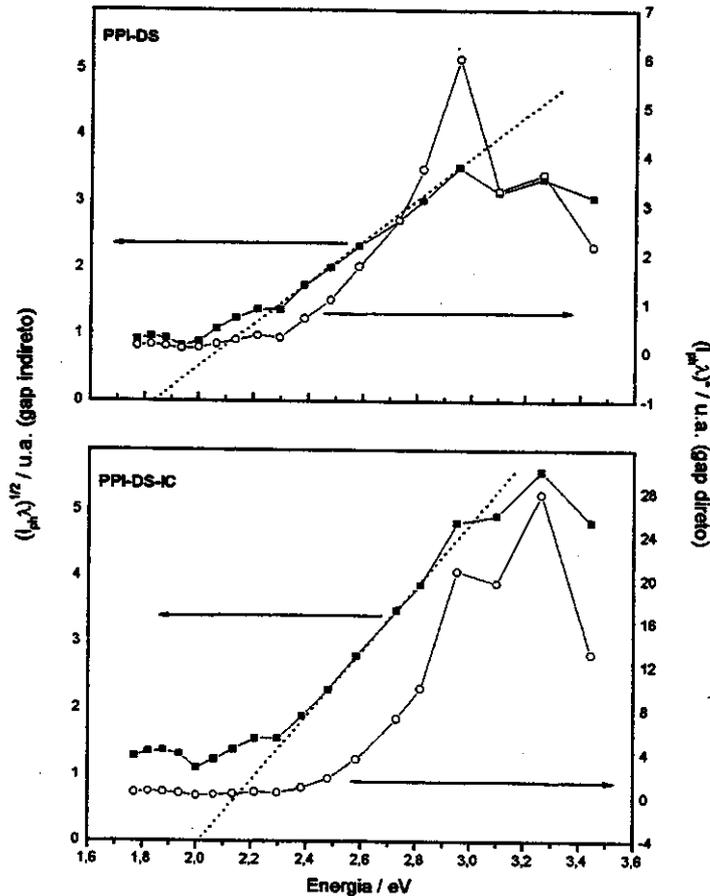


Figura V.7 - $(I_{ph}h\nu)^2$ e $(I_{ph}h\nu)^{1/2}$ em função da energia do fóton incidente. Neste experimento utilizamos um monocromador Jarrell Ash modelo 82-410.

Segundo Fahrenbruch e Bube¹¹⁴, quando um material de gap indireto é usado como componente absorvedor em uma fotocela, seu baixo coeficiente de absorção requer uma maior espessura dos filmes para que estes possam absorver uma maior parte do espectro solar. Além disso, quando materiais de gap direto são usados na montagem de junções *pn*, as perdas por recombinação são maiores e isso afeta o desempenho do material. Por isso, quando materiais de gap direto são usados em heterojunções (junções *pn* entre dois semicondutores diferentes), o segundo material deve possuir E_{gap} maior para diminuir a razão de recombinação¹¹⁴.

V.3.4.3. Diagrama dos níveis de energia

Como mencionado, quando um semicondutor é imerso em uma solução eletrolítica, é atingida uma situação de equilíbrio envolvendo o nível de Fermi do semicondutor e o nível de Fermi da solução. Sob o potencial de banda plana não há transferência de carga e então, podemos assumir que o nível de Fermi do semicondutor retorna à sua posição original como se não houvesse mais o contato semicondutor/solução. Nestas condições, podemos usar o valor do E_{BP} para localizar o nível de Fermi do semicondutor¹¹⁵. Para isso, os valores de E_{BP} devem ser corrigidos para o EPH e convertidos para uma escala de energia usando a Equação V.8¹¹⁶.

$$E(eV) = -4,5 - E(V) \quad \text{Equação V.8}$$

A E_{gap} óptico do semicondutor pode ser estimada pela sua borda de absorção no estado reduzido, como mostra a Figura V.8. Assumindo que a diferença entre o nível de Fermi e o topo da banda de valência do semicondutor é 0,2 eV¹¹⁷, o diagrama dos níveis de energia pode ser esboçado, Figura V.9.

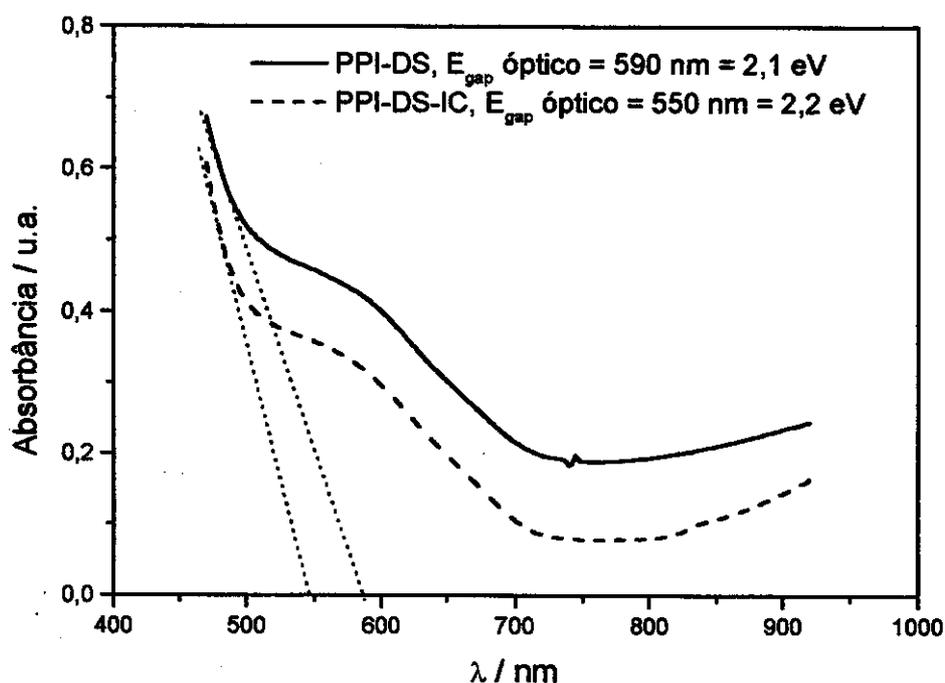


Figura V.8 - Espectros de absorção na forma reduzida para o PPI-DS-IC e PPI-DS.

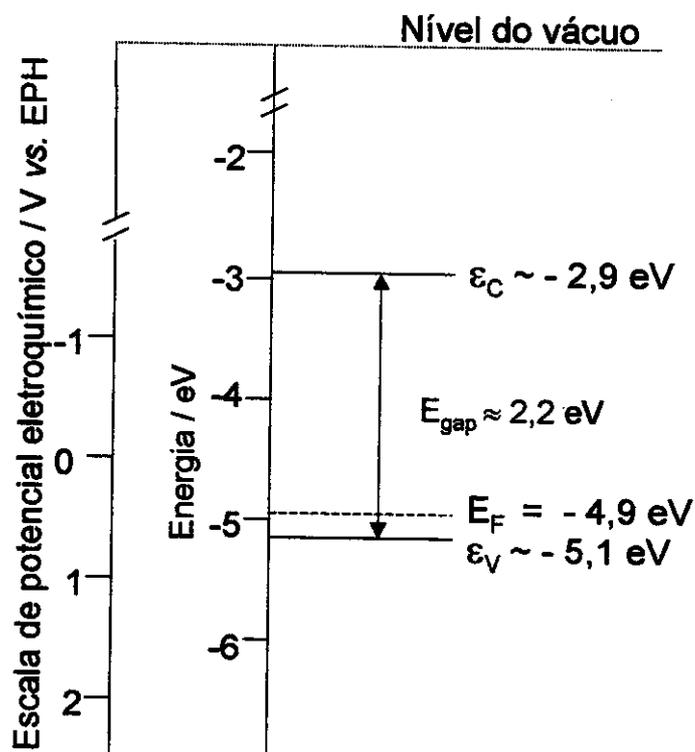


Figura V.9 – Representação esquemática do diagrama dos níveis de energia para o PPI-DS-IC.

Com uma pequena flutuação no valor da E_{gap} (cerca de 0,1 eV), constatamos que as moléculas do corante inseridas à matriz do PPI-DS não provocam mudanças significativas nos níveis energéticos do material. A construção do diagrama dos níveis de energia é importante pois proporciona informações muito úteis no que diz respeito ao desempenho de junções sólido-líquido ou sólido-sólido. É possível prever o movimento preferencial das cargas na interface e também, no caso de fotosensibilização, prever o desempenho na conversão de energia proporcionada pela ação de sensibilizadores. Com relação ao par redox, foi escolhida a *p*-benzoquinona que possui $E_{\text{redox}}^0 = -0,54 \text{ V}$ (referência 34, p. 701) que, em uma escala de energia é igual a -3,96 eV. Podemos verificar (ver Figura V.9) que o nível energético do par redox está localizado entre a banda de valência e de condução do semiconductor, portanto, adequada para ser usada neste caso.

V.4. Conclusões

O principal resultado apresentado foi o aumento da fotocorrente proporcionado pela inserção de moléculas de índigo carmim à matriz do PPI-DS, indicando que tal material pode ser sensibilizado por corantes orgânicos. Este fato pode ainda abrir uma nova linha de pesquisa em relação à sensibilização fotovoltaica de polímeros condutores para aplicações fotoeletroquímicas.

O filme de PPI-DS-IC que apresentou maior aumento de fotocorrente foi o filme preparado com 150 mCcm^{-2} . Observamos que os filmes de PPI-DS-IC apresentam menor tempo de resposta, provavelmente devido à maior facilidade de difusão iônica neste material quando comparado ao PPI-DS. A voltametria cíclica sob iluminação policromática mostrou que os materiais apresentam comportamento de semicondutor do tipo- p , como esperado. A construção dos gráficos de Mott-Schottky possibilitou a determinação do potencial de banda plana, densidade de portadores de carga, N , e da espessura da região de depleção, W . O aumento de N e diminuição de W quando o material é iluminado, confirmaram o efeito sensibilizador do corante.

Foi possível observar que os materiais investigados neste trabalho comportam-se como materiais onde as transições indiretas predominam e, por isso, tratam-se de materiais de gap indireto. Este fato é importante pois materiais de gap indireto, quando usados na construção de células fotoeletroquímicas, devem ser preparados com uma espessura maior para que absorvam uma maior parte da energia do espectro visível.

A construção do diagrama dos níveis de energia possibilita prever o desempenho de células fotoeletroquímicas quando estas são preparadas com um agente sensibilizador (efeito fotogalvânico ou fotovoltaico). Além disso, foi possível verificar que a p -benzoquinona, usada neste trabalho, é adequada para ser usada como par redox na solução eletrolítica e na construção de dispositivos fotoeletroquímicos utilizando o PPI.

CAPÍTULO VI

Dispositivos fotoelectroquímicos

VI. Dispositivos fotoeletroquímicos

VI.1. Introdução

Embora a fotossíntese seja a fonte primária de energia para a vida na terra, somente 3% da luz que atinge a planta é armazenada na forma de energia química (açúcar, O_2). A produção de uma força eletromotriz (fem) através da iluminação de uma interface semiconductor | eletrólito, foi reportada pela primeira vez em 1839 por Becquerel, muito antes das primeiras observações em junções do estado sólido¹¹⁴. As celas fotoeletroquímicas podem produzir energia com muito mais eficiência do que as plantas e tais sistemas têm apresentado uma eficiência de conversão acima de 20% (a base de silício)¹¹⁸. De fato, a eficiência teórica máxima para um dispositivo de conversão de energia solar em energia elétrica é aproximadamente 34%*.

Uma alternativa para a substituição dos semicondutores policristalinos (e.g. GaAs, CdTe, Si, $CuInSe_2$, TiO_2) na construção de dispositivos de conversão de energia solar em energia elétrica é a utilização dos polímeros intrinsecamente condutores (PIC). Estes materiais possuem propriedades semicondutoras e podem ser facilmente produzidos com forma e espessura variável, o que facilita a montagem.

Alguns semicondutores policristalinos ou mesmo nanocristalinos, podem ser usados como materiais ativos na construção de celas fotoeletroquímicas (CF), porém, apresentam algumas limitações como:

- susceptibilidade à fotocorrosão
- E_{gap} muito alta ou muito baixa
- alto custo de processamento para eletrodos de grande área

Embora as CF sejam simples sob o ponto de vista do funcionamento e montagem, elas apresentam um número significativo de desafios científicos no que diz respeito a sua comercialização:

* Mesmo que o rendimento quântico de um sistema fotoelétrico seja 100%, a eficiência de conversão de energia solar em energia elétrica não deve ultrapassar 34% pois a potência máxima depende de dois fatores principais: 1) energia do gap do material, que implica que nenhum material absorverá em todos os comprimentos de onda e 2) perdas de energia devido a fatores cinéticos (e.g. recombinação do par e^-/h^+ e decaimento não-radiativo do estado excitado) e termodinâmicos (e.g. equilíbrio térmico com vizinhança e produção de entropia). Para maiores detalhes, consultar ref. 33, p. 406-408.

- aumentar a estabilidade, principalmente daquelas que operam com eletrólitos líquidos;
- aumentar a eficiência de conversão nas interfaces fotoeletrodo | eletrólito, controlando-se as propriedades de superfície e composição do eletrólito;
- descobrir novos materiais semicondutores ou superfícies com propriedades satisfatórias como: propiciar redução no custo de manufatura, aumentar a eficiência de conversão e aumentar a estabilidade em certos eletrólitos;
- descobrir novas espécies que possibilitem uma eficiência de conversão que envolvam múltiplas reações de transferência eletrônica;

A procura contínua por fontes de energia renováveis, baratas, eficientes e duráveis tem aumentado significativamente nas últimas décadas. Além disso, é observado um aumento da demanda industrial no que diz respeito à fabricação de dispositivos fotoeletroquímicos com grande área, flexíveis e de diferentes formas. Os candidatos mais promissores na substituição dos semicondutores inorgânicos para montagem de células solares flexíveis são os materiais orgânicos, devido às suas altas fotossensibilidades e seus efeitos fotoeletroquímicos. Dentre estes materiais, podemos citar os PIC¹¹⁹, moléculas orgânicas¹²⁰ e semicondutores orgânicos auto-organizados¹²¹. Embora muitos avanços têm sido feitos no desenvolvimento e melhoramento do desempenho de algumas células fotoeletroquímicas baseadas em polímeros condutores, suas eficiências de conversão são ainda consideradas muito baixas em comparação àquelas baseadas em materiais semicristalinos. Muito esforço têm sido feito para aumentar a eficiência de conversão, contudo, valores na ordem de 10^{-3} a 10^{-2} % limitam as aplicações práticas de CF baseadas em materiais orgânicos.

Podem ser encontradas na literatura algumas CF baseadas em PIC porém apresentam baixa eficiência de conversão^{122,123}. A baixa eficiência de conversão nestes sistemas pode ser atribuída a uma alta densidade de “armadilhas” no material fotoativo, causada por um grande número de defeitos que diminuem a mobilidade e aumentam a taxa de recombinação dos pares elétron-buraco. Através da combinação de diferentes PIC com estruturas diferenciadas, absorção óptica e propriedades eletrônicas, pode ser possível aumentar a coleta de fótons pelo sistema. Existe também a possibilidade da preparação de compósitos entre PIC e materiais onde a transferência eletrônica é fotoinduzida (e.g. com

C₆₀) ou com materiais que atuam como aceptores eletrônicos (e.g. poli(*p*-fenileno-vinileno)^{124,125}.

A maioria das celas fotoeletroquímicas encontradas na literatura são montadas com eletrólitos líquidos. A substituição do eletrólito líquido por um eletrólito polimérico permite a montagem de "dispositivos sólidos". Usualmente é utilizado acetonitrila com I₃⁻/I⁻ como par redox. Isto limita as aplicações das celas fotoeletroquímicas pois estes sistemas requerem uma perfeita vedação para evitar vazamentos e evaporação do eletrólito. A flexibilidade de uma cela pode ser conseguida pelo uso de substratos condutores flexíveis como o ITO-PET (óxido de estanho dopado com índio depositado sobre poli(tereftalato de etileno)). Podemos encontrar na literatura alguns dispositivos flexíveis utilizando polímeros condutores, como por exemplo circuitos integrados com polianilina¹²⁶, transistores¹²⁷, *displays* electrocrômicos¹²⁸, LED¹²⁹ e baterias^{130,131}.

O objetivo desta etapa foi a montagem e caracterização de dispositivos fotoeletroquímicos, utilizando o PPI-DS-IC e o PPI-DS como materiais fotoativos.

VI.2. Parte experimental

VI.2.1. Materiais, reagentes e equipamentos

Materiais

Eletrodo de trabalho, de referência e contra-eletrodo: ITO-PET60[®] (IST, Bélgica, 60Ω/□)

Reagentes

Pirrol: Aldrich, p.a., destilado sob vácuo e armazenado em atmosfera de argônio a T ≤ 0° C.

Dodecilsulfato de sódio: Aldrich Inc., 98%, usado como recebido.

Índigo carmim: Aldrich 94%, usado como recebido.

Carbonato de propileno (CP): Riedel-de-Haën, 99%, usado como recebido.

Perclorato de lítio (LiClO₄): Aldrich, Inc., 95%, usado como recebido.

p-benzoquinona: Merck, 99%, usado como recebido.

Poli(epicloridrina-co-óxido de etileno), co-monômeros em proporção 84:16, Daiso Co. Ltd., Osaka, Japão.

Equipamentos

Síntese eletroquímica: Potenciostato Autolab (Echo-Chemie) PGSTAT10

Controlador de temperatura: Peltier HP89090A

Caracterização fotoeletroquímica: Potenciostato Autolab (Eco-Chemie) PGSTAT10 interfaceado a computador e amplificador lock-in (EG&G), modelo 5210. Irradiação policromática na região UV-Vis com lâmpada de Xe (150 W, Oriel), obturador eletromecânico (chopper) de frequência variável modelo PAR192, monocromador Jarrell Ash modelo 82-410, filtro de água e lentes colimadoras de quartzo.

VI.2.2. Montagem dos dispositivos

Para a montagem do dispositivo sólido, utilizamos como eletrólito o copolímero P(EPI-EO) contendo LiClO_4 ($0,1 \text{ molL}^{-1}$) e *p*-benzoquinona ($2 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$) como par redox. O copolímero foi dissolvido juntamente com os sais em tetrahidrofurano. Esta solução foi gotejada sobre o eletrodo de ITO-PET (com o filme polimérico) e logo após uma secagem parcial, o dispositivo foi fechado utilizando outro eletrodo transparente. Este eletrólito polimérico possui a função simultânea de eletrólito, vedante e adesivo. O dispositivo “fechado” foi colocado em um suporte de janelas de vidro para facilitar o manuseio durante as medidas.

VI.3. Resultados

VI.3.1. Variação da espessura dos filmes no dispositivo

Foram preparados filmes de PPI-DS-IC e PPI-DS sobre eletrodos de ITO-PET com diferentes densidades de carga de síntese (J_{QS} , portanto com diferentes espessuras). A Figura VI.1 apresenta a variação da fotocorrente em função da J_{QS} para os dispositivos montados com PPI-DS e PPI-DS-IC. Observa-se que os dispositivos montados com filmes preparados com 100 mCcm^{-2} apresentam maior fotocorrente. No polímero, o transporte de íons ocorre pelo processo difusional e o transporte de carga pelo mecanismo de *hopping*¹³². Sob irradiação, há geração de pares elétron-buraco e as espécies oxidadas, presentes no filme polimérico, são reduzidas pelos elétrons fotogerados. Ocorrem dois diferentes processos de transporte, com diferentes cinéticas: i) transporte eletrônico: migração de buracos através do filme polimérico pelo mecanismo de *hopping*, em direção ao substrato e

ii) transporte de massa: difusão das espécies reduzidas através do filme, em direção ao eletrólito.

Para filmes mais finos, sintetizados com $J_{QS} < 100 \text{ mCcm}^{-2}$, podemos atribuir a baixa fotocorrente a uma menor quantidade de sítios fotoativos. Acima de 100 mCcm^{-2} o aumento da espessura dos filmes causa um aumento do caminho percorrido pelo buraco até chegar ao eletrodo e isso favorece o processo de recombinação. Além disso, filmes mais espessos possuem morfologia menos regular e isso pode dificultar a difusão de íons no interior do filme, diminuindo a fotocorrente. Os filmes preparados com esta J_{QS} possuem ca. $0,3 \mu\text{m}$ de espessura.

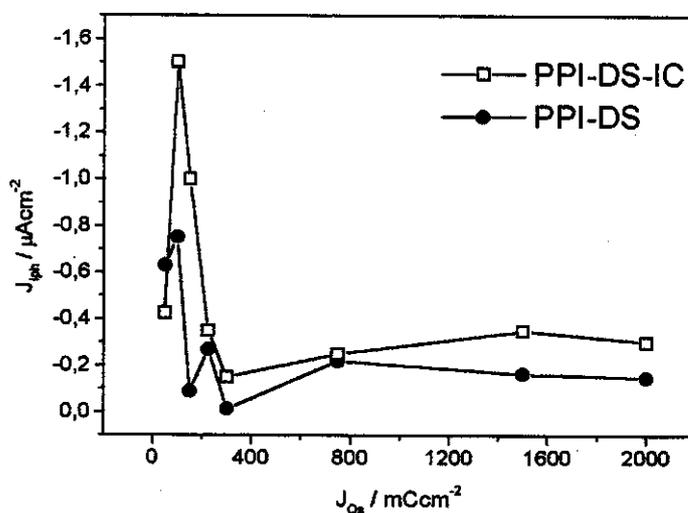


Figura VI.1 – Variação da fotocorrente em função da densidade de carga de síntese dos filmes para os dispositivos sob irradiação policromática (150 mWcm^{-2}). Valores adquiridos através de fotocronoamperometria com potencial aplicado de 0 V (vs. ITO-PET).

VI.3.2. Fotocorrente em função do potencial

Foram montados dispositivos fotoeletroquímicos utilizando filmes de PPI-DS e PPI-DS-IC com J_{QS} de 100 Ccm^{-2} . A Figura VI.2 mostra uma fotografia do dispositivo flexível, com área de $1,0 \text{ cm}^2$. Estes dispositivos apresentaram a seguinte configuração:



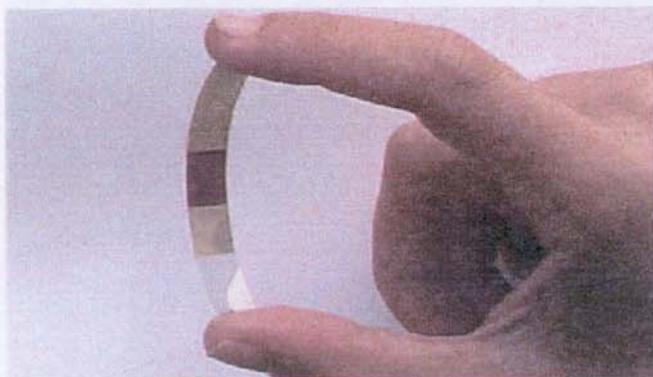


Figura VI.2 - Aspecto externo dos dispositivos fotoeletroquímicos montados com eletrólito polimérico e eletrodos flexíveis de ITO-PET.

A primeira caracterização foi feita registrando-se a corrente em função do potencial aplicado, sob iluminação e no escuro, Figura VI.3. Podemos observar que o dispositivo montado com o filme de PPI-DS-IC como eletrodo fotoativo apresenta maior valor de fotocorrente em toda a faixa de potencial estudada. A partir de $-1,0\text{ V}$, na direção catódica, observa-se um valor constante de ca. $45\ \mu\text{Acm}^{-2}$.

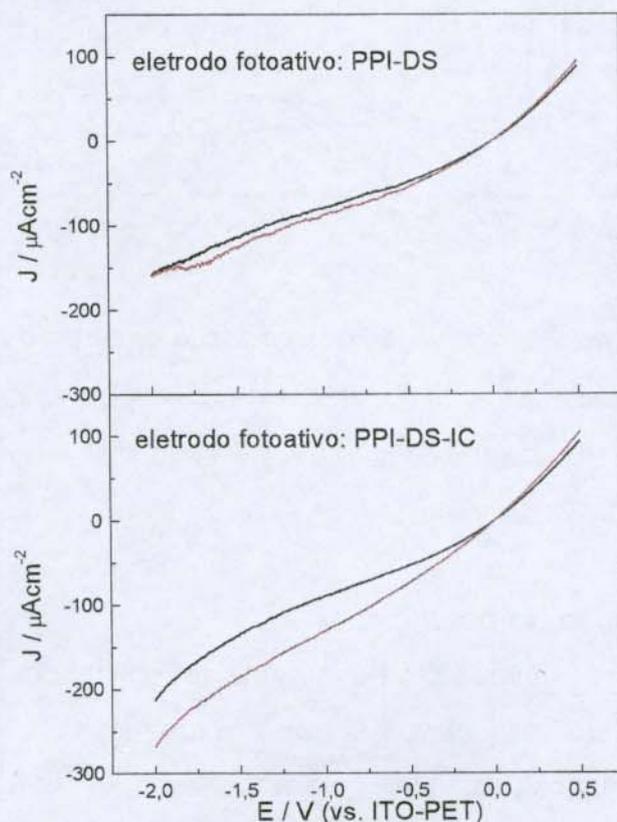


Figura VI.3 - Densidade de corrente em função do potencial aplicado no escuro (linha negra) e sob iluminação (linha vermelha) para os dispositivos fotoeletroquímicos.

VI.3.3. Curvas de fotocorrente em função do tempo

Com o auxílio de um amplificador lock-in, foi possível registrar a fotocorrente em função do tempo para os dispositivos, iluminando-se o mesmo pelo lado do eletrólito (irradiação EE), como mostra a Figura VI.4. Nota-se que o dispositivo montado com o PPI-DS apresenta menor densidade de fotocorrente ($J_{\text{iph}} \cong 38 \text{ nAcm}^{-2}$) quando comparado ao PPI-DS-IC ($J_{\text{iph}} \cong 85 \text{ nAcm}^{-2}$). Este fato vem a confirmar nossa hipótese inicial onde as moléculas de corante possuem efeito intensificador de fotocorrente sobre o PPI-DS, como descrito no capítulo anterior.

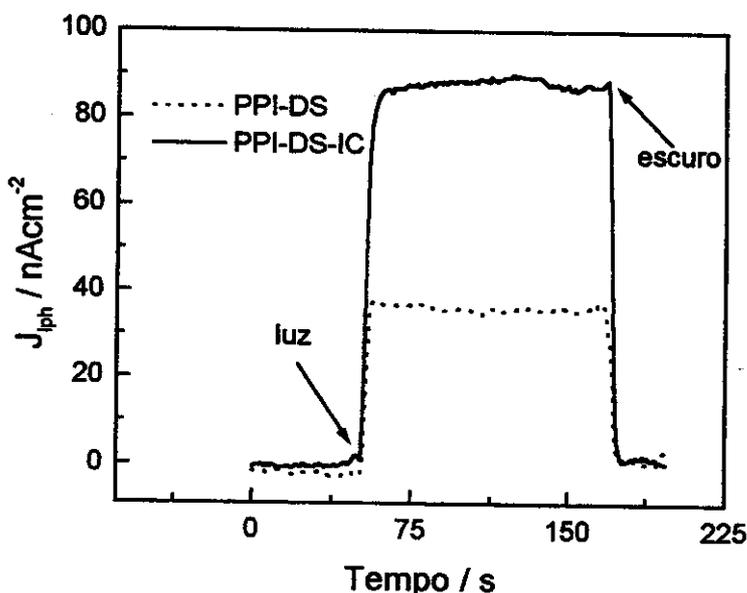


Figura VI.4 - Densidade de fotocorrente em função do tempo para os dispositivos montados com PPI-DS e PPI-DS-IC. Irradiação policromática (EE, 150 mWcm^{-2}) e $E_{\text{aplicado}} = 0 \text{ V}$ (vs. ITO-PET).

Do ponto de vista comercial, um dispositivo fotoeletroquímico usado para aplicações em conversão de energia solar, deve gerar fotocorrente espontaneamente sob incidência de luz, ou seja, sem que haja aplicação de um potencial externo. Este fato provém da idéia que "seria inconsistente gastar uma forma de energia para produzir outra". Contudo, dependendo da aplicação da fotocela, o uso de um potencial aplicado pode ser compensado pelas vantagens finais fornecidas pelo conjunto *fococela/equipamento* ou ainda, o custo em usar um potencial aplicado pode ser irrelevante quando comparado ao custo do equipamento.

Outra aplicação para as CF, é o uso como sensores fotoelétricos e isso não requer uma excelente geração de fotocorrente. Portanto, o PPI-DS-IC pode ser usado como sensor ou conversor de energia luminosa, desde que seja mantido no estado reduzido (sob um potencial, $E < 0$).

VI.4. Conclusões

Modelos teóricos usados para caracterização fotoeletroquímica de semicondutores inorgânicos podem ser usados para semicondutores orgânicos. Foi possível verificar o efeito sensibilizador do corante nos dispositivos fotoeletroquímicos totalmente poliméricos. Embora alguns autores sugerem o uso da EIE como melhor método para determinação da capacitância de dupla camada e construção do gráfico de Mott-Schottky, verificamos que experimentos mais simples, como a voltametria *ac*, podem ser usados com a mesma finalidade.

Os valores de fotocorrente da ordem de nano ou microampères, são considerados baixos comparados a semicondutores inorgânicos e outros PIC. Este fato pode implicar na inviabilidade do uso do PPI-DS ou PPI-DS-IC como materiais fotoativos em células conversoras de energia luminosa. Porém, são materiais com potenciais usos em sensores fotoelétricos. O uso de eletrólitos sólidos vem chamando a atenção de muitos pesquisadores envolvidos com a montagem de dispositivos fotoeletroquímicos, pois possibilita a montagem de "all plastic devices"¹³³. O uso de eletrólitos sólidos evita problemas relacionados à vedação, além de proporcionar maior facilidade na montagem e manuseio do dispositivo¹³⁴.

De acordo com os resultados do capítulo anterior, o PPI-DS dopado com índigo carmim comporta-se como um material de gap indireto e este fato deve ser levado em consideração na montagem de dispositivos de grande área pois, devido ao baixo coeficiente de absorção deste material, é necessário que filmes mais espessos sejam usados com a finalidade de absorver maior quantidade de fótons.

Observou-se valores da ordem de microampères para os dispositivos mantidos sob polarização. A característica mais importante dos polímeros condutores é, sem dúvida, o fato de poder controlar seu nível de dopagem. Nossos experimentos mostraram que podemos obter altos valores de fotocorrente com o material no seu estado reduzido. Um procedimento

comum seria então, a polarização deste material (condicionamento no potencial desejado) com posterior montagem do dispositivo. Porém, este procedimento não vale para o PPI-DS-IC ou PPI-DS. Isso ocorre porque estes materiais possuem um potencial padrão muito próximo de zero Volts e isso implica em um retorno espontâneo ao estado oxidado quando há o contato com o oxigênio presente no ar ou em contato com o eletrólito.

CAPÍTULO VII

Dispositivos fotovoltaicos

VII. Dispositivos fotovoltaicos

Deste ponto em diante deve-se encontrar muitas vezes o termo cela “fotovoltaica” que é diferente do termo cela “fotoeletroquímica” visto até o momento. Embora as duas terminologias pareçam significar a mesma coisa e as teorias para interpretação nestes sistemas sejam praticamente as mesmas, existe uma pequena diferença. As celas fotovoltaicas pertencem a um subgrupo das celas fotoeletroquímicas onde a diferença básica é que nas celas fotovoltaicas não existem processos redox ocorrendo enquanto que, nas celas fotoeletroquímicas, reações redox em uma camada eletrolítica são indispensáveis para geração de fotocorrente. As celas fotovoltaicas podem ser subdivididas em dois grupos: junções Schottky: junção entre um metal e um semicondutor e junções *pn*: junção entre um semicondutor dopado tipo-*n* e outro dopado tipo-*p*.

VII.1.1 Objetivo desta etapa

O objetivo desta etapa foi a utilização do PPI-DS-IC em junções do tipo Schottky. A primeira parte teve como objetivo testar a aplicação deste material como semicondutor fotoativo em celas fotovoltaicas. Além disso, estudamos o efeito da adição do corante nas propriedades fotovoltaicas do PPI-DS. A segunda parte do trabalho teve como objetivo o uso do PPI-DS-IC na forma oxidada, ou seja, funcionando como elemento metálico de alta função trabalho em junções Schottky entre um tiofeno substituído e alumínio.

VII.2. Introdução

VII.2.1. Fotorreceptores ou dispositivos fotovoltaicos

Um fotorreceptor é essencialmente um transdutor, ou seja, um componente eletrônico capaz de perceber um estímulo (em nosso caso um fluxo luminoso) e de gerar um sinal elétrico (corrente ou tensão). Dentre os fotorreceptores pode-se distinguir duas grandes famílias de dispositivos, baseando-se no tipo de uso: os dispositivos fotovoltaicos (celas solares) e os fotodiodos. As celas solares são empregadas na conversão de energia solar em energia elétrica enquanto que os fotodiodos são usados para medir a intensidade luminosa. As celas solares constituem a mais importante fonte de energia elétrica em

aplicações espaciais e em localidades remotas enquanto que os fotodiodos são elementos de grande importância nas comunicações por fibra ótica. Os processos físicos envolvidos no funcionamento de um fotorreceptor são os mesmos, independentemente do tipo de uso, ou seja,

- ✓ geração de cargas por efeito da absorção de luz
- ✓ transporte das cargas
- ✓ interação da corrente fotogerada com o circuito externo para obtenção do sinal

São todos dispositivos baseados em semicondutores cuja montagem, de maior ou menor complexidade, possui os mesmos elementos de um circuito elétrico a dois terminais, ou seja, um diodo ou junção retificante¹³⁵. Na prática, um diodo é um dispositivo com baixa impedância para tensão aplicada com uma certa polaridade (tensão direta ou bias* direto), enquanto que apresenta uma impedância muito alta quando inverte-se a polarização (chamada tensão inversa ou bias inverso). A base deste comportamento é a presença de uma barreira que permite a passagem de corrente em uma só direção.

O tipo de junção mais simples que pode existir é aquela do tipo metal | semicondutor, chamada de **junção Schottky**. É constituída de um substrato semicondutor (tipo n ou p) intercalado entre dois substratos metálicos (contatos). A barreira de potencial (junção retificante) é localizada na interface entre o semicondutor e um dos dois eletrodos, enquanto que com a outra interface deve existir um contato ôhmico. Porém, o esquema de montagem mais conhecido, que apresenta melhor desempenho é aquele baseado na junção pn , constituída de dois substratos semicondutores (um do tipo p e outro do tipo n) entre dois contatos ôhmicos e, neste caso, a junção é localizada na interface entre os semicondutores. Podem ser encontrados na literatura dispositivos ópticos baseados em junções pn , onde o semicondutor do tipo- p é um polímero intrinsecamente condutor¹³⁶, que apresentaram resultados promissores, encorajando a contínua pesquisa nesta área.

No caso de celas solares, são freqüentemente usadas estruturas (montagens) mais complexas (multijunções associadas ou “*tandem*”) que possibilitam a otimização da absorção

* bias: aplicação de uma corrente ou um potencial constante em um dispositivo para produzir um modo de operação desejado. Este termo é comumente utilizado em trabalhos sobre junções fotovoltaicas.

da luz (coleta de fótons). As estruturas *tandem* são comumente realizadas mediante uma sucessão de várias junções *pn* (conectadas em série) baseadas em semicondutores com diferentes espectros ópticos. A Figura VII.1 apresenta alguns esquemas de montagem para junções retificantes.

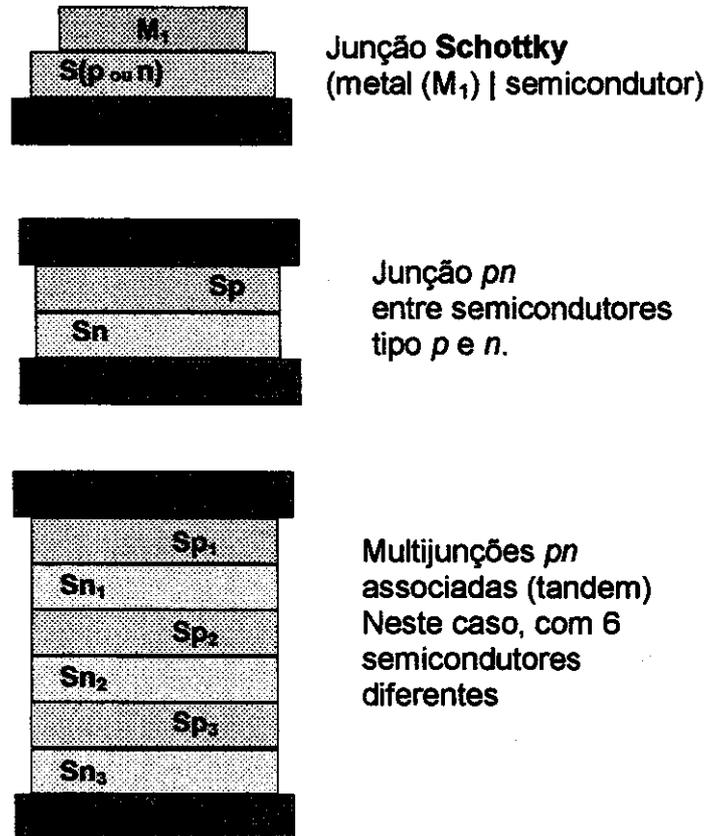


Figura VII.1 - Esquema dos principais tipos de montagem de junções fotovoltaicas. M = metal de alta função trabalho (ex. Au , Pt), M_1 = metal de baixa função trabalho (ex. In , Al), Sn = semicondutor tipo-*n*, Sp = semicondutor tipo-*p*.

VII.2.2. Junções Schottky na ausência de luz

Nas Figura VII.2a e VII.2b estão representadas as estruturas de bandas características de uma junção metal | semicondutor, antes e depois do contato entre os dois materiais, respectivamente. Consideremos o caso de interesse neste trabalho, ou seja, para um semicondutor do tipo-*p* que possui uma função trabalho (ϕ_s , nível de Fermi em relação ao

nível do vácuo) maior que do metal (ϕ_M), ou seja, uma junção tipo Schottky com um semicondutor do tipo-p. Após o contato entre os dois materiais, o sistema atinge uma situação de equilíbrio onde buracos (ou lacunas) fluem do semicondutor em direção ao metal, visto que, com isso, diminuem sua energia. Este fluxo dinâmico de cargas causa uma deficiência de buracos (portadores majoritários nos semicondutores tipo-p) na superfície do semicondutor. O resultado é a formação de uma dupla camada carregada (chamada de camada de depleção nos dois lados da interface, que gera um campo elétrico local (chamado intrínseco) provocando o emparelhamento dos níveis de Fermi dos dois materiais (situação de equilíbrio). Forma-se um campo elétrico na direção metal-semicondutor que se opõe à tendência difusiva dos buracos e, no equilíbrio, anula a corrente através da junção. A região de carga espacial estende-se principalmente na parte do semicondutor (neutro ou com baixo nível de dopagem), enquanto que na parte metálica torna-se muito estreita devido a alta densidade de portadores de carga do metal.

Junção Schottky ($\phi_M < \phi_S$ (tipo-p))

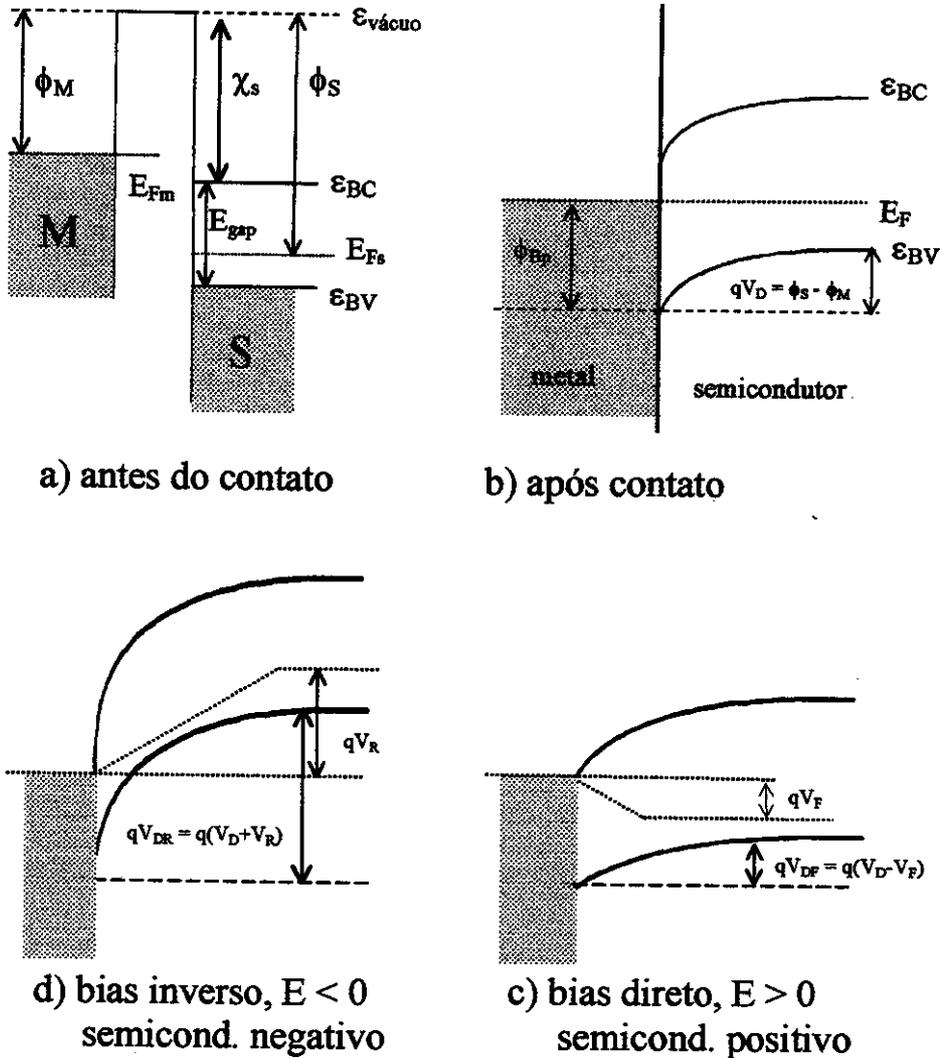


Figura VII.2 - Representação dos níveis energéticos para junções do tipo Schottky. a) antes do contato, b) após o contato (formação da barreira), c-d) efeito do bias aplicado sobre a barreira. ϕ_M = função trabalho do metal, ϕ_S = função trabalho do semiconductor, ϕ_{Bp} = barreira de energia potencial por parte dos e^- do metal, E_{Fm} = nível de Fermi do metal (ou função trabalho), E_{Fs} = nível de Fermi do semiconductor, ϵ_{BV} = nível energético de maior energia da banda de valência, ϵ_{BC} = nível energético de menor energia da banda de condução, $\chi_s = \epsilon_{BV} - E_{gap}$, qV_D = barreira de energia potencial devida ao potencial de difusão da junção, qV_R = barreira de energia potencial devida ao bias inverso, qV_F = barreira de energia potencial devida ao bias direto.

No equilíbrio, a barreira de energia potencial (qV_D) devido aos buracos na banda de valência do semiconductor, pode ser descrita pela *Equação VII.1*, onde V_D é o chamado potencial de difusão da junção (ou potencial interno), enquanto que a barreira devida aos elétrons por parte do metal é igual a ϕ_{Bp} , *Equação VII.2*.

$$qV_D = \phi_S - \phi_M \quad \text{Equação VII.1}$$

$$\phi_{Bp} = E_{gap} + \chi_S - \phi_M \quad \text{Equação VII.2}$$

A aplicação de um potencial externo E (*), modifica o aspecto das bandas do semiconductor (Figura VII.2c e VII.2d) elevando (no caso de metal positivo com relação ao semiconductor, isto é, polarização inversa) ou abaixando (em caso de metal negativo com relação ao semiconductor, ou seja, em condição de polarização direta) a barreira de potencial. A aplicação de um potencial externo não influencia, no caso ideal, a barreira ϕ_{Bp} . Por essa razão ϕ_{Bp} é definida como a barreira de energia potencial ou barreira Schottky da junção metal | semiconductor. A espessura da camada de depleção é dependente da tensão aplicada na junção, *Equação VII.3*, onde ϵ é a constante dielétrica do semiconductor, ϵ_0 a constante dielétrica do vácuo, q é a carga do elétron e N_d o nível de dopagem do semiconductor. Nota-se que, em condições de polarização inversa ($E < 0$), a espessura da camada de depleção aumenta com o aumento de E e isso aumenta o campo elétrico que se opõe à difusão dos buracos.

$$W = \left[\frac{2\epsilon\epsilon_0(V_D - E)}{qN_d} \right]^{1/2} \quad \text{Equação VII.3}$$

* É importante ressaltar que os símbolos E e V possuem significados diferentes. O termo qV é uma propriedade do material, uma barreira de potencial que pode ser intrínseca, causada ou modificada pela aplicação de um potencial E . Por exemplo, uma barreira de potencial qV_R pode ser causada pela aplicação de um potencial E_R .

$$W = \left[\frac{2\epsilon\epsilon_0(V_D - E)}{qN_d} \right]^{1/2} \quad \text{Equação VII.3}$$

A junção Schottky apresenta uma típica característica corrente-tensão unidirecional, enquanto que, a aplicação de uma tensão direta provoca uma redução da barreira de potencial (qV_F , em relação ao equilíbrio) e, portanto, gera um fluxo de buracos do semiconductor (supondo que seja do tipo-p) em direção ao metal. A aplicação de uma tensão de polaridade inversa provoca um aumento da barreira de potencial (qV_R) e, deste modo, um alargamento da região de carga espacial e um incremento na intensidade do campo elétrico da junção que impede o fluxo de buracos. A análise quantitativa do transporte de corrente através da junção Schottky demonstra que, entre a tensão aplicada e a corrente que atravessa a junção, a seguinte relação pode ser usada, *Equação VII.4*, onde k é a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta, I_S a corrente de saturação inversa, qV a barreira de potencial e n é o chamado fator de idealidade da junção (no escuro).

$$I = I_S \left(e^{\frac{qV}{nkT}} - 1 \right) \quad \text{Equação VII.4}$$

Em particular, a *Equação VII.4* é obtida supondo que, em condições de equilíbrio dinâmico, o fluxo de buracos através da junção deva ser igual nos dois sentidos. Para polarização direta ($E > 0$) obtém-se a *Equação VII.5* e para inversa ($E < 0$), a *Equação VII.6*.

$$I = I_S e^{\frac{qV}{nkT}} \quad \text{Equação VII.5}$$

$$I = -I_S \quad \text{Equação VII.6}$$

O termo I_S representa a corrente que atravessa a junção quando a polarização inversa é suficientemente elevada com relação a unidade. Esta corrente é predominantemente devida aos buracos do semiconductor que, por excitação térmica, adquirem energia suficiente para superar a barreira de energia potencial ϕ_{Bp} e, portanto, é

representada por uma equação que descreve a emissão termoiônica, *Equação VII.7*, onde A é a área da junção e R^* a constante de Richardson ($R^* = 120 \text{ Acm}^{-2}\text{K}^{-2}$)¹¹⁴.

$$I_s = AR^*T^2 e^{\frac{-\phi_{sp}}{kT}} \quad \text{Equação VII.7}$$

Como previsto pela *Equação VII.4* (característica I-V da junção), a corrente é uma função exponencial da tensão aplicada para potenciais positivos (polarização direta), enquanto que tende a um valor de saturação para potenciais negativos (polarização inversa).

O fato descrito acima é rigorosamente válido no caso de uma junção ideal, mas experimentalmente observam-se desvios da idealidade. Tais desvios são, de um modo geral, atribuídos à presença de estados eletrônicos localizados na interface que, modificam o aspecto da barreira. A origem de tais estados é, na maioria das vezes, devido à presença de finos substratos de óxido na interface entre o metal (em nosso caso alumínio) e o semiconductor. Um dos principais efeitos de um filme de óxido na interface é a dependência de ϕ_{sp} com o campo elétrico¹³⁷. A consequência disto é que a corrente inversa da junção varia com o potencial aplicado, contrariamente ao previsto pela teoria da emissão termoiônica (*Equação VII.7*).

Um bom indício da idealidade da junção é dado pelo *fator de idealidade* (n , *Equação VII.4*). Quanto mais esse valor for próximo da unidade, mais a junção se aproxima da idealidade. Comumente pode-se encontrar valores de n maiores que 1 e dependentes da espessura do substrato de óxido metálico.

VII.2.3. Junções Schottky sob iluminação

Se uma junção Schottky, sem iluminação, é colocada em curto-circuito, nenhuma corrente flui pelo circuito externo e o potencial de difusão V_D não varia. Isto ocorre porque não é possível obter trabalho sem variar o potencial. De fato, uma eventual passagem de corrente significaria um trabalho produzido sem gasto de energia, violando assim a primeira lei da termodinâmica. Se a junção for iluminada, a situação muda radicalmente. Na Figura VII.3 está ilustrado o efeito da luz sobre o aspecto energético da junção. A absorção de luz

com energia maior que E_{gap} , promove a transição de elétrons da banda de valência para a banda de condução do semiconductor, gerando o par elétron-buraco. Os elétrons foto gerados difundem-se em direção à junção e atravessam a barreira de potencial em direção ao elemento metálico, enquanto isso os buracos difundem-se em direção oposta. Conseqüentemente, em condições de circuito aberto, cria-se um acúmulo de carga negativa nas proximidades do eletrodo metálico e positiva nas proximidades do semiconductor. A presença destas cargas acumuladas tem o efeito de abaixar o potencial interno V_D em uma quantidade V_{OC} , que depende da intensidade luminosa incidente na junção.

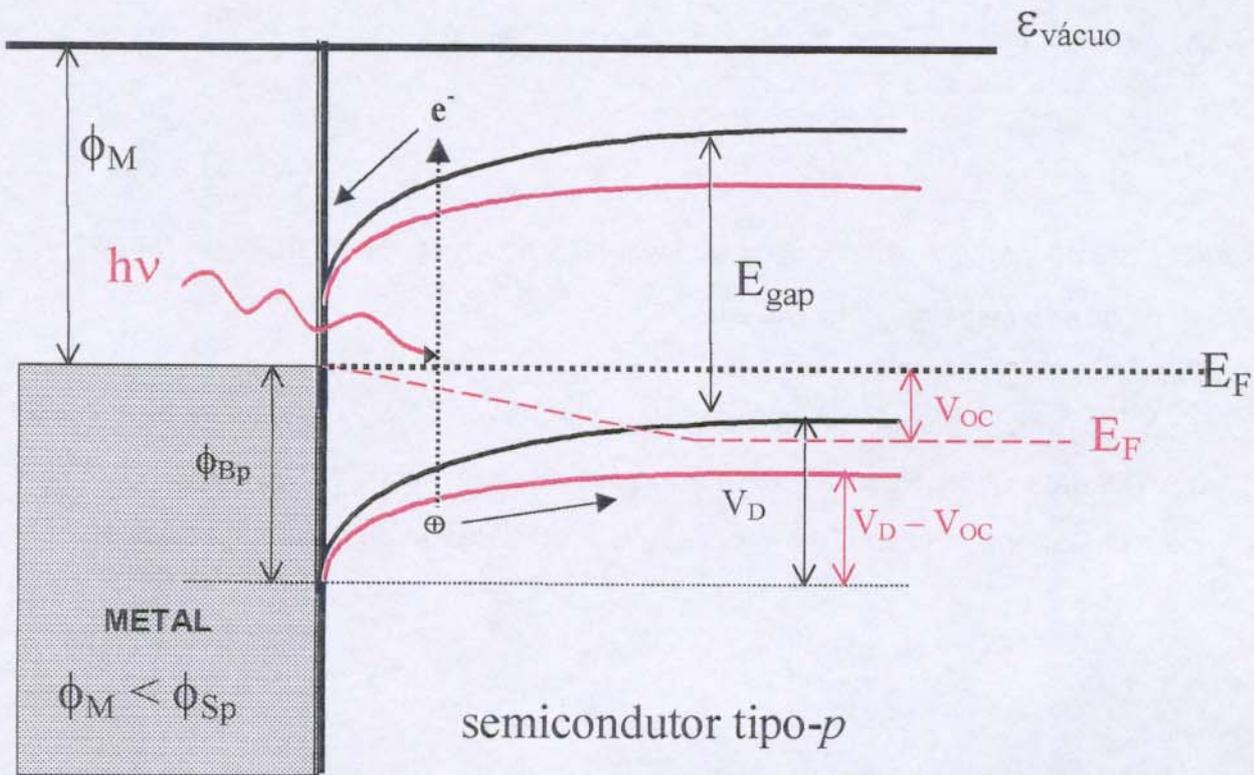


Figura VII.3 - Representação do aspecto energético nas junções Schottky com semiconductor do tipo-p, quando um fóton (em vermelho) de energia suficiente, forma um par elétron-buraco e altera o nível de Fermi do equilíbrio (E_F para E_F').

Através da Figura VII.3, fica evidente que V_{OC} (potencial de circuito aberto) tende, em condições de elevada intensidade de iluminação, ao valor máximo V_D , ou seja, à diferença numérica entre os níveis de Fermi dos dois componentes da junção. Se o circuito é fechado,

flui uma fotocorrente I_L que também depende da intensidade luminosa incidente. O circuito equivalente à junção iluminada¹³⁵ é mostrado na Figura VII.4, onde um gerador de corrente está em paralelo com a junção e R_L representa o eventual carregamento na interface retificante. A corrente I_L produzida pelo gerador é originada da fotogeração de cargas pela energia luminosa incidente.

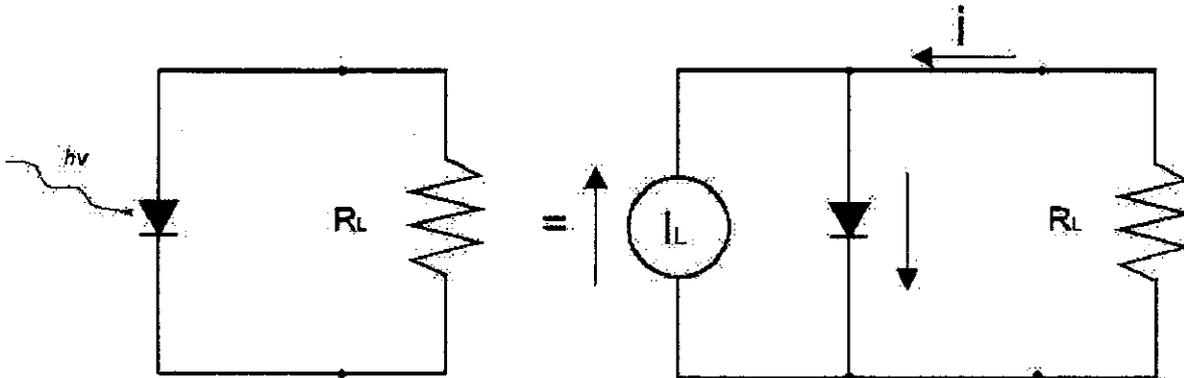


Figura VII.4 - Representação dos circuitos equivalentes das junções retificantes quando são iluminadas e produzem trabalho. Caso IDEAL.

O fato ilustrado acima pode ser analiticamente descrito pela equação da característica I-V da junção Schottky em condições de iluminação¹¹⁴, Equação VII.8. Em condições de curto-circuito a corrente I_L representa a fotocorrente de curto-circuito I_{sc} .

$$I = I_s \left(e^{\frac{qV}{nkT}} - 1 \right) - I_L \quad \text{Equação VII.8}$$

A Figura VII.5 apresenta algumas curvas hipotéticas I-V, supondo-se diferentes intensidades de iluminação. Pode-se separar a modalidade operativa de um fotorreceptor em dois tipos: aquele relativo ao funcionamento da junção no terceiro quadrante do plano (modalidade fotocondutiva) e aquele representado pelo quarto quadrante do plano I-V (modalidade fotovoltaica). A primeira é típica dos *foto diodos* enquanto que a segunda das *celas solares*.

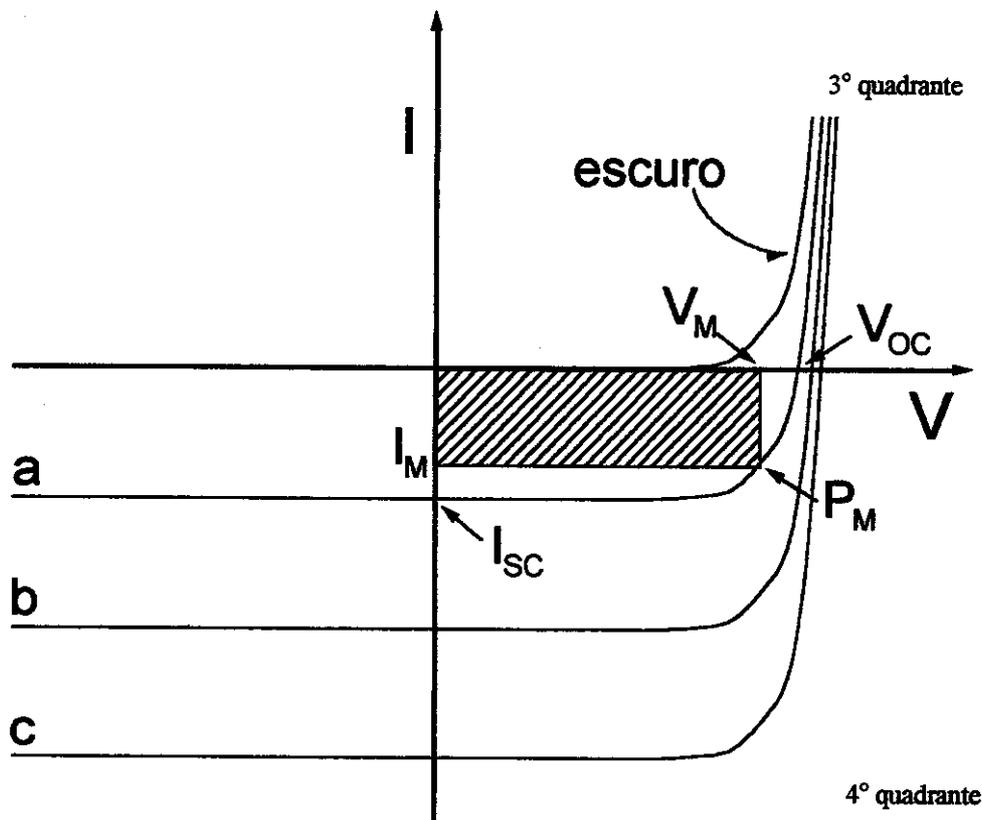


Figura VII.5 - Efeito da luz para intensidade luminosa crescente ($a < b < c$) sobre a característica I-V de uma junção ideal.

Consideremos o quarto quadrante do plano I-V. Este é caracterizado por uma potência elétrica negativa, portanto uma potência consumida pelo sistema: a energia luminosa absorvida é transformada em energia elétrica. As interseções da curva I-V com os eixos de tensão e corrente representam o potencial de circuito aberto (V_{OC}) e a corrente de curto-circuito (I_{SC}), respectivamente.

No caso ideal, é previsto que a fotocorrente deva ser uma função linear da potência luminosa incidente (P_{in}). A expressão para V_{OC} pode ser facilmente deduzida da Equação VII.8 impondo a situação de circuito aberto ($I = 0$), Equação VII.9. Portanto, no caso ideal, a variação de V_{OC} com P_{in} é logarítmica.

$$V_{OC} = \frac{nkT}{q} \ln\left(\frac{I_L}{I_s} + 1\right) \approx \frac{nkT}{q} \ln\left(\frac{I_L}{I_s}\right) \quad \text{Equação VII.9}$$

Uma junção «real» apresenta, com respeito ao modelo descrito, algumas anomalias na característica I-V que influenciam negativamente os parâmetros fotovoltaicos. Tais anomalias são principalmente devidas a dois fenômenos físicos:

- corrente “parasita” (ou *shunt resistance*, R_{SH}) nas bordas da junção e através de eventuais “pin-holes” (curto-circuito entre os substratos metálicos)
- efeito da resistência associada ao material semiconductor (R_S)

O circuito equivalente do sistema modifica-se como ilustrado na Figura VII.6, onde R_S compensa todos os efeitos relacionados à presença de uma rede resistiva e R_{SH} aqueles relacionados a correntes parasitas. No caso em que R_S e R_{SH} são relevantes, as expressões de V_{OC} e I_{SC} para a característica I-V da junção são modificadas.

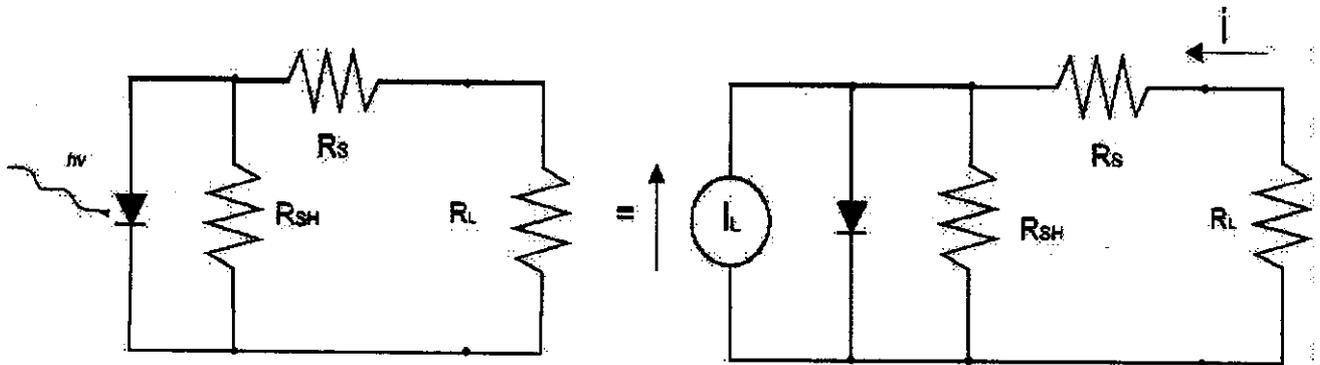


Figura VII.6 - Representação dos circuitos equivalentes da junção no caso REAL com e sem iluminação.

O que acontece qualitativamente é que R_S abaixa os valores da corrente de curto-circuito enquanto que R_{SH} abaixa o valor V_{OC} . Ambas resistências prejudicam a eficiência de conversão¹³⁸.

Enquanto que uma cela solar opera na ausência de um potencial aplicado, um fotodiodo trabalha em condições de polarização (bias) inverso. Como previsto pela Equação VII.8, para potenciais negativos aplicados à junção e em condições de curto-circuito têm-se a Equação VII.10, onde I_{SC} é uma função linear da potência luminosa incidente e a corrente de saturação inversa (corrente no escuro ou “dark-current”) é extremamente baixa. Na prática, a intensidade luminosa mínima revelada pelo fotodiodo (sua resolução) é determinada pelo valor de I_S .

$$I = -(I_s + I_{sc}) \quad \text{Equação VII.10}$$

A Equação VII.10 não prevê uma dependência de I_{sc} com o potencial aplicado. Na realidade, ao aumentar V_R , a região de carga espacial torna-se sempre mais larga (Equação VII.3) e a intensidade do campo elétrico aumenta. Isto faz com que aumente o número de pares elétron-buraco fotogerados e, portanto, aumenta a eficiência quântica da junção.

Enquanto a eficiência de conversão é o parâmetro mais importante para um diodo em modalidade fotovoltaica, a fotossensibilidade é de maior importância para a modalidade fotocondutiva. A fotossensibilidade, P_s , é definida como a relação entre a fotocorrente e a potência luminosa incidente, como mostra a Equação VII.11.

$$P_s = \frac{I_{ph}}{P_{in}} \quad \text{Equação VII.11}$$

VII.2.4. Mecanismos de fotogeração e transporte de carga

No caso dos semicondutores clássicos, a absorção de um fóton de energia superior a sua E_{gap} promove diretamente um elétron da banda de valência para a banda de condução gerando um par elétron-buraco. O processo de fotogeração nos materiais orgânicos amorfos é muito mais complexo e ainda não foi elaborado um modelo teórico capaz de descrevê-lo completamente. De fato, as interações inter- e intramoleculares, a desordem local, a presença de impurezas (absorvida do ambiente ou presente como dopante) e outros numerosos fenômenos, resultam em uma difícil compreensão da situação energética dos sólidos orgânicos macromoleculares.

A Figura VII.7 representa os mecanismos que vão desde a absorção de energia luminosa até a geração de corrente elétrica em um material fotoativo¹³⁹. A absorção de luz de comprimento de onda apropriado dá origem a uma entidade eletricamente neutra chamada éxciton. O éxciton pode ser visto como um par de cargas intimamente interagentes, que pode ser descrita por uma função de onda do tipo hidrogenóide. Esses éxcitons por serem portadores de "um quantum" de excitação, são caracterizados por um tempo de vida muito superior com relação aos estados excitados normais, e podem difundir através do material (*thermal drift*). O mecanismo excitônico é justificado pelo fato que os semicondutores

orgânicos são geralmente caracterizados por valores muito baixos da constante dielétrica (ca. 10) e, portanto, as cargas fotogeradas que sofrem uma mútua atração Coulômbica possuem um tempo de vida considerável.

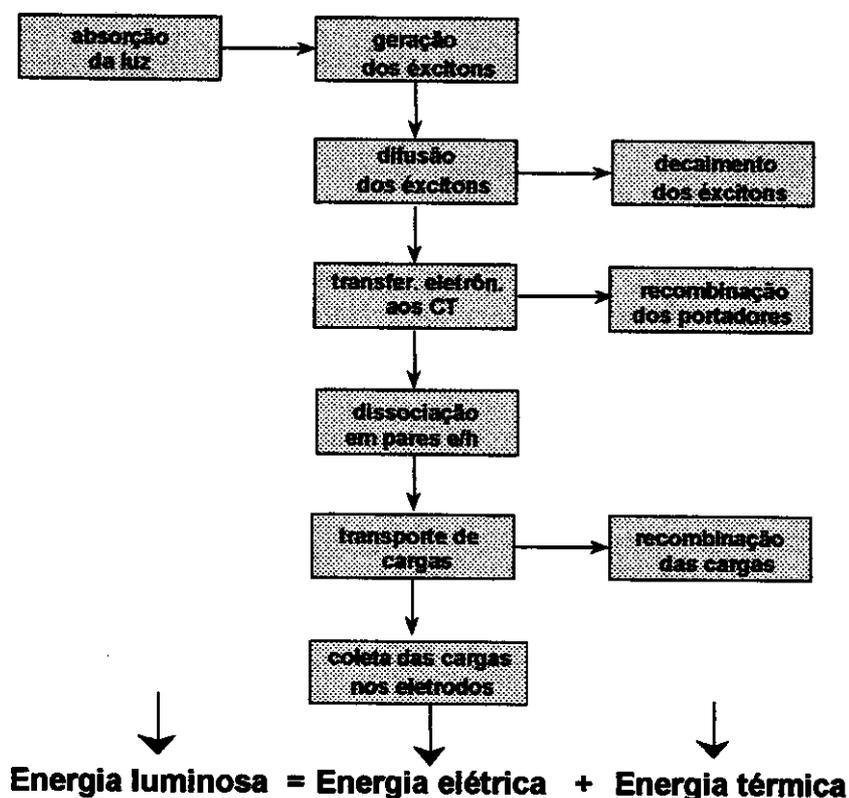


Figura VII.7 - Esquema dos mecanismos de fotogeração de cargas e dos possíveis destinos que estas possam ter.

Os éxcitons podem decair através de transições não radiativas ou difundirem-se no material até encontrarem um complexo de transferência de carga (CT), geralmente devido à presença de impurezas. Devido à presença de orbitais disponíveis (LUMO de energia apropriada dos CT), o éxciton pode transferir o elétron excitado com a formação de um complexo CT excitado ou de um "exciplexo". O destino destas moléculas excitadas depende muito da região do semicondutor na qual os fenômenos acontecem:

- no *bulk* do semicondutor (distante da junção): o destino mais provável é a recombinação das cargas e o decaimento não radiativo da energia de excitação.

- na região de carga espacial da junção: é muito provável que as cargas se separem sob o efeito do campo elétrico intrínseco.

As cargas separadas migram em direção oposta aos dois lados da barreira e somente aquelas que conseguem atingir os eletrodos é que contribuem para a fotocorrente. De fato, uma parte é perdida por recombinação. A recombinação é um fenômeno de particular importância nos materiais orgânicos por causa da elevada desordem estrutural. É importante lembrar que a desordem estrutural é um fator determinante para uma grandeza de fundamental importância nas aplicações eletrônicas: a *mobilidade* das cargas. Geralmente, os materiais orgânicos apresentam valores de mobilidade muito baixos¹⁴⁰ (e também muitas ordens de grandeza menor em relação aos semicondutores inorgânicos cristalinos) e isso constitui um dos aspectos mais problemáticos ligados ao uso de materiais orgânicos na tecnologia eletrônica.

O efeito da recombinação das cargas nos materiais orgânicos possui uma consequência imediata sobre a variação da fotocorrente em função da potência luminosa incidente¹⁴¹. De fato, contrariamente ao previsto e ao que se observa efetivamente no caso de materiais muito ordenados, a fotocorrente não é uma função linear de P_{in} . Geralmente encontra-se que $I_{sc} \propto P_{in}^{\alpha'}$ com valores de α' entre 0,5 e 1 e dependentes do grau de ordenamento do material orgânico.

Desde quando se estuda o mecanismo de fotogeração de carga nos materiais orgânicos, sabe-se que estes materiais apresentam baixo rendimento quântico (ca. 10% nos melhores casos em comparação com rendimentos de quase 100% para alguns materiais inorgânicos). De fato, nos materiais orgânicos o rendimento quântico Φ_F é principalmente ligado a três fatores¹³⁹, *Equação VII.12*, onde Φ_{ET} representa a eficiência quântica de transferência eletrônica do éxciton ao CT, Φ_{CS} é a eficiência de separação das cargas e Φ_{TR} é a eficiência de transferência eletrônica ao eletrodo.

$$\Phi_F \propto \Phi_{ET}\Phi_{CS}\Phi_{TR}$$

Equação VII.12

VII.3. Parte experimental

Toda esta parte experimental foi realizada no *Istituto di Fotochimica e Radiazione d'Alta Energia*, FRAE, Bologna, Itália. O monômero foi fornecido pela Prof^a. M. C. Gallazzi do *Dipartimento di Chimica Industriale ed Ingegneria Chimica, Centro Politecnico*, Milão, Itália.

VII.3.1. Equipamentos

Sínteses eletroquímicas: Potenciostato multifunção Amel 5000 interfaceado a um computador, eletrodo de trabalho: ITO-vidro (Balzers $23\Omega/\square$), eletrodo de referência: calomelano saturado (ECS), contra-eletrodo: fio de platina.

Medidas de espessura: Rugosímetro Tencor modelo Alpha Step 200.

Controlador de temperatura da cela eletroquímica: Banho termostático Haake Q-F3.

Evaporação de metais: evaporador a vácuo Edwards AUTO 306.

Caracterização elétrica dos dispositivos: banco óptico equipado com uma lâmpada de Xe 1000W, filtro de água (IV cut off), filtro de vidro (UV cut off), filtros de densidade neutra (transmitância entre 0,09 e 96,2%). As características I-V e fotocorrente com potencial inverso foram obtidas com uma fonte Keithley 2400. O potencial de circuito aberto foi medido com um multímetro digital Keithley 2000 (impedância de entrada $> 10\text{ G}\Omega$). A corrente de curto-circuito foi medida com um picoamperímetro Keithley 486. Todos os aparelhos foram interfaceados a um computador. A intensidade luminosa foi medida com um Thermopile Oriel 71744 e corrigida da quantidade de luz absorvida pelo substrato de alumínio depositado sobre o semicondutor. Todas as medidas foram feitas à temperatura ambiente ($22\text{ }^\circ\text{C} \pm 1$) e sob fluxo contínuo de argônio.

Medidas espectroscópicas: espectrofotômetro Perkin Elmer $\lambda 9$ UV-Vis-NIR

Reagentes

Pirrol: Merck 97%, destilado a vácuo e armazenado em atmosfera de argônio a $T \leq 0^\circ\text{C}$.

Índigo carmim: Aldrich 94%, usado como recebido.

4,4'' dipentoxi-3'-dodecil-2,2':5',2'' tertiofeno (pDDTT).

Acetonitrila (CH_3CN): Merk, UVA-SOL, mantido sob atmosfera de argônio.

Perclorato de tetrabutilamônio ($(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$): Fluka P.A., purificado por recristalização em metanol.

VII.3.2. Síntese do polipirrol dopado com dodecilsulfato e índigo carmim

Filmes finos de PPI-DS e PPI-DS-IC foram depositados galvanostaticamente sobre eletrodos transparentes de ITO-vidro, a 10 °C, usando uma densidade de corrente de 0,3 mAcm⁻². Foi usada uma cela eletroquímica simples de três eletrodos. A aplicação da densidade de corrente descrita acima, durante aproximadamente 100 s deu origem a filmes de ca. 140 nm de espessura.

VII.3.3. Síntese eletroquímica de politiofenos substituídos

As sínteses foram realizadas em uma cela de três eletrodos, tendo como referência ECS e como contra-eletrodo um fio de Pt. A solução de síntese foi preparada com 5 x 10⁻³ molL⁻¹ do monômero em CH₃CN com (C₄H₉)₄NClO₄ 0,1 molL⁻¹. A cela foi mantida sob fluxo de argônio durante a síntese com o objetivo de minimizar a absorção de água pelos filmes. O método usado na eletrossíntese foi a voltametria cíclica, a 20 mVs⁻¹, com potencial de início de -0,1 e final de 0,9 V. Os filmes poliméricos foram depositados sobre eletrodos de ITO-vidro. Estes eletrodos foram previamente cortados na dimensão 3,0 x 1,5 cm e passados por um processo de remoção de uma parte da camada condutora por *etching*. O *etching* foi feito mergulhando-se o ITO-vidro por 5 min (com as áreas protegidas por tinta verniz) em uma solução contendo água, HCl e HNO₃ (proporção 25:25:1) previamente aquecida a 45 °C. Logo após, os eletrodos foram enxaguados com água destilada, limpos manualmente com álcool etílico e novamente enxaguados com acetona.

VII.3.4. Evaporação de alumínio sob vácuo – montagem dos dispositivos

Os eletrodos de vidro previamente preparados por *etching* e contendo o polímero fotoeletroativo foram devidamente colocados sobre uma máscara metálica que limitou a área de deposição do substrato de alumínio (neste caso, elemento metálico M₁, Figura VII.1 da junção Schottky). A área resultante foi de ca. 0,2 cm². Equipado com uma bomba difusiva, o evaporador atingiu valores de vácuo entre 5 e 8 x 10⁻⁶ torr. A espessura dos filmes de alumínio foram de ca. 11 nm e foram controladas com o auxílio de um oscilador de quartzo (acessório do evaporador). Os contatos elétricos foram realizados com o auxílio de

uma solução coloidal de grafite e fios de cobre. O esquema de montagem dos dispositivos é apresentado na Figura VII.8.

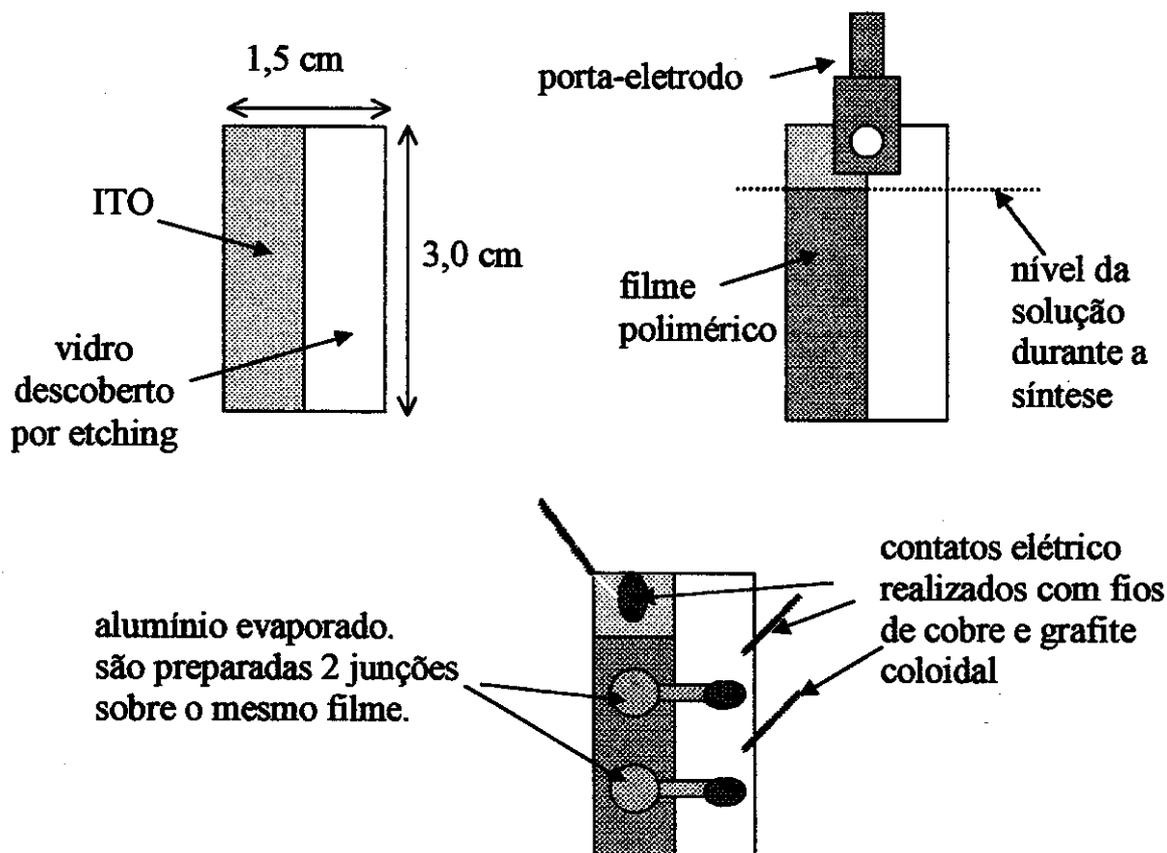


Figura VII.8 - Esquema da preparação dos eletrodos e montagem dos dispositivos.

VII.4. Resultados

VII.4.1. Caracterização do PPI-DS e do PPI-DS-IC como materiais fotoativos

Após a síntese eletroquímica dos polímeros, estes foram transferidos para uma cela eletroquímica contendo $(C_4H_9)_4NClO_4$ $0,1 \text{ molL}^{-1}$ em CH_3CN e condicionados a um potencial constante de $-0,6 \text{ V}$ (vs. EPH), onde o polímero apresenta-se no seu estado reduzido (semicondutor) e com baixo nível de dopagem, Figura VII.9.

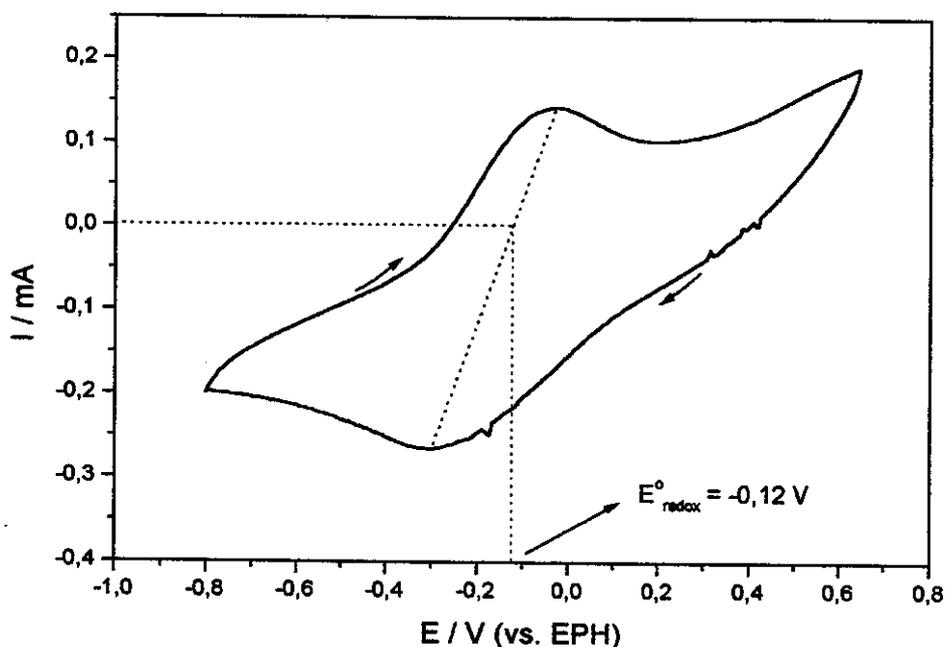


Figura VII.9 - Voltametria cíclica para o PPI-DS-IC em CH_3CN com $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ a $0,1 \text{ molL}^{-1}$, $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$. Segunda varredura.

Logo após o condicionamento no estado reduzido, foi feita a evaporação de alumínio, obtendo-se assim o dispositivo fotovoltaico do tipo ITO / polímero | Al, onde a interface responsável pela junção Schottky (simbolizada por "I") localiza-se entre o polímero e a camada de alumínio devido a este último possuir uma baixa função trabalho (-4,2 eV). Geralmente os semicondutores inorgânicos e orgânicos possuem uma alta função trabalho e por isso formam o chamado **contato ôhmico** (simbolizado por "I") com metais que possuem também uma alta função trabalho, como por exemplo, ITO (-4,7 eV)¹⁴². Como apresentado no capítulo anterior, o diagrama dos níveis de energia mostra que a função trabalho do PPI-DS ou PPI-DS-IC encontra-se por volta de -4,9 eV.

Embora a diferença entre as funções trabalho do semicondutor e do alumínio seja suficiente para a formação de uma junção Schottky, o baixo E°_{redox} do PPI-DS ou PPI-DS-IC facilita sua oxidação pelo oxigênio. Isso provoca o deslocamento do nível de Fermi e, como consequência, a diminuição da função trabalho, comprometendo o funcionamento adequado da junção pois forma um contato ôhmico entre o polímero e o alumínio.

A Figura VII.10 mostra a variação da fotocorrente de curto-circuito e potencial de circuito aberto em função do tempo para o PPI-DS e o PPI-DS-IC.

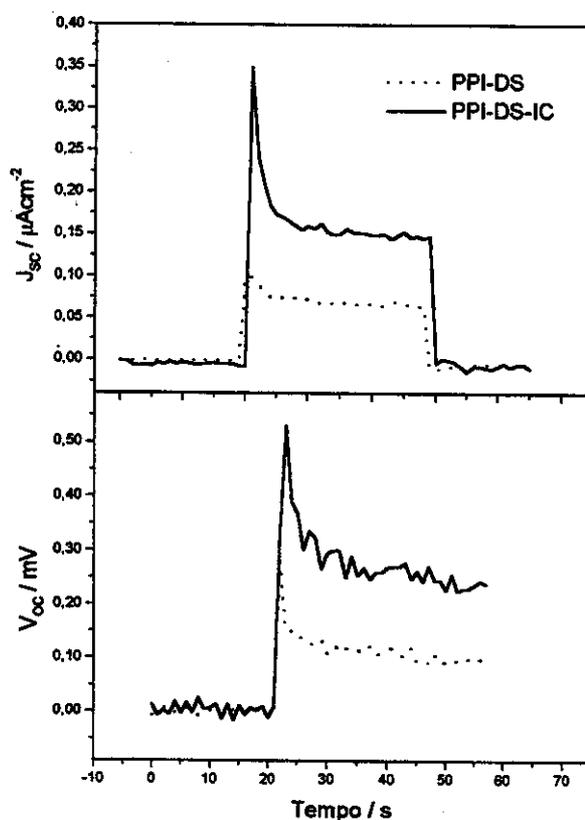


Figura VII.10 - Variação de J_{sc} e V_{oc} em função do tempo. Curvas obtidas com máxima potência luminosa incidente, ca. $20 mWcm^{-2}$.

Podemos observar que, embora a J_{sc} seja muito baixa, mesmo comparando com outros polímeros condutores, a inserção de índigo carmim à matriz do PPI-DS praticamente dobra o valor da fotocorrente. Este fato, como já comentado anteriormente, pode ser devido ao efeito sensibilizador do corante. Com relação ao V_{oc} , pode-se dizer que o baixo valor é devido à oxidação do semicondutor, que causa o deslocamento (para valores menos negativos) do seu nível de Fermi e, com isso, a diferença entre os níveis de Fermi do semicondutor e do metal torna-se muito baixa quando iluminado.

A partir deste ponto observamos que, em condições ambientais, nosso material não possui estabilidade no estado reduzido e, por isso, a alternativa foi aproveitar esse fato tentando usá-lo como elemento metálico em junções do tipo Schottky. Deste modo, a

próxima etapa foi montar junções retificantes do tipo PPI-DS-IC / elemento foativo | Al e, para comparação, ITO / elemento fotoativo | Al.

VII.4.2. Caracterização da junção Schottky: PPI-DS-IC/politiofeno|Al

De acordo com a Figura V.9, observamos que a função trabalho do PPI-DS-IC encontra-se por volta de $-4,9$ eV, muito próxima do ITO ($-4,7$ eV). Por este motivo, tentamos usar o PPI-DS-IC como metal de alta função trabalho (M na Figura VII.1) na junção Schottky do tipo PPI-DS-IC/politiofeno|Al.

Os polímeros orgânicos derivados do tiofeno são considerados bastante promissores no desenvolvimento de junções do tipo Schottky com metais de baixa função trabalho como o alumínio ($-4,2$ eV)¹⁴³⁻¹⁴⁹.

Utilizamos o poli(4,4'' dipentoxi-3'-dodecil-2,2':5',2'' tertiofeno) (chamado de pDDTT) cujo monômero está apresentado na Figura VII.11.

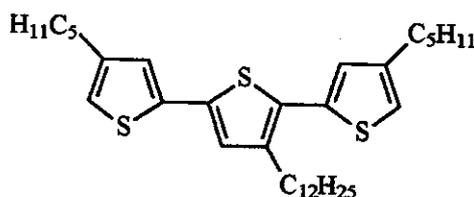


Figura VII.11 - Fórmula estrutural do 4,4'' dipentoxi-3'-dodecil-2,2':5',2'' tertiofeno (DDTT).

Com relação ao uso do PPI-DS-IC em substituição ao ITO, é importante entender os motivos que nos levaram a esta modificação. Foi mostrado nas seções anteriores que o PPI-DS ou o PPI-DS-IC não apresentam estabilidade no estado reduzido devido ao baixo E^0_{redox} (Figura VII.9). Este fato pode ser explorado no seguinte sentido: sabe-se que a maioria dos derivados do tiofeno são muito estáveis no estado reduzido. Contudo, oxigênio ou água presentes em condições ambientais podem oxidá-lo lentamente fazendo-o voltar ao estado oxidado (caráter metálico, não há fotoatividade). Se pudéssemos manter esta camada de politiofeno reduzido, em contato com um polímero condutor que tende a oxidar-se, teríamos o efeito de manter a camada do politiofeno no estado reduzido por mais tempo ou, a existência de uma camada aceptora de cargas positivas. Deste modo, usando o PPI-DS-IC parcialmente oxidado em substituição ao ITO, poderíamos esperar que, enquanto o

PPI-DS-IC oxida-se, o polímero fotoativo (neste caso o politiofeno) reduz-se ainda mais (ou pelo menos mantém-se em sua forma reduzida por mais tempo). Deste modo, o PPI-DS-IC usado na junção PPI-DS-IC/pDDTT|Al foi pré condicionado a -0,2 V (vs. EPH, cf. Figura VII.9). Neste potencial o PPI-DS-IC apresenta um nível de dopagem médio (por isso já encontra-se no estado condutor), contudo, possui ainda uma tendência à oxidação.

VII.4.3. Caracterização sem luz

A presença de água em condições ambientais provoca a formação de uma camada isolante em junções do tipo ITO/polímero|Al devida à fácil oxidação do alumínio pela absorção de água^{147,148}. O desenvolvimento de uma força eletromotriz é o produto da oxidação do alumínio (polo negativo) que, em presença de água origina prótons, que podem difundir até o eletrodo de ITO (polo positivo) onde sofrem redução completando o chamado *efeito bateria*:



O hidróxido de alumínio é um bom condutor iônico mas um péssimo condutor eletrônico e, portanto, é responsável pela deterioração da junção (passivação), quando os dispositivos são caracterizados em condições ambientais. O efeito bateria pode ser observado na Figura VII.12. Pode-se observar que a variação da voltagem em função do tempo é decrescente devido ao fato de que a bateria descarrega-se através da impedância do aparelho de medida. Após a abertura do fluxo de argônio podemos observar uma acentuada diminuição do potencial de cela (fem, devida ao efeito bateria). De fato, sem iluminação e em condições anidras, é observado um potencial que tende a zero. A junção contendo PPI-DS-IC apresenta um efeito bateria mais acentuado, provavelmente devido à água contida neste material, visto que sua síntese foi feita em meio aquoso e o filme não passou por um rígido processo de secagem antes da montagem da junção. O mascaramento das características fotoeletrônicas, unido a rápida deterioração da junção em condições de exposição à umidade ambiental, fazem com que seja imprescindível o uso de atmosfera controlada durante todas as medidas.

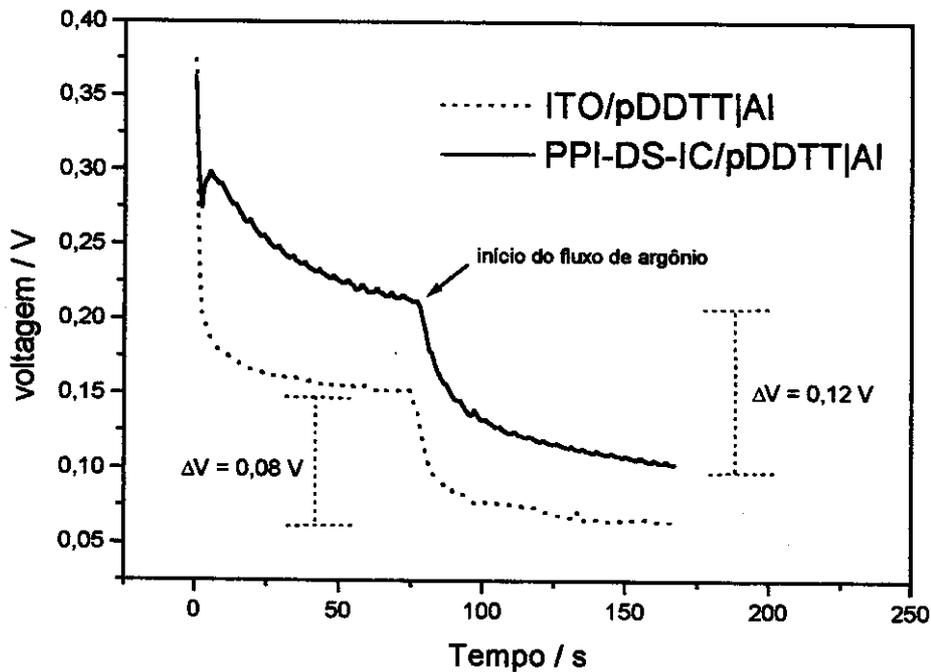


Figura VII.12 - Variação do potencial de circuito aberto, sem iluminação. A flecha indica o início do fluxo de argônio, nos instantes seguintes pode-se observar a diminuição do efeito bateria.

Como comentado na introdução, a medida mais importante para caracterizar qualitativamente uma junção retificante é sua curva I-V. Esta é representada pela variação da corrente em função do potencial externo aplicado e quanto mais assimétrica for essa característica, mais próximo do ideal é o comportamento retificante. É oportuno lembrar que para tensões diretas, é aplicado um potencial negativo ao eletrodo de alumínio com relação ao ITO. A Figura VII.13 mostra a curva I-V para as junções, sob fluxo de argônio.

Pode-se notar a variação não linear da corrente com o potencial aplicado, evidenciando a formação de uma junção refiticante com uma razão de retificação acima de 10^2 em ± 1 V, considerada alta para semicondutores orgânicos. É possível observar uma variação exponencial da corrente somente em um determinado intervalo de potencial direto (0,0 a 1,0 V), como previsto pela teoria. Por outro lado, no intervalo entre 1,0 e 2,0 V (curva inserida na Figura VII.13) a corrente é uma função linear de V^2 . Estes fatos sugerem que a característica I-V pode ser descrita por dois diferentes mecanismos: emissão termoiónica na região de baixos potenciais (o polímero ainda não sofreu oxidação) e injeção

de carga espacial (devido à oxidação do polímero, esta corrente tende a anular os buracos formados pela excitação térmica) para altos potenciais aplicados¹⁴⁹.

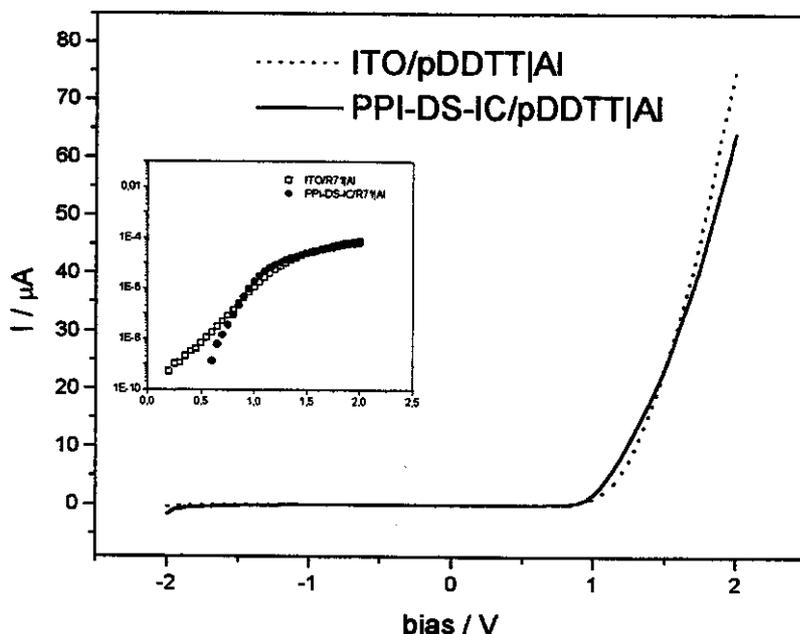


Figura VII.13 - Característica I-V das junções. O gráfico inserido possui os mesmos dados mas em escala semilogarítmica onde é possível observar a parte linear (i.e., a corrente segue a lei exponencial e o coeficiente angular é igual a q/nkT , onde n = fator de idealidade da junção no escuro).

Os dois parâmetros que descrevem o comportamento das junções Schottky sem iluminação são o fator de idealidade n e a corrente de saturação I_s . Ambos podem ser determinados extrapolando-se a parte linear da curva inserida na Figura VII.13, onde mostra a curva I-V em escala semilogarítmica. A parte linear é uma reta que intercepta o eixo y em I_s e possui coeficiente angular igual a (q/nkT) e, portanto, o valor de n pode ser calculado. Obtivemos o valor de $n_{\text{PPI-DS-IC}} = 5$ para a junção com PPI-DS-IC e $n_{\text{ITO}} = 9$ para a junção com ITO. Embora muito altos, estes valores são comuns para semicondutores orgânicos e o desvio da idealidade é atribuído à presença de estados eletrônicos localizados na interface, defeitos na estrutura do material fotoativo ou impurezas^{150,151}. Como as interfaces retificantes nas duas junções podem ser consideradas iguais (pDDTT | Al), o fato de $n_{\text{PPI-DS-IC}} > n_{\text{ITO}}$ sugere que a camada de PPI-DS-IC funciona como acceptor de buracos, aumentando a razão

de transferência eletrônica das cargas em direção ao eletrodo. Com relação à corrente de saturação, observa-se que $I_{s, \text{PPI-DS-IC}} = 13,1 \times 10^{-10} \text{ A}$ e $I_{s, \text{ITO}} = 10,1 \times 10^{-10} \text{ A}$. O valor de I_s pode ser entendido como o valor mínimo de corrente revelado pela junção e os valores mostram que a junção com PPI-DS-IC apresenta um maior desempenho.

O desacordo com a lei exponencial para altos valores de tensão direta é devido a queda ôhmica através do *bulk* do semicondutor que é altamente resistivo nessa região de potencial pois pode sofrer oxidação devido a resíduos de impurezas e a água.

VII.4.4. Caracterização fotovoltaica

Quando uma junção Schottky é iluminada com luz branca (ou monocromática, contanto que seja próxima ao máximo de absorção do semicondutor) em condições de circuito fechado, observa-se a passagem de uma fotocorrente, I_{sc} , enquanto que em condições de circuito aberto pode-se medir o fotopotencial, V_{oc} . Estas duas grandezas, em função da potência de luz incidente (P_{in}) são apresentadas na Figura VII.14.

As curvas J_{sc} vs. P_{in} apresentam uma dependência sublinear que pode ser expressa por uma lei de potência do tipo:

$$I_{sc} \propto P_{in}^{\alpha'} \quad \text{com } 0,5 < \alpha' < 1$$

Este tipo de dependência é comum para junções baseadas em materiais orgânicos^{141,142,152} e é atribuída a fenômenos de recombinação das cargas fotogeradas. O valor de α' calculado, para a junção com ITO e para a junção com PPI-DS-IC, através de ajuste linear, foi de ca. 0,6. Isto mostra uma ligeira aproximação do valor ideal ($\alpha' = 1$) e seu desvio pode ser associado a efeitos que provocam a recombinação dos pares elétron-buraco. Os valores máximos de J_{sc} determinados foram $J_{sc, \text{max, PPI-DS-IC}} = 0,7 \mu\text{Acm}^{-2}$ e $J_{sc, \text{max, ITO}} = 0,6 \mu\text{Acm}^{-2}$. Estes resultados encontram-se acima da média quando comparados a outras junções Schottky baseadas em polímeros condutores encontradas na literatura^{147,148,153}.

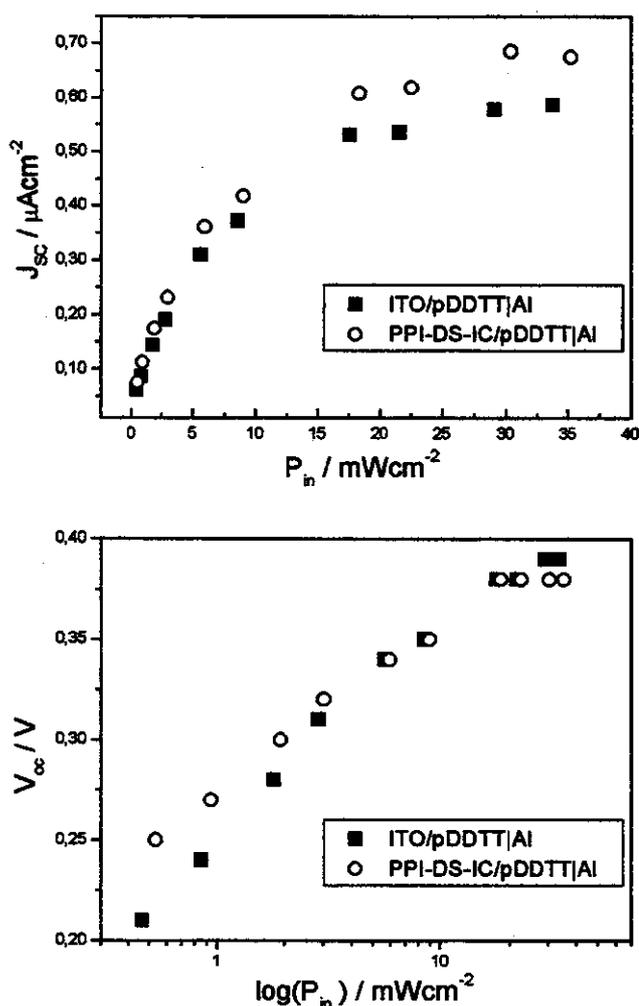


Figura VII.14 - Variação da densidade de fotocorrente de curto circuito (J_{sc} , acima) e do potencial de circuito aberto (V_{oc} , abaixo) em função da potência luminosa incidente (P_{in}), sob fluxo de argônio, com iluminação pelo lado do substrato de alumínio. Ambas as grandezas são normalizadas, P_{in} em relação à luz absorvida e/ou refletida pelo Al e J_{sc} com relação à corrente de saturação.

Nota-se que V_{oc} é uma função crescente da potência incidente e que tende a um valor limite, chamado de saturação. No caso de junções ideais, a teoria prevê uma dependência logarítmica entre as duas grandezas e, em nosso caso, podemos observar que o comportamento aproxima-se da idealidade.

VII.4.5. Caracterização fotocondutiva

A Figura VII.15 apresenta os valores de fotossensibilidade (P_s) em função de P_{in} medidos para alguns valores de potencial inverso aplicado. Observa-se uma variação decrescente, como previsto. De fato, pela definição de fotossensibilidade,

$$P_s = J_{SC}/P_{in}, \text{ lembrando que } J_{SC} \propto P_{in}^{\alpha'} \text{ (com } 0,5 < \alpha' < 1), \text{ obtêm-se,}$$

$$P_s = B P_{in}^{\alpha'}/P_{in} = B P_{in}^{\alpha'-1} = B P_{in}^{\beta} \quad \text{com } \beta < 1 \text{ e } B = \text{constante}$$

Portanto, a variação da fotossensibilidade pode também ser afetada por efeitos de recombinação das cargas fotogeradas. Como podemos observar, P_s é dependente do potencial aplicado, contrariamente ao previsto, visto que, J_{SC} tenderia (no caso ideal) a um valor de saturação para potenciais negativos (Equação VII.4). Isto é devido ao fato de que a corrente inversa (seja "dark current", seja fotocorrente) não é constante, mas função crescente do potencial inverso aplicado como consequência da existência de estados eletrônicos localizados (também chamados "armadilhas") devidos à passivação do alumínio e desordem estrutural no semicondutor.

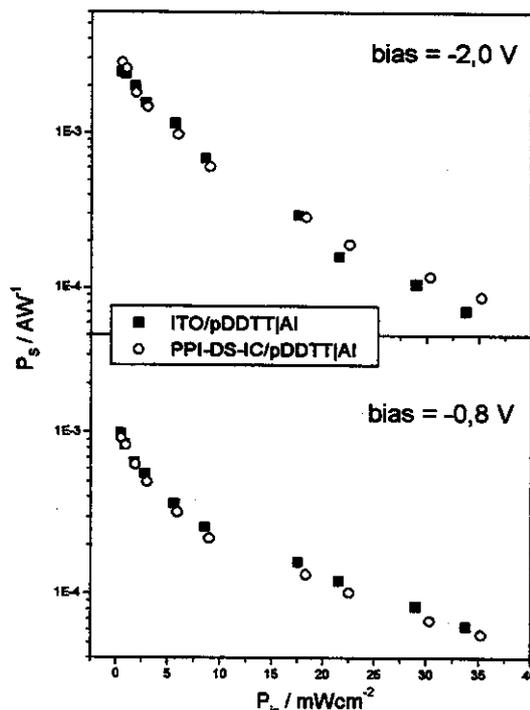


Figura VII.15 - Variação da fotossensibilidade (P_s) em função da potência de luz incidente para dois valores de potencial inverso aplicado. Ambas as grandezas são normalizadas, P_{in} em relação à luz absorvida e/ou refletida pelo Al, P_s com relação à "dark current".

Os valores de fotossensibilidade exibidos pela junção são da ordem de 10^{-2} AW^{-1} (bias = -2,0 V), comparáveis com valores típicos de dispositivos comerciais baseados em semicondutores inorgânicos ($P_s \approx 10^{-1} \text{ AW}^{-1}$)¹⁵⁴.

VII.5. Conclusões

Os resultados indicaram que o PPI-DS ou o PPI-DS-IC são materiais pouco adequados como elementos fotoativos na montagem e utilização em dispositivos fotovoltaicos. Embora verificado mais uma vez que a inserção de moléculas do corante na matriz polimérica do PPI-DS produz um efeito sensibilizante, os valores de fotocorrente de curto-circuito encontradas são ainda muito baixos quando comparados a outros materiais orgânicos fotoativos como por exemplo, derivados do tiofeno^{147,148,153}. Isto é devido à sua baixa estabilidade no estado reduzido. O PPI na sua forma oxidada não apresenta fotoatividade devido ao seu comportamento quase metálico e, forma um contato ôhmico com o Al em junções Schottky. Assim sendo, a alternativa viável é a utilização como elemento metálico de alta função trabalho devido à sua condutividade elétrica. O fato de o PPI-DS-IC ou PPI-DS tenderem à oxidação foi usado de maneira positiva na montagem das junções, com o PPI-DS-IC em contato ôhmico com o ITO e formando uma junção com o pDDTT. Os resultados mostraram que o pDDTT pode ser usado como elemento fotoativo em dispositivos fotovoltaicos, apresentando fotocorrentes de curto-circuito na ordem de $0,7 \mu\text{Acm}^{-2}$ e potencial de circuito aberto de 0,4 V. O uso do PPI-DS-IC, como elemento metálico, favorece o transporte de carga através da junção quando esta não é iluminada (fator de idealidade, n). Sob iluminação, ambas junções (com ITO e PPI-DS-IC) apresentam comportamento próximo à idealidade (representado pelo fator α' (igual a 0,6 neste caso)).

Sob o aspecto do rendimento na eficiência de conversão da energia solar, os dispositivos fotovoltaicos baseados em materiais orgânicos são ainda pouco eficientes para podermos encontrar uma aplicação concreta. Um possível campo de aplicação seria a utilização em dispositivos fotorreveladores (sensores). Recentemente, este aspecto foi colocado em evidência, sobretudo após trabalhos desenvolvidos pelo grupo de pesquisa dirigido por A. J. Heeger, onde demonstraram que é possível obter-se fotossensibilidades comparáveis às de dispositivos comerciais baseados em materiais inorgânicos¹⁵⁴.

CAPÍTULO VIII

Conclusões gerais

VIII. Conclusões gerais

De acordo com os resultados apresentados neste trabalho de doutoramento, concluímos que as moléculas do corante índigo carmim exercem um efeito significativo sobre as propriedades eletroópticas do PPI-DS.

As propriedades eletrocromáticas são melhoradas pela inserção de índigo carmim ao PPI-DS. Principalmente através de experimentos de difração de raios-X, observamos que este fato está provavelmente associado a um melhor transporte iônico e eletrônico proporcionado pelos filmes de PPI-DS-IC, onde as moléculas do corante provocariam mudanças nanoestruturais na matriz polimérica.

Embora tenhamos tratado o efeito intensificador da fotocorrente como “efeito sensibilizador” alguns comentários são estritamente importantes nesse sentido. Geralmente, quando se trata de propriedades fotoeletroquímicas, o chamado “efeito sensibilizante” é usado quando uma determinada espécie é inserida num sistema onde sua finalidade é coletar luz em uma determinada região do espectro. No nosso caso, as moléculas de corante foram encaradas desde o início do trabalho como “agentes sensibilizadores”. Porém, talvez o melhor termo para tratar as moléculas do corante, neste contexto, seria “agentes intensificadores de fotocorrente”.

Muitos trabalhos têm dado atenção à síntese de monômeros que possuem grupos funcionais de diferentes afinidades eletrônicas. Estes grupos teriam como função manter os pares elétron-buraco separados (diminuindo a razão de recombinação) e este fenômeno pode estar ocorrendo em nosso sistema quando o corante é incorporado ao PPI-DS. Além disso, é possível que as moléculas do corante atuem como complexos de transferência de carga (CT), como descrito na seção VII.2.4, com a formação de exciplexos, ou seja, o corante retém o éxciton formado, aumentando seu tempo de vida. A formação do exciplexo ocorre no momento da iluminação do material, portanto, não houve indicações da formação de um CT nos espectros UV-Vis (Figura III.5 e Figura V.8). Outra função do corante seria simplesmente aumentar a absorção de fótons pelo material, visto que, possui um alto coeficiente de extinção molar.

De fato, não obtivemos dados necessários para a determinação exata da função do corante no material, que apresenta sua fotorresposta intensificada quando preparado na presença do índigo carmim. Contudo, todas as possibilidades descritas acima fazem parte de

subconjuntos do fenômeno “sensibilização” e, portanto, considerar o corante como um “agente sensibilizante” não está errado.

Obviamente, as oportunidades comerciais para desenvolver dispositivos eletrocromicos ou fotoeletroquímicos são bastante grandes. Esperamos que, no futuro, os polímeros intrinsecamente condutores possam ser os protagonistas na montagem de dispositivos eletroópticos e, também, que sejam materiais adequados na tecnologia eletrônica.

CAPÍTULO IX

Perspectivas

IX. Perspectivas

Com relação a possíveis trabalhos futuros envolvendo o PPI-DS-IC, temos a plena convicção que, este material, preparado nas condições descritas nesta tese, não é adequado para a montagem de celas eletrocromicas ou fotoeletroquímicas onde o objetivo seja sua aplicação comercial ou onde espera-se obter um longo tempo de vida. O uso do PPI-DS-IC como fotorrevelador (em junções do tipo Schottky) apresentou bom desempenho. Contudo, sua estabilidade em função do tempo não foi testada.

Outros estudos podem ser feitos em relação ao método de preparação do PPI-DS-IC no sentido de otimização dos parâmetros desejados. Esses métodos de preparação envolveriam algumas variáveis como, por exemplo, a concentração de IC no filme polimérico. Essa análise quantitativa poderia ser feita através de estudos de eletrogravimetria com a microbalança de cristal de quartzo eletroquímica.

Além disso, pode-se ainda estudar as interações entre o IC e o polipirrol com maiores detalhes, utilizando técnicas eletroquímicas e ópticas.

A	
absorção	
coeficiente de	74, 87
de fótons	12, 74
direta e indireta	74
efeito da dopagem	7
ângulo	
de visão em DEC	7
B	
barreira	
da junção	107
de potencial	103
Schottky	107
C	
carga espacial	
capacitância de	83
região de	10, 71, 72, 74, 105, 108, 114, 116
complexo de transferência de carga (CT)	115
contato ôhmico	120
D	
depleção	
camada de	73, 105
espessura da camada de	74, 107
dispositivos eletrocromicos	5
aplicação comercial com PIC	7
aspectos funcionais	6
de reflexão	5
de transmissão	5
display em funcionamento	6
displays	5, 6
janela inteligente	5
parâmetros dos	52
primeira aplicação comercial	6
principais empresas envolvidas	7
dopagem	2, 7
nível de	3, 105, 107, 119
E	
efeito bateria	123
eficiência	
Coulômbica	15
de conversão	114
eletrocromica	44
eficiência eletrocromica	
de clareamento e escurecimento	44
E_{esp}	
definição	2
determinação por espectroscopia	88
do polipirrol	3
em derivados do politiofeno	51
eletrocromismo	
causa da mudança de cor	7
definição	5
espectroscopia	
de impedância eletroquímica	66
no infravermelho	28
Raman	28
UV-Vis	27
exciplexos	115, 131
éxcitons	10, 114, 115
F	
Faraday	
gaiola de	23, 26
fator de idealidade	
de junções sem luz (<i>n</i>)	108, 109, 125
de junções sob iluminação (α')	126
fenômeno eletrocromico	5
em óxidos inorgânicos	5
em PIC	5

fotocorrente	
de curto circuito, I_{sc}	111
em semicondutor tipo-p.....	11
fotodiodos.....	103
fotoeletroquímica.....	8
efeito fotovoltaico e fotogalvânico.....	8
uso de sensibilizador.....	14
fótons	
absorvidos pelo semicondutor.....	11
formação do par elétron-buraco pela absorção de	12
fotopotencial	
em semicondutor tipo-p.....	12
fotossensibilidade (P_s).....	114
G	
gap direto.....	87, 99
gap indireto.....	87
H	
halo-amorfo	
sinal para polipirrol.....	36
I	
índigo carmim	
com polímeros condutores.....	17
fórmula estrutural.....	17
J	
junção retificante.....	103
junções <i>pn</i>	102
junções Schottky.....	102
M	
microscopia	
de força atômica.....	31
de varredura.....	31
modelo	
de Bandas.....	2, 8
do par elétron-buraco livre.....	10
do polaron/bipolaron.....	2
excitônico.....	10
Mott-Schottky.....	83
N	
nível de dopagem para PPI.....	3
nível de Fermi.....	88
P	
par redox	
função do.....	77
pin-holes.....	113
polímeros intrinsecamente condutores	
propriedades eletrocromicas.....	7
portadores de carga	
cálculo da densidade de.....	74
portadores majoritários.....	10, 11, 105
portadores minoritários.....	10
potencial	
de banda plana, E_{BP}	10, 72, 88, 90
de circuito aberto, V_{oc}	110
propriedades fotoeletroquímicas	
uso do modelo de Bandas.....	8
R	
razão de retificação.....	124
resistência parasita.....	113
S	
sensibilizadores.....	13
shunt resistance.....	113
T	
thermal drift.....	114
transição	
direta e indireta.....	74, 85

- 1 M.-A. De Paoli, R. K. Menescal, *Quím. Nova*, **1986**, 9,133.
- 2 C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Luis, S. C. Gau, A. J. McDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, **1977**, 33,1098.
- 3 J. L. Brédas, J. C. Scott, K. Yakushi, G. B. Street, *Phys. Rev.*, **1984**, 30,1023.
- 4 D. E. Kumar, R. C. Sharma, *Eur. Polym. J.*, **1998**, 34, 1053.
- 5 P. M. S. Monk, R. J. Mortimer, D. R. Rosseinsky, *Electrochromism: Fundamentals and Applications*, VCH, New York, 1995.
- 6 R. J. Mortimer, *Chem. Soc. Rev.*, **1997**, 26, 147.
- 7 S. C. Oliveira, R. M. Torresi, S. I. Córdoba de Torresi, *Quím. Nova*, **2000**, 23, 79.
- 8 W. A. Gazotti, A. F. Nogueira, E. M. Giroto, L. Micaroni, M. Martini, S. das Neves, M.-A. De Paoli em *Handbook of Advanced Photonic and Electronic Materials*, editado por H. S. Nalwa, Academic Press, no prelo.
- 9 E. M. Giroto, M.-A. De Paoli, *Adv. Mater.*, **1998**, 10, 790.
- 10 J. Yano, *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, 144, 477.
- 11 M. A. Aegerter, C. O. Avellaneda, A. Pawlicka, M. Atik, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **1997**, 8, 689.
- 12 T. Kubo, Y. Nishikitani, *J. Electrochem. Soc.*, **1998**, 145, 1729.
- 13 P. J. Kulesza, M. A. Malik, K. Mieccznikowski, A. Wolkiewics, *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, 143, L10.
- 14 J. Scarminio, A. Lourenço, A. Gorenstein, *Thin Solid Films*, **1997**, 302, 66.
- 15 A. Lourenço, A. Gorenstein, S. Passerini, W. H. Smyrl, M. C. A. Fantini, M. H. Tabacniks, *J. Electrochem. Soc.*, **1998**, 145, 706.
- 16 J. N. Yao, Y. A. Yang, B. H. Loo, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 1856.
- 17 C. G. Granqvist, *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*, Elsevier, Amsterdam, 1995.
- 18 S. K Deb, *Appl. Opt. Suppl.* **1969**, 3, 192.
- 19 B. Scrosati em *Applications of Electroactive Polymers*, editado por B. Scrosati, Chapman & Hall, London, 1993, p. 182.

- 20 M. P. Cantão, A. Lourenço, A. Gorenstein, S. I. Córdoba de Torresi, R. M. Torresi, *Mater. Sci. Eng. B-Solid State Mater. Adv. Tech.*, **1994**, 26, 157.
- 21 T. Oi, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **1986**, 16, 185.
- 22 C. M. Lampert, C. G. Granqvist, *Large Area Chromogenics: Materials and Devices for Transmittance Control*, SPIE Optical Engineering Press, Washington, 1990.
- 23 Edição especial do *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **1995**, 39, Proceedings of First International Meeting on Electrochromics, editado por B. Scrosati.
- 24 Edição especial do *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **1999**, 56, Proceedings of Second International Meeting on Electrochromics, editado por J. P. Ziegler.
- 25 Anais do *Third International Meeting on Electrochromics*, London, 1998.
- 26 M. Green, *Chem. Ind.*, **1996**, 17, 641.
- 27 M. Kikao, S. Yamada, *Proceedings of the International Seminar on Solid State Ionic Devices* (World publishing, Singapore, 1988), p. 359.
- 28 Conforme contatos via correio eletrônico em 10/05/99 com Dr. Junichi Nagai, Chemistry Research Laboratory, Asahi Glass Co., Ltd., E-mail: jnagai@agc.co.jp
- 29 C. M. Lampert, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **1998**, 52, 207.
- 30 A. Diaz, J. Castillo, J. Logan, W. Y. Lee, *J. Electroanal. Chem.*, **1981**, 129, 115.
- 31 F. Goppelsröder, *Compt. Rend.*, **1876**, 82, 228.
- 32 K. Bange, T. Gambke, *Adv. Mater.*, **1990**, 2, 10.
- 33 J. Koryta, L. Kavan, *Principles of Electrochemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1993.
- 34 A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, John Wiley & Sons, New York, 1980.
- 35 H. Gerisher, *Electrochim. Acta*, **1990**, 35, 1677.
- 36 N. Alonso-Vante, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **1994**, 31, 509.
- 37 J. Kankare, V. Vuorinen, M. Alanko, J. Lukkari, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1993**, 241.
- 38 Y. Fang, S.-A. Chen, M. L. Chu, *Synth. Met.*, **1992**, 52, 261.

- 39 G. P. Rao, V. Yegnaraman, S. Bharathi, D. N. Upadhyay, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **1995**, 37, 307.
- 40 M. A. Fox, K. L. Worthen, *Chem. Mater.*, **1991**, 3, 253.
- 41 A. Gupta, A. S. N. Murthy, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **1992**, 28, 113.
- 42 Y. Yang, Z. G. Lin, *Synth. Met.*, **1994**, 64, 43.
- 43 N. C. Billingham, P. D. Calvert, *Adv. Polym. Sci.*, **1989**, 90, 19.
- 44 A. F. Diaz, Y. Kanazawa, G. P. Gardini, *J. Chem. Soc., Chem Commun.*, **1979**, 635.
- 45 R. C. D. Peres, J. M. Pernault, M.-A. De Paoli, *Synth. Met.*, **1989**, 28, C-59.
- 46 R. C. D. Peres, M.-A. De Paoli, R. M. Torresi, *Synth. Met.*, **1992**, 48, 259.
- 47 J. M. Pernault, R. C. D. Peres, V. F. Juliano, M.-A. De Paoli, *J. Electroanal. Chem.*, **1989**, 274, 225.
- 48 R. C. D. Peres, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1992.
- 49 M.-A. De Paoli, R. C. D. Peres, J. M. Pernault, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **1991**, 29, 225.
- 50 M.-A. De Paoli, A. M. Rocco, *J. Braz. Chem. Soc.*, **1993**, 4, 97.
- 51 M. Wan, *Synth. Met.*, **1989**, 31, 51.
- 52 M.-A. De Paoli, S. Panero, S. Paserini, B. Scrosati, *Adv. Mater.*, **1990**, 2, 480.
- 53 M.-A. De Paoli, A. Zanelli, M. Mastragostino, A. M. Rocco, *Electroanal. Chem.*, **1997**, 435, 217.
- 54 A. M. Rocco, M.-A. De Paoli, A. Zanelli, M. Mastragostino, *Electrochim. Acta*, **1996**, 41, 2805.
- 55 E. L. Tassi, M.-A. De Paoli, *Electrochim. Acta*, **1994**, 39, 2481.
- 56 E. A. R. Duek, M.-A. De Paoli, M. Mastragostino, *Adv. Mater.*, **1992**, 4, 287.
- 57 W. A. Gazotti, G. Casalbore-Miceli, S. Mitzakoff, A. Geri, M. C. Gallazzi, M.-A. De Paoli, *Electrochim. Acta*, **1999**, 44, 1965.
- 58 W. A. Gazotti, G. Casalbore-Miceli, A. Geri, M.-A. De Paoli, *Adv. Mater.*, **1998**, 10, 60.
- 59 S. Cosnier, C. Innocent, J.-C. Moutet, F. Tennah, *J. Electroanal. Chem.*, **1994**, 375, 233.

- 60 Z. Gao, J. Bobacka, A. Ivaska, *Electrochim. Acta*, **1994**, 39, 755.
- 61 Z. Gao, J. Bobacka, A. Ivaska, *Synth. Met.*, **1994**, 62, 117.
- 62 Z. Gao, B. Chen, M. Zi, *Analyst*. **1994**, 119, 459.
- 63 W. A. Gazotti Jr., V. F. Juliano, M.-A. De Paoli, *Polym. Degrad. & Stab.*, **1993**, 42, 317.
- 64 J. Fabian, H. Hartman, *Light Absorption of Organic Colorants*, Springer Verlag, Berlim, 1980, capítulo 10.
- 65 Y. Li, S. Dong, *J. Electroanal. Chem.*, **1993**, 348, 181.
- 66 G. Beggiano, G. Casalbore-Miceli, A. Geri, D. Pietropaolo, *Ann. di Chim.*, **1993**, 83, 355.
- 67 B. Shen, M. Olbrich-Stock, J. Posdorfer, R. N. Schindler, *Zeitschrift für Physikalische Chemie, Short Commun.*, **1991**, 173, 251.
- 68 M. J. Frisch, *et al*, Gaussian Inc., 1998.
- 69 R. L. Shriner, R. C. Fuson, D. Y. Curtin, T. C. Morrill, *The Systematic Identification of Organic Compounds*, John Wiley & Sons, New York, 1980, p. 122-123.
- 70 J. W. Robinson, *Handbook of Spectroscopy*, CRC press, Ohio, Vol. 1, 1974, p. 119-124.
- 71 K. Naoi, Y. Oura, *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, 142, 417.
- 72 A. M. Rocco, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 1994.
- 73 R. G. Davidson, L. C. Hammond, T. G. Turner, A. R. Wilson, *Synth. Met.*, **1996**, 81, 1.
- 74 G. R. Mitchell, A. Geri, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **1987**, 20, 1346.
- 75 B. Barros Neto, I. S. Scarminio, R. E. Bruns, *Planejamento e Otimização de Experimentos*, Editora da Unicamp, Campinas, 1995.
- 76 M.-A. De Paoli, S. Panero, P. Prospero, B. Scrosati, *Electrochim. Acta*, **1990**, 35, 1145.
- 77 C. G. Grankvist, G. A. Niklasson, *Thin Film Technology*, Physics Department, Chalmers University of Technology, Goteberg, 1992, p.34.
- 78 C. Arbizzani, M. Mastragostino, L. Meneghello, M. Morselli e A. Zanelli, *J. Appl. Electrochem.*, **1996**, 26, 121.
- 79 M. Mastragostino em *Applications of Electroactive Polymers*, editado por B. Scrosati, Chapman & Hall, Londres, 1993, p. 223.

- 80 F. Jonas, J. T. Morrison, *Synth. Met.*, **1997**, 85, 1397.
- 81 H. Yamato, M. Ohwa, W. Wernet, *J. Electroanal. Chem.*, **1995**, 397, 163.
- 82 W. Wernet, M. Monkenbusch, G. Wegner, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1985**, 18, 193.
- 83 G. Wegner, *Makromol. Chem., Makromol. Symp.*, **1986**, 1, 151.
- 84 W. Wernet, M. Monkenbusch, G. Wegner, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **1984**, 5, 157.
- 85 E. M. Geniès, G. Bidan, A. F. Diaz, *J. Electroanal. Chem.*, **1983**, 149, 101.
- 86 M.-A. De Paoli, R. C. D. Peres, J. M. Pernault, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **1991**, 29, 225.
- 87 R. C. D. Peres, V. F. Juliano, M.-A. De Paoli, S. Panero, B. Scrosati, *Electrochim. Acta*, **1993**, 38, 869.
- 88 E. A. Duek, M.-A. De Paoli, M. Mastragostino, *Adv. Mater.*, **1993**, 5, 650.
- 89 W. A. Gazotti Jr, M.-A. De Paoli, G. Casalbore-Miceli, A. Geri, G. Zotti, *J. Appl. Electrochem.*, **1999**, 29, 753.
- 90 N. Sbar, M. Badding, R. Budziak, K. Cortez, L. Laby, L. Michalsky, T. Ngo, S. Schulz, K. Urbanik, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **1999**, 56, 321.
- 91 C. M. Lampert, A. Agrawal, C. Baertlien, J. Nagai, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **1999**, 56, 449.
- 92 G. Goulart Silva, N. H. T. Lemes, C. N. Fonseca, M.-A. De Paoli, *Solid State Ionics*, **1996**, 93, 105.
- 93 De acordo com comunicação pessoal com a Prof. Marina Mastragostino do "Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Bologna", Itália.
- 94 B. Scrosati em *Applications of Electroactive Polymers*, editado por B. Scrosati, Chapman & Hall, Londres, 1993, p. 250
- 95 B. A. Boukamp, programa "EQUIVCRT", Versão 4.51, 1995.
- 96 W. A. Gazotti, M. A. Spinacé, E. M. Giroto, M.-A. De Paoli, *Solid State Ionics*, **2000**, 130, 281.

- 97 B. W. Johnson, D. C. Read, P. Christensen, A. Hamnett, R. D. Armstrong, *J. Electroanal. Chem.*, **1994**, 364, 103.
- 98 W. Mulder, *J. Electroanal. Chem.*, **1992**, 326, 231.
- 99 L. Micaroni, M. -A. De Paoli, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **1996**, 46, 79.
- 100 M. Martini, M.-A. De Paoli, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2000**, 60, 73.
- 101 S. Neves, M.-A. De Paoli, *Synth. Met.*, **1998**, 96, 49.
- 102 R. H. Wilson, *J. Appl. Phys.*, **1977**, 48, 4292.
- 103 M. A. Butler, *J. Appl. Phys.* **1977**, 48, 1914.
- 104 A. Gupta, A. S. N. Murthy, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **1992**, 28, 113.
- 105 D. N. Upadhyay, S. Bharathi, V. Yegnaraman, G. Prabhakara, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, **1995**, 37, 307.
- 106 T. Shimidzu em *Applications of Electroactive Polymers*, editado por B. Scrosati, Chapman & Hall, Londres, 1993, p. 289.
- 107 Y. Yang, Z. G. Lin, *Synth. Met.*, **1994**, 64, 43.
- 108 F. L. C. Miquelino, M.-A. De Paoli, E. M. Geniès, *Synth. Met.*, **1994**, 68, 91.
- 109 M.-A. De Paoli, L. Micaroni, M. Martini, *10th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Interlaken. 1994*, abstracts 267-268.
- 110 M.-A. De Paoli, L. Micaroni, M. Martini, F. L. C. Miquelino, A. M. Rocco, W. A. Gazotti, R. C. D. Peres, E. A. R. Duek em *Currents Trends in Polymer Photochemistry*, editado por N. S. Allen, M. Edge, I. R. Bellobono, E. Selli, Ellis Horwood, Hertfordshire, 1995, p. 328.
- 111 J-N. Chazaviel, *Electrochim. Acta*, **1988**, 33, 461.
- 112 L. Micaroni, C. N. Polo da Fonseca, F. Decker, M. -A. De Paoli, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2000**, 60, 127.
- 113 M. Salmon, K. K. Kanazawa, A. F. Diaz, M. Krounbi, *J. Polym. Sci.; Polym. Let.*, **1982**, 20, 187.
- 114 A. L. Fahrenbruch, R. H. Bube, *Fundamentals of Solar Cells*, Academic Press, New York, 1983.

- 115 H. Gerischer em *Photovoltaic and Photoelectrochemical Solar Energy Conversion*, editado por S. Cordon, W. P. Gomes, W. Dekeyser, Plenum Press, New York, 1981, p. 199.
- 116 S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.*, **1986**, 209, 418.
- 117 S. Glenis, G. Tourillon, F. Garnier, *Thin Solid Films*, **1984**, 122, 9.
- 118 S. W. Glunz, S. Rein, J. Knobloch, W. Wettling, T. Abe, *Progr. Photovolt.*, **1999**, 7, 463.
- 119 K. S. Narayan, K. S. Gautam, B. Shivkumar, S. Ramakrishnan, *Synth. Met.*, **1996**, 80, 239.
- 120 C. H. Lee, G. Yu, C. Zhang, A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.*, **1994**, 64, 1540.
- 121 B. A. Gregg, M. A. Fox, A. J. Bard, *J. Phys. Chem.*, **1990**, 94, 1586.
- 122 T. Yohannes, T. Solomon, O. Inganäs, *Synth. Met.*, **1996**, 82, 215.
- 123 T. Yohannes, O. Inganäs, *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, 143, 2310.
- 124 G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, *Science*, **1995**, 270, 1789.
- 125 K. Yoshino, K. Tada, K. Yoshimoto, M. Yoshida, T. Kawai, H. Araki, M. Hamaguchi, A. Zakhidov, *Synth. Met.*, **1996**, 78, 301.
- 126 C. M. Drury, J. Mutsaers, C. M. Hart, M. Matters, D. M. de Leeuw, *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, 73, 108.
- 127 F. Garnier, R. Hajlaoui, A. Yassar, P. Srivastava, *Science*, **1994**, 265, 1684.
- 128 W. A. Gazotti, G. Casalbore-Miceli, A. Geri, A. Berlin, M.-A. De Paoli, *Adv. Mater.*, **1998**, 10, 1522.
- 129 G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Tracy, F. Klavetter, N. Colaneri, A. J. Heeger, *Nature*, **1992**, 357, 477.
- 130 G. B. Appetecchi, S. Panero, E. Spila, B. Scrosati, *J. Appl. Electrochem.*, **1998**, 28, 1299.
- 131 W. A. Gazotti, N. Camaioni, G. Casalbore-Miceli, M.-A. De Paoli, A. M. Fichera, *Synth. Met.*, **1997**, 90, 31.
- 132 A. F. Schroeder, F. B. Kaufmsn, V. Patel, E. M. Engler, *J. Electroanal. Chem.*, **1980**, 113, 193.

- 133 W. A. Gazotti, A. F. Nogueira, E. M. Giroto, M. C. Gallazzi, M.-A. De Paoli, *Synth. Met.*, **2000**, *108*, 151.
- 134 K. Ziemells, *Nature*, **1998**, *393*, 619.
- 135 S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, Wiley, New York, 1981.
- 136 T. J. Svedije, J. M. Warna, *Phys. Lett.*, **1998**, *287*, 148.
- 137 E. H. Rhoderick, R. H. Williams, *Metal-Semiconductor Contacts*, Clarendon Press, Oxford, 1988.
- 138 H. J. Hovel, *Semiconductors and Semimetals*, Academic Press, vol. 11 (Solar Cells), New York, 1975.
- 139 G. A. Chamberlain, *Solar Cells*, **1983**, *8*, 47.
- 140 E. M. Conwell em *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, editado por H. S. Nalwa, vol. 4, Wiley, New York, 1997.
- 141 R. H. Bube, *Photoelectronic Properties of Semiconductors*, Cambridge University Press, Cambridge, 1992.
- 142 D. Wöhrle, D. Meissner, *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 129.
- 143 M. D. Taylor, H. L. Gomes, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **1995**, *28*, 2554.
- 144 L. Roman, W. Mammo, L. A. A. Petterson, M. R. Aderson, O. Inganäs, *Adv. Mater.*, **1998**, *10*, 774.
- 145 L. Zhou, Y. Li, G. Xue, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, **1998**, *36*, 2905.
- 146 N. Camaioni, G. Casalbore-Miceli, A. Geri, G. Zotti, *J. Phys. D; Appl. Phys.*, **1998**, *31*, 1245.
- 147 G. Casalbore-Miceli, N. Camaioni, M. Catellani, M. C. Gallazzi, *Synth. Met.*, **1998**, *95*, 211.
- 148 N. Camaioni, Casalbore-Miceli, G. Beggiato, A. Geri, M. Catellani, *Thin Solid Films*, **1998**, *335*, 168.
- 149 N. Camaioni, G. Beggiato, G. Casalbore-Miceli, A. Geri, A. Martelli, L. Ventura, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **1998**, *53*, 217.
- 150 G. Horowitz, *Adv. Mater.*, **1990**, *3*, 129.

- 151 J. Kanicki em *Handbook of Conducting Polymers*, editado por T. A. Skotheim, vol. 1, Marcel Dekker, New York, 1986.
- 152 D. M. de Leeuw, M. M. J. Simenon, A. R. Brown, R. E. F. Einerhand, *Synth. Met.*, **1997**, 87, 53.
- 153 N. Camaioni, G. Casalbore-Miceli, G. Beggiato, A. Geri, em preparação.
- 154 G. Yu, J. Wang, J. McElvain, A. J. Heeger, *Adv. Mater.*, **1998**, 10, 1431