

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**LABORATÓRIO DE POLÍMEROS CONDUTORES E RECICLAGEM**

**PROPRIEDADES FOTOELETROQUÍMICAS DO  
POLIPIRROL-DODECILSULFATO**

**TESE DE DOUTORADO**

**Milena Martini**

**Orientador: Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli**

**Campinas, outubro de 1998**

UNIDADE	I A
N.º CHAMADA:	UNICAMP
	M365p
V.	Ex.
TOMBO BC/	37680
PROC.	229/99
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO DE	11,00
DATA	07/05/99
N.º CPD	1100123765-7

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

Martini, Milena  
M365p Propriedades fotoeletroquímicas do polipirrol-dodecilsulfato / Milena  
Martini – Campinas, [SP : s.n.], 1998.

Orientador: Marco-Aurelio De Paoli.

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

1. \*Polímeros intrinsecamente condutores. 2. Impedância eletroquímica.
3. Fotocorrente. I. De Paoli, Marco-Aurelio. II. Universidade Estadual de  
Campinas. Instituto de Química. III. Título.

**Dedico este trabalho aos meus pais**

**Helen e Pietro**

**e à minha irmã Eliana**

## **Agradecimentos**

Gostaria de agradecer a todos que direta ou indiretamente contribuíram para este trabalho.

À D. Martha Komaroff (*in memoriam*) por ter me desafiado desde pequeninha;

Ao meu orientador Marco-Aurelio pela confiança e encorajamento;

Ao Dr. Tullio Matencio pelo auxílio e valiosas discussões sobre a impedância;

Aos meus colegas: Ana Flávia, Carla, Daltamir, Dermeval, Dirnei, Emerson, Márcia, Milene, Oscar, Patrícia, Rita, Rosa, Roselena, Sérgio, Silmara, Sílvia, Walter e Wilson, por me ajudarem e me ensinarem competência;

À Liliana por me acompanhar na descoberta da fotoeletroquímica;

À Frau Helga Wahre do DAAD pela atenção e amizade;

Ao Dr. Nicolás Alonso-Vante pela orientação em Berlim;

Ao Dr. Antonio Chaparro pelas medidas no SMSC;

Aos colegas do HMI: Peter Friebe, Peter Bogdanoff, Iris, Manoli, Silke, Ludwig e José pelo acolhimento e ajuda;

Ao Airtton pelas medidas no rugosímetro;

Ao Geraldo pelo carinho, paciência, apoio e clareza;

Aos meus amigos Luciene, Valdir, Zé Renato, Giovanni, Juciléia, Maércio, Fernando, Ciro, Marilene e Paulo pelo agradável convívio nestes anos;

Ao Daniel pelas múltiplas personalidades;

Aos professores e colegas da Filosofia e do CEL-UNICAMP pelas variadas perspectivas;

Ao Príncipe das Palavras pelas Caixas de Tempo;

Ao Johannes, John, Laura e Markus pela amizade em Göttingen;

À Helene pela amizade e pela paixão por Berlim;

Ao Monty Python e ao Caetano Veloso pelas músicas;

Ao Pita e ao Romeu por me divertirem com seu lado humano.

“Always look on the bright side of life”

# SUMÁRIO

RESUMO .....	i
ABSTRACT .....	ii
INFORMAÇÕES CURRICULARES .....	iii
ABREVIATURAS .....	vi

## **CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO GERAL – O USO DOS MODELOS APLICADOS A MATERIAIS SEMICONDUTORES INORGÂNICOS PARA OS POLÍMEROS INTRINSECAMENTE CONDUTORES**

<b>Apresentação .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1- Materiais condutores, semicondutores e isolantes</b>	
1.1.1- Estrutura de bandas de materiais condutores, semicondutores e isolantes .....	2
1.1.2- Estrutura de bandas de semicondutores .....	3
1.1.3- Interface semicondutor   eletrólito .....	4
1.1.4- Absorção de luz em semicondutores .....	6
1.1.5- Fenômenos de recombinação .....	8
<b>1.2 - Polímeros Intrinsecamente Condutores</b>	
1.2.1- Síntese e estrutura dos Polímeros Condutores .....	9
1.2.2- Mecanismo redox do PPy-DS .....	10
1.2.3- Polipirrol dopado com ânions surfactantes .....	12
1.2.4- Estrutura eletrônica e estrutura de bandas dos Polímeros Condutores.....	12
1.2.5- Aplicações dos Polímeros Condutores .....	14
<b>1.3- Bibliografia .....</b>	<b>15</b>

## **CAPÍTULO 2 – CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA E MORFOLÓGICA DE FILMES FINOS DE PPy-DS**

<b>2.1- Introdução</b> .....	19
<b>2.2- Parte Experimental</b> .....	20
<b>2.3- Resultados e Discussão</b>	
2.3.1- Relação entre carga consumida e espessura do filme .....	21
2.3.2- Microscopia Eletrônica de Varredura – Efeito da corrente e da carga de síntese .....	23
2.3.3- Propriedades eletroquímicas dos filmes finos de PPy-DS .....	26
<b>2.4- Conclusões</b> .....	30
<b>2.5- Bibliografia</b> .....	30

## **CAPÍTULO 3 – CARACTERIZAÇÃO FOTOELETROQUÍMICA DO PPy-DS COM LUZ POLICROMÁTICA**

<b>3.1- Objetivos</b> .....	32
<b>3.2- Introdução</b>	
3.2.1- Propriedades fotoeletroquímicas dos polímeros condutores .....	32
3.2.2- Informações obtidas com experimentos de fotoeletroquímica .....	34
3.2.3- Medidas localizadas de fotocorrente .....	35
<b>3.3- Experimental</b> .....	37
<b>3.4- Resultados e Discussão</b>	
3.4.1- Propedêutica .....	39
3.4.2- Efeito do eletrólito nas medidas potenciodinâmicas de fotocorrente .....	41
3.4.3- Efeito da espessura dos filmes .....	45
3.4.4- Efeito do substrato .....	46
3.4.5- Condicionamento dos filmes de PPy-DS .....	47
3.4.6- Fotocronoamperometria .....	49
3.4.7- Medidas de fotocorrente com resolução espacial .....	50
<b>3.5- Conclusões</b> .....	51
<b>3.6- Bibliografia</b> .....	52

## **CAPÍTULO 4 – ESPECTROS DE FOTOCORRENTE DO PPy-DS**

<b>4.1- Objetivos</b> .....	55
<b>4.2- Introdução</b> .....	56
4.2.1- Fotocorrente em semicondutores .....	56
4.2.2- Semicondutores microporosos .....	59
4.2.3- O uso do modelo de semicondutores particulados para polímeros intumescidos .....	61
<b>4.3- Parte Experimental</b> .....	62
<b>4.4- Resultados e Discussão</b>	
4.4.1- O registro da fotocorrente em filmes polarizados .....	63
4.4.2- Espectros de fotocorrente sob irradiação EE e SE .....	67
4.4.3- Determinação do tipo e cálculo das energias de transições eletrônicas que geram fotocorrente .....	69
4.4.4- Cálculo da espessura da camada de depleção .....	73
4.4.5- Determinação do potencial de banda plana .....	74
<b>4.5- Conclusões</b> .....	75
<b>4.6- Bibliografia</b> .....	76

## **CAPÍTULO 5 – CARACTERIZAÇÃO DO PPY-DS POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA**

<b>5.1- Introdução</b>	
5.1.1- A técnica de impedância .....	77
5.1.2- Caracterização do polipirrol por EIE .....	80
<b>5.2- Parte Experimental</b> .....	84
<b>5.3- Resultados e Discussão</b>	
5.3.1- Observações iniciais .....	87
5.3.2- Medidas no sistema sem filme polimérico .....	89
5.3.3- Filmes oxidados .....	90
5.3.4- O efeito da luz nos filmes reduzidos .....	92

5.3.5- Proposição de circuitos equivalentes .....	94
5.3.6- Efeito do tempo de polarização dos filmes .....	95
5.3.7- Efeito da porosidade dos filmes .....	99
5.3.8- Efeito da iluminação dos filmes .....	101
5.3.9- Efeito do grau de oxidação dos filmes .....	102
5.3.10- Determinação do Potencial de Banda Plana .....	104
<b>5.4- Conclusões .....</b>	<b>107</b>
<b>5.5- Bibliografia .....</b>	<b>108</b>

## **CAPÍTULO 6 – POLIMERIZAÇÃO FOTOELETROQUÍMICA DE PPy-DS SOBRE UM SUBSTRATO SEMICONDUTOR**

<b>6.1- Introdução e Objetivos .....</b>	<b>110</b>
<b>6.2- Parte Experimental .....</b>	<b>112</b>
<b>6.3- Resultados e Discussão</b>	
6.3.1- Polimerização sobre todo o eletrodo .....	112
6.3.2- Fotopolimerização localizada .....	115
<b>6.4- Conclusões .....</b>	<b>117</b>
<b>6.5- Bibliografia .....</b>	<b>118</b>

<b>CAPÍTULO 7 - CONCLUSÕES GERAIS .....</b>	<b>119</b>
---	------------



## RESUMO

As propriedades fotoeletroquímicas do polipirrol, PPy, dopado com um surfactante são examinadas neste trabalho de forma sistemática. O dodecilsulfato, DS<sup>-</sup>, possibilita a síntese em meio aquoso, com a formação de um filme flexível de boa estabilidade eletroquímica, mecânica e eletrocromática. A interação da luz com a superfície de um filme de PPy-DS reduzido (semicondutor tipo-p) numa célula é observada na forma de fotocorrentes catódicas. Modelos desenvolvidos para semicondutores inorgânicos sólidos e microporosos foram usados para discutir os resultados obtidos nos experimentos.

Filmes obtidos por síntese galvanostática ( $Q = 10\text{-}190 \text{ mC cm}^{-2}$ ) sobre eletrodos de Pt, geram fotocorrentes superficialmente homogêneas de  $2,5 \text{ }\mu\text{A cm}^{-2}$  quando iluminados com luz policromática de  $152 \text{ mW cm}^{-2}$  numa célula em contato com eletrólito aquoso. Espectros de fotocorrente medidos entre 350 e 600 nm apresentam duas transições eletrônicas indiretas em 1,7 e 2,8 eV, atribuídas a transições entre níveis no interior do *gap*, com potencial de banda plana  $E_{BP} = -0,37 \text{ V vs Ag/AgCl}$ . As transições foram observadas também nos espectros de absorbância UV/Vis. A espessura da camada de depleção de um filme de  $0,75 \text{ }\mu\text{m}$  é de 23 nm. Efeitos de morfologia, espessura, grau de oxidação e iluminação dos filmes foram observados por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica e a análise dos resultados foi feita por meio de circuitos equivalentes. Observou-se um aumento de 40% da densidade de portadores no filme sob iluminação. O Microscópio de Varredura para a Caracterização de Semicondutores (SMSC) foi usado para medidas de fotocorrente com resolução espacial e para a fotoeletrossíntese de PPy-DS sobre regiões específicas de um eletrodo de  $\text{TiO}_2$  microporoso com bons resultados.

## ABSTRACT

The photoelectrochemical properties of polypyrrole, PPy, doped with a surfactant are systematically examined in this work. Dodecylsulfate, DS<sup>-</sup>, makes possible the synthesis in an aqueous medium yielding flexible films with good electrochemical, mechanical and electrochromic stabilities. The interaction of light with the surface of a reduced PPy-DS film (p-type semiconductor) in a cell is observed as cathodic photocurrents. Models developed for solid and microporous inorganic semiconductors were used to discuss the results.

Films obtained by galvanostatic synthesis ( $Q = 10\text{-}190 \text{ mC cm}^{-2}$ ) on Pt electrodes generate superficially homogeneous photocurrents of *ca.*  $2.5 \mu\text{A cm}^{-2}$  when they are irradiated with polychromatic light of  $152 \text{ mW cm}^{-2}$  in a cell, in contact with an aqueous electrolyte. Action spectra measured between 350 and 600 nm show two indirect electronic transitions at 1.7 and 2.8 eV, assigned to intermediate transitions in the gap, and a flat band potential  $E_{\text{BP}} = -0.37 \text{ V vs Ag/AgCl}$ . The depletion layer thickness of a  $0.75 \mu\text{m}$  thick film is 23 nm. Effects of morphology, thickness, oxidation degree and illumination of the films were observed by Electrochemical Impedance Spectroscopy and the results were analysed using equivalent circuits. An increase of 40% of the charge carriers was observed in a film under illumination. The Scanning Microscope for Semiconductor Characterisation (SMSC) was used to measure photocurrents with spatial resolution and to make a photoelectrosynthesis of PPy-DS on specific regions of a microporous  $\text{TiO}_2$  electrode with good results.

## INFORMAÇÕES CURRICULARES

### **Pós Graduação**

Doutorado em Química – Início: 8/1992

Instituto de Química – UNICAMP

### Bolsas recebidas

CNPq – Mestrado: 08/1992 a 03/1994

CNPq – Doutorado: 04/1994 a 03/1995

DAAD – Doutorado Sanduíche no Exterior: 04/1995 a 09/1996, trabalhando com o Dr. Nicolás Alonso-Vante no Hahn-Meitner-Institut em Berlim de 10/1995 a 09/1996

FAPESP – Doutorado I: 08/1997 a 04/1998

### **Participações em Congressos**

4<sup>th</sup>. International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS 98 – Rio de Janeiro (1998). M. -A. De Paoli, L. Micaroni, S. das Neves, C. N. Polo da Fonseca, M. Martini, “Characterization of Organic Semiconducting Polymers by Photoelectrochemical Impedance Spectroscopy”, Proc. p.118

XIII Simpósio Ibero Americano de Eletroquímica – SIBAE. Viña Del Mar (1998). M. -A. De Paoli, M. Martini, “Determinação do *band gap* e do potencial de banda plana do polipirrol dodecilsulfato, PPy-DS”

XI<sup>th</sup>. International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, IPS-11, Bangalore, Índia (1996). N. Alonso-Vante, M. -A. De Paoli, M. Martini, “Photoelectrochemical Behaviour of Polypyrrole-Dodecylsulphate”, Abstracts p.45, V. Krishnan (Ed.).

XVIII Reunião Anual da SBQ, Caxambu (1995). M. -A. De Paoli, L. Micaroni, M. Martini, "Efeito das condições de síntese sobre a morfologia, estrutura e propriedades fotoeletroquímicas do polipirrol-dodecilsulfato".

X th. International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, IPS-10, Interlaken, Suíça (1994). M. -A. De Paoli, M. Martini, "Photoelectrochemical Studies on Conductive Polymers: Polypyrrole and Poly(3-methylthiophene)", Abstracts p.267, G. Calzaferri (Ed.).

ISE, Porto, Portugal (1994). M. -A. De Paoli, M. Martini, L. Micaroni, "Photoelectrochemical Studies on Conductive Polymers: Polypyrrole and Poly(3-methylthiophene)".

XVII Reunião Anual da SBQ, Caxambu (1994). M. -A. De Paoli, M. Martini, L. Micaroni, "Efeito das condições de síntese sobre a morfologia do poli(3-metil tiofeno)".

XVI Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – SBQ, Caxambu (1993). L. Micaroni, M. Martini, A. Gorenstein, M. -A. De Paoli, "Comportamento Fotoeletroquímico do Poli(3-Metil Tiofeno)". Abstracts, QM-31.

3<sup>rd</sup>. International Conference on Polymer Photochemistry, Sestri-Levante, Itália (1993). M. -A. De Paoli, L. Micaroni, M. Martini, F. L. C. Miquelino, A. M. Rocco, W. A. Gazotti Jr., R. C. D. Peres, E. A. R. Duek, A. Gorenstein, "Interactions of light with conductive polymers". Abstracts, p.72.

## **Publicações**

M. Martini, M. -A. De Paoli, "Action Spectra of EE and SE illuminated polypyrrole-dodecylsulphate films in aqueous solutions" – submetido ao Solar Energy Materials and Solar Cells.

"Interactions of Light With Conductive Polymers" *in* Advances in Polymer Photochemistry. M. -A. De Paoli, L. Micaroni, M. Martini, F. L. C. Miquelino, A. M. Rocco, W. A. Gazotti Jr., R. C. D. Peres e E. A. R. Duek; I. R. Bellobono e N. S. Allen (Eds.), Ellis Horwood Publishers, London (1994).

## ABREVIATURAS

- A - absorbância
- A - área geométrica do eletrodo
- BC - banda de condução
- BV - banda de valência
- $C_{DC}$  - capacitância de dupla camada
- $C_H$  - capacitância da dupla camada de Helmholtz
- $C_l$  - capacitância limite
- $C_{SC}$  - capacitância da camada de carga espacial
- $C_{SS}$  - capacitância de estados de superfície
- c.m.c. - concentração micelar crítica
- CPE - elemento de fase constante
- D - coeficiente de difusão
- DCA - agregação controlada por difusão (*diffusion controlled aggregation*)
- DLA - agregação limitada por difusão (*diffusion limited aggregation*)
- DS<sup>-</sup> - dodecilsulfato
- e - carga do elétron
- e<sup>-</sup> - elétron
- E - potencial
- $E_{BP}$  - potencial de banda plana
- $E_{C,V}$  - energias das bandas de condução e de valência
- $E_F$  - energia do nível de Fermi
- $E_g$  - energia do *gap*
- $E_s$  - energia do estado de superfície
- EA - contra-eletrodo
- ECS - eletrodo de calomelano saturado
- EE - iluminação pelo lado do eletrólito
- EIE - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
- ENH - eletrodo normal de hidrogênio
- ER - eletrodo de referência

ET - eletrodo de trabalho

f - frequência

F - constante de Faraday

G - fluxo de portadores minoritários

$g(x)$  - função de geração de pares elétron/buraco em relação à profundidade de penetração da luz dentro do filme

h - constante de Planck

$h^+$  - lacuna

$h\nu$  - energia do fóton

I - intensidade de luz transmitida

$I_0$  - intensidade de luz incidente

ITO - óxido de índio dopado com estanho

J - densidade de corrente

$J_{\text{Dir}}$  - fotocorrente gerada na camada de difusão

$J_{\text{ph}}$  - densidade de fotocorrente

$J_{\text{sc}}$  - fotocorrente gerada na camada de carga espacial

k - constante de Boltzmann

L - espessura do filme

$L_n, L_p$  - comprimento de difusão de elétrons e lacunas

MEV - microscopia eletrônica de varredura

n - número de elétrons

n-SC - semicondutor tipo-n

$N_A, N_D$  - densidade de portadores de carga (aceptores, doadores)

$N_C, N_V$  - densidade efetiva de estados nas bandas de condução e de valência

Ox - espécie oxidada

PIC - polímero intrinsecamente condutor

p-SC - semicondutor tipo-p

PPy-DS - polipirrol dopado com dodecilsulfato

Q - densidade de carga

R - constante dos gases

Red - espécie reduzida

$R_{ss}$  - resistência dos estados superficiais

$R_s$  - resistência não compensada

$R_{ct}$  - resistência de transferência de carga

SDS -  $\text{CH}_3-(\text{-CH}_2\text{-})_{10}\text{-CH}_2\text{-SO}_4\text{Na}^+$

SE - iluminação pelo lado do substrato

SMSC - Microscópio de Varredura para a Caracterização de Semicondutores

$t$  - tempo

$T$  - temperatura

VC - voltametria cíclica

$v_T$  - velocidade de transição

$w$  - espessura da camada de carga espacial

$W$  - elemento de Warburg

$Z_{re}$ ,  $Z_{im}$  - parte real e imaginária da impedância

$\alpha$  - coeficiente de absorção

$\epsilon$  - constante dielétrica do polímero

$\epsilon_0$  - permissividade do vácuo

$\eta$  - eficiência quântica

$\lambda$  - comprimento de onda

$\rho$  - densidade

$\phi_{sc}$  - função trabalho do semicondutor

$\phi$  - fluxo de fótons

$\tau$  - tempo de vida do portador fotogerado

$\Phi$  - rendimento quântico

$\omega$  - frequência angular

$\varphi$  - ângulo de fase



# Capítulo 1

## Introdução Geral

### O uso dos modelos aplicados a materiais semicondutores inorgânicos para os polímeros intrinsecamente condutores



Neste capítulo são  
apresentados alguns  
conceitos relacionadas  
aos materiais  
semicondutores,  
especialmente os  
polímeros condutores e  
seu comportamento em  
contato com eletrólitos  
líquidos, que serão  
usados no decorrer de  
todo o trabalho.

Peço-te o prazer legítimo  
E o movimento preciso  
Tempo Tempo Tempo Tempo  
E eu espalhe benefícios  
Tempo Tempo Tempo Tempo

(Oração ao Tempo)

## **CAPÍTULO 1**

### **INTRODUÇÃO GERAL – O USO DOS MODELOS APLICADOS A MATERIAIS SEMICONDUTORES INORGÂNICOS PARA OS POLÍMEROS INTRINSECAMENTE CONDUTORES**

#### **Apresentação**

Quem poderia pensar, há pouco mais de duas décadas, que polímeros intrinsecamente condutores fossem, além de possíveis, materiais de obtenção e manuseio relativamente simples e que pudessem estar presentes numa tese como esta, ao lado de materiais semicondutores cristalinos? Os polímeros intrinsecamente condutores apareceram em 1977 como uma alternativa possível para a substituição de materiais de alta condutividade. Logo se observou que algumas das características mais interessantes desses polímeros eram a possibilidade de variação de condutividade e de contraste cromático dos mesmos através da simples aplicação de um potencial elétrico e sua capacidade de armazenamento de carga. Formas condutoras, semicondutoras e isolantes de um mesmo filme de polímero são obtidas reversivelmente desta maneira. Este diferencial atraiu a atenção dos pesquisadores e a busca de altas condutividades foi substituída pelas pesquisas visando a aplicação destas propriedades específicas dos polímeros intrinsecamente condutores para o desenvolvimento de baterias e dispositivos eletrocromicos tais como mostradores e janelas inteligentes. Ao lado das pesquisas visando estas aplicações, grande parte do trabalho é voltado para a síntese de novos polímeros ou rotas alternativas que possibilitem a obtenção de materiais estáveis, duráveis e de relação custo / benefício competitivos para seu ingresso no mercado.

Da teoria dos semicondutores inorgânicos foram tomados de empréstimo termos, conceitos e modelos que hoje em dia já estão bastante arraigados no universo dos polímeros condutores. Em nenhum caso se trata de uma transposição simples e um mesmo termo ou modelo não tem necessariamente o mesmo significado para um semicondutor inorgânico e para um polímero. O objetivo deste capítulo introdutório não é o de confundir o leitor pela aglutinação de informações sobre materiais tão distintos por suas propriedades, mas antes o de mostrar a origem dos termos e modelos usados para os polímeros intrinsecamente condutores e que serão utilizados na interpretação dos resultados dos experimentos de caracterização fotoeletroquímica mostrados neste trabalho.

## 1.1. Materiais condutores, semicondutores e isolantes

### 1.1.1. Estrutura de bandas de materiais condutores, semicondutores e isolantes

Um tipo de classificação dos materiais pode ser feito de acordo com as diferenças de condutividade elétrica dos mesmos. Materiais condutores possuem condutividade entre  $10^6$  e  $10^4 \text{ S cm}^{-1}$ , semicondutores são classificados entre  $10^3$  e  $10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$  e isolantes entre  $10^{-10}$  e  $10^{-22} \text{ S cm}^{-1}$ . A convenção normalmente utilizada na representação dos fenômenos de eletroquímica de semicondutores é baseada em diagramas de energia utilizadas na física do estado sólido. Esta representação ilustra facilmente a maioria dos fenômenos da eletro- e da fotoeletroquímica dos semicondutores. Os eventos químicos são traduzidos em termos de cargas que se movimentam através de níveis de energia.

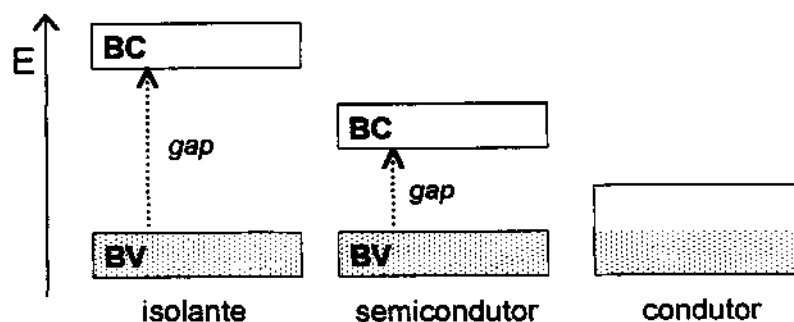


Figura 1.1: Diagramas de bandas representando um material isolante, um semicondutor e um condutor.

O modelo de bandas descreve o comportamento destes três tipos de materiais através do preenchimento relativo dos estados de energia relacionados à estrutura eletrônica dos materiais e à diferença de energia entre estados ocupados e livres. Num semicondutor, as bandas ocupada (de valência, BV) e livre (banda de condução, BC) são separadas por um intervalo finito de energia chamada *gap*, *bandgap* ou banda proibida,  $E_g$ . A magnitude desta banda proibida diferencia um semicondutor de um isolante. A Fig. 1.1 mostra os diagramas de bandas para os três casos.

A condutividade acontece a partir da disponibilidade de elétrons livres para se movimentarem através do material. Isto acontece quando uma banda é parcialmente preenchida, como no caso dos metais, ou quando uma excitação de energia finita promove elétrons para a banda vazia. Nos semicondutores dopados, a excitação térmica é suficiente

para proporcionar esta condição. Os materiais isolantes por sua vez possuem um intervalo muito grande entre a BV e a BC, o que limita a disponibilidade de elétrons livres.

### 1.1.2. Estrutura de bandas de semicondutores

O modelo de bandas é utilizado normalmente para descrever a estrutura eletrônica de semicondutores. Os elétrons de um sólido se distribuem em bandas de energia formadas por um grande número de níveis discretos provenientes da interação entre os átomos do material. A banda de valência completa do semiconductor é separada da banda de condução vazia por uma região proibida de energia característica para cada sólido.

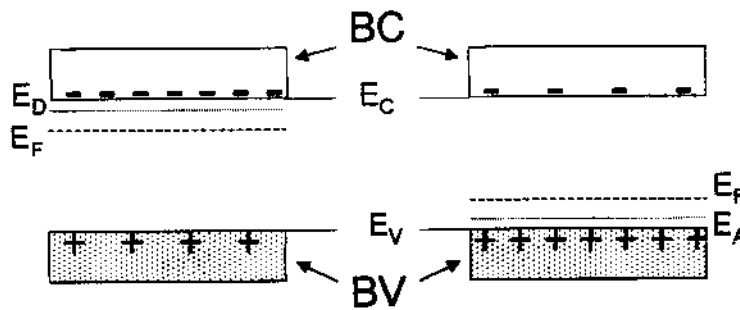


Figura 1.2: Diagramas de energia para semicondutores tipo-n, n-SC, dopados com impurezas doadoras (esquerda) e semicondutores tipo-p, p-SC, dopados com impurezas aceptoras (direita).  $E_F$  é o nível de Fermi,  $E_C$  é a energia da extremidade inferior da banda de condução, BC,  $E_V$  é a extremidade superior da banda de valência, BV e  $E_A$  e  $E_D$  são as energias dos níveis aceptor e doador.

$$P_n(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_n - E_F}{kT}\right)} \quad \text{Eq. 1.1}$$

A distribuição eletrônica é descrita pela estatística de Fermi-Dirac (Eq. 1.1), na qual  $P_n$  é a probabilidade do nível  $E_n$  se encontrar ocupado. O nível de Fermi  $E_F$  é aquele no qual a probabilidade do nível estar sendo ocupado por um elétron é  $P_n = 1/2$ . A posição do nível de Fermi do semiconductor depende do seu grau de dopagem, ou seja, com a concentração de portadores de carga no material. Em semicondutores intrínsecos o  $E_F$  se localiza no meio do *gap*. Em semicondutores com dopagem tipo-p e tipo-n o  $E_F$  se encontra próximo das bandas de valência ou de condução respectivamente (Figs. 1.2 e 1.3). O nível de Fermi é um

parâmetro importante para a descrição fotoeletroquímica dos semicondutores porque é a propriedade que é controlada por potenciais elétricos aplicados externamente.

Semicondutores dopados apresentam níveis energéticos doadores ou aceptores dentro da região proibida, gerados pela inclusão de pequenas quantidades de impurezas nos materiais (Fig. 1.2). Num semicondutor tipo-n, n-SC, os portadores majoritários são os elétrons da banda de condução cedidos pelas impurezas doadoras e num semicondutor tipo-p, p-SC são as impurezas aceptoras de elétrons da banda de valência que produzem portadores majoritários com carga positiva, os buracos. Ao contrário do que ocorre nestes semicondutores extrínsecos, nos semicondutores intrínsecos as concentrações de elétrons e buracos são iguais no interior do material.

### 1.1.3. Interface semicondutor | eletrólito

Quando um semicondutor é colocado em contato com um eletrólito, forma-se uma interface com a possível migração de cargas entre as fases e o estabelecimento de um equilíbrio termodinâmico. Em condições nas quais este contato do semicondutor com o eletrólito causa a migração de cargas de uma fase para outra, formam-se camadas de acumulação ou de depleção dentro do semicondutor, próximo ao contato com o eletrólito. Ao contrário do que acontece com eletrodos metálicos, nos quais a carga do eletrodo está concentrada na superfície de contato com o eletrólito, a camada de depleção se estende em regiões bem mais profundas para dentro do eletrodo semicondutor. Na região de acumulação está presente um excesso de portadores majoritários e a região de depleção apresenta um decréscimo destes portadores. Esta situação é representada nos diagramas de bandas (Fig. 1.3) como um entortamento das bandas de valência e de condução proporcional ao campo elétrico formado na região.

A extensão da camada de depleção depende da concentração de portadores  $N$  presente no sólido. Quanto menor a concentração de portadores majoritários, maior será a espessura da região de carga espacial. Num metal com  $N = 10^{23} \text{ cm}^{-3}$  o potencial está presente numa camada de  $1 \text{ \AA}$ , enquanto que num semicondutor dopado moderadamente, com  $N = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , o potencial está presente em  $100 \text{ \AA}$ . Se a densidade de estados é alta, da ordem de  $10^{22} \text{ cm}^{-3} \text{ V}^{-1}$ , o excesso de carga eletrônica no material se distribui em apenas uma monocamada na interface <sup>(1)</sup>. A Fig. 1.3 mostra a distribuição de cargas, a representação das bandas e a variação

do potencial em um n-SC em contato com um eletrólito. Para um p-SC vale a mesma representação, observando que neste caso o nível de Fermi se encontra próximo à banda de valência e o contato com o eletrólito provoca polarizações contrárias, com as respectivas inversões dos entortamentos de bandas.

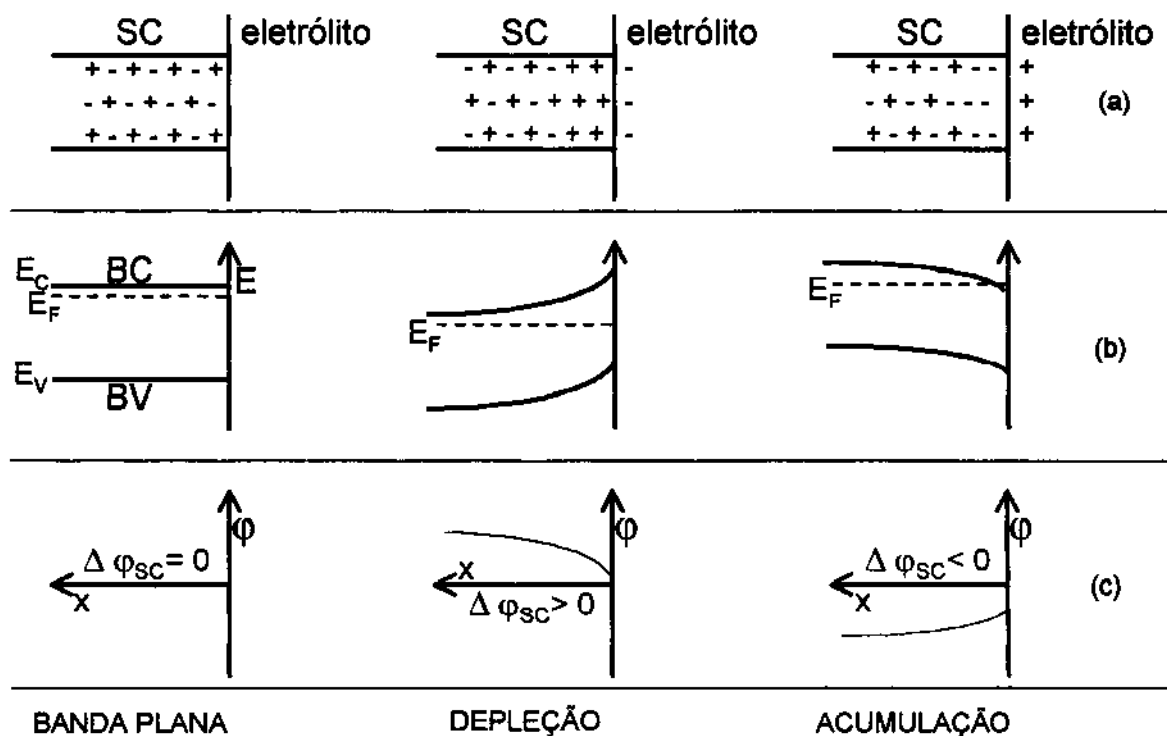


Figura 1.3: Representação da distribuição de cargas (a), do entortamento de bandas (b) e da variação de potencial  $\phi$  (c) de um semiconductor tipo-n em contato com uma solução eletrolítica <sup>(1)</sup>.

A altura da barreira de Schottky é definida como a diferença de potencial que existe na banda de valência do semiconductor tipo-p ou na banda de condução do semiconductor tipo-n entre o interior do material e a superfície, devido ao entortamento das bandas. O termo “barreira” indica que os portadores majoritários devem vencer uma diferença de potencial entre o interior do material e a superfície. Na fotoeletroquímica, o interesse é voltado para o movimento dos portadores minoritários e, neste caso, quanto maior a barreira de Schottky, mais favorecido é o movimento dos mesmos <sup>(2)</sup>.

Não é possível medir diretamente a distribuição de cargas na interface semiconductor | eletrólito. Informações sobre a variação de distribuição das cargas podem ser obtidas por medidas de capacitância diferencial, representada por três capacitâncias em série: a capacitância da dupla camada difusa  $C_G$ , da dupla camada de Helmholtz  $C_H$  e da camada de

carga espacial do semiconductor  $C_{SC}$ . Em condições de depleção a capacitância total será determinada pela  $C_{SC}$  que é a menor delas.

O potencial de banda plana  $E_{BP}$  é um parâmetro que depende das propriedades do semiconductor e é crítico na sua caracterização. É definido como o potencial particular cuja energia  $E_{F,redox} = E_F$  para o qual não há qualquer excesso de cargas no material. Não há entortamento das bandas de condução e de valência do semiconductor (*band-bending*), e portanto elas são representadas planas desde o seu interior até a superfície <sup>(3)</sup>.

#### 1.1.4. Absorção de luz em semicondutores

A absorção de luz numa interface semiconductor | eletrólito é capaz de iniciar um processo de geração de fotocorrente em uma célula em condições adequadas. Isto acontece a partir da excitação de um elétron da banda de valência para a banda de condução por um fóton de energia  $h\nu \geq E_g$  quando o semiconductor está em condições de depleção.

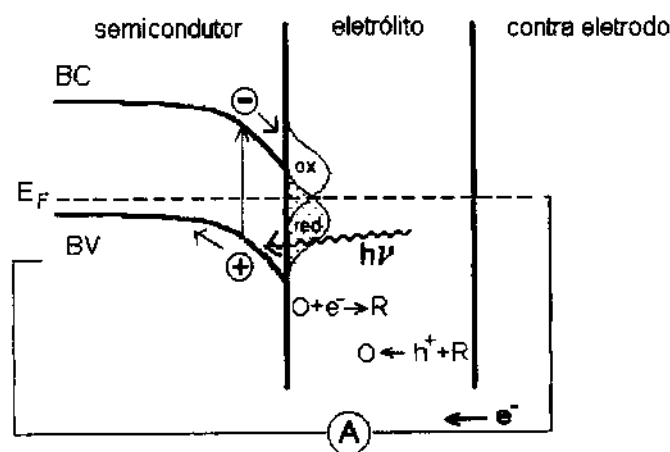


Figura 1.4: Célula fotoeletroquímica constituída por um semiconductor tipo-p iluminado com luz de  $h\nu \geq E_g$  em contato com um eletrólito.

A excitação de um elétron para a banda de condução deixa um buraco na banda de valência. Este par elétron/buraco fotogerado na camada de carga espacial do semiconductor é separado pela ação do campo elétrico presente. O portador minoritário, um elétron no caso de um semiconductor do tipo-p, é dirigido para o eletrólito por força do campo elétrico, enquanto que o buraco se movimenta para o interior do material. O elétron fotogerado atinge o eletrólito reduzindo uma espécie oxidada, que será novamente oxidada no contra-eletrodo pelo buraco

que percorre o circuito externo (Fig. 1.4). Neste caso, são observadas correntes catódicas. No semiconductor tipo-n a fotocorrente será invertida, observando-se sinais anódicos.

A intensidade da luz decresce na sua trajetória dentro do semiconductor de acordo com a Eq. 1.2, na qual  $I$  e  $I_0$  são as intensidades transmitida e incidente em  $x = 0$ .  $x$  é a distância percorrida dentro do sólido,  $R$  é a refletividade na superfície e  $\alpha$  é o coeficiente de absorção do material <sup>(3)</sup>

$$I = (1 - R).I_0.e^{-\alpha x} \quad \text{Eq. 1.2}$$

A excitação eletrônica por ação do fóton não ocorre apenas na camada de depleção. Dependendo do coeficiente de absorção, do comprimento de onda da luz incidente e da espessura da camada de carga espacial, boa parte dos pares serão fotogerados no interior do material. Esses pares não sofrem a ação do campo elétrico da região de depleção, sendo separados por um processo de difusão. Pares fotogerados numa distância  $L_p$  compatível com o tempo de vida dos portadores também contribuem para a fotocorrente total, os outros sofrerão recombinação (Fig. 1.5).

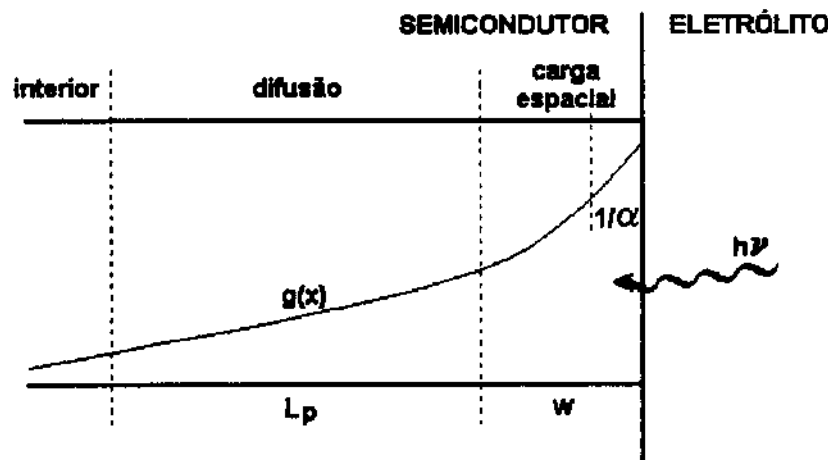


Figura 1.5: Absorção de luz no interior de um semiconductor iluminado.  $L_p$  é a distância de difusão,  $w$  é a espessura da camada de carga espacial,  $\alpha$  é o coeficiente de absorção do material,  $g(x)$  representa a geração de pares elétron/buraco em função da profundidade do semiconductor. <sup>(3)</sup>

Outro aspecto que deve ser abordado nesta introdução é a natureza da transição que ocorre após a absorção de luz. Em um semiconductor de *gap* direto, um fóton com energia igual ou maior que a energia da banda proibida é absorvido com a criação de um buraco e um



elétron. Num semiconductor de *gap* indireto, o processo equivalente de absorção gera um buraco, um elétron e, posteriormente, um *fonon* (uma transição no nível vibracional de energia fixa). Os *fonons* afetam as de diferentes maneiras as propriedades elétricas e ópticas dos materiais não-cristalinos, contribuindo para efeitos de variação de resistência elétrica, de *hopping* ativado termicamente e de formação de *polarons* e sua influência nas propriedades de transporte do material <sup>(4)</sup>. Em muitos semicondutores a transição indireta acontece com energia menor do que a direta. O coeficiente de absorção aumenta mais rapidamente com o aumento da energia do fóton para uma transição direta do que na transição indireta. Os semicondutores de *gap* direto são mais eficientes em absorver a luz solar próximo à interface semiconductor | eletrólito, o que representa uma propriedade importante para células solares de junção líquida.

#### 1.1.5. Fenômenos de recombinação

Fenômenos de recombinação estão presentes em todos os sistemas fotoeletroquímicos. Peter e cols.<sup>(5)</sup> dividiram o sistema em três regiões nas quais estão presentes as recombinações.

Nos semicondutores extrínsecos a recombinação na região neutra é descrita adequadamente por uma cinética de primeira ordem em termos do comprimento de difusão do portador minoritário,  $L_p$  (Eq. 1.3). Nesta equação,  $D$  é o coeficiente de difusão e  $\tau$  é o tempo de vida dos portadores minoritários.

$$L_p = (D\tau)^{1/2} \quad \text{Eq.1.3}$$

A recombinação dentro da camada de carga espacial ocorre com a participação de um conjunto de níveis situados próximo ao centro da zona proibida e assume-se a situação de quase-equilíbrio para a obtenção de expressões analíticas. A terceira zona de recombinação é a junção semiconductor | eletrólito. Neste caso a recombinação se evidencia por um deslocamento do potencial de início de fotocorrente, se distanciando do potencial de banda plana. Uma descrição através de uma cinética de segunda ordem prevê que o deslocamento é diminuído com o aumento da intensidade de iluminação.

O conceito de estado de superfície na prática se refere a níveis de energia relacionados com a presença de interfaces, com propriedades diferindo das propriedades das fases em contato, através das quais átomos ou íons podem se movimentar comunicando o semicondutor e o eletrólito. A ocupação dos estados superficiais por elétrons depende da facilidade com a qual os portadores de carga podem ser trocados entre as fases. Nishida <sup>(6)</sup> discutiu dois casos limites para a interface semicondutor | eletrólito. Se a troca eletrônica com um sistema redox é muito mais rápida do que com o semicondutor, o estado superficial irá se comportar simplesmente como um estado intermediário que pode promover a transferência eletrônica. Por outro lado, se o estado de superfície está em equilíbrio com o semicondutor, ele pode agir como um centro eficiente de recombinação, uma vez que ele irá capturar os portadores minoritários permitindo que eles se recombinem com os portadores majoritários.

## **1.2. Polímeros Intrinsecamente Condutores**

### **1.2.1. Síntese e Estrutura dos Polímeros Condutores**

Os polímeros são constituídos por moléculas de cadeias longas, ligadas entre si em diferentes arranjos. A força da interação entre as macromoléculas individuais depende do caráter das unidades moleculares ao longo das cadeias. Mesmo quando a ligação entre cadeias é relativamente forte e as macromoléculas estão arranjadas numa disposição bastante regular, como no caso de um polímero cristalino, o grau de desordem é muito alto quando comparado com um semicondutor cristalino. Estima-se que cerca de 60% de um material polimérico comum é constituído de volume livre <sup>(2)</sup>.

A condutividade eletrônica nas macromoléculas é possível graças à presença de duplas ligações conjugadas e anéis aromáticos em sua estrutura, o que permite a movimentação das cargas. Esta é uma característica comum a todos os polímeros intrinsecamente condutores, PIC's, tais como o poliacetileno, politiofeno e derivados, polianilina e polipirrol.

Os PIC's podem ser sintetizados por via química ou eletroquímica. Esta última possui as vantagens de produzir filmes aderidos diretamente sobre o substrato condutor, com maior controle das espessuras dos mesmos a partir do monitoramento da carga consumida na síntese. No início da síntese eletroquímica a deposição do polímero acontece na superfície plana do

eletrodo. Nos estágios seguintes o crescimento se torna pseudo unidimensional, evidenciado pela formação de dendritos se projetando na direção normal do eletrodo. A superfície do tipo “couve-flor” observada nos filmes de polipirrol e a presença destes dendritos são indicativos da estrutura fractal dos mesmos. Vários trabalhos foram publicados sobre o crescimento fractal do polipirrol, associando os efeitos de carga, corrente e potencial de polimerização, conteúdo de água em solvente orgânico etc, com a variação da dimensão fractal e da morfologia dos filmes <sup>(7,8,9,10,11)</sup>.

A teoria de agregação limitada por difusão (*diffusion limited aggregation theory*, DLA) descreve o processo no qual partículas se movem de modo aleatório até encontrar um substrato ao qual se adicionam. Devido a efeitos de movimentação, a partícula tende a se ancorar mais em estruturas proeminentes do substrato do que em domínios planos. Este tipo de deposição dá origem a estruturas abertas com aspecto aleatório que possuem dimensão fractal próxima de 1,7 no espaço bidimensional <sup>(7)</sup>. Outro tipo de deposição é a agregação controlada por difusão (*diffusion controlled aggregation*, DCA), que é mais controlada pelas energias do processo de deposição do que pelo transporte aleatório das espécies reagentes. No DCA a concentração de partículas livres na superfície de crescimento é diferente de zero <sup>(8,9,10,11)</sup>. Este tipo de deposição é observado quando os potenciais de síntese do polipirrol são baixos <sup>(7)</sup>. A polimerização limitada por difusão do pirrol acontece apenas em potenciais suficientemente elevados para que a concentração de monômero na superfície de crescimento seja zero. Kaufman e cols. <sup>(8,9,10,11)</sup> observaram uma transição abrupta de tipo de crescimento com reflexo na dimensão fractal em +1,5 V nos experimentos de síntese potencioestática em meio orgânico. Este comportamento foi atribuído à transição entre DCA (baixos potenciais, filmes compactos) e DLA (altos potenciais, estruturas dendríticas).

### 1.2.2. Mecanismo redox do polipirrol

O polipirrol, PPy, assim como outros polímeros intrinsecamente condutores, mostra condutividade variável dependendo do seu grau de oxidação. Em condições ideais eles podem ser oxidados e reduzidos numa cela eletroquímica por repetidas vezes sem perda significativa da eletroatividade e do contraste eletrocromático <sup>(12,13,14,15)</sup>. Durante os ciclos de oxidação e

redução acontecem alterações reversíveis nas estruturas de bandas dos polímeros e nas suas condutividades.

Para o PPy, os conceitos de “dopagem” e de “grau de oxidação” estão intimamente relacionados, podendo ocorrer simultaneamente nos casos nos quais se usa contra-íons pequenos tais como  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ , etc. A dopagem acontece pela entrada de ânions do eletrólito na oxidação do polímero ou na síntese eletroquímica, quando o material é obtido na forma de filme oxidado sobre um eletrodo metálico ou de vidro condutor.

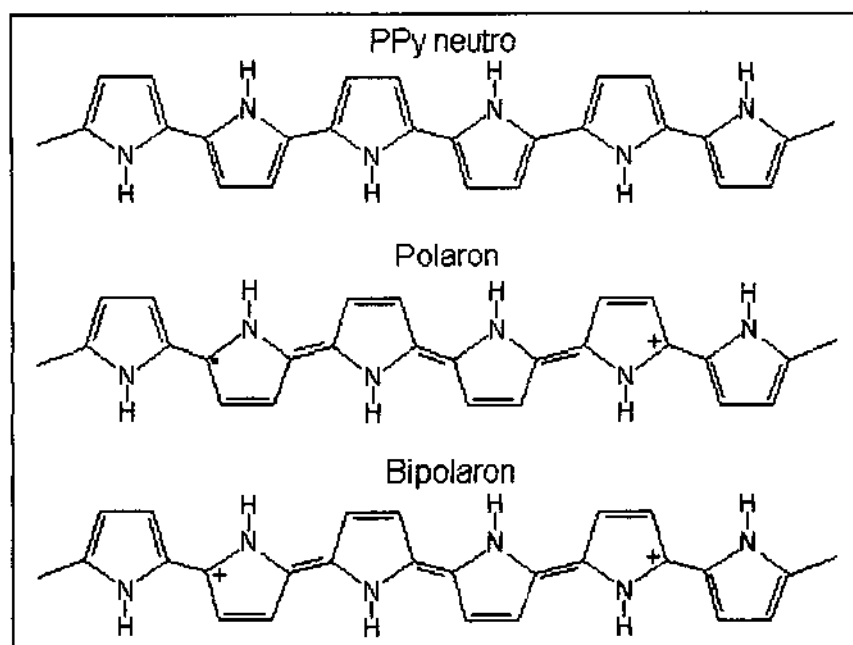


Figura 1.6: Estrutura do PPy em três estágios de oxidação: reduzido (neutro), parcialmente oxidado (*polaron*) e altamente oxidado (*bipolaron*).

Na oxidação máxima do polímero, uma carga positiva se forma a cada 3~4 anéis de pirrol (Fig. 1.6) e um ânion do eletrólito difunde através da matriz a fim de manter a eletroneutralidade do sistema. Na redução do polímero o ânion é liberado da matriz. Na forma neutra o material se torna amarelo claro, apresentando características semicondutoras. Nesta forma o PPy apresenta fotocorrentes catódicas características de um semicondutor tipo-p quando iluminado com luz policromática<sup>(16,17,18)</sup>. Quando oxidado o polímero é muito mais estável do que quando reduzido. O polímero reduzido reage com oxigênio preferencialmente nos átomos de nitrogênio, sem perda da conjugação<sup>(19)</sup>.

### 1.2.3. Polipirrol dopado com ânions surfactantes

O uso de contra-ânions anfílicos, como dodecilsulfato,  $DS^-$ , ou dodecilbenzenosulfonato,  $DBS^-$ , é útil na obtenção de filmes eletroativos <sup>(12)</sup>, flexíveis e resistentes <sup>(20)</sup> e com estabilidade térmica e à irradiação <sup>(21)</sup>. O grau de dopagem do material diminui com o aumento do tempo de síntese eletroquímica ou da espessura do filme <sup>(12)</sup>. Tal como ocorre na síntese com outros ânions, o PPy-DS também é obtido eletroquimicamente na forma de filme oxidado sobre um substrato condutor, apresentando coloração escura e a presença de uma carga positiva para cada 3-4 anéis pirrólicos contrabalançada pelo ânion anfílico dopante.

Ânions anfílicos incorporados na síntese do polímero permanecem retidos na matriz durante o processo redox. A eletroneutralidade neste caso é alcançada através da entrada e saída tanto dos ânions quanto dos cátions do eletrólito <sup>(22,23,24,25)</sup>.

A ciclabilidade do PPy dopado com ânions anfílicos aumenta com a diminuição do raio de hidratação do cátion em solução. Quando submetido a ciclos de oxidação e redução em solução aquosa de KCl observa-se a presença de dois picos anódicos. A posição dos picos depende da concentração do sal. O pico de oxidação presente em  $E \sim -0,6$  V é atribuído à oxidação/redução da cadeia e envolve a difusão do cátion. O pico que aparece por volta de 0,2 V é atribuído também à oxidação-redução da cadeia e envolve a inserção do ânion na matriz, além de levar à degradação do polímero <sup>(12,13,14,15,20,21,26)</sup>.

### 1.2.4. Estrutura eletrônica e estrutura de bandas dos polímeros condutores

Enfiar em algum lugar, referência, menção, sobre distorção de Peierls e o livro do Mott.

A condução elétrica macroscópica num polímero deve acontecer não apenas pelo *hopping* de cargas ao longo das cadeias mas também entre as macromoléculas <sup>(2)</sup>. Tal como acontece nos semicondutores policristalinos e nanoparticulados, a presença de fronteiras entre as macromoléculas representam barreiras que devem ser vencidas pelos portadores de carga.

Os cálculos das energias dos orbitais moleculares envolvidos nos ciclos redox do polipirrol indicaram a existência de uma estrutura de bandas que evolui entre uma estrutura semelhante à de um semicondutor de grande *gap* (3,2 eV) a uma estrutura do tipo metálica

com a oxidação <sup>(27,28)</sup>. Quando completamente reduzido (Fig. 1.6) o PPy é um material que pode ser comparado em termos dos níveis de energia de bandas a um semiconductor intrínseco de grande *gap* com o nível de Fermi localizado aproximadamente no meio do *gap* no equilíbrio. Com oxidação moderada das cadeias aparecem estados intermediários na região proibida chamados *polarons* (Fig. 1.7). O *polaron* de energia mais baixa possui carga positiva com spin  $S = \frac{1}{2}$  e o nível polarônico mais alto ou nível catiônico antiligante corresponde a um estado vazio neutro. O aumento da oxidação provoca a formação de *bipolarons* ou dications diamagnéticos, termodinamicamente mais favoráveis do que dois *polarons*, ao mesmo tempo que a diferença de energia entre as bandas de valência e de condução torna-se maior <sup>(27,28,29,30,31)</sup>.

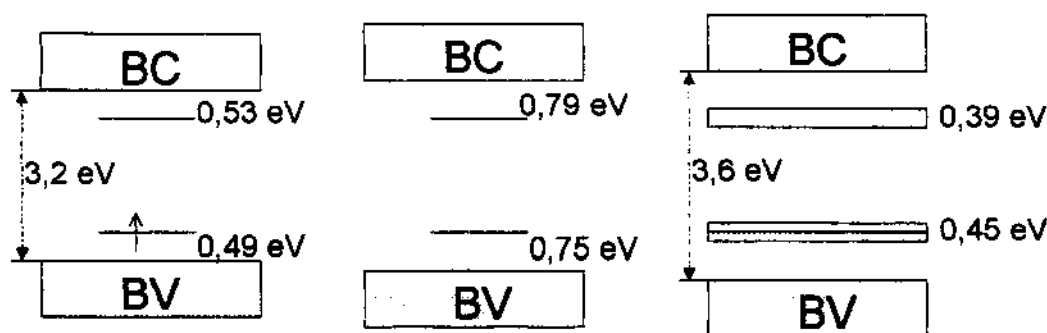


Figura 1.7: Modelo de Brédas para a estrutura de bandas do polipirrol em três graus de oxidação, da esquerda para a direita: 1- moderadamente oxidado, indicando a existência de polarons; 2- oxidado, e a formação de bipolarons (diminuição de spin eletrônico); 3- altamente oxidado, com a formação de bandas bipolarônicas <sup>(29)</sup>.

O *gap* de um material polimérico, devido às suas peculiaridades estruturais deve ser entendido de maneira um pouco diferente dos materiais cristalinos. Sua estrutura de bandas pode ser representada mais convenientemente por uma distribuição contínua de estados localizados com a existência de uma região do espectro na qual a densidade de estados é mínima. Não existe um *bandgap* tal como entendemos num cristal, mas esta região de densidade mínima <sup>(2)</sup>.

Medidas de espectroscopia óptica mostraram três absorções principais em 1,0; 2,7 e 3,6 eV com diferenças de energia pouco resolvidas atribuídas aos *gaps* <sup>(30,31,32)</sup>. O uso de uma densidade de corrente baixa na síntese galvanostática de PPy na presença de  $\text{ClO}_4^-$  parece favorecer a redução do  $E_g$  do material reduzido de 3,2 eV para 2,88 eV <sup>(33)</sup>. Os autores atribuíram este comportamento a um aumento da conjugação das cadeias do PPy. A técnica de

espectroscopia de tunelamento (*Scanning Tunneling Spectroscopy*) também foi utilizada para determinar experimentalmente a estrutura de bandas do PPy, com boa concordância com os resultados anteriores<sup>(34)</sup>. Medidas diretas realizadas usando-se a fotoemissão inversa (*IPES-Inverse-Photoemission Spectroscopy*) mostraram que a posição das bandas bipolarônicas no polipirrol oxidado não é afetada pela substituição do íon dopante  $\text{BF}_4^-$  por poli(4-estirenosulfonato)<sup>(35)</sup>.

### 1.2.5. Aplicações dos Polímeros Condutores

Polímeros conjugados são uma classe de semicondutores que combinam as propriedades ópticas e eletrônicas dos semicondutores com as vantagens de processamento e propriedades mecânicas dos polímeros. Devido ao reconhecimento das potencialidades que estes materiais estão obtendo nos últimos anos, uma grande quantidade de pesquisa é publicada nos periódicos especializados. Uma importante aproximação entre especialidades químicas, físicas e de engenharia está acontecendo neste momento, objetivando a formação de um conhecimento tão profundo quanto amplo dos fenômenos envolvidos na captação, interconversão, armazenamento e posterior utilização de energia em sistemas contendo polímeros condutores<sup>(36)</sup>.

Dispositivos de alta performance, como diodos emissores de luz (LED's) de alta performance<sup>(37,38,39)</sup>, diodos flexíveis emissores<sup>(40)</sup> e células eletroquímicas emissoras de luz (LEC's)<sup>(41)</sup> estão sendo obtidos com polímeros conjugados. Num dispositivo LED, por exemplo, o filme polimérico é montado entre dois eletrodos sem a presença de espécies iônicas que compensem as cargas das cadeias do polímero. Os elétrons são injetados de um catodo de baixa função trabalho na banda de condução do polímero semicondutor e buracos são injetadas de um eletrodo de alta função trabalho, como o ITO transparente, na banda de valência do polímero. As cargas opostas injetadas nas duas bandas se encontram dentro do polímero e recombinaem radiativamente com a emissão de luz. Um dispositivo com a mesma arquitetura funciona também como um fotodetector de alta performance para a construção de mostradores inteligentes.

Uma célula eletroquímica emissora de luz (LEC) é formada por uma blenda de polímero luminescente e um eletrólito sólido entre dois eletrodos, com a formação de uma

junção dinâmica p-n sob polarização externa. Neste caso, ao contrário do LED, o polímero é dopado tipo-p de um lado e tipo-n de outro, existe a movimentação de íons durante a formação transiente da junção e a luz é emitida na região central do filme. A otimização dos LEC's é pesquisada através da escolha do polímero condutor eletrônico, do polímero condutor iônico e de suas proporções e variação de miscibilidade <sup>(41)</sup>. Os fotodiodos construídos com polímeros exibem normalmente uma resposta linear numa faixa espectral larga, sendo portanto interessantes para aplicações em fotodetectores na espectroscopia.

Os polímeros condutores podem encontrar aplicações em baterias leves <sup>(42,43,44)</sup>, mostradores fotocromáticos <sup>(45)</sup> e eletrocromáticos <sup>(46)</sup>, adesivos condutores, sensores <sup>(47,48,49,50,51)</sup>, como contatos ou camadas interconectoras em microeletrônica <sup>(52)</sup>, dispositivos biomiméticos <sup>(53,54)</sup>, etc. As particularidades dos PC's que os tornam atraentes para estas finalidades são sua moldabilidade, conformabilidade, a deposição simples na forma de filmes finos e grande variação de volume livre com o grau de oxidação. Além disso, são materiais sintonizáveis que podem ter sua condutividade alterada facilmente entre níveis isolantes e metálicos.

O conhecimento das propriedades fotoeletroquímicas dos polímeros condutores constitui uma parte importante do trabalho de desenvolvimento de dispositivos para múltiplas aplicações. A caracterização fotoeletroquímica inclui a determinação de parâmetros intrínsecos do material e dependentes de sua associação com outros materiais (substrato, eletrólito, par redox, íon dopante).

### 1.3.BIBLIOGRAFIA

---

<sup>1</sup> H. Gerischer, *Electrochim.Acta* **35** (1990) 1677.

<sup>2</sup> C. R. M. Grovenor, *Microelectronic Materials*. In: B. Cantor, Graduate Student Series in Materials Science and Engineering. London, IOP Publishing, 1992. Cap. I - Semiconducting Materials, p. 1-47.

<sup>3</sup> José Francisco Julião, Tese de Doutorado, IFGW-UNICAMP, Julho/1980.



- 
- <sup>4</sup> Electronic Processes in Non-Crystalline Materials. In: W. Marshall, D. H. Wilkinson (Eds.), The International Series of Monographs on Physics. Oxford, Clarendon Press, 1971. Cap. 4 - Phonons and Polarons, p. 102-120.
- <sup>5</sup> L. M. Peter, J. Li, R. Peat, *J. Electroanal. Chem.* **165** (1984) 29.
- <sup>6</sup> Nishida, *J. Appl. Phys.* **51** (1980) 1669.
- <sup>7</sup> D. S. Maddison, *Synth. Met.* **55-57** (1993) 3544.
- <sup>8</sup> J. H. Kaufman, A. I. Nazzal, O. R. Melroy, *Phys. Rev. B* **35** (1987) 1881.
- <sup>9</sup> J. H. Kaufman, O. R. Melroy, F. F. Abraham, A. I. Nazzal, A. Kapitulnik, *Synth. Met.* **17** (1987) 19.
- <sup>10</sup> J. H. Kaufman, C. K. Baker, A. I. Nazzal, M. Flickner, O. R. Melroy, *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 1932.
- <sup>11</sup> J. H. Kaufman, O. R. Melroy, F. F. Abraham, A. I. Nazzal, *Solid State Commun.* **60** (1986) 757.
- <sup>12</sup> J.-M. Pernaut, R. C. D. Peres, V. F. Juliano, M.-A. De Paoli, *J. Electroanal. Chem.* **274** (1989) 225.
- <sup>13</sup> R. C. D. Peres, J.-M. Pernaut, M.-A. De Paoli, *Synth. Met.* **28** (1989) C-59.
- <sup>14</sup> M.-A. De Paoli, S. Panero, P. Prospero, B. Scrosati, *Electrochim. Acta* **35** (1990) 1145.
- <sup>15</sup> M.-A. De Paoli, S. Panero, S. Passerini, B. Scrosati, *Adv. Mater.* **2** (1990) 480.
- <sup>16</sup> T. Inoue, T. Yamase, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **56** (1983) 985.
- <sup>17</sup> M. Kaneko, K. Okuzumi, A. Yamada, *J. Electroanal. Chem.* **183** (1985) 407.
- <sup>18</sup> J. Lukkari, J. Kankare, *Synth. Met.* **69** (1995) 353.
- <sup>19</sup> N. C. Billingham, P. D. Calvert, P. J. S. Foot, F. Mohammad, *Polym. Degrad. Stab.* **19** (1987) 323.
- <sup>20</sup> R. C. D. Peres, J.-M. Pernaut, M.-A. De Paoli, *J. Polym. Sci: Part A: Polym. Chem.* **A29** (1991) 225.
- <sup>21</sup> W. A. Gazotti Jr., V. F. Juliano, M.-A. De Paoli, *Polym. Degrad. & Stab.* **42** (1993) 317.
- <sup>22</sup> T. Matencio, M.-A. De Paoli, R. C. D. Peres, R. Torresi, S. I. Cordoba de Torresi, *J. Braz. Chem. Soc.* **5** (1994) 191.
- <sup>23</sup> R. C. D. Peres, M.-A. De Paoli, R. M. Torresi, *Synth. Met.* **48** (1992) 259.

- 
- <sup>24</sup> R. M. Torresi, S. I. Córdoba de Torresi, T. Matencio, M.-A. De Paoli, *Synth. Met.* **72** (1995) 283.
- <sup>25</sup> T. Matencio, M.-A. De Paoli, R. C. D. Peres, R. M. Torresi, S. I. Córdoba de Torresi, *Synth. Met.* **72** (1995) 59.
- <sup>26</sup> M.-A. De Paoli, R. C. D. Peres, J.-M. Pernaut, *J. Braz. Chem. Soc.* **1** (1990) 50.
- <sup>27</sup> J. L. Bredas, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **118** (1985) 49.
- <sup>28</sup> J. L. Brédas, J. C. Scott, K. Yakushi, G. B. Street, *Phys Rev.B* **30** (1984) 1023.
- <sup>29</sup> M. Lögdlund, R. Lazzaroni, S. Stafström, W. R. Salaneck, J.-L. Brédas, *Phys. Rev. Lett.* **63** (1989) 1841.
- <sup>30</sup> E. M. Genies, J.-M. Pernaut, *J. Electroanal. Chem.* **191** (1985) 111.
- <sup>31</sup> F. Devreux, F. Genoud, M. Nechtschein, B. Villeret, "On Polaron and Bipolaron Formation in Conducting Polymers" in "Electronic Properties of Conjugated Polymers", H. Kuzmany, M. Mehring, S. Roth (Eds.). Springer Series in Solid State Science, Vol. 76 – Proceedings of an International Winter School, Kirchberg, March 14-21, 1987, pp.270-276. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 1987.
- <sup>32</sup> K. Yakushi, L. J. Lauchlan, T. C. Clarke, G. B. Street, *J. Chem. Phys.* **79** (1983) 4774.
- <sup>33</sup> S. Skaarup, K. West, B. Zachau-Christiansen, T. Jacobsen, *Synth. Met.* **51** (1992) 267.
- <sup>34</sup> R. Yang, W. H. Smyrl, D. F. Evans, W. A. Hendrickson, *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 1428.
- <sup>35</sup> Y. Hu, R. Yang, D. F. Evans, H. H. Weaver, *Phys. Rev. B* **44** (1991) 13660.
- <sup>36</sup> G. Yu, A. J. Heeger, 23rd. International Conference on the Physics of Semiconductors, Berlin, 21-26.07.1996, M. Scheffler, R. Zimmermann (eds), Vol.1 Pag.35-42, World Scientific Co.Pre.Ltd.,Singapore. Semiconducting polymers as materials for device applications.
- <sup>37</sup> P. L. Burn, *Nature* **356** (1992) 47.
- <sup>38</sup> J. H. Burroughes, *Nature* **347** (1990) 539.
- <sup>39</sup> D. Braun, *Appl. Phys. Lett.* **58** (1991) 1982.
- <sup>40</sup> G. Gustafsson, *Nature* **357** (1992) 477.
- <sup>41</sup> Q. Pei, Y. Yang, G. Yu, Y. Cao, A. J. Heeger, *Synth. Met.* **85** (1997) 1229.
- <sup>42</sup> T. Shimidzu, A. Ohtani, T. Iyoda, K. Honda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1987) 327.
- <sup>43</sup> D. M. Ivory, G. G. Miller, J. M. Sowa, L. W. Shacklette, R. R. Chance, R. H. Baughman, *J. Chem. Phys.* **71** (1979) 1560.

- 
- <sup>44</sup> S. Yata, K. Sakurai, T. Osaki, Y. Inoue, K. Yamaguchi, K. Tanaka, T. Yamabe, *Synth. Met.* **38** (1990) 185.
- <sup>45</sup> H. Yoneyama, K. Wakamoto, H. Tamura, *J. Electrochem. Soc.* **132** (1985) 2414.
- <sup>46</sup> F. Garnier, G. Tourillon, M. Gazard, J. C. Dubois, *J. Electroanal. Chem.* **148** (1983) 299.
- <sup>47</sup> L. S. Hwang, J. M. Ko, H. W. Rhee, C. Y. Kim, *Synth. Met.* **55-57** (1993) 3671.
- <sup>48</sup> H. Yamato, T. Koshiba, M. Ohwa, W. Wernet, M. Matsumura, *Synth. Met.* **87** (1997) 231.
- <sup>49</sup> M. Marchesiello, E. M. Geniès, *Electrochim. Acta* **37** (1992) 1987.
- <sup>50</sup> E. M. Geniès, M. Marchesiello, *Synth. Met.* **55-57** (1993) 3677.
- <sup>51</sup> E. M. Geniès, M. Marchesiello, G. Bidan, *Electrochim. Acta* **37** (1992) 1015.
- <sup>52</sup> F. Garnier, G. Horowitz, *Synth. Met.* **18** (1987) 693.
- <sup>53</sup> T. Otero, H.-J. Grande, J. Rodríguez, *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 3688.
- <sup>54</sup> J. M. Sansiñena, V. Olazábal, T. F. Otero, C. N. Polo da Fonseca, M.-A. De Paoli, *Chem. Commun.* (1997) 2217.

# Capítulo 2

## Caracterização Eletroquímica e Morfológica de Filmes Finos de PPy-DS



Neste capítulo serão abordados aspectos da caracterização eletroquímica e morfológica dos filmes obtidos nas melhores condições de síntese referentes às propriedades fotoeletroquímicas de interesse para o nosso trabalho.

Existirmos - a que será que se destina?  
Pois quando tu me deste a rosa pequenina  
Vi que é um homem lindo e que se acaso a sina  
Do menino infeliz não se nos ilumina  
Tampouco turva-se a lágrima nordestina  
Apenas a matéria vida era tão fina  
E éramos olharmo-nos intacta retina:  
A cajuína cristalina em Teresina

(Cajuína)

## CAPÍTULO 2

### CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA E MORFOLÓGICA DE FILMES FINOS DE PPy-DS

#### 2.1 - Introdução

O aparecimento de fotocorrente no PPy é possível apenas quando a conjunção de dois fatores é apropriada. Em primeiro lugar, é necessário que o polímero esteja reduzido ou parcialmente oxidado. É com esta condição que o material se apresenta como semicondutor, tendo sua condutividade elevada quando totalmente oxidado. Em segundo, é preciso existir a formação de uma junção entre o material e o eletrólito, com transferência de cargas entre as fases e o aparecimento de um campo elétrico no interior do semicondutor, que possibilitará uma separação eficiente das cargas fotogeradas.

O comportamento eletroquímico do PPy dopado com surfactantes aniônicos foi estudado anteriormente em nosso laboratório <sup>(1,2,3,4,5,6,7)</sup>. Experimentos de eletrogravimetria realizados com uma Microbalança de Cristal de Quartzo permitiram elucidar o mecanismo de troca de íons entre o PPy dopado com um surfactante aniônico e o eletrólito. Os resultados indicaram que o surfactante é retido na matriz durante o ciclo redox. Peres e Torresi <sup>(7,8)</sup> mostraram que no início da oxidação do polímero apenas o cátion do eletrólito participa do processo e é a sua natureza e a de sua esfera de hidratação que irão determinar o comportamento cinético global. No início da varredura anódica portanto o primeiro fenômeno que ocorre é a expulsão dos cátions.

A participação do ânion ocorre principalmente no segundo processo de oxidação, quando ele começa a ser incorporado na matriz. Neste ponto, o tamanho e o raio de hidratação irão influenciar a velocidade de entrada dos ânions. Entre -0,5 e 0,2 V os íons cloreto são mais facilmente incorporados do que os ânions perclorato. A expulsão de cátions menores ( $K^+$ ) é mais fácil do que a de cátions maiores ( $Cs^+$ ), e neste caso a expulsão dos cátions e inserção dos ânions são processos simultâneos. No início da redução do material ocorre apenas a expulsão dos ânions e a sua natureza neste momento parece não afetar esta expulsão. Na segunda etapa de redução observa-se a inserção de cátions além da expulsão dos ânions <sup>(7)</sup>.

A técnica de deflexão de um feixe de luz sonda (efeito miragem) também foi usada para o estudo da troca iônica durante o processo redox do polímero, confirmando as observações de que o ânion anfifílico permanece retido na matriz e que tanto cátions quanto ânions do eletrólito participam da manutenção da eletroneutralidade de cargas <sup>(3,6)</sup>.

Naoi e cols. <sup>(9)</sup> investigaram o efeito da concentração de surfactante na solução de síntese sobre a morfologia e as propriedades dos filmes eletrossintetizados. Eles observaram que, quando a concentração de surfactante era maior do que a sua concentração micelar crítica, c.m.c., os filmes resultantes apresentavam uma estrutura microcolunar. Usando concentrações de surfactante menores que a c.m.c. estas estruturas não aparecem e os coeficientes de difusão são bastante afetados, sofrendo uma diminuição brusca por volta deste valor.

## 2.2 – Parte Experimental

### Síntese dos filmes de PPy-DS

Filmes de PPy-DS ( $\sigma = 17,5 \text{ S cm}^{-1}$ ,  $R = 5,7 \times 10^{-2} \Omega$ ) foram obtidos sobre placas de Pt (99,99%, Degussa do Brasil S/A) e sobre um substrato opticamente transparente formado por uma placa de vidro ou polietileno-tereftalato recoberto com óxido de índio dopado com estanho, ITO ( $40\text{--}60 \Omega \text{ cm}^{-2}$ ). Foi utilizada a síntese eletroquímica (galvanostática) com densidades de corrente variando entre  $0,1$  a  $5,0 \text{ mA cm}^{-2}$  e controle de carga de síntese numa cela de um compartimento, usando uma placa de Pt como contra eletrodo. A solução de síntese foi preparada com dodecilsulfato de sódio (Sigma), SDS,  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  e pirrol (Aldrich)  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ . O pirrol foi destilado a pressão reduzida antes do uso e guardado em atmosfera inerte em baixa temperatura para evitar a oxidação do monômero. Os substratos para a síntese foram escolhidos de acordo com o experimento de interesse para a caracterização e tinham áreas de  $0,125$  a  $1,5 \text{ cm}^2$ .

### Medidas de espessura

Para as medidas de espessura, os filmes foram sintetizados em tiras retangulares de ITO ( $A = 1,5 \text{ cm}^2$ ) para evitar erros devido a imperfeições na superfície metálica. As medidas

foram realizadas em triplicata num rugosímetro Alpha-Step 200 Tencor Instruments, registrando-se os resultados relativos a três áreas distintas de cada filme (região central, intermediária e borda).

### Microscopia Eletrônica de Varredura

Os filmes de PPy-DS foram sintetizados com diferentes densidades de carga e corrente sobre placas de Pt com  $0,25 \text{ cm}^2$ . As placas foram coladas sobre os tarugos de latão e, antes de serem levadas ao microscópio, as amostras foram metalizadas por *sputtering* com ouro/paládio. As micrografias foram obtidas num Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL JSM T-300 operando em 20 kV.

### Voltametria cíclica

Para as medidas de voltametria cíclica utilizou-se uma célula de três eletrodos, com Pt como contra eletrodo. Um eletrodo de Ag/AgCl ou de calomelano saturado, ECS, foi utilizado como eletrodo de referência. Os eletrólitos utilizados foram LiCl, KCl, NaCl, LiClO<sub>4</sub>, NaClO<sub>4</sub> e KOH  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . A célula foi conectada a um sistema constituído de potenciostato FAC 200A, gerador de varredura de potencial FAC e registrador X-Y ECB RB-400.

## **2.3 – Resultados e Discussão**

### **2.3.1 - Relação entre carga consumida e espessura do filme**

Wernet e Wegner<sup>(10)</sup> usaram a Eq. 2.1 para o cálculo da espessura  $L$  dos filmes de PPy-DS.  $Q_s$  é a carga de síntese,  $F$  é a constante de Faraday,  $\rho$  é a densidade do material ( $1,11 \text{ g cm}^{-3}$ ),  $\underline{m}_1$  é a massa molar da unidade pirrólica,  $\underline{m}_2$  é a massa molar do ânion incorporado no filme e  $y$  é o número de unidades de pirrol por ânion dopante. Nestas sínteses os autores utilizaram uma densidade de corrente de síntese  $J = 2 \text{ mA cm}^{-2}$ , e  $[\text{SDS}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $[\text{Py}] = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$  em água.

No nosso caso, usamos sempre  $[Py] = [SDS] = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$ . A variação da corrente de síntese indica que ela também é responsável por mudanças na espessura e morfologia do filme resultante, conforme já observado anteriormente, sem contudo alterar o grau de dopagem. O grau de dopagem obtido via síntese galvanostática é sempre próximo a 0,3 (0,29 para um filme obtido com  $2,5 \text{ mA cm}^{-2}$ ).

O monitoramento da massa de polímero formada por síntese galvanostática em função da carga de síntese mostrou um aumento do ganho de massa assintótico até  $15 \text{ mC cm}^{-2}$ , correspondendo a um fenômeno de nucleação. A partir de  $20 \text{ mC cm}^{-2}$  o ganho de massa é linear, correspondendo ao crescimento do filme <sup>(7)</sup>.

$$L = \frac{Q_S}{2FA\rho} \left( \frac{m_1 + m_2}{y} \right) \quad \text{Eq.2.1}$$

A densidade do material também varia com as condições de síntese. Realizamos experimentos de síntese galvanostática de PPy-DS sobre ITO com densidades de corrente de  $1,0$  e  $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$  e com diversas densidades de carga. As concentrações de monômero e de contra-íon foram mantidas constantes.

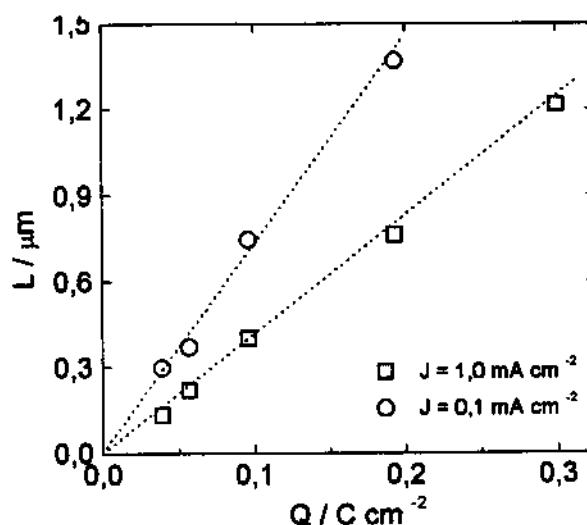


Figura 2.1: Relação entre as espessuras das regiões centrais medidas em filmes obtidos com cargas de 39 a  $600 \text{ mC cm}^{-2}$  usando densidades de corrente de  $1,0$  e  $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ . Os filmes mais espessos são bastante irregulares e não aparecem neste gráfico.

Observa-se a relação linear entre a espessura e a carga de síntese e a ausência de um período de indução (Fig. 2.1). Considerando a área como sendo a área geométrica do eletrodo



( $1,5 \text{ cm}^2$ ) e independente do depósito polimérico e que o grau de dopagem é constante no intervalo de tempo da reação, obtemos os valores da densidade do material nas duas condições:  $\rho_{0,1} = 0,54 \text{ g mol}^{-1}$  para  $J = 0,1 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $\rho_{1,0} = 0,94 \text{ g mol}^{-1}$  para  $J = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ . Observamos que os dois valores são bastante discrepantes. A área do eletrodo contendo o filme polimérico é muitas vezes superior à área geométrica. Além disso a variação das condições de síntese altera o volume livre do material, e portanto nossa aproximação de que a área é a mesma nos dois casos e que é igual à geométrica deve ser considerada. As espessuras dos filmes assinaladas em todo este trabalho foram determinadas com base na curva de calibração da Fig. 2.1.

### 2.3.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura – Efeito da corrente e da carga de síntese

Micrografias de varredura de filmes finos de PPy-DS mostram que a morfologia superficial dos mesmos varia com a carga e com a corrente aplicada na síntese galvanostática. As micrografias de igual ampliação das Figs. 2.3 e 2.4 comparam a superfície de 4 filmes obtidos em condições diferentes. Filmes mais espessos, assim como aqueles sintetizados com correntes mais baixas, apresentam mais poros, dendritos e glóbulos na superfície. Os filmes mais finos e obtidos com correntes mais altas são mais homogêneos com uma estrutura superficial na forma de escamas. As espessuras calculadas pela carga de síntese e medidas com o auxílio de um rugosímetro (Fig. 2.2) indicam que estes últimos são também mais densos.

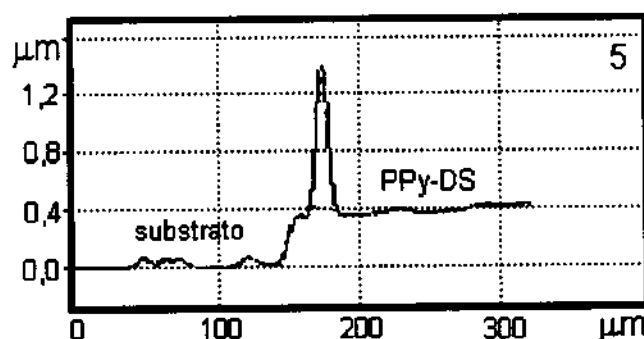


Figura 2.2: Exemplo de medida realizada com o rugosímetro na região central de um filme de PPy-DS sintetizado com  $Q = 96 \text{ mC cm}^{-2}$  e  $J = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Para as medidas de espessura no rugosímetro os filmes foram sintetizados sobre ITO para evitar erros de imperfeições superficiais comumente presentes no substrato metálico,

mesmo polido. Os filmes foram riscados em três regiões (central, intermediária e bordas). A agulha do rugosímetro registra a topografia nas imediações de cada risco, mostrando a superfície do filme com suas irregularidades e a superfície do substrato, de onde foi retirada uma porção do filme com o risco. Nos primeiros estágios da síntese o PPy-DS apresenta-se mais compacto. Estes resultados estão de acordo com a literatura<sup>(2,5,9,11)</sup>.

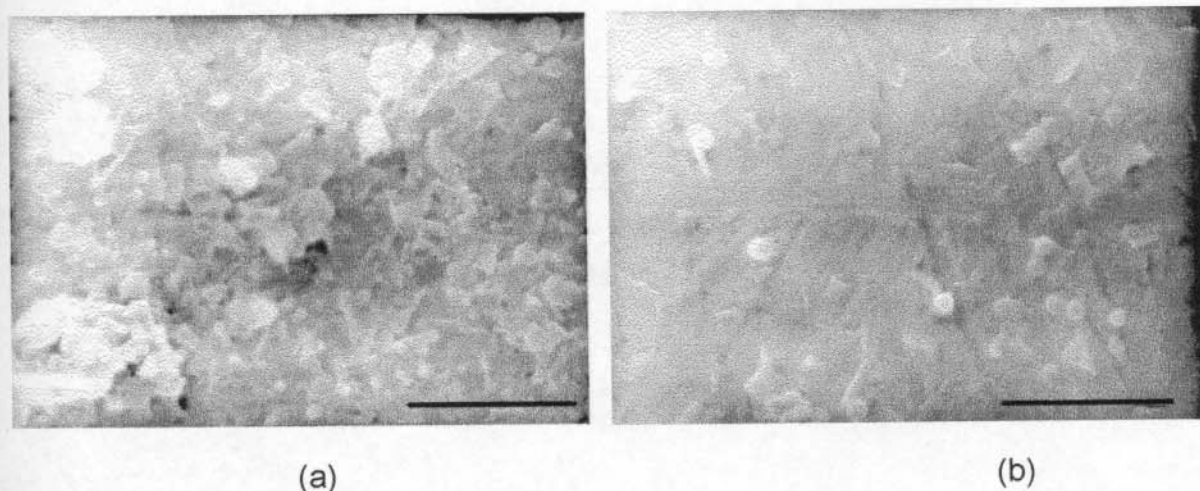


Figura 2.3: Micrografias de filmes de PPy-DS obtidos com  $290 \text{ mC cm}^{-2}$  e densidades de corrente de síntese  $J = 0,1 \text{ mA cm}^{-2}$  (a) e  $5 \text{ mA cm}^{-2}$  (b). As barras indicam  $10 \mu\text{m}$ .

De Paoli e Peres observaram que filmes mais irregulares são obtidos com maior densidade de corrente<sup>(12)</sup>. Vale lembrar que, no caso desta referência, os filmes foram obtidos com o mesmo tempo de síntese (1 hora), tendo portanto espessuras diferentes.

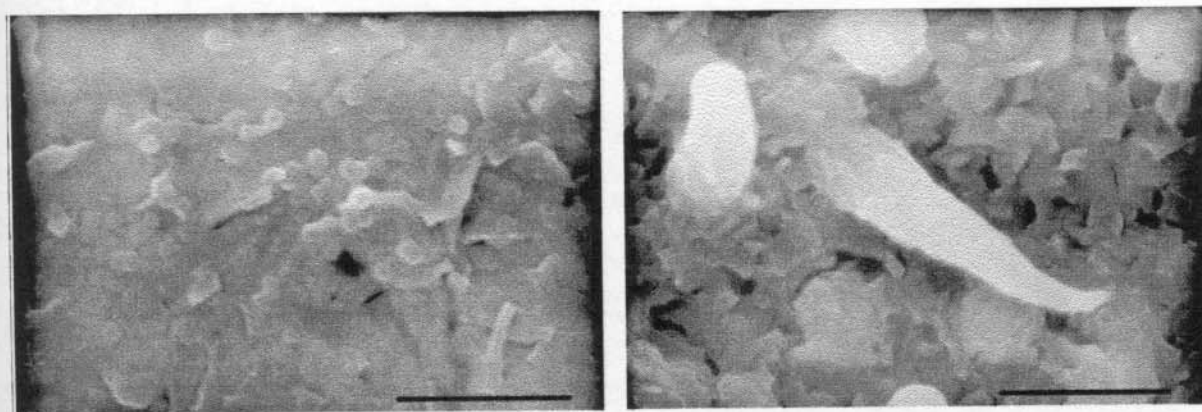


Figura 2.4: Micrografias de filmes de PPy-DS obtidos com densidade de corrente de síntese  $J = 1 \text{ mA cm}^{-2}$  e densidade de carga  $Q = 290$  (a) e  $1200$  (b)  $\text{mC cm}^{-2}$  (espessuras calculadas de  $1,5$  e  $6,2 \mu\text{m}$ ). As barras indicam  $10 \mu\text{m}$ .

As alterações de morfologia foram atribuídas ao comprimento da cadeia polimérica (alterando o comprimento e portanto o grau de conjugação e, por conseguinte, a condutividade) e ao grau de cristalinidade do material <sup>(12)</sup>. A morfologia depende também da espessura dos filmes obtidos com a mesma corrente <sup>(13)</sup>. As melhores correntes para a síntese galvanostática, em termos de maior reprodutibilidade e condutividade dos filmes obtidos, são de 4-6 mA cm<sup>-2</sup> <sup>(1)</sup>.

Os nossos resultados mostraram que nos estágios mais iniciais da síntese os efeitos de variação de carga e corrente já se refletem na morfologia dos filmes. Estes filmes mais finos são de interesse para este trabalho, uma vez que o efeito fotoeletroquímico observado no PPy-DS é máximo para filmes obtidos com cargas de síntese entre 10 e 190 mC cm<sup>-2</sup> como será mostrado no capítulo 3.

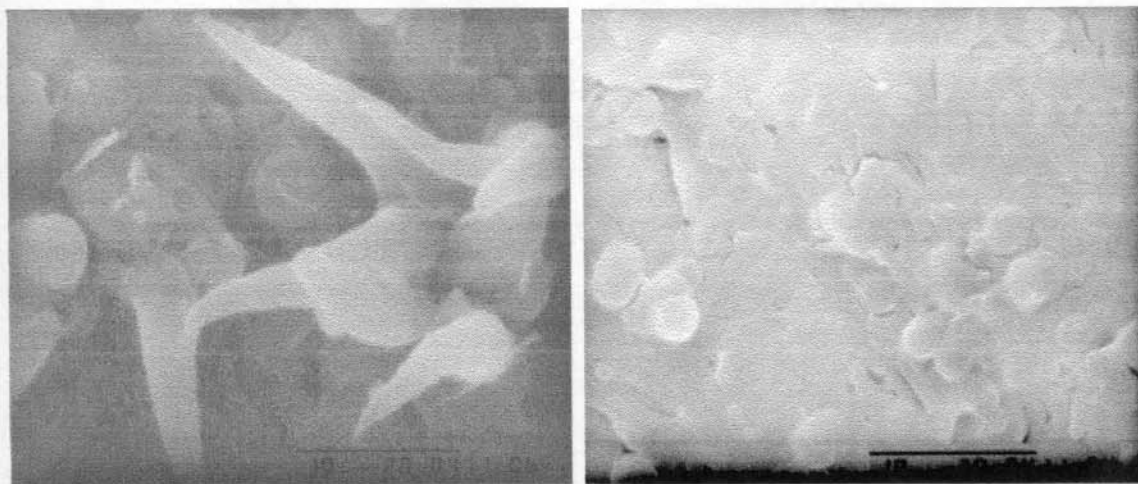


Figura 2.5: Micrografias da superfície de um filme de PPy-DS obtido com  $Q = 600 \text{ mC cm}^{-2}$  e  $J = 1,0 \text{ mA cm}^{-2}$  (espessura calculada  $L = 3,1 \text{ }\mu\text{m}$ ), mostrando as morfologias das regiões lateral (a) e central (b) do filme.

O efeito de borda também já foi observado para o PPy-DS através da microscopia eletrônica de varredura <sup>(12)</sup>. As diferentes morfologias das regiões centrais e laterais dos filmes foram explicadas pela distribuição do campo elétrico em volta do eletrodo de trabalho. Obtivemos micrografias de um filme de  $600 \text{ mC cm}^{-2}$  sintetizado com  $1,0 \text{ mA cm}^{-2}$  em três regiões. A Fig. 2.5 mostra a superfície em duas delas. Na região central o filme tem um aspecto compacto com a presença de domínios em forma de escamas e de glóbulos em formação. Na borda do filme observamos que as estruturas escamosas, globulares e dendríticas se apresentam num estágio mais avançado de crescimento. O efeito de borda,

assim como a área de crescimento das cadeias (diferente da área geométrica) são os dois fatores que alteram o valor de densidade obtido anteriormente.

Podemos concluir que estas diferenças de morfologia estão presentes nos filmes finos de PPy-DS tal como já foi constatado no caso de filmes espessos. Os fatores de corrente e carga de síntese devem ser considerados no estudo das propriedades fotoeletroquímicas por alterarem a área superficial dos filmes e por modificarem propriedades de interface do polímero em contato com o eletrólito.

### 2.3.3 – Propriedades eletroquímicas dos filmes finos de PPy-DS

A técnica de voltametria cíclica, VC, é muito utilizada na caracterização dos polímeros condutores e fornece informações sobre a eletroatividade do material. Os parâmetros obtidos a partir dos voltamogramas são: a corrente e o potencial dos picos anódico e catódico, a quantidade de carga  $Q$  trocada reversivelmente nos processos de oxidação e redução do material e a dependência das correntes de pico e das correntes capacitivas com a velocidade de varredura. O transporte de massa é um fator limitante da velocidade das reações redox envolvendo os polímeros condutores e dois modos de transporte nestes materiais são observados com o auxílio da VC.

1- No caso de difusão semi-infinita, quando a cinética da reação é limitada pela difusão das espécies do interior da solução até a superfície do eletrodo, a corrente de pico é expressa pela Eq. 2.2, sendo o produto  $J_p v^{-1/2}$  constante <sup>(14)</sup>.

$$J_p = 0,44(nF)^{3/2} C^* A \left( \frac{D}{RT} \right)^{1/2} v^{1/2} \quad \text{Eq. 2.2}$$

2- Quando o transporte é desprezível, o processo é caracterizado por uma reação superficial com difusão apenas na superfície do eletrodo (difusão em camada fina), o produto  $J_p v^{-1}$  é constante e a corrente de pico é expressa pela Eq. 2.3 <sup>(14)</sup>. Nestas equações  $n$  é o número de elétrons trocados,  $F$  é a constante de Faraday,  $C^*$  é a concentração de sítios redox ativos,  $A$  é a área do eletrodo,  $D$  é o coeficiente de difusão ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $R$  é a constante dos gases,  $T$  é a temperatura,  $L$  é a espessura do filme eletroativo (cm) e  $v$  é a velocidade de varredura ( $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

$$J_p = \frac{(nF)^2 C^* L A v}{4RT} \quad \text{Eq. 2.3}$$

Um caso extremo ocorre quando a cinética da reação é controlada pela transferência de elétrons em um sistema irreversível e a corrente de pico varia linearmente com a velocidade de varredura. Neste caso ocorre uma grande separação entre os picos anódico e catódico.

As equações acima relacionam a corrente de pico com a velocidade de varredura em processos de difusão semi-infinita e de difusão em camada fina. Estas equações podem representar genericamente o comportamento cinético do eletrodo através da Eq. 2.4, na qual  $A$  é uma constante de proporcionalidade e o expoente  $x$  é uma medida do processo que ocorre no eletrodo. O valor de  $x$  varia de 0,5 a 1, dependendo da cinética da reação. A forma logarítmica da equação fornece uma reta cuja inclinação é o expoente  $x$  (Eq. 2.5).

$$J_p = A \cdot v^x \quad \text{Eq. 2.4}$$

$$\text{Log}(J_p) = \log A + x \cdot \log v \quad \text{Eq. 2.5}$$

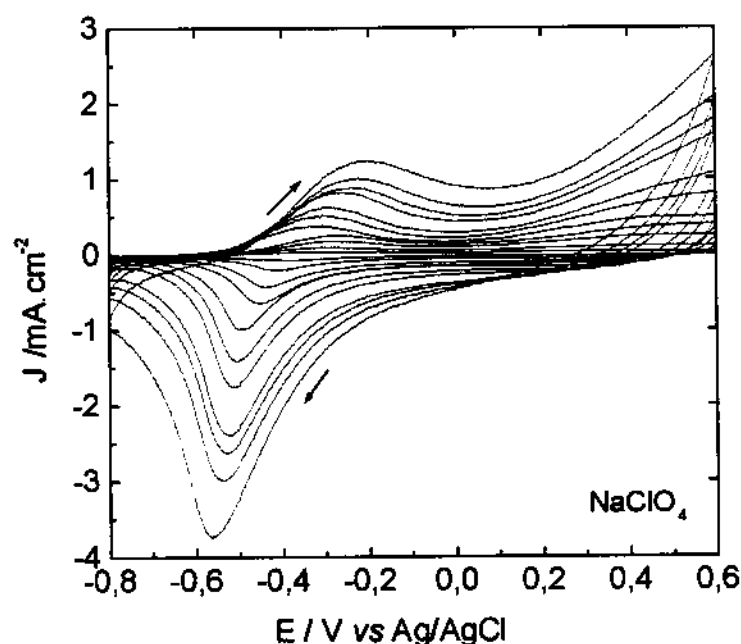


Figura 2.6: Voltamogramas do PPy-DS sintetizado com 190 mC cm<sup>-2</sup> sobre Pt. Eletrólito: NaClO<sub>4</sub> 0,1M. Velocidades de varredura  $v = 2, 5, 10, 15, 20, 40, 60, 80, 100$  e  $150 \text{ mV s}^{-1}$ .

Um gráfico obtido desta maneira a partir de voltamogramas medidos em várias velocidades de varredura para um filme de PPy-DS em contato com solução de  $\text{NaClO}_4$  (Fig. 2.6) evidencia a presença de duas regiões distintas atribuídas aos fenômenos de difusão em camada fina e difusão semi-infinita (Fig. 2.7).

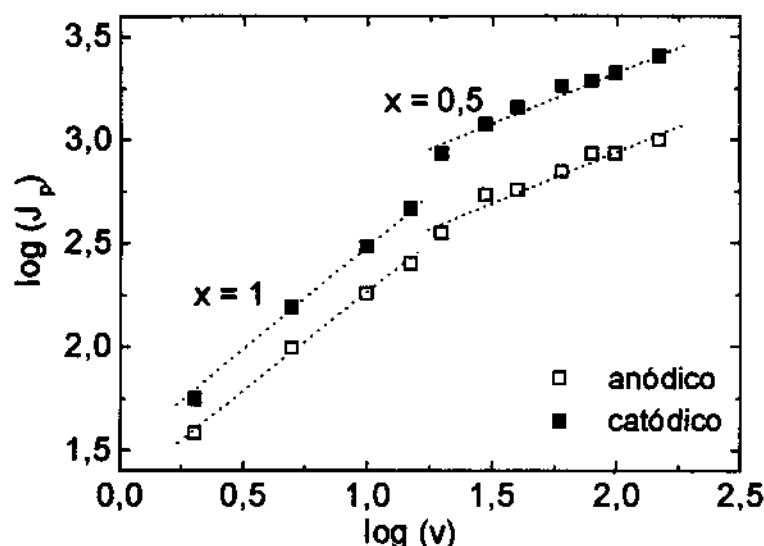


Figura 2.7: Gráfico de  $\log J_p$  anódica e catódica para o PPy-DS submetido a voltametria cíclica em  $\text{NaClO}_4$  em diferentes velocidades de varredura com uma transição entre um comportamento de difusão semi-infinita ( $x \approx 1$ ) e difusão em camada fina ( $x \approx 0,5$ ).

Sendo assim, gráficos de  $J_p v^{-1/2}$  vs  $v^{1/2}$  podem apresentar duas regiões: uma reta com inclinação maior que zero em baixas velocidades, na qual a transferência eletrônica limita a velocidade da reação redox (processo cinético com controle redox) e uma reta de inclinação zero em altas velocidades, quando a limitação pelo transporte por difusão é alcançado (difusão semi-infinita). A interseção entre as duas retas fornece o valor da velocidade de transição entre os dois modos de transporte,  $v_T$ , e desta forma estima-se o coeficiente de difusão das espécies eletroativas em solução. A expressão de  $v_T$  resultante da combinação entre as Eqs. 2.2 e 2.3 é mostrada na Eq. 2.6:

$$v_T = \frac{8.(0,44)^2 . D.R.T}{n.F.L^2} \quad \text{Eq. 2.6}$$

Um gráfico construído desta maneira a partir dos valores obtidos na Fig. 2.6, do experimento realizado com a solução de  $\text{NaClO}_4$ , é mostrado na Fig. 2.8. Os experimentos de voltametria cíclica foram realizados para diferentes sais a fim de determinar o comportamento

do sistema nas nossas condições de trabalho. Calculamos o coeficiente de difusão aparente para os íons que se inserem no polímero pelo método gráfico  $J_p v^{-1/2}$  vs  $v^{1/2}$  para os seguintes eletrólitos: LiCl, NaCl, KCl, NaClO<sub>4</sub> e LiClO<sub>4</sub>. Os valores obtidos estão na Tab. 2.1.

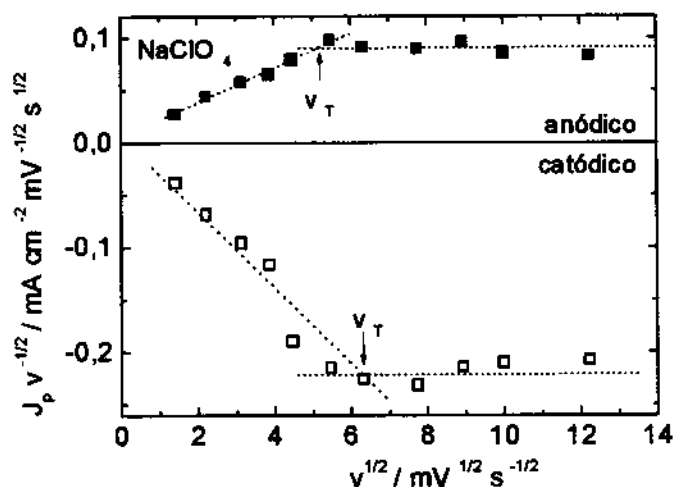


Figura 2.8: Gráfico de  $J_p v^{1/2}$  vs  $v^{1/2}$  obtido a partir de medidas de voltametria cíclica e utilizado para a determinação do coeficiente de difusão aparente do NaClO<sub>4</sub>.  $v_T$  é a velocidade de transição que caracteriza a mudança do modo de transporte.

**Tabela 2.1: Valores de  $v_T$  e dos coeficientes de difusão aparentes obtidos para o PPy-DS em diferentes eletrólitos**

	Anódico		Catódico	
	$v_T/\text{mV s}^{-1}$	$D/\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$v_T/\text{mV s}^{-1}$	$D/\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
LiCl	19,1	$1,4 \times 10^{-9}$	30,1	$2,1 \times 10^{-9}$
NaCl	27,8	$2,0 \times 10^{-9}$	25,3	$1,8 \times 10^{-9}$
KCl	165	$1,2 \times 10^{-8}$	52,5	$3,7 \times 10^{-9}$
NaClO <sub>4</sub>	30,0	$2,1 \times 10^{-9}$	47,5	$3,4 \times 10^{-9}$
LiClO <sub>4</sub>	13,8	$9,8 \times 10^{-10}$	36,5	$2,6 \times 10^{-9}$

Esta determinação de coeficientes de difusão apresenta limitações intrínsecas devido à simplicidade do modelo adotado, com relação à complexidade do sistema. Os valores obtidos são aparentes, uma vez que cátions e ânions participam simultaneamente do processo redox do polímero dopado com surfactante.

## 2.4 – Conclusões

Neste capítulo apresentamos resultados de caracterizações morfológicas e eletroquímicas de filmes de PPy-DS que serão úteis nas discussões de suas propriedades fotoeletroquímicas. Observamos através de micrografias como a carga e a corrente de síntese influenciam a morfologia superficial dos filmes nas condições dos nossos experimentos. O efeito da espessura do filme sobre o comportamento fotoeletroquímico do PPy-DS será discutido nos Caps. 3 e 4. Além disso, a densidade e/ou a porosidade do material sofrem alterações consideráveis, o que irá afetar parâmetros cinéticos e difusivos nas interfaces do sistema, assunto que será discutido no Cap.5. Experimentos de voltametria cíclica forneceram subsídios para o cálculo de coeficientes de difusão aparente em diferentes eletrólitos.

## 2.5 - Bibliografia

- 
- <sup>1</sup> J. -M. Pernaut, R. C. D. Peres, V. F. Juliano, M. -A. De Paoli, *J. Electroanal. Chem.* **274** (1989) 225.
  - <sup>2</sup> M. -A. De Paoli, R. C. D. Peres, J. -M. Pernaut, *J. Braz. Chem. Soc.* **1** (1990) 50.
  - <sup>3</sup> T. Matencio, M. -A. De Paoli, R. C. D. Peres, R. Torresi, S. I. Cordoba de Torresi, *J. Braz. Chem. Soc.* **5** (1994) 191.
  - <sup>4</sup> M. -A. De Paoli, R. C. D. Peres, S. Panero, B. Scrosati, *Electrochim. Acta* **37** (1992) 1173.
  - <sup>5</sup> R. C. D. Peres, J. -M. Pernaut, M. -A. De Paoli, *J. Polym. Sci. (A): Polym. Chem* **29** (1991) 225.
  - <sup>6</sup> T. Matencio, M. -A. De Paoli, R. C. D. Peres, R. M. Torresi, S. I. Cordoba de Torresi, *Synth. Met.* **72** (1995) 59.
  - <sup>7</sup> R. C. D. Peres, M. -A. De Paoli, R. M. Torresi, *Synth. Met.* **48** (1992) 259.
  - <sup>8</sup> R. M. Torresi, S. I. Córdoba de Torresi, T. Matencio, M. -A. De Paoli, *Synth. Met.* **72** (1995) 283.
  - <sup>9</sup> K. Naoi, Y. Oura, M. Maeda, S. Nakamura, *J. Electrochem. Soc.* **142** (1995) 417.
  - <sup>10</sup> W. Wernet, G. Wegner, *Makromol. Chem.* **188** (1987) 1465.
  - <sup>11</sup> L. F. Warren, D. P. Anderson, *J. Electrochem. Soc., Electrochem. Sci. Tech.* **134** (1987) 101.



---


<sup>12</sup> Rosa Cristina Dias Peres, Tese de Doutorado, Instituto de Química, UNICAMP, Campinas, 1992.

<sup>13</sup> S. J. Hahn, *J. Electron. Mater.* 15 (1986) 145.

<sup>14</sup> A. J. Bard, L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications". John Wiley & Sons, N.York, 1980. Caps.6 e 10.

# Capítulo 3

## Caracterização Fotoeletroquímica do PPy-DS com Iluminação Policromática



Neste capítulo  
mostramos a caracterização  
preliminar de filmes de PPy-DS  
sintetizados sobre diferentes  
substratos e em diferentes  
condições a fim de determinar as  
melhores condições para as  
medidas quantitativas que serão  
mostradas no Cap.4. São  
examinadas também os efeitos  
sobre a fotocorrente causados  
pela difusão de diferentes íons do  
eletrólito durante ciclos redox do  
material

Solidão apavora  
Tudo demorando em ser tão ruim  
Mas alguma coisa acontece no quando agora em mim  
Cantando eu mando a tristeza embora

(Desde que o Samba é Samba)

## CAPÍTULO 3

### CARACTERIZAÇÃO FOTOELETROQUÍMICA DO PPy-DS COM LUZ POLICROMÁTICA

#### 3.1 - Objetivos

Será mostrada neste capítulo uma caracterização fotoeletroquímica preliminar, visando estabelecer as melhores condições para as medidas de parâmetros importantes do polímero enquanto um semicondutor e da cela fotoeletroquímica de junção líquida. Neste contexto, utilizaremos sempre irradiação policromática de filmes de diferentes espessuras, sintetizados sobre diferentes substratos e em contato com diferentes eletrólitos. O objetivo é o de estabelecer condições para medidas de fotocorrente que sejam confiáveis, reproduzíveis e de intensidade suficiente para que possibilitem a continuidade da caracterização através das medidas com iluminação monocromática que serão apresentadas no Cap.4.

#### 3.2- Introdução

##### 3.2.1 - Propriedades fotoeletroquímicas dos polímeros condutores

Relativamente poucos trabalhos são publicados sobre as propriedades fotoeletroquímicas do polipirrol. Fotoefeitos foram observados em junções contendo polipirrol <sup>(1,2)</sup>, polianilina <sup>(3,4,5,6)</sup>, politiofeno e derivados <sup>(7,8,9,10)</sup> e outros polímeros <sup>(11,12,13)</sup> como materiais fotoativos em contato com eletrólitos sólidos <sup>(5)</sup> e líquidos. Em diodos montados com semicondutores inorgânicos os polímeros são usados na sua forma mais condutora, atuando como um contato metálico ou como proteção para fotoanodos. Junções do tipo Schottky são formadas entre o PPy oxidado e semicondutores inorgânicos do tipo-n tais como Si, TiO<sub>2</sub> e CdS. Nestas junções o polímero se comporta como um metal de alta função trabalho (5 eV), comparável aos metais nobres <sup>(14,15)</sup>.

A polianilina apresenta uma fotoresposta bastante rápida e de considerável intensidade, podendo apresentar comportamentos de semicondutor tipo-n e tipo-p

dependendo do potencial aplicado <sup>(4,5,6,16)</sup>. Medidas de voltametria cíclica diferencial mostram fotocorrentes anódicas durante a oxidação do material e fotocorrentes catódicas durante a redução do mesmo. A inversão da fotocorrente é atribuída à variação das energias dos níveis eletrônicos em função do grau de oxidação. Gráficos de Mott-Schottky obtidos para o polímero no escuro e irradiado mostraram o aumento da concentração de portadores sob iluminação <sup>(16)</sup>.

A poli(*o*-metilanilina) <sup>(17)</sup> e a poli(*o*-metoxianilina) <sup>(18)</sup> também apresentam transições de comportamento de semiconductor tipo-n e tipo-p dependentes do potencial aplicado. A concentração da solução eletrolítica e seu pH <sup>(19)</sup> são fatores que também influenciam a fotoresposta neste sistema, tal como acontece com a polianilina.

O modelo proposto por Semenikhin <sup>(8,9)</sup> considera a formação da barreira de Schottky na interface substrato/polímero. Isto é observado quando o contato é feito com metais de baixa função trabalho <sup>(10)</sup>. A espessura da região de depleção aumenta com a intensidade da luz incidente. Nesta situação, a irradiação com luz policromática gera pares elétron/lacuna que são separados numa profundidade maior dentro do material contribuindo para o aumento da fotocorrente. Espectros de fotocorrente obtidos em filmes de P3MeT em contato com eletrólito aquoso indicaram a existência de uma barreira de Schottky na interface com o substrato <sup>(20)</sup>.

O efeito da espessura de filmes de poli(ditiofeno) sobre a intensidade da fotocorrente medida foi interpretado em termos da quantidade relativa de ramificações das cadeias que representam centros de recombinação de portadores fotogerados. A fotoatividade de filmes finos é determinada pelo processo de geração, enquanto que a recombinação nos filmes espessos é dominante <sup>(21)</sup>. O P3MeT se comporta como semiconductor tipo-p quando neutro e parcialmente oxidado <sup>(22)</sup>. Quando neutro, possui uma concentração de portadores livres muito baixa ( $< 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) o que limita o rendimento de conversão. Ao ser parcialmente oxidado a concentração dos portadores livres aumenta ( $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) mas a conversão é prejudicada pelo aumento concomitante da concentração de armadilhas.

Altas fotocorrentes catódicas foram observadas em PPy em contato com eletrólito orgânico <sup>(2)</sup>. Medidas de fotocorrente realizadas em filmes ultra-finos de poli(N-metilpirrol) mostraram que mesmo depósitos muito pequenos contêm espécies de diferentes comprimentos de conjugação <sup>(11)</sup>.

Os efeitos do tipo e concentração do eletrólito nas medidas das propriedades fotoeletroquímicas do polipirrol foram observadas em 1985 em filmes sintetizados galvanostaticamente na presença de perclorato de tetraetilamônio em acetonitrila e recobertos com Al <sup>(1)</sup>. Medidas realizadas em meio aquoso mostraram que a irradiação de um filme de 0,1  $\mu\text{m}$  pelo lado do eletrólito produz fotocorrente catódicas típicas de semicondutor tipo-p, enquanto que a irradiação pelo lado do substrato opticamente transparente não induz fotoresposta apreciável.

### 3.2.2- Informações obtidas com experimentos de fotoeletroquímica

Vários parâmetros de caracterização de materiais semicondutores e suas junções são obtidos através de experimentos de fotoeletroquímica. Basicamente, o arranjo experimental é o mesmo utilizado na caracterização eletroquímica, constituído da célula, um potenciostato conectado ou não a um gerador de rampa e um registrador. A iluminação da amostra é feita num banco óptico com a disposição apropriada de filtros, lentes e um monocromador. A diferença principal está no sistema de detecção, que deve ser muito sensível para medir baixas relações sinal/ruído. Nos nossos experimentos utilizamos sempre um amplificador *lock-in*.

Com este arranjo experimental três tipos de medidas podem ser realizadas para a obtenção de importantes parâmetros do sistema:

a) Mantendo o potencial aplicado à cela e a frequência do *chopper* constantes se obtém espectros de fotocorrente, ou seja, medidas de fotocorrente em função do comprimento de onda da luz. Este experimento traz informações sobre os tipos e as energias das transições eletrônicas, a espessura da camada de depleção, estados localizados e recombinação superficial. Os espectros de fotocorrente obtidos num potencial fixo permitem portanto a determinação do valor do *band gap* de um semicondutor bem como o tipo de transição eletrônica que produz fotocorrente. Esta pode ser direta ou indireta. No primeiro caso um fóton com energia igual à energia do *gap* é absorvido, com a criação de um par elétron/lacuna. Em um semicondutor de *gap* indireto um processo de absorção equivalente gera uma lacuna, um elétron e ainda uma transição de nível vibracional, ou *fonon*. Em muitos semicondutores a transição indireta acontece num nível de energia mais baixo do que a transição direta;

b) Mantendo fixos o comprimento de onda da luz e a frequência do *chopper* e variando o potencial aplicado à cela temos informações sobre o coeficiente de absorção do

material, o potencial de banda plana, densidade de portadores, eficiência de conversão, parâmetros da junção e comprimento de difusão dos portadores fotogerados;

c) Medindo a fotocorrente em função da frequência do *chopper* com o potencial e o comprimento de onda de luz incidente fixos se obtém informações sobre o tempo de resposta do material e captura de cargas e recombinação.

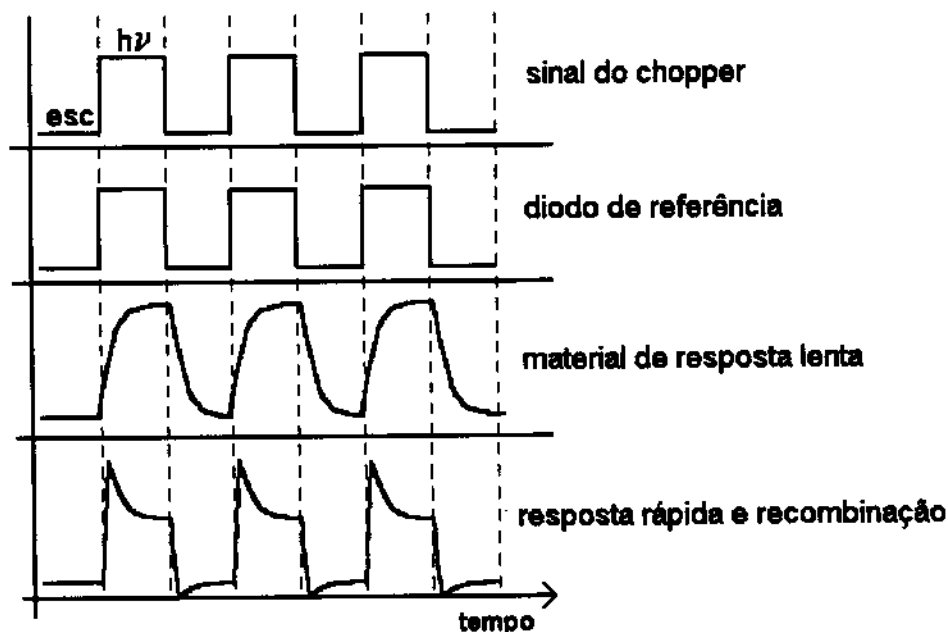


Figura 3.1: Relação entre pulsos de luz de duração finita e as respostas de três sistemas diferentes. O primeiro, de resposta rápida e ausência de recombinação que pode servir como um diodo de referência, material de resposta lenta e por fim, resposta rápida mas com recombinação substancial.

A Fig. 3.1 mostra três tipos de resposta de corrente sob iluminação policromática modulada. Um material com tempo de resposta longo mostra aumento da fotocorrente em frequências menores de luz pulsada. Se o material tem resposta rápida a fotocorrente será independente da frequência do *chopper*, tal como acontece com o diodo de referência. Na presença de recombinação de pares fotogerados a fotocorrente medida com o *lock-in* aumenta com o aumento da frequência dos pulsos de luz.

### 3.2.3 - Medidas localizadas de fotocorrente

Em experimentos de SMSC (Microscopia de Varredura para Caracterização de Semicondutores ou *Scanning Microscopy for Semiconductor Characterization*)<sup>(23,24,25,26,27)</sup> a influência da topografia e de defeitos superficiais na resposta fotoeletroquímica pode ser

visualizada varrendo-se um feixe fino de luz e construindo-se uma imagem na qual o contraste é dado pela magnitude dos efeitos fotofísicos induzidos, tais como fotocorrente, fotopotencial e refletividade nas interfaces semicondutor | eletrólito. A vantagem desta técnica em comparação com as técnicas tradicionais de medidas de fotoefeitos é a resolução espacial, através da qual se pode diferenciar regiões heterogêneas da superfície estudada. Estas heterogeneidades podem se originar da anisotropia do material, defeitos na superfície, presença de microfases, etc.

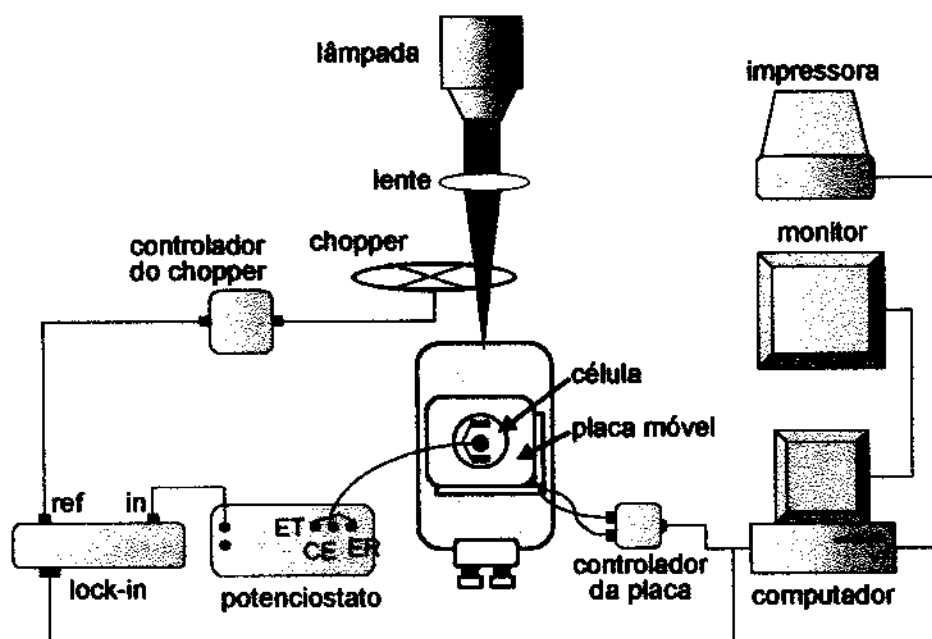


Figura 3.2: Esquema da montagem experimental utilizado para medidas de fotocorrente no SMSC, incluindo sistema de iluminação (lâmpada, lente e modulador de luz “chopper”), controles do potencial e da posição da célula fotoeletroquímica (potenciostato e placa móvel), sistema de detecção (amplificador *lock-in*), aquisição e visualização de imagens (computador, monitor e impressora) <sup>(23)</sup>.

As Figs. 3.2 e 3.3 mostram esquemas do microscópio, do sistema de iluminação e um detalhe da montagem do eletrodo de trabalho utilizados nos nossos experimentos. O equipamento completo possui ainda um sistema de iluminação e modulação de luz laser e um fotodetector para medidas de eletro-refletância. O suporte da cela é uma placa móvel controlada pelo computador e pode se mover de forma contínua ou por passos com resolução de 1  $\mu\text{m}$ . Esta movimentação permite uma varredura máxima de 5 x 7 cm. O raio do feixe da luz incidente pode ser ajustado entre 1 e 1000  $\mu\text{m}$ , dependendo da resolução da imagem final

desejada. Uma lâmpada policromática permite um raio mínimo de feixe de 32  $\mu\text{m}$  e o laser pode atingir 1  $\mu\text{m}$ .

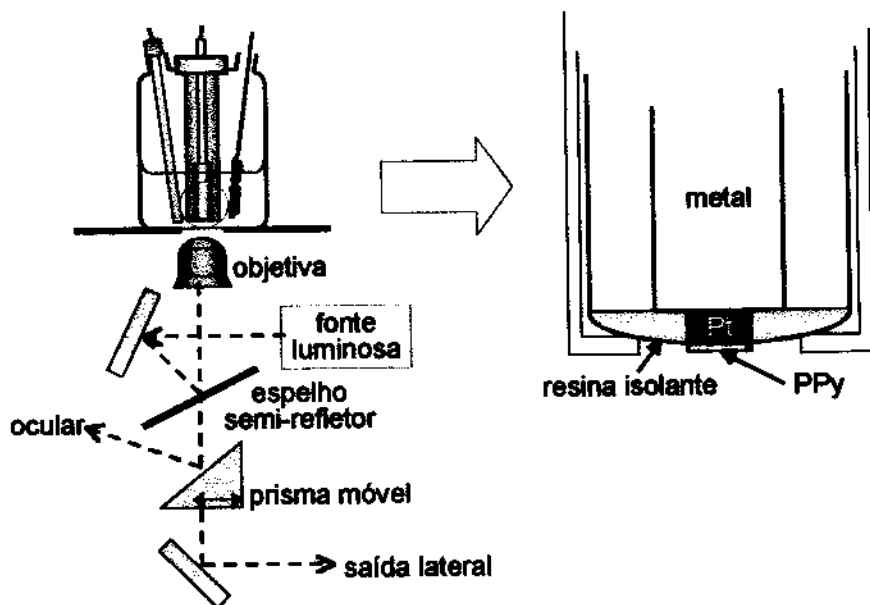


Figura 3.3: Detalhe da iluminação da amostra no SMSC através da objetiva (esquerda) e ampliação do suporte do eletrodo de trabalho (direita), mostrando o isolamento do contato metálico e a superfície iluminada do filme <sup>(23)</sup>.

### 3.3- Experimental

#### Síntese dos filmes de PPy-DS

Os filmes de PPy-DS foram sintetizados sobre eletrodos de Pt, ITO e Carbono para medidas de curvas fotocorrente vs potencial e sobre ITO para as medidas de espectros de absorbância como descrito no Cap. 2. Utilizamos cargas de síntese entre 6 e 1200  $\text{mC cm}^{-2}$ , resultando em filmes com espessuras medidas entre 0,03 e 6  $\mu\text{m}$ . As condições de preparação e armazenamento dos reagentes e solução de síntese foram as mesmas descritas no Cap. 2.

#### Medidas de fotocorrente vs potencial

Curvas de fotocorrente vs potencial foram obtidas utilizando-se a mesma montagem descrita no Cap. 2 para a voltametria cíclica, com a adição do sistema de amplificação *lock-in* (Fig. 3.4). Realizamos medidas com velocidades de varredura entre 2 e 50  $\text{mV s}^{-1}$ . A célula



foi montada num banco óptico e conectada ao potenciostato. Utilizamos um amplificador *lock-in* PAR modelo 5210 e um *chopper* PAR modelo 192 com frequências de modulação de luz entre 5 e 80 Hz. A lâmpada utilizada para irradiação nas medidas de fotocorrente foi uma lâmpada de Xe 150W Oriel. A intensidade da luz policromática na posição do eletrodo foi de  $152 \text{ mW cm}^{-2}$ . Os eletrólitos utilizados nas células para as medidas de fotocorrente foram LiCl, KCl, NaCl, LiClO<sub>4</sub>, NaClO<sub>4</sub> e KOH  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ .

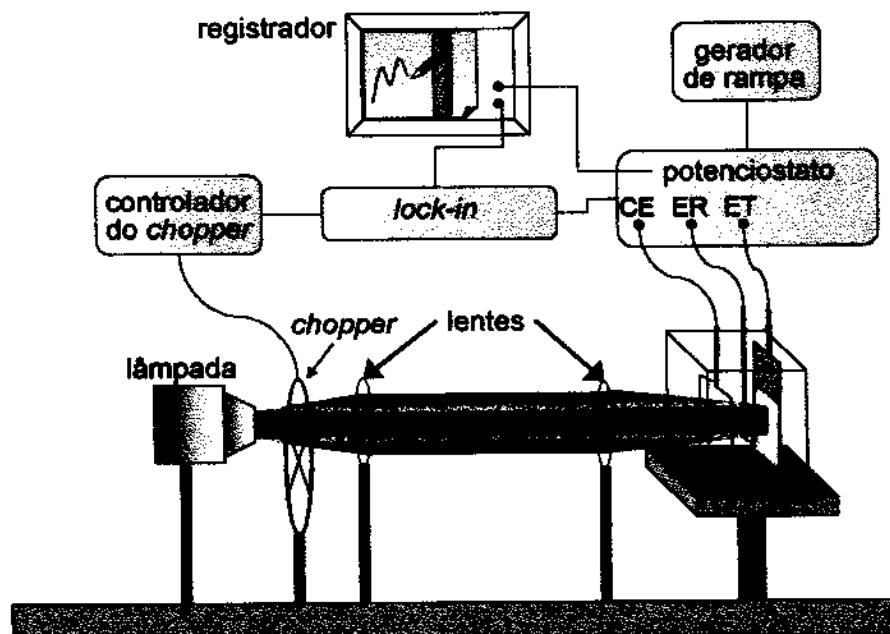


Figura 3.4: Esquema do equipamento utilizado para as medidas de fotocorrente. CE, ER e ET são respectivamente o contra-eletródo e os eletrodos de referência e de trabalho.

### Espectros de absorbância

O acompanhamento da síntese do PPy-DS sobre o substrato transparente e a variação dos espectros de absorbância dos filmes durante a voltametria cíclica em diferentes eletrólitos foram medidos em um espectrofotômetro UV/Vis Beckman DU-70 e em um espectrofotômetro HP-Diode Array Spectrophotometer 8452A.

### Medidas localizadas de fotocorrente

O Microscópio de Varredura para a Caracterização de Semicondutores desenvolvido, por Chaparro e Salvador <sup>(23)</sup> e montado no Hahn-Meitner-Institut em Berlim, foi utilizado

para a medida localizada de fotocorrente em filmes de PPy-DS (Figs. 3.2 e 3.3). Os filmes foram preparados no suporte adequado sobre um discos de Pt com 4 mm de diâmetro. O suporte foi vedado com fita de teflon para evitar o contato com a solução. A varredura foi realizada varrendo a superfície do filme com um feixe de luz policromática com 160  $\mu\text{m}$  de diâmetro.

### 3.4 - Resultados e Discussão

#### 3.4.1 - Propedêutica

A fim de determinar as melhores condições para as medidas de fotocorrente, foram realizados experimentos preliminares com a variação de parâmetros do sistema. O objetivo é determinar a melhor espessura do filme, eletrólito, velocidade de varredura e frequência de modulação da luz que podem ser usados para obter respostas intensas, reproduzíveis e com o menor nível de ruído possíveis. Salvo indicação contrária, a constante de tempo do *lock-in* foi de 0,3 ou 3 s em todas as medidas apresentadas.

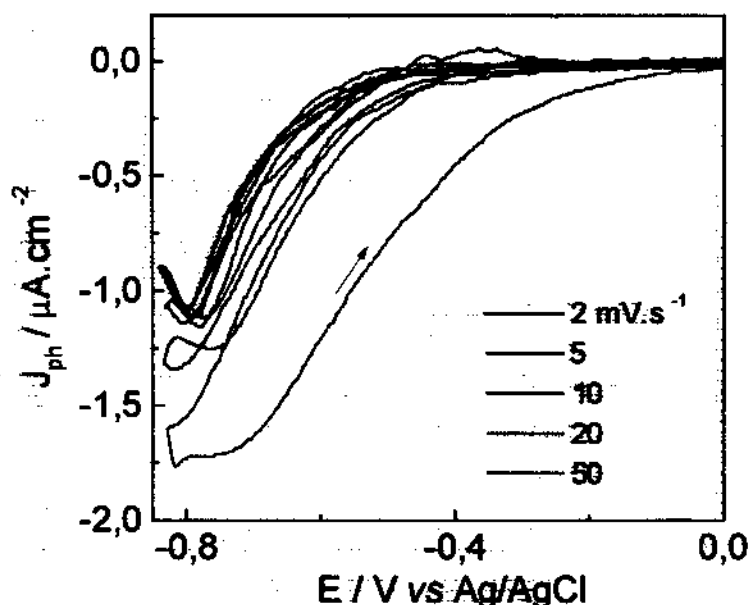


Figura 3.5: Voltametria cíclica de fotocorrente de um filme de PPy-DS ( $19 \text{ mC cm}^{-2}$ ) sob iluminação policromática ( $152 \text{ mW cm}^{-2}$ ) em KCl  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e em diferentes velocidades de varredura. Frequência do *chopper*  $f = 5 \text{ Hz}$ .

A Fig. 3.5 mostra curvas fotocorrente vs potencial medidas entre  $-0,8$  e  $0 \text{ V vs Ag/AgCl}$  em solução de KCl  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  para um filme preparado com  $Q = 19 \text{ mC cm}^{-2}$ . Em

potenciais positivos não aparece nenhum sinal de fotocorrente. A variação em valores baixos de velocidade de varredura parece não afetar a fotocorrente de pico nem o potencial no qual ela aparece. Entre 2 e 10  $\text{mV s}^{-1}$  a fotocorrente máxima se situa em  $E = -0,8 \text{ V}$ , com  $J_{\text{ph}} \approx 1,2 \mu\text{A cm}^{-2}$ . Tal como se observa em medidas de voltametria cíclica em sistemas controlados por fenômenos difusionais, o aumento da velocidade de varredura para 20 e 50  $\text{mV.s}^{-1}$  provoca a separação dos potenciais de pico com aumento da separação entre as varreduras anódica e catódica e aumento das fotocorrentes de pico.

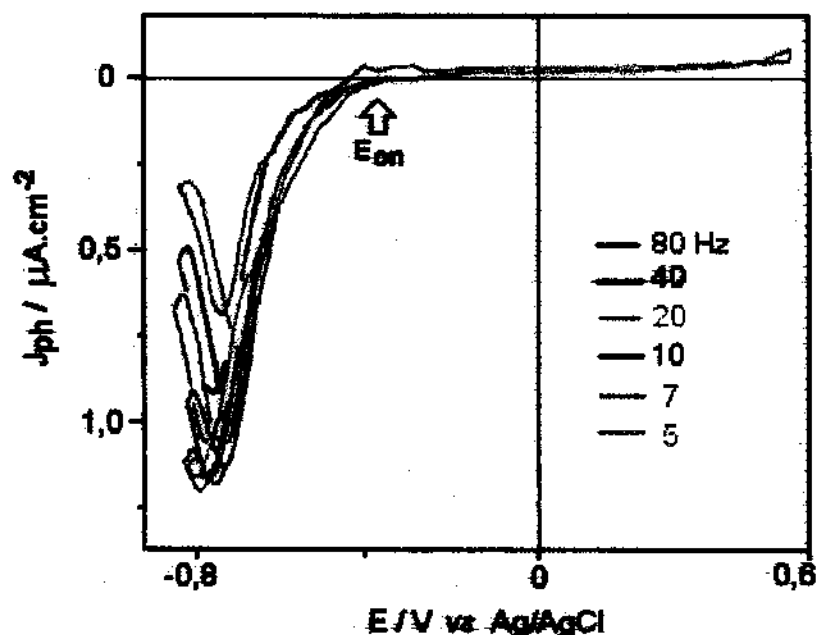


Figura 3.6: Curvas fotocorrente vs potencial ( $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ) para o PPy-DS ( $19 \text{ mC cm}^{-2}$ ) em contato com solução de KCl  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e iluminado com luz policromática ( $152 \text{ mW cm}^{-2}$ ). Frequências de modulação de luz  $f$  entre 5 e 80 Hz.

A variação da frequência de modulação da luz provoca alteração na intensidade da fotocorrente medida, afetando pouco os potenciais de início,  $E_{\text{ON}}$ , e de pico de fotocorrente e sem provocar efeitos de deslocamento da fotocorrente entre as varreduras anódica e catódica. Observamos na Fig. 3.6 que a fotocorrente máxima diminui com o aumento da frequência. Este comportamento é característico de materiais com tempo de resposta longo como os polímeros condutores e pode estar relacionado ainda com a ausência de um par redox adicionado na solução do eletrólito. Apesar de não termos realizado experimentos sistemáticos neste sentido, interpretamos o aparecimento da fotocorrente como um resultado da presença de  $\text{O}_2$  na solução. A remoção de  $\text{O}_2$  provoca o decréscimo da  $J_{\text{ph}}$ , indicando que este age como espécie responsável pelo processo de transporte de cargas no eletrólito. De

acordo com os resultados obtidos neste experimento e no experimento com variação da velocidade de varredura, observamos que as melhores condições para a medida de fotocorrente em condições potenciodinâmicas com iluminação policromática são as velocidades mais baixas e baixas frequências de chopper.

### 3.4.2 – Efeito do eletrólito nas medidas potenciodinâmicas de fotocorrente

A Fig. 3.7 mostra os resultados de medidas de voltametria cíclica e voltametria cíclica de fotocorrente sob iluminação policromática modulada com o auxílio do lock-in em diferentes eletrólitos. As varreduras de potencial foram realizadas com velocidade  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ . As curvas voltamétricas nos diferentes eletrólitos são mostradas para efeito de comparação dos eventos eletroquímicos e fotoeletroquímicos durante o ciclo redox. As voltametrias de fotocorrente foram medidas com filmes de  $300 \text{ mC cm}^{-2}$  ( $L \approx 1,2 \text{ }\mu\text{m}$ ).

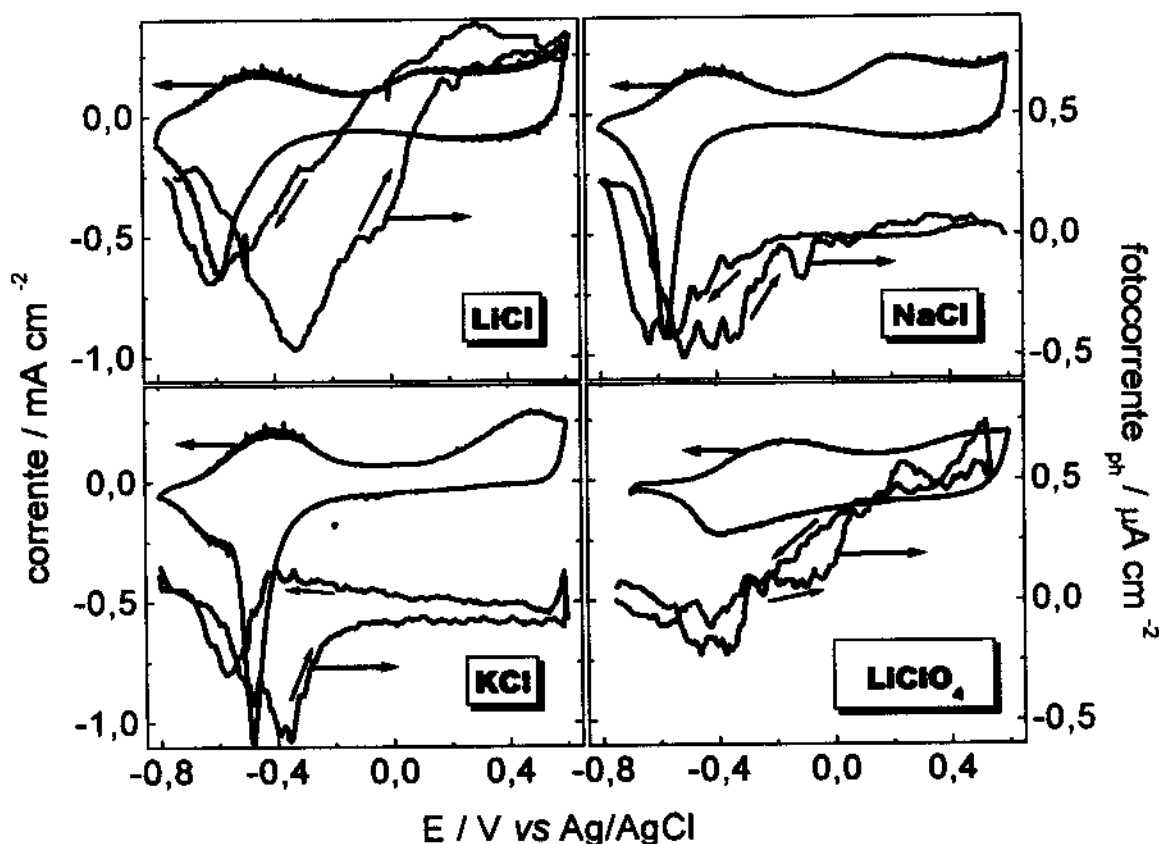


Figura 3.7: Voltametria cíclica (azul) e voltametria cíclica de fotocorrente (vermelho,  $152 \text{ mW cm}^{-2}$ ) para filmes de PPy-DS ( $L = 1,2 \text{ }\mu\text{m}$ ) em soluções  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de LiCl, NaCl, KCl e LiClO<sub>4</sub>.  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

Os experimentos de eletrogravimetria com microbalança de cristal de quartzo e de efeito miragem relatados na literatura <sup>(28,29,30,31,32)</sup> podem nos ajudar a compreender as diferenças observadas nas voltametrias cíclicas de fotocorrente. De acordo com Pernaut e cols. <sup>(28)</sup> a reversibilidade da reação redox (pelo critério de  $\Delta E_p$ ) diminui com a mudança do cátion de  $K^+$  para  $Li^+$ , o que é consistente com a observação do caráter hidrofóbico (eletrofílico) dos cátions e seus raios de hidratação ( $Li^+ = 0,340$  nm,  $Na^+ = 0,276$  nm,  $K^+ = 0,232$  nm).

Esperamos a partir dos resultados dos experimentos na microbalança que estes cátions influenciem o início da oxidação (quando começam a ser expulsos), o fim da oxidação (quando sua expulsão acontece simultaneamente com a inserção de ânions) e o final da redução (quando sua inserção acontece simultaneamente com a expulsão de ânions) <sup>(31)</sup>.

Na voltametria cíclica observamos um deslocamento do segundo pico anódico para potenciais mais positivos quando o cátion muda de  $Li^+$  (0,1 V) para  $Na^+$  (0,2 V) e para  $K^+$  (0,5 V). Esta segunda oxidação é irreversível e parece acontecer mais facilmente para o cátion que permanece mais retido na matriz. A oxidação irreversível deve estar relacionada com a inserção do ânion na segunda oxidação. Como o  $Li^+$  permanece mais retido, a entrada de  $Cl^-$  favorece uma redução irreversível da cadeia polimérica. Como a participação principal dos ânions acontece principalmente no segundo processo redox (final da oxidação e início da redução), sua natureza deve influenciar pouco as medidas de fotocorrente, uma vez que nesta situação as cadeias estão oxidadas e o material é condutor.

A fotocorrente é observada a partir de potenciais diferentes nos três eletrólitos durante a redução: (0,2 V para o  $Li^+$ , -0,2 V para o  $Na^+$  e -0,4 V para o  $K^+$ ). É a partir destes potenciais que podemos considerar que a cadeia do polímero está suficientemente reduzida para que a conjugação das ligações permita o transporte de cargas fotogeradas.

Os espectros de absorbância medidos durante um ciclo redox em diferentes eletrólitos mostram que as transições *intragap* são mais importantes quando o polímero é oxidado na presença de  $Cl^-$  do que na presença de  $ClO_4^-$  (Fig 3.8). De acordo com os resultados da eletrogravimetria, em níveis elevados de oxidação o fenômeno principal é a incorporação do ânion <sup>(31,32)</sup>. Nossas voltametrias cíclicas de fotocorrente indicam o comportamento diferente da fotocorrente em  $LiClO_4$  nesta faixa de potencial. A diminuição da fotocorrente na primeira oxidação é seguida por uma estabilização de corrente próxima de zero indicando a ausência de processos fotoeletroquímicos que geram fotocorrente em potenciais maiores que

$E \approx -0,2$  V vs Ag/AgCl em solução contendo  $\text{Cl}^-$ . Para o  $\text{ClO}_4^-$  a diminuição da fotocorrente durante a oxidação é mais lenta, chegando ao potencial máximo de oxidação usado no experimento sem estabilizar. Estas observações são consistentes com os espectros UV-Vis obtidos durante a varredura de potencial (Fig. 3.8), nos quais as proporções das absorções relativas à formação de *polarons* e *bipolarons* ( $\lambda > 540$  nm) dependem do ânion do eletrólito.

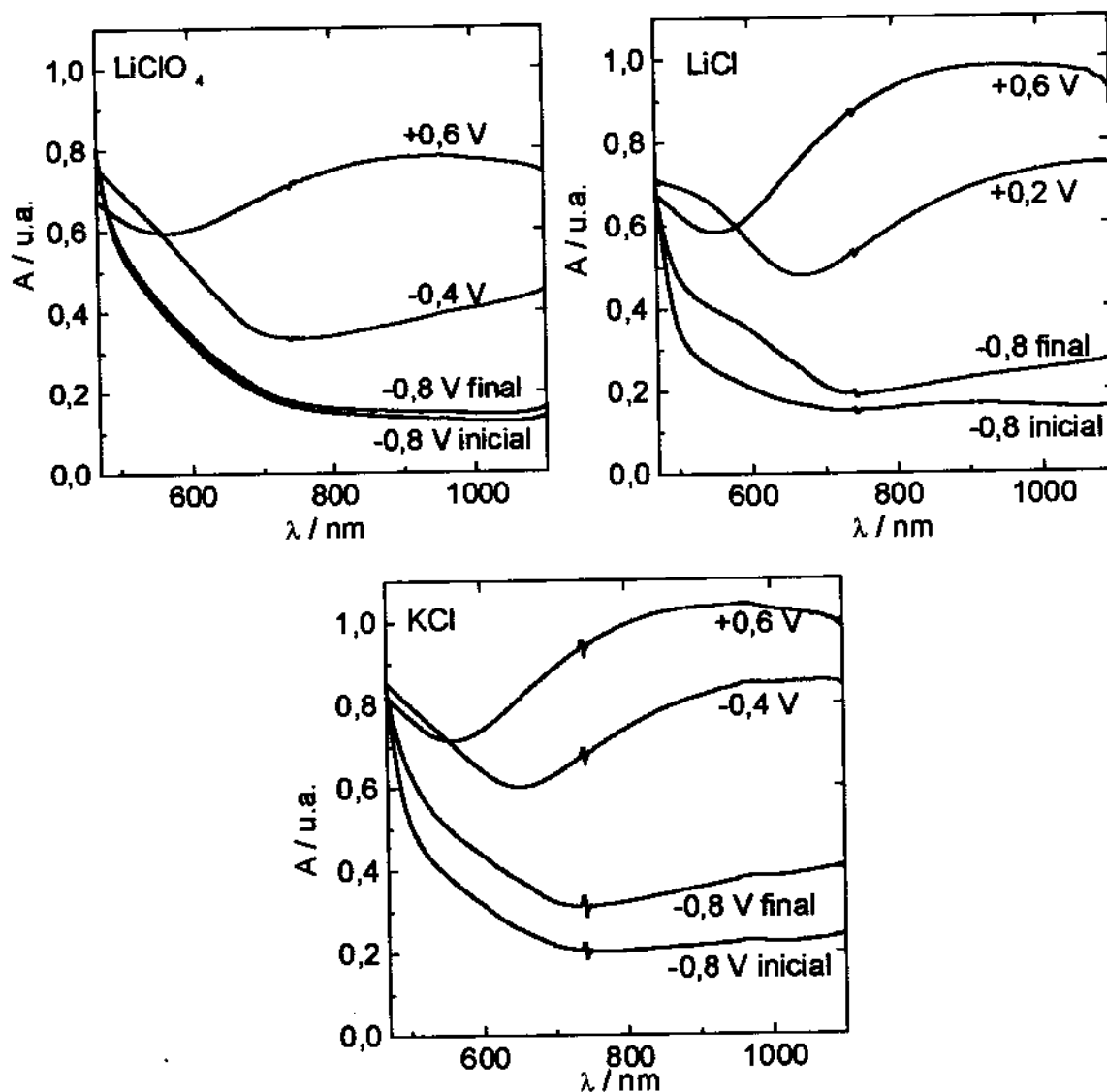


Figura 3.8: Espectros de absorbância medidos durante um ciclo de varredura de potencial entre  $-0,8$  e  $+0,6$  V vs Ag/AgCl em três eletrólitos:  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiCl}$  e  $\text{KCl}$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ .  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ . O sinal em  $\lambda \approx 740 \text{ nm}$  é devido à mudança de filtro do equipamento.

Num experimento de espectroscopia UV-Vis, Genies e cols.<sup>(33)</sup> obtiveram as transições ópticas para filmes sintetizados na presença de  $\text{ClO}_4^-$ . Um pico de absorção em  $3,4 \text{ eV}$  ( $370 \text{ nm}$ ) foi atribuído à transição interbanda  $\text{BV} \rightarrow \text{BC}$ . O pico em  $2,8 \text{ eV}$  ( $440 \text{ nm}$ )

foi atribuído à transição entre a banda de valência e o nível polarônico / bipolarônico antiligante (cátion / dicátion antiligante)  $BV \rightarrow ACL/ADL$  e o pico em 2,3 eV (540 nm) foi atribuído à transição entre o nível polarônico / bipolarônico ligante e polarônico / bipolarônico antiligante  $BCL/BDL \rightarrow ACL/ADL$ .

Os valores dos máximos de absorbância obtidos nos gráficos da Fig. 3.8 em dois comprimentos de onda são mostrados na Tab. 3.1. Observamos em 960 nm (1,3 eV) o máximo de uma banda larga de absorção atribuída à transição *intragap* ( $BCL/BDL \rightarrow ACL/ADL$ ), e em aproximadamente 500 nm (2,5 eV) um ombro atribuído à transição intermediária ( $BV \rightarrow ACL/ADL$ ). Nestes espectros não estão presentes as transições interbandas.

**Tabela 3.1 – Valores máximos de absorbância em dois comprimentos de onda medidos durante a voltametria cíclica do PPy-DS em três eletrólitos [0,5 mol L<sup>-1</sup>].**

	$BV \rightarrow ACL/ADL$ (2,46 eV)	$BCL/BDL \rightarrow ACL/ADL$ (1,29 eV)
LiClO <sub>4</sub>	0,69	0,78
LiCl	0,69	0,98
KCl	0,80	1,05

Observa-se no caso de LiClO<sub>4</sub> e LiCl que as absorções polarônicas são semelhantes, apesar de ocorrerem em potenciais diferentes (-0,1 e +0,2 V respectivamente). De acordo com o mecanismo proposto, durante a oxidação ocorre nesta região de potenciais tanto a expulsão de cátions quanto a entrada de ânions. Em potenciais mais altos o polímero se encontra na forma altamente oxidada, ocorrendo inserção de ânions do eletrólito entre as cadeias. Nesta região as absorbâncias de filmes em KCl e LiCl são semelhantes (Fig. 3.8).

É conhecido que o tratamento do polipirrol com uma base afeta a sua eletroatividade. Wernet e Wegner<sup>(34)</sup> propuseram um mecanismo para explicar o baixo grau de reoxidação de filmes reduzidos na presença de uma base forte com perda de reversibilidade eletroquímica. Processos irreversíveis como o ataque nucleofílico da cadeia pelos ânions hidroxílicos com oxidação subsequente a cetonas em posição  $\beta$  do anel seriam os responsáveis pela interrupção do sistema  $\pi$  conjugado. Filmes de PPy-DS além de perderem eletroatividade também não geram fotocorrente em contato com solução de KOH. Esta perda das propriedades

fotoeletroquímicas é irreversível. Em contato com outras soluções a fotocorrente não regenera, evidenciando a interrupção do sistema  $\pi$ -conjugado.

### 3.4.3 - Efeito da espessura dos filmes

Para o estudo do efeito da espessura do filme de PPy-DS foram preparadas amostras sobre Pt com cargas de síntese variando entre  $Q = 6$  e  $1200 \text{ mC cm}^{-2}$ . As voltametrias cíclicas de fotocorrente de alguns destes filmes são mostradas na Fig. 3.9. A variação quantitativa das fotocorrentes e dos potenciais de pico não pode ser analisada por causa da imprecisão das medidas. Os fatores mais importantes e que merecem destaque na Fig. 3.9 são a alternância de fotocorrentes anódicas e catódicas medidas durante o ciclo redox e o aumento da separação das mesmas durante o ciclo de oxidação e de redução com o aumento da espessura dos filmes.

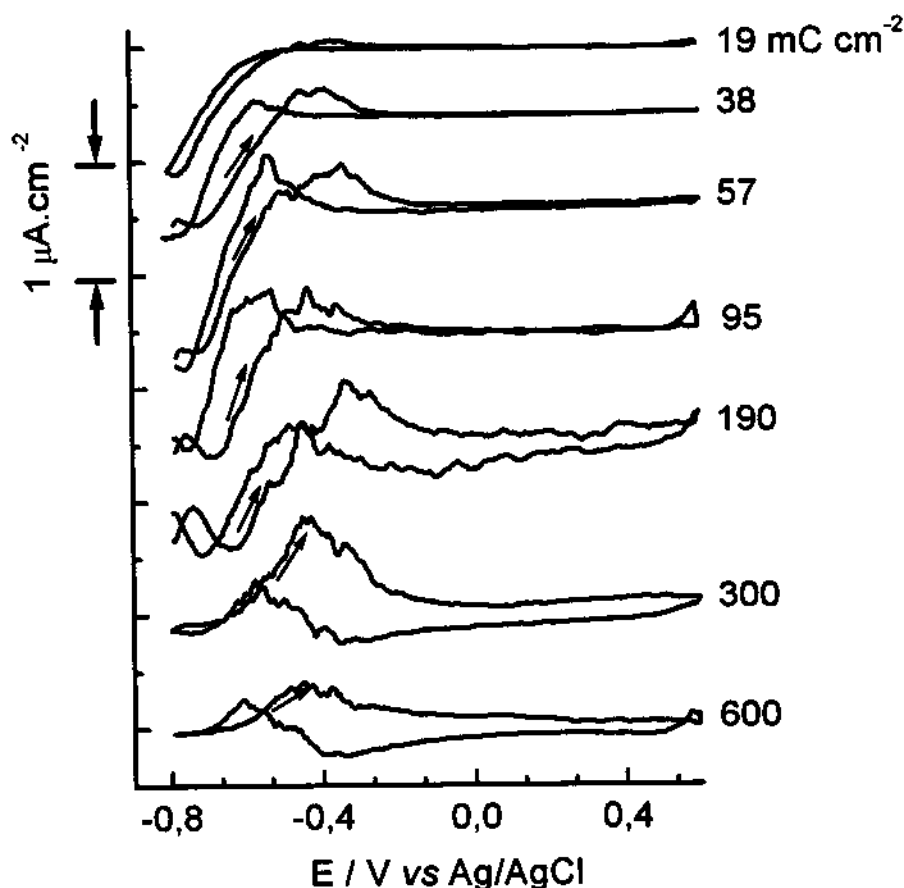


Figura 2.16: Voltametrias cíclicas de fotocorrente de filmes de PPy-DS sintetizados com  $Q = 19$  a  $600 \text{ mC cm}^{-2}$  sob iluminação policromática ( $152 \text{ mW cm}^{-2}$ ) em  $\text{KCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .



Observamos nestas medidas a presença de sinais anódicos entre  $-0,2$  e  $-0,6$  V durante a oxidação e a redução dos filmes. Estas correntes são relativamente baixas quando comparadas às fotocorrentes catódicas dos filmes finos, mas tornam-se mais intensas quando a espessura dos filmes aumenta. Neste caso observamos também uma diminuição da fotocorrente catódica.

Filmes mais finos, com até  $0,03 \mu\text{m}$  de espessura, ainda mostraram fotocorrentes mensuráveis e de perfil semelhante ao filme de  $0,1 \mu\text{m}$ , com pequena “histerese” e ausência de sinais anódicos. A diminuição do caminho óptico, entretanto, causa uma nova diminuição da intensidade de  $J_{\text{ph}}$  nestes filmes sintetizados com  $Q < 19 \text{ mC cm}^{-2}$ .

### 3.4.4 - Efeito do substrato

A natureza do substrato sobre o qual o PPy está depositado é um elemento muito importante do sistema. O substrato é uma superfície que interfere na transferência eletrônica do condutor para o polímero e vice-versa. Algumas vezes esta interface pode ser uma barreira eletrônica e pode conferir ao polímero um processo de transferência eletrônica aparentemente lento. Esta interface é diferente para cada laboratório porque as condições experimentais exatas são diferentes. Estas condições também podem mudar de um experimento para outro <sup>(33)</sup>.

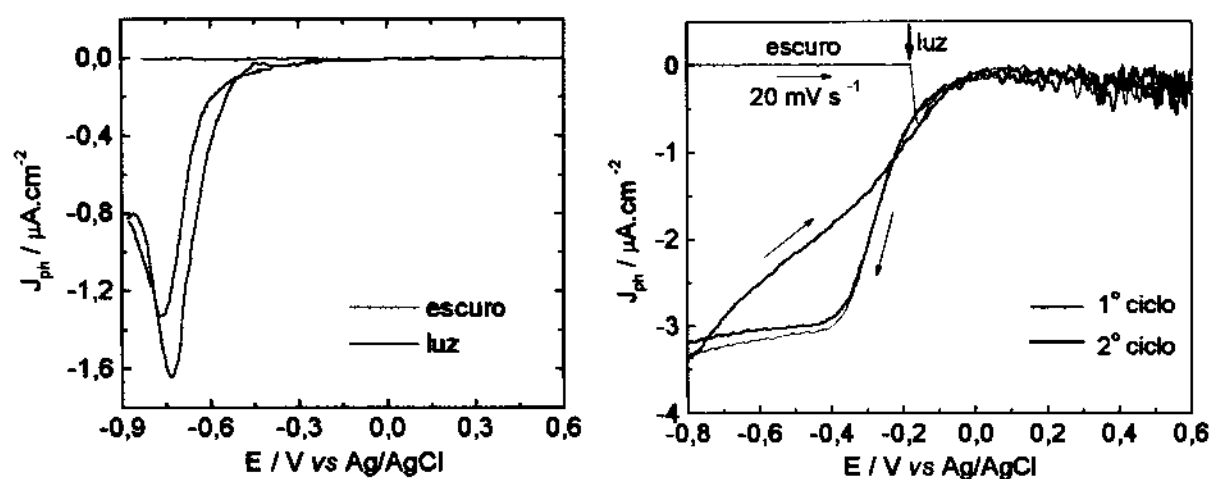


Figura 3.10: Voltametrias cíclicas de fotocorrente medidas para dois filmes de PPy-DS sintetizados com  $19 \text{ mC cm}^{-2}$  de carga sobre substratos de Pt (esquerda) e de Carbono (direita), no escuro e sob iluminação policromática ( $152 \text{ mW cm}^{-2}$ ) em  $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1} + \text{CrCl}_3 \text{ } 5 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ .

A Fig. 3.10 mostra curvas de fotocorrente vs potencial obtidas com filmes de  $19 \text{ mC cm}^{-2}$  depositados em condições semelhantes sobre dois substratos diferentes. No escuro não há sinal de corrente em nenhum potencial nos dois casos. Sob iluminação policromática, a fotocorrente do filme sintetizado sobre o eletrodo de carbono é mais intensa e o potencial de início da fotocorrente é diferente.

O ITO representa um obstáculo à passagem de cargas fotogeradas devido a sua resistividade e a pobre adesão dos filmes de PPy-DS. Experimentos que demandam longos períodos de tempo de imersão do filme no eletrólito são prejudicados. Um modo de contornar o problema é depositar uma fina camada metálica sobre o ITO, o que pode ser feito pelas técnicas eletroquímica ou de evaporação. Este substrato será utilizado apenas nos experimentos nos quais a irradiação pelo contato anterior é requerido.

### 3.4.5 – Condicionamento dos filmes de PPy-DS

A voltametria cíclica e a voltametria cíclica de fotocorrente foram medidas no primeiro ciclo redox, antes do polímero ser condicionado. O potencial de partida foi escolhido através da medida do potencial de equilíbrio da cela. O filme foi então oxidado até  $+0,6 \text{ V}$  e depois reduzido até  $-0,80 \text{ V}$ , reiniciando a oxidação até  $0,6 \text{ V}$ . Com este procedimento, observa-se um aumento da corrente capacitiva com o condicionamento e o aparecimento do 2º pico redox apenas a partir do segundo ciclo.

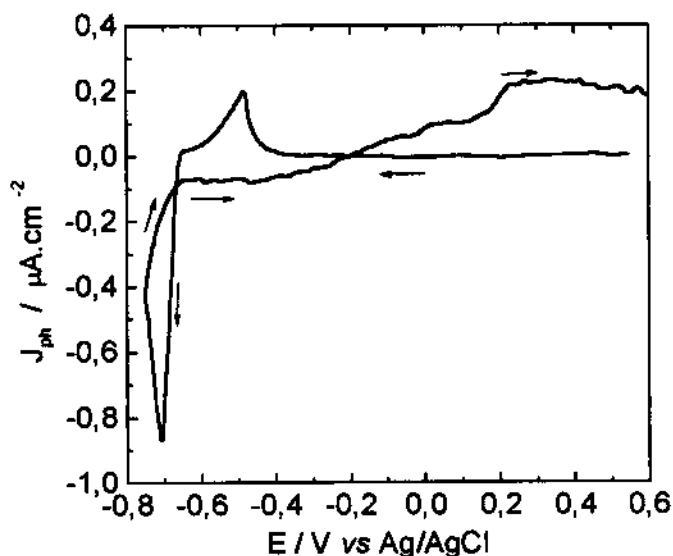


Figura 3.11: Voltametria cíclica de fotocorrente do primeiro ciclo redox do PPy-DS em solução de  $\text{LiClO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ .  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $f = 5 \text{ Hz}$ ,  $t_c = 10 \text{ s}$ .

A Fig. 3.11 mostra uma curva fotocorrente vs potencial obtida durante o primeiro ciclo redox de um filme de PPy-DS em  $\text{LiClO}_4$ . O polímero oxidado, recém-sintetizado, não produz fotocorrente na célula ao ser submetido a potenciais até +0,6 V. Ao ser submetido à varredura catódica ocorre uma variação de  $J_{ph}$  com um máximo em -0,5 V que deve estar associada à redução das cadeias do polímero. O primeiro sinal de  $J_{ph}$  catódica é um pico agudo em  $E \approx -0,7$  V. A reversão para varredura anódica mostra que já após a primeira redução do filme o perfil da curva de fotocorrente se modifica totalmente.

Tal como é observado nos experimentos de VC, as intensidades das fotocorrentes variam durante alguns ciclos até se estabilizarem, mostrando então os perfis dependentes dos eletrólitos exemplificados na Fig. 3.7. Este comportamento se repete com os outros eletrólitos com exceção do KOH.

O primeiro ciclo foi acompanhado também por espectroscopia UV/Vis, com o filme polarizado a potenciais sucessivamente mais negativos a partir de 0 V vs Ag/AgCl (Fig. 3.12). Observa-se que a banda em 460 nm se desloca para comprimentos de onda maiores até -0,3 V. Em -0,4 V sua intensidade diminui, passando a aumentar a absorção em 380 nm.

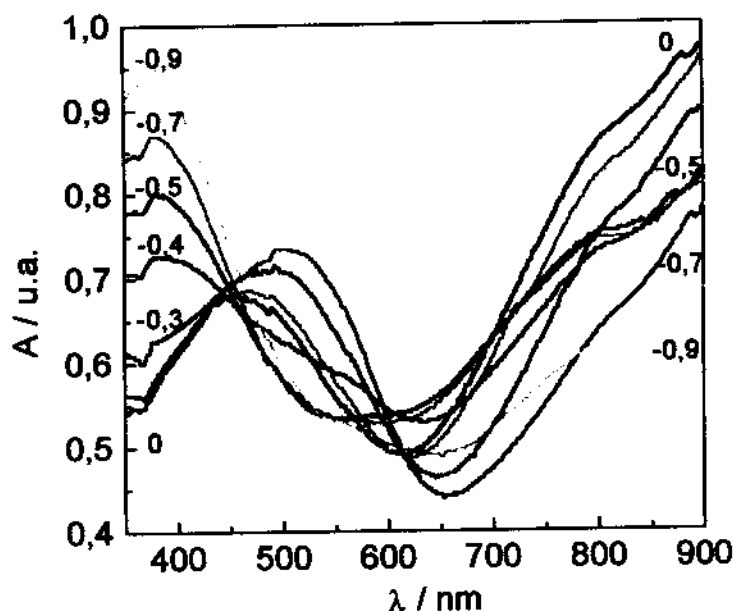


Figura 3.12: Espectros de absorção UV/Vis para a primeira redução de um filme de PPy-DS ( $Q = 70 \text{ mC cm}^{-2}$ ) em  $E = 0; -0,1; -0,2; -0,3; -0,4; -0,5; -0,7$  e  $-0,9$  V vs Ag.

Com a reoxidação do filme a banda em 460 nm não aparece novamente com a intensidade inicial. Os ciclos redox subseqüentes ocorrem sempre com a alternância das altas absorções em 380 nm (filme reduzido) e acima de 500 nm (filme oxidado).

Após a primeira redução, com a entrada dos ânions do eletrólito na matriz do polímero, o material não retorna ao seu estado inicial nos ciclos subsequentes. Nos ciclos seguintes se observa uma oscilação das energias mais altas de transição conforme o potencial aplicado, que correspondem à variação do *gap* entre o polímero oxidado (3,2 eV) e reduzido (2,9 eV) e está de acordo com os cálculos de Brédas<sup>(35,36,37)</sup> e as medidas realizadas por outros autores<sup>(33,38,39,40,41,42)</sup> (Seção 1.2.4). As transições obtidas para o polímero oxidado antes e depois do condicionamento estão resumidas na Fig. 3.13.

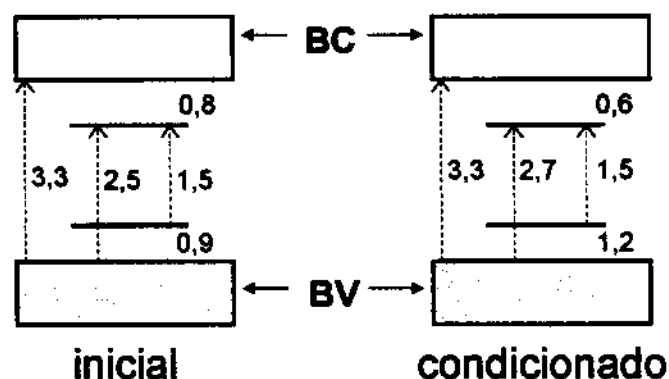


Figura 3.13: Diagrama de energias para o PPy-DS oxidado recém-sintetizado e após o condicionamento por repetidas voltametrias cíclicas em KCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>.

Com base nestas observações, antes de cada experimento para a medida de fotocorrente os filmes foram condicionados por repetidos ciclos redox até a estabilização das correntes observadas nos voltamogramas.

### 3.4.6 - Fotocronoamperometria

A fim de refinar as informações obtidas sobre o comportamento fotoeletroquímico do PPy-DS, é necessário conhecer a estabilidade do material frente a irradiação contínua e a repetidos pulsos de luz modulada. Para isso, medidas de fotocorrente foram realizadas com os filmes mantidos em potenciais fixos e irradiados com luz policromática. Nestas condições, apenas as fotocorrentes catódicas são observadas.

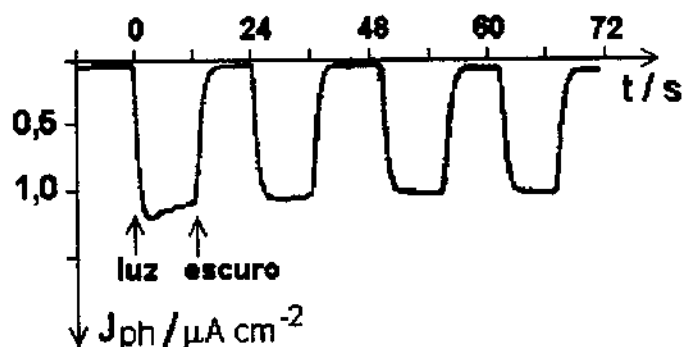


Figura 3.14: Exemplo de medida fotocronoamperométrica com o *lock-in* em um filme de PPy-DS sob iluminação policromática,  $152 mW cm^{-2}$ , mostrando quatro ciclos escuro/luz.

Um filme obtido com  $19 mC cm^{-2}$  e polarizado em  $-0,8 V$  vs Ag/AgCl em KCl  $0,5 mol L^{-1}$  sofre diminuição de 5,4% de fotocorrente em 4 h de irradiação contínua após a estabilização da fotocorrente (em  $t \sim 30 s$  após o início da iluminação). O mesmo filme submetido a um ou mais ciclos voltamétricos regenera parte da fotocorrente perdida. Quando submetido a pulsos alternados de luz / escuro em potencial constante (Fig. 3.14), a diminuição de fotocorrente é semelhante, e um ou mais ciclos também contribuem para regenerar parte da fotocorrente perdida. Por este motivo, para minimizar os erros causados pela perda de fotocorrente, os experimentos foram realizados sempre com filmes recém-sintetizados, submetidos ao prévio condicionamento no eletrólito escolhido por varreduras de potencial até a estabilização dos voltamogramas.

### 3.4.7 - Medidas de fotocorrente com resolução espacial

Imagens de fotocorrente foram obtidas com o SMSC em filmes de PPy-DS sintetizados com  $190$  e  $600 mC cm^{-2}$  de carga ( $1$  e  $3 \mu m$  de espessura calculada) depositados sobre Pt. As amostras foram iluminadas em regiões microscópicas por um feixe luminoso policromático com diâmetro de  $160 \mu m$ .

A Fig. 3.15 mostra os resultados obtidos em dois potenciais diferentes e três frequências de modulação de luz para o filme de  $3 \mu m$  de espessura. O filme foi sintetizado sobre uma placa de Pt circular. As regiões em azul são do suporte isolante. Em  $-0,8 V$  observa-se fotocorrente bastante homogênea sobre toda a superfície do polímero, em comparação com materiais de morfologia controlada, e pouco dependente da frequência do chopper. Com o filme parcialmente oxidado, entretanto, se pode observar regiões

diferenciadas, provavelmente por causa do efeito de diferença de espessura nas bordas do eletrodo. Além disso, a dependência da fotocorrente com a frequência da luz modulada indica a presença de recombinação. Isto sugere que a condutividade do polímero aumenta com a oxidação mas as cargas positivas das cadeias oxidadas atuam como armadilhas, aprisionando cargas fotogeradas e promovendo sua recombinação.

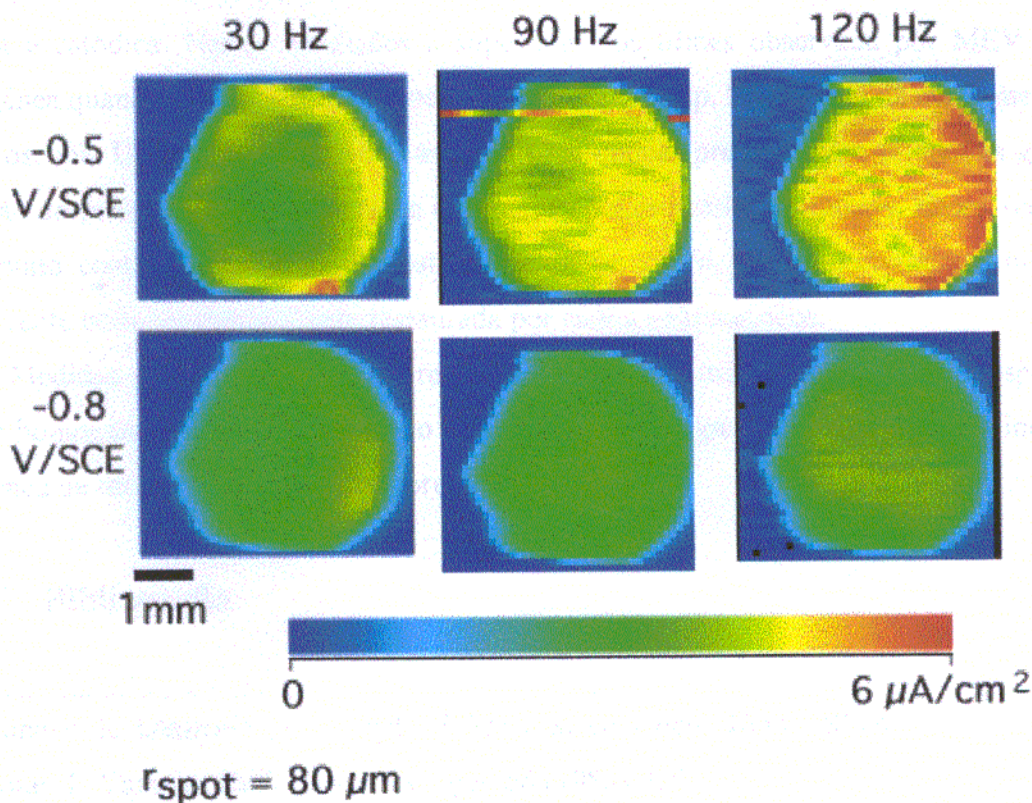


Figura 3.15: Imagens de fotocorrente obtidas para um filme de PPy-DS sintetizado sobre um disco de Pt com 4 mm de diâmetro com  $Q = 600 \text{ mC cm}^{-2}$  de carga. A cela continha KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  como eletrólito, Pt como contra-eletrodo e o filme foi irradiado com um feixe de luz policromática com  $160 \mu\text{m}$  de diâmetro (lâmpada de Xe).

### 3.5 - Conclusões

Neste capítulo investigamos alguns parâmetros do polímero e do eletrólito que influenciam a fotocorrente do sistema. Os resultados mostraram que fenômenos relacionados com a difusão dos íons do eletrólito estão presentes durante a varredura de potencial, refletindo nos perfis de fotocorrente medidos. A influência dos íons do eletrólito é observada principalmente nos potenciais do primeiro pico redox do polímero, no qual a expulsão e a inserção do cátion durante a oxidação e a redução, respectivamente, são os fenômenos

principais. O PPy-DS exibe fotocorrente quando o filme está reduzido ou parcialmente oxidado. Sob iluminação policromática de  $152 \text{ mW cm}^{-2}$  os valores de  $J_{ph}$  são da ordem de  $2,5 \mu\text{A cm}^{-2}$ .

A variação da espessura do PPy-DS mostrou que filmes sintetizados com densidades de carga  $Q = 10$  a  $190 \text{ mC cm}^{-2}$  ( $0,05$  a  $1,0 \mu\text{m}$  de espessura calculada) são os que exibem foto-respostas mais intensas, mais reproduzíveis e com menor separação entre as varreduras anódica e catódica. Nestas condições a superfície dos filmes observada por MEV é mais homogênea quando comparada aos filmes mais espessos (Cap. 2). Através de experimentos de espectroscopia UV-Vis determinamos as transições ópticas presentes nos diferentes graus de oxidação do polímero. Após 4 horas de iluminação policromática modulada, filmes reduzidos em contato com solução de KCl mostram perda de 5,4 % de fotocorrente em média. A fotocorrente pode ser parcialmente restaurada por ciclos voltamétricos.

Medidas de fotocorrente com resolução espacial mostraram que a fotorresposta do filme é homogênea na superfície, sendo influenciada pela espessura dos mesmos e indicando a presença de recombinação de portadores fotogerados.

### 3.6 - Bibliografia

- <sup>1</sup> M. Kaneko, K. Okuzumi, A. Yamada, *J. Electroanal. Chem.* **183** (1985) 407.
- <sup>2</sup> T. Inoue, T. Yamase, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **56** (1983) 985.
- <sup>3</sup> Z. Li, S. Dong, *Electrochim. Acta* **37** (1992) 1003.
- <sup>4</sup> J. Desilvestro, O. Haas, *Electrochim. Acta* **36** (1991) 361.
- <sup>5</sup> Silmara das Neves, Tese de Doutorado, Instituto de Química - UNICAMP, 1997.
- <sup>6</sup> E. M. Geniès, M. Lapkowski, *Synth. Met.* **24** (1988) 69.
- <sup>7</sup> L. Micaroni, M.-A. De Paoli, *Solar En. Mat. Solar Cells* **43** (1996) 79.
- <sup>8</sup> O. A. Semenikhin, E. V. Ovsyannikova, N. M. Alpatova, Z. A. Rotenberg, *J. Electroanal. Chem.* **408** (1996) 67.
- <sup>9</sup> O. A. Semenikhin, E. V. Ovsyannikova, N. M. Alpatova, Z. A. Rotenberg, V. E. Kazarinov, *Russian Journal of Electrochemistry* **30(6)** (1994) 739.
- <sup>10</sup> S. Glenis, G. Horowitz, G. Tourillon, F. Garnier, *Thin Solid Films* **111** (1984) 93.
- <sup>11</sup> J. Lukkari, J. Kankare, *Synth. Met.* **69** (1995) 353.
- <sup>12</sup> H. Sasabe, T. Furuno, T. Wada, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **160** (1988) 281.

- 
- <sup>13</sup> C. H. Lee, G. Yu, A. J. Heeger, *Phys. Rev. B* **47** (1993) 15543.
- <sup>14</sup> O. Inganäs, T. Skotheim, I. Lundström, *J. Appl. Phys.* **54** (1983) 3636.
- <sup>15</sup> T. Skotheim, O. Inganäs, J. Prejza, I. Lundström, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **83** (1982) 329.
- <sup>16</sup> S. das Neves, C. N. Polo da Fonseca, M. -A. De Paoli, *Synth. Met.* **89** (1997) 167.
- <sup>17</sup> M. Shaolin, X. Caifen, *Synth. Met.* **59** (1993) 243.
- <sup>18</sup> W. A. Gazotti Jr., R. Faez, M. -A. De Paoli, *J. Electroanal. Chem.* **415** (1996) 107.
- <sup>19</sup> D. Yaohua, M. Shaolin, *Electrochim. Acta* **36** (1991) 2015.
- <sup>20</sup> L. M. Abrantes, J. P. Correia, *Electrochim. Acta* **41** (1996) 1747.
- <sup>21</sup> T. Morgenstern, U. König, *Synth. Met.* **67** (1994) 263.
- <sup>22</sup> S. Glenis, G. Tourillon, F. Garnier, *Thin Solid Films* **139** (1986) 221.
- <sup>23</sup> Antonio Alfonso Martinez Chaparro, Tese de Doutorado, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (C.S.I.C), Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 1994.
- <sup>24</sup> A. M. Chaparro, P. Salvador, A. Mir, *J. Electroanal. Chem.* **411** (1996) 79.
- <sup>25</sup> P. Salvador, A. M. Chaparro, A. Mir, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 760.
- <sup>26</sup> A. M. Chaparro, P. Salvador, L. M. Peter, *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 6677.
- <sup>27</sup> A. M. Chaparro, P. Salvador, B. Coll, M. Gonzalez, *Surface Science* **293** (1993) 160.
- <sup>28</sup> J.-M. Pernaut, R. C. D. Peres, V. F. Juliano, M.-A. De Paoli, *J. Electroanal. Chem.* **274** (1989) 225.
- <sup>29</sup> T. Matencio, M.-A. De Paoli, R. C. D. Peres, R. Torresi, S. I. Cordoba de Torresi, *J. Braz. Chem. Soc.* **5** (1994) 191.
- <sup>30</sup> T. Matencio, M.-A. De Paoli, R. C. D. Peres, R. M. Torresi, S. I. Cordoba de Torresi, *Synth. Met.* **72** (1995) 59.
- <sup>31</sup> R. C. D. Peres, M.-A. De Paoli, R. M. Torresi, *Synth. Met.* **48** (1992) 259.
- <sup>32</sup> R. M. Torresi, S. I. Cordoba de Torresi, T. Matencio, M.-A. De Paoli, *Synth. Met.* **72** (1995) 283.
- <sup>33</sup> E. M. Genies, J. -M. Pernaut, *J. Electroanal. Chem.* **191** (1985) 111.
- <sup>34</sup> W. Wernet, G. Wegner, *Makromol. Chem.* **188** (1987) 1465.
- <sup>35</sup> J. L. Bredas, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **118** (1985) 49.
- <sup>36</sup> M. Lögdlund, R. Lazzaroni, S. Stafström, W. R. Salaneck, J. -L. Brédas, *Phys. Rev. Lett.* **63** (1989) 1841.
- <sup>37</sup> J. L. Brédas, J. C. Scott, K. Yakushi, G. B. Street, *Phys. Rev. B* **30** (1984) 1023.
- <sup>38</sup> K. Yakushi, L. J. Lauchlan, T. C. Clarke, G. B. Street, *J. Chem. Phys.* **79** (1983) 4774.



- 
- <sup>39</sup> R. Yang, W. H. Smyrl, D. F. Evans, W. A. Hendrickson, *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 1428.
- <sup>40</sup> F. Devreux, F. Genoud, M. Nechtschein, B. Villeret, "On Polaron and Bipolaron Formation in Conducting Polymers" in *Electronic Properties of Conjugated Polymers*, H. Kuzmany, M. Mehring, S. Roth (eds.). Springer Series in Solid State Science, Vol. 76 – Proceedings of an International Winter School, Kirchberg, March 14-21, 1987, pp.270-276. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 1987.
- <sup>41</sup> Y. Hu, R. Yang, D. F. Evans, H. H. Weaver, *Phys. Rev. B* **44** (1991) 13660.
- <sup>42</sup> S. Skaarup, K. West, B. Zachau-Christiansen, T. Jacobsen, *Synth. Met.* **51** (1992) 267.

# Capítulo 4

## Espectros de Fotocorrente do PPy-DS



Este capítulo apresenta um estudo mais detalhado do comportamento fotoeletroquímico do PPy-DS em contato com um eletrólito aquoso numa cela e uma discussão sobre os modelos mais apropriados para o tratamento de semicondutores poliméricos. São determinadas as energias e os tipos de transições eletrônicas que geram fotocorrente, o potencial de banda plana e a espessura da camada de carga especial no PPy-DS.

Sorriso de quase nuvem,  
Os rios, canções, o medo,  
O corpo cheio de estrelas,  
O corpo cheio de estrelas.

(Soy Loco Por Ti América)

## CAPÍTULO 4

### ESPECTROS DE FOTOCORRENTE DO PPy-DS

#### 4.1 - Objetivos

No Capítulo 3 pudemos observar a geração de fotocorrente em celas fotoeletroquímicas constituídas de uma junção líquida entre filmes de PPy-DS e soluções aquosas de diferentes eletrólitos. As fotocorrentes observadas, apesar de relativamente pouco intensas quando comparadas às dos semicondutores inorgânicos, podem trazer informações valiosas sobre a estrutura eletrônica do material e os fenômenos cinéticos que têm lugar nas interfaces. O objetivo deste capítulo é demonstrar a possibilidade de obtenção de alguns parâmetros importantes na caracterização do PPy-DS enquanto material semiconductor e de sua junção com um eletrólito aquoso e discutir a validade dos modelos utilizados na caracterização dos semicondutores sólidos para sistemas poliméricos.

Vamos mostrar que a irradiação dos filmes pelo lado do eletrólito (irradiação EE) com luz monocromática produz um espectro de fotocorrente que acompanha o espectro de absorção do PPy-DS. A irradiação pelo lado do suporte opticamente transparente (irradiação SE) provoca um deslocamento do valor máximo de fotocorrente para maiores comprimentos de onda e uma diminuição geral dos valores de  $J_{ph}$ . Estes resultados estão de acordo com resultados obtidos anteriormente em nosso laboratório para o poli(3-metil-tiofeno) <sup>(1)</sup>, e são interpretados em termos dos modelos utilizados para semicondutores sólidos e nanoestruturados.

## 4.2 - Introdução

Nos eletrodos semicondutores mono- e policristalinos em contato com uma solução de eletrólito, geralmente uma barreira de Schottky é formada na interface semicondutor / eletrólito. Numa região dentro do semicondutor próxima da interface forma-se a camada de carga espacial ou camada de depleção, uma zona empobrecida de cargas livres na qual o campo elétrico presente é representado pelo entortamento das bandas de valência e condução. Sob condições de depleção este campo elétrico separa efetivamente os pares elétron-buraco formados pela incidência da luz <sup>(2)</sup>.

A equação de Gärtner-Butler <sup>(3,4)</sup> descreve bem o espectro de fotocorrentes de filmes finos de semicondutores mono- e policristalinos com irradiação pelo lado do eletrólito (EE) e pelo lado do substrato (SE). Sob iluminação SE a luz de comprimento de onda curto com alto coeficiente de absorção é absorvida atrás da camada de depleção, próxima ao contato com o substrato, onde não existe campo elétrico e portanto a separação de cargas só é possível por difusão. Conforme o caminho livre óptico médio vai aumentando na direção de comprimentos de onda mais longos, a luz pode penetrar mais profundamente no semicondutor e ser absorvida dentro da camada de depleção causando portanto um rendimento quântico relativamente maior. Em comprimentos de onda de energias próximas à do *bandgap* é o baixo coeficiente de absorção que determina a queda do rendimento quântico <sup>(5)</sup>.

### 4.2.1 - Fotocorrente em semicondutores

Gärtner desenvolveu uma teoria para explicar a fotocorrente de uma interface semicondutor sólido/metal iluminada em condições de formação de uma barreira de Schottky <sup>(6)</sup>. O modelo de Gärtner não considera efeitos da superfície do semicondutor e da sua interface com o eletrólito mas apenas aqueles fenômenos que ocorrem na região de carga espacial e naquela região interior do semicondutor na qual o campo elétrico está ausente.

Butler <sup>(7)</sup> aplicou a teoria de Gärtner na cinética do eletrodo semicondutor assumindo que fenômenos de recombinação estão ausentes e desprezando a cinética de transferência de carga na dupla camada. A densidade de fotocorrente total que atravessa a camada de depleção

é expressa como a soma das densidades de fotocorrente geradas na própria camada de depleção e na camada de difusão mais profunda, Eq. 4.1.

$$J_{ph} = J_{SC} + J_{Dif} \quad \text{Eq. 4.1}$$

A fotocorrente produzida na zona de depleção no semiconductor irradiado é descrita pela equação de Gärtner-Butler, Eq. 4.2. Nesta equação  $I_0$  representa o fluxo total de fótons (corrigido para a reflexão),  $\alpha$  é o coeficiente de absorção monocromático,  $w$  é a espessura da camada de depleção e  $L_p$  é o comprimento de difusão dos portadores minoritários.

$$J_{SC} = eI_0 \left[ 1 - \frac{\exp(-\alpha w)}{1 + \alpha L_p} \right] \quad \text{Eq. 4.2}$$

A Eq. 4.3 descreve a fotocorrente gerada na camada de difusão. Nesta equação  $D$  é o coeficiente de difusão do portador minoritário e está relacionado com o seu comprimento de difusão  $L_p$  através do tempo de vida  $\tau$  (Eq. 4.4).

$$J_{Dif} = eD \frac{p_0}{L_p} + \frac{eI_0 \alpha L_p \exp(-\alpha w)}{(1 + \alpha L_p)} \quad \text{Eq. 4.3}$$

$$L_p = (D\tau)^{1/2} \quad \text{Eq. 4.4}$$

A expressão de  $J_{Dif}$  também é válida para o caso de ausência de recombinação, tanto na zona de depleção como na superfície do eletrodo. A fotocorrente total é dada pela Eq. 4.5.

$$J_{ph} = J_{SC} + J_{Dif} = eI_0 \left( 1 - \frac{\exp[-\alpha w (E - E_{BP})]^{1/2}}{1 + \alpha L_p} \right) \quad \text{Eq. 4.5}$$

A espessura da camada de depleção  $w$  depende do potencial do eletrodo. Para um semiconductor tipo-p é expressa pela Eq. 4.6. Nesta equação  $w_0$  representa a espessura da camada de depleção quando a diferença de potencial  $E_{BP} - E - (kT/e) = 1$  V.

$$w = \left( \frac{2\Delta E \cdot \epsilon \epsilon_0}{|e|N} \right)^{1/2} = w_0 \left( E_{BP} - E - \frac{kT}{e} \right)^{1/2} \quad \text{Eq. 4.6}$$

O coeficiente de absorção  $\alpha$  é uma função da energia da luz e é expresso pela Eq. 4.7. Quando  $n = 1$  a transição eletrônica é direta e quando  $n = 4$  ela é indireta.  $A_n$  é uma constante independente da iluminação,  $h$  e  $E_g$  são respectivamente a constante de Planck e a energia do *gap*.

$$\alpha = \frac{A_n}{h\nu} (h\nu - E_g)^{n/2} \quad \text{Eq. 4.7}$$

Se  $\alpha L_p \ll 1$  e  $\alpha w \ll 1$ , a Eq. 4.2 pode ser simplificada para a Eq. 4.8. Nestas condições o coeficiente de absorção em dado comprimento de onda é grande e a maior parte da luz incidente é absorvida numa região muito próxima da interface.

$$J_{ph} = eI_0 \alpha w \quad \text{Eq. 4.8}$$

Combinando as Eqs. 4.6 e 4.8 obtemos a Eq. 4.9.

$$J_{ph}^2 = (eI_0 \alpha w_0)^2 \left( E_{BP} - E - \frac{kT}{e} \right) \quad \text{Eq. 4.9}$$

Observa-se que um gráfico de  $J_{ph}^2$  vs  $E$  é linear e o potencial de banda plana pode ser determinado através dos espectros de fotocorrente em diversos potenciais pela interseção com o eixo  $E$ . Combinando as Eqs. 4.7 e 4.8 se obtém a Eq. 4.10 para  $n = 1$  (transição eletrônica direta), e a Eq. 4.11 para  $n = 4$  (transição eletrônica indireta).

$$(J_{ph}h\nu)^2 = (eI_0wA)^2(h\nu - E_g) \quad \text{Eq. 4.10}$$

$$(J_{ph}h\nu)^{1/2} = (eI_0WA)^{1/2}(h\nu - E_g) \quad \text{Eq. 4.11}$$

Os gráficos de  $(J_{ph}h\nu)^2$  vs  $h\nu$  e  $(J_{ph}h\nu)^{1/2}$  vs  $h\nu$  são lineares para potenciais e eletrodo constantes, a partir dos quais se pode determinar a energia do *gap*  $E_g = h\nu$ .

#### 4.2.2 - Semicondutores microporosos

Eletrodos nanoestruturados são compostos por partículas de diâmetro típico que varia entre 5 e 50 nm, parcialmente sinterizadas para formar um filme mecanicamente estável. As áreas superficiais destes filmes são muito maiores do que suas áreas geométricas <sup>(2)</sup>. Em filmes formados por partículas coloidais de TiO<sub>2</sub> (diâmetro médio = 16 nm) ( $l = 0,5$  a  $7 \mu\text{m}$ ) o processo de separação de cargas não pode ser explicado pelos conceitos válidos para um filme fino sólido ideal. A forma dos espectros de fotocorrente é exatamente o oposto da obtida para filmes ideais. Nos filmes coloidais a geração de corrente é mais eficiente próxima ao substrato. O menor rendimento quântico sob iluminação EE é explicado pela perda por recombinação durante o transporte dos elétrons fotogerados nas regiões mais distantes do eletrodo em direção ao contato com o substrato. O máximo no espectro de fotocorrente EE,  $\Phi_{EE,max}$ , pode ser entendido em termos dos comprimentos de onda mais longos penetrando mais profundamente dentro do filme em analogia com a interpretação já dada para iluminação SE dos filmes ideais <sup>(5)</sup>.

Apesar do grande interesse em eletrodos óxidos metálicos nanoestruturados, pouco é conhecido sobre a distribuição do potencial elétrico e mecanismo de transporte de carga neste tipo de eletrodo. Nestes eletrodos porosos não parece estar presente uma queda significativa do campo entre o centro e a superfície de uma partícula individual de semiconductor (Fig. 4.1), devido ao tamanho reduzido da mesma e a baixa densidade de doadores <sup>(8)</sup>. Apesar disso foi demonstrado que gerações eficientes de fotocorrente podem acontecer neste tipo de eletrodo, o que pode ser explicado pela captura eficiente dos buracos fotogerados, pelas espécies redox em solução. Na Fig. 4.1, o portador minoritário é removido pelo eletrólito e o majoritário

atravessa vários cristalitos até encontrar o substrato. A remoção rápida do portador fotogerado diminui a probabilidade de recombinação <sup>(9)</sup>.

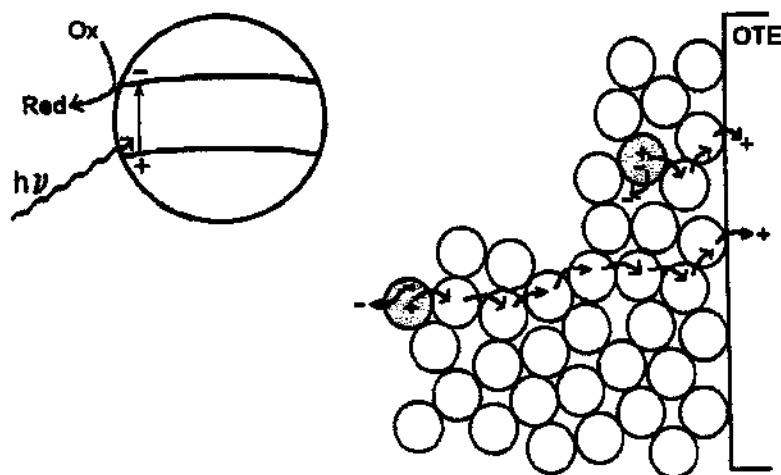


Figura 4.1: Modelo utilizado para a separação de cargas fotogeradas em semicondutores nanoparticulados (tipo-p) mostrando a separação de cargas num cristalito individual e o efeito da distância entre o cristalito no qual o par elétron/buraco é formado e o substrato.

O número de elétrons que atinge o substrato não depende apenas das propriedades de transporte do eletrodo coloidal mas também da probabilidade do elétron encontrar o substrato sem recombinar com um buraco. A recombinação acontece em armadilhas no interior do material e/ou nas fronteiras entre cristalitos e também via estados de superfície <sup>(5)</sup>. O movimento de um elétron no eletrodo de  $\text{TiO}_2$  poroso é cerca de 1000 vezes mais lento do que no rutilo cristalino <sup>(8)</sup>. Este valor mais baixo foi explicado por um decréscimo da mobilidade do elétrons devido ao *hopping* entre armadilhas e o cruzamento das fronteiras dos cristalitos durante a migração dos elétrons. Devido à alta razão superfície/volume do filme coloidal os efeitos de superfície são amplificados. Estados superficiais podem agir como centros de recombinação e causar perda maciça de fotocorrente devido à recombinação durante a passagem dos elétrons em direção ao substrato, mas podem também contribuir para um aumento da eficiência quântica <sup>(5)</sup>.



#### 4.2.3 - O uso do modelo de semicondutores particulados para polímeros intumescidos

O modelo de semicondutores nanoestruturados poderia ser utilizado para interpretar os diferentes espectros de fotocorrente obtidos quando se irradia um polímero intumescido através do contato eletrólito/polímero e do contato substrato/polímero.

O PPy sintetizado com ânions pequenos sofre grande variação de volume entre seus estados reduzido e oxidado <sup>(10,11,12,13,14,15)</sup>. Esta relaxação conformacional das cadeias no material oxidado acontece a partir da repulsão coulômbica das cargas positivas. A entrada dos ânions do eletrólito para contrabalançar as cargas do polímero oxidado e manter a eletroneutralidade do sistema favorece o intumescimento do material. Isto ocorre pela abertura de canais através dos quais o eletrólito pode penetrar no interior do filme polimérico. Nestas condições as macromoléculas estão em contato íntimo com a solução eletrolítica em todo o volume de material, tal como acontece no caso dos semicondutores nanoestruturados. O processo inverso acontece durante a redução do material. Os contra-íons são expelidos e as cadeias neutras se aproximam novamente, causando a contração do material. Este é o princípio de operação dos músculos artificiais desenvolvidos com PPy dopado com ânions pequenos <sup>(16)</sup>.

A condução macroscópica num polímero deve acontecer não apenas pelo *hopping* de cargas ao longo das cadeias mas também entre as macromoléculas <sup>(17,18)</sup>. Neste sentido o *hopping* das cargas entre as macromoléculas pode ser comparado ao movimento dos portadores minoritários fotogerados entre os cristalitos dos semicondutores particulados.

O modelo de semicondutores microporosos já foi usado com sucesso em nosso laboratório para explicar o comportamento do P3MeT em contato com eletrólito orgânico durante a iluminação pelo lado do eletrólito, EE e pelo lado de um substrato opticamente transparente, SE <sup>(1)</sup>.

### 4.3- Parte Experimental

#### Síntese dos filmes

Filmes de PPy-DS obtidos com 19 e 190  $\text{mC cm}^{-2}$  (0,05 e 0,75  $\mu\text{m}$  de espessura medida respectivamente) foram sintetizados sobre Pt ou sobre polietileno tereftalato recoberto com ITO, PET/ITO. Utilizou-se síntese galvanostática com densidade de corrente de 1,0  $\text{mA cm}^{-2}$  numa cela de um compartimento, usando uma placa de Pt como contra eletrodo. A solução de síntese foi SDS 0,05  $\text{mol L}^{-1}$  e pirrol destilado 0,05  $\text{mol L}^{-1}$ .

#### Espectros de fotocorrente

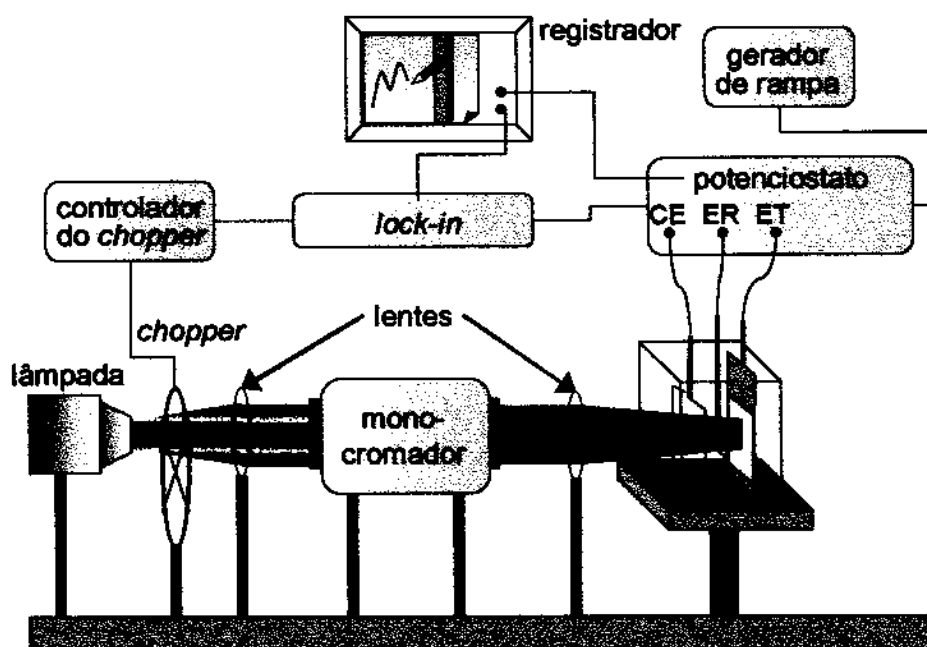


Figura 4.2: Esquema do equipamento utilizado para as medidas de espectros de fotocorrente. A fotocorrente foi corrigida para a intensidade de luz incidente no filme em cada comprimento de onda  $\lambda$  entre 350 e 600 nm.

Para as medidas de fotocorrente utilizou-se uma cela de três eletrodos, com Pt como contra eletrodo e Ag/AgCl como eletrodo de referência. O eletrólito utilizado para as medidas de fotocorrente foi KCl 0,1  $\text{mol L}^{-1}$  com e sem a presença de  $\text{CrCl}_3$  5  $\text{mmol L}^{-1}$  atuando como mediador redox. A célula foi montada no banco óptico descrito no Cap. 3 com a adição de um monocromador Jarrel-Ash modelo 82-410 (Fig. 4.2). Os valores de fotocorrente foram

corrigidos considerando: o espectro de emissão da lâmpada e as absorções da cela, da solução, do eletrólito e do PET/ITO, no caso de irradiação SE. O espectro da lâmpada foi medido com um fotômetro digital Tektronix J16. Os espectros de fotocorrente foram medidos através do registro em intervalos de comprimento de onda de 10 nm entre 600 e 350 nm. Nas medidas realizadas com luz policromática a intensidade da luz foi de  $152 \text{ mW cm}^{-2}$ .

## 4.4 – Resultados e Discussão

### 4.4.1 - O registro da fotocorrente em filmes polarizados

As medidas de fotocorrente foram realizadas através do registro da alteração de corrente em função do tempo com a incidência da luz modulada. Três tipos de resposta diferentes foram obtidas sob iluminação monocromática, dependendo do suporte utilizado e do tipo de incidência de luz (EE ou SE), conforme a Fig. 4.3.

A forma típica para filmes finos depositados sobre Pt mostra um aumento lento do módulo da corrente até um valor máximo a partir do qual há uma estabilização relativa ou acréscimo da fotocorrente com o tempo de irradiação (Fig. 4.3-a). O mesmo comportamento é observado para o filme fino depositado sobre PET/ITO independentemente do lado da irradiação. Para este tipo de resposta, o aumento da frequência do *chopper* desloca o valor máximo de fotocorrente para tempos maiores, como consequência do aumento no tempo de resposta do material.

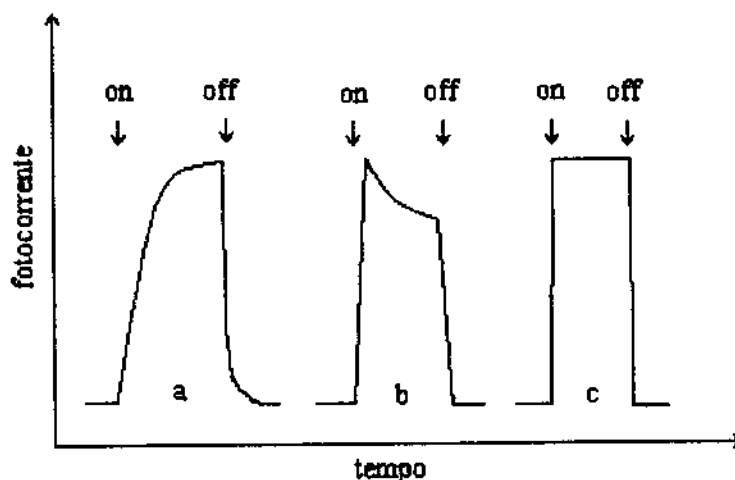


Figura 4.3: Variação de corrente em função da incidência de luz sobre o PPy-DS. a) PPy-DS fino ( $0,05 \mu\text{m}$ ) suportado em Pt e ITO sob iluminação EE e SE, b) PPy-DS espesso ( $0,75 \mu\text{m}$ ) suportado em ITO sob iluminação EE, c) PPy-DS espesso ( $0,75 \mu\text{m}$ ) suportado em ITO sob iluminação SE.

Para filmes espessos suportados em PET/TTO há uma nítida diferença de comportamento dependente do tipo de incidência de luz. Sob irradiação EE (Fig. 4.3-b) a fotocorrente alcança rapidamente o seu valor máximo e logo em seguida começa a decair. A variação de frequência do *chopper* não tem influência sensível sobre o tipo de resposta. Quando a luz atinge o material pelo lado do substrato na irradiação SE (Fig. 4.3-c) a fotocorrente também atinge rapidamente o seu valor máximo mas mantém-se estável com o tempo.

Estes resultados estão relacionados com o tempo de resposta do material e o tempo de vida dos portadores fotogerados. A diminuição de  $J_{ph}$  por recombinação acontece no filme espesso sob iluminação EE mas não com iluminação SE. O comportamento do filme fino é controlado mais pelo tempo de resposta do material do que pelos fenômenos de recombinação. Estas observações são consistentes com o modelo proposto para semicondutores sólidos.

Para os resultados de fotocorrente obtidos com irradiação monocromática dos filmes, os valores de IPCE foram calculados através da Eq. 4.12, na qual  $J_{ph}$  é a fotocorrente ( $\mu A\ cm^{-2}$ ),  $I_{inc}$  é a intensidade de luz incidente ( $\mu W\ cm^{-2}$ ) e  $\lambda$  é o comprimento de onda da luz incidente (nm).

$$IPCE = 124100 \frac{J_{ph}}{I_{inc} \cdot \lambda} \quad \text{Eq. 4.12}$$

Para todas as medidas os filmes foram mantidos a -0,8V vs Ag-AgCl. Para as medidas com radiação monocromática foi utilizada sempre a frequência na qual a fotocorrente sob luz policromática era máxima.

Os experimentos foram realizados em soluções de KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> na presença ou não de CrCl<sub>3</sub>. O sal de Cr<sup>3+</sup> foi adicionado com o intuito de fornecer espécies passíveis de sofrer redução no potencial aplicado (Fig. 4.4). Observou-se que a fotoresposta do sistema com a adição de Cr<sup>3+</sup> é muito mais rápida. A adição de CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, por outro lado, torna a fotoresposta lenta e menos intensa.

A Fig. 4.4 mostra o efeito da presença de Cr<sup>3+</sup> na solução eletrolítica sobre a intensidade de fotocorrente em função da frequência do *chopper*, para um filme de 0,05  $\mu m$  de espessura sintetizado sobre platina e irradiado com luz policromática. Observa-se que a

presença do  $\text{Cr}^{3+}$  provoca aumento da fotocorrente, resposta de fotocorrente mais rápida, com deslocamento do máximo da curva para frequências mais altas e valores mais altos de fotocorrente em baixas frequências, o que pode indicar uma menor recombinação dos portadores fotogerados.

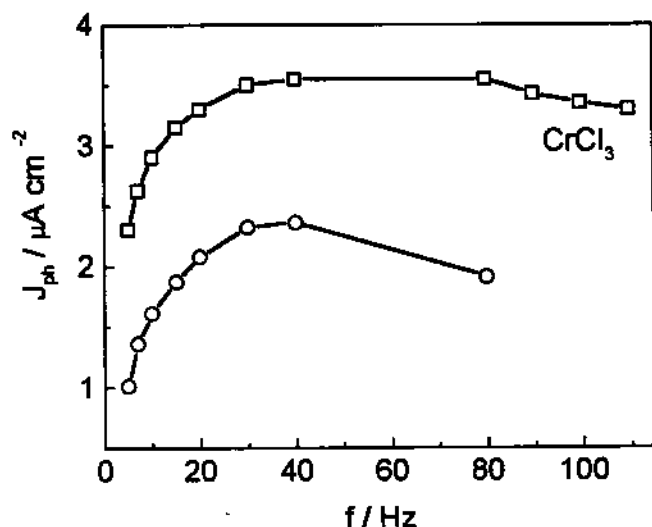


Figura 4.4: Fotocorrentes obtidas para filmes de PPy-DS com 0,05  $\mu\text{m}$  de espessura sintetizados sobre Pt em função da frequência de modulação de luz policromática. Eletrólitos: KCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> (-○-) e KCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> + CrCl<sub>3</sub> 5 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> (-□-).

Fotocorrentes mais intensas devido à presença do  $\text{Cr}^{3+}$  na solução e a melhor adesão do filme de PPy-DS ao PET/ITO permitiram a realização de experimentos de medidas sob irradiação poli- e monocromática pelo lado do eletrólito (EE) e do substrato (SE).

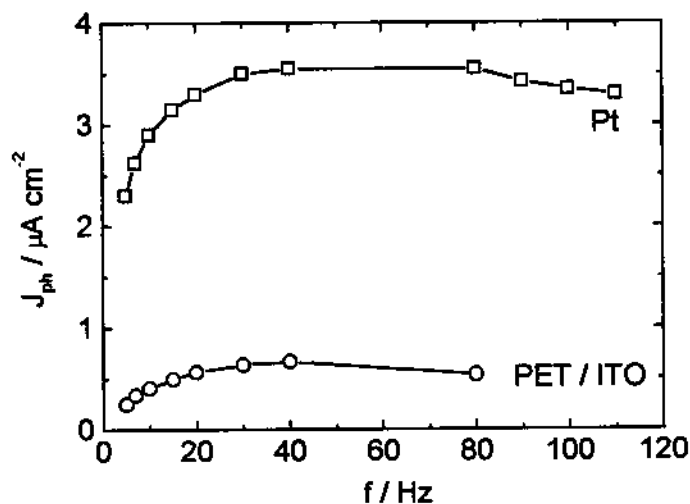


Figura 4.5: Fotocorrentes em função da frequência de modulação de luz obtidas para filmes com 0,05  $\mu\text{m}$  de espessura sintetizados sobre Pt ou ITO. Eletrólito: KCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> + CrCl<sub>3</sub> 5 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>. Iluminação policromática (152 mW cm<sup>-2</sup>).

Os valores de fotocorrente obtidos para o filme de PPy-DS com 0,05  $\mu\text{m}$  de espessura sintetizados sobre Pt são maiores do que aqueles obtidos no filme sintetizados sobre PET/ITO (Fig. 4.5). Este último, porém, mostra aumento mais rápido do valor de  $J_{ph}$  com o aumento da frequência entre 5 e 40 Hz. Nos dois casos a  $J_{ph}$  máxima situa-se entre 40 e 80 Hz, com diminuição em frequências de *chopper* mais altas. Considerando-se que os filmes foram obtidos nas mesmas condições, o fator que limita a fotocorrente deve ser a transferência de elétrons do material para o suporte de ITO em função da sua maior resistência ôhmica e da natureza da interface com o polímero (junção SC | metal em contraste com junção SC | SC).

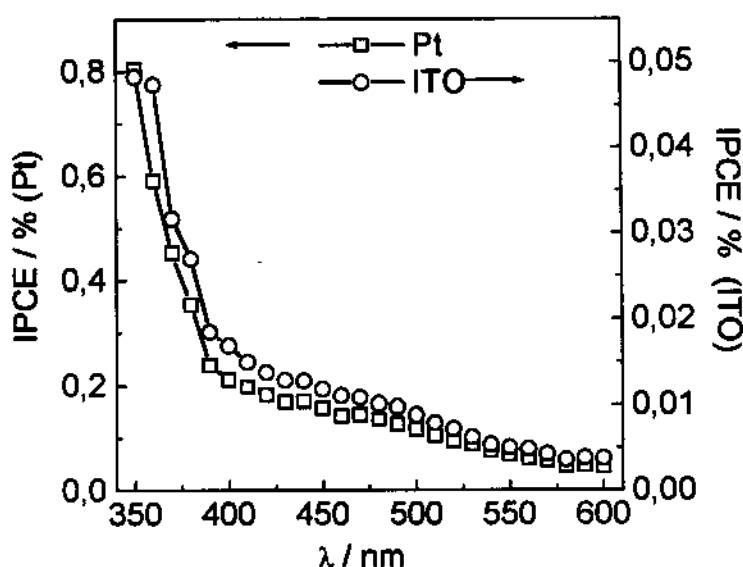


Figura 4.6: Espectros de fotocorrente para filmes de PPy-DS com 0,05  $\mu\text{m}$  de espessura sintetizados sobre Pt e ITO.

A Fig. 4.6 compara as fotocorrentes obtidas para filmes de PPy-DS com 0,05  $\mu\text{m}$  de espessura suportados em Pt e PET/ITO em função do comprimento de onda da luz incidente (espectro de fotocorrente). Aqui também o efeito do substrato é marcante. Na faixa entre 360 e 590 nm a fotocorrente é sempre 13,2 vezes maior para o filme depositado sobre Pt, indicando que o comportamento em função do comprimento de onda é idêntico e pode ser interpretado como causado pelo aumento da resistência ôhmica do substrato de ITO.

#### 4.4.2 - Espectros de fotocorrente sob irradiação EE e SE

A Fig. 4.7 mostra os espectros de fotocorrente obtidos para filmes de PPy-DS com 0,05 e 0,75  $\mu\text{m}$  de espessura suportados em PET/ITO sob iluminação EE e SE. A iluminação EE provoca fotocorrentes mais altas nos dois filmes. Na iluminação SE do filme mais espesso não se observa fotocorrente em comprimentos de onda menores do que 440 nm.

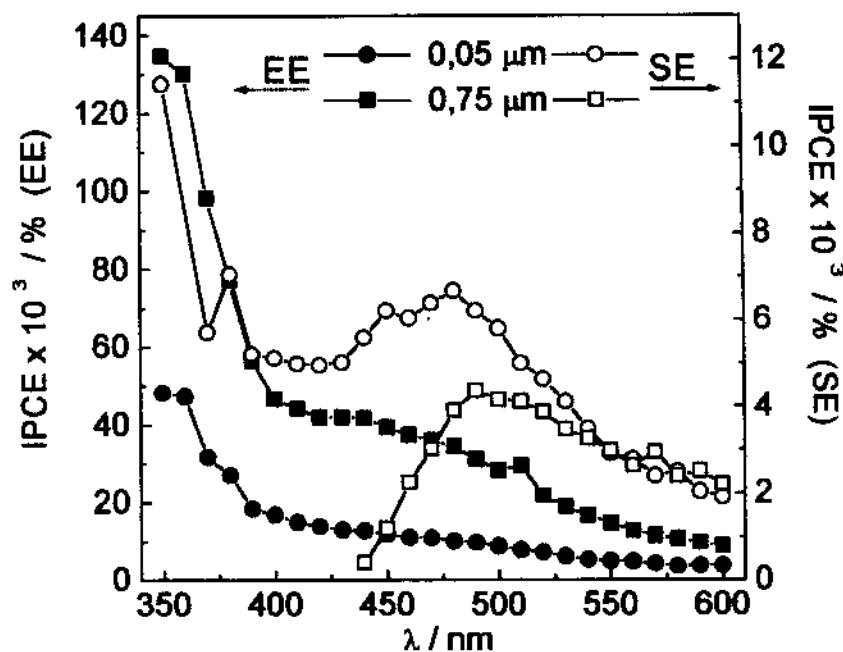


Figura 4.7: Espectros de fotocorrente obtidos das medidas de fotocorrente em filmes de PPy-DS com 0,05 e 0,75  $\mu\text{m}$  de espessura suportados sobre PET/ITO sob irradiação EE e SE.

Sob irradiação EE observa-se um máximo de fotocorrente em  $\lambda \approx 440$  nm para o filme mais espesso e em  $\lambda \approx 500$  nm para o filme mais fino. Como foi observado no caso do poli(3-metil tiofeno) <sup>(1)</sup>, a diminuição de espessura dos filmes causa uma aproximação dos espectros obtidos sob irradiação EE e SE. A diminuição geral da  $J_{ph}$  medida sob irradiação EE é acompanhada de um aumento geral da mesma sob irradiação SE. Um filme de P3-MeT com espessura de 0,1  $\mu\text{m}$  produz espectros EE e SE superponíveis com a presença de dois máximos nos espectros. No caso do PPy-DS esta espessura ainda é grande para a obtenção de espectros superponíveis. A diminuição de espessura para valores abaixo de 0,05  $\mu\text{m}$  causa uma diminuição acentuada da fotocorrente por causa da diminuição do caminho óptico e compromete as medidas sob irradiação monocromática. A tendência de aproximação dos espectros EE e SE nos filmes sucessivamente mais finos é observada pela evolução dos

valores de fotocorrentes medidos e pelos máximos dos espectros em  $\lambda \approx 350$  nm e  $\lambda \approx 440 \sim 500$  nm.

Se considerarmos o modelo de bandas para materiais cristalinos, sólidos, a formação de uma interface entre o material e a solução promove a migração de cargas com formação de uma zona de depleção ou de acumulação de cargas no material semiconductor dependendo dos potenciais dos dois componentes (nível de Fermi do semiconductor e potencial eletroquímico da solução), de acordo com o modelo desenvolvido por Gerischer <sup>(17)</sup>. Neste caso, a fotocorrente é controlada pelos fenômenos de separação de cargas no campo elétrico presente na região de carga espacial e de recombinação das cargas no interior do material ou promovida pela presença de estados de superfície.

No nosso caso uma rede tridimensional de cadeias compõe um material amorfo e de condutividade e volume variáveis com o potencial. O volume do polímero também varia com o potencial <sup>(13,14)</sup>. Durante a oxidação do material há a formação de núcleos condutores com abertura da estrutura, permitindo a difusão dos contra-íons da solução através destes canais para as regiões mais profundas do filme. Na redução ocorre o fenômeno inverso, com a expulsão dos contra-íons e o fechamento da estrutura e compactação das cadeias neutras. O contra-íon anfifílico permanece na matriz mesmo quando o polímero está na forma neutra e é possível que a estrutura permaneça aberta devido à repulsão de cargas, fazendo com que as cadeias poliméricas estejam sempre em contato íntimo com a solução. Esta situação guarda similaridade com a estrutura dos materiais nanocristalinos e o modelo desenvolvido para explicar as propriedades destes sistemas é mais próximo do que o modelo de Gerischer para materiais cristalinos.

Considerando o filme completamente intumescido pelo eletrólito, um elétron fotogerado em qualquer profundidade do filme irá sempre rapidamente reduzir uma espécie da solução. O buraco deverá percorrer as cadeias até o substrato, em direção ao circuito externo, estando sujeita a sofrer recombinação. Deste modo, os maiores valores de fotocorrente devem acontecer para os casos nos quais a separação de cargas se dá próximo ao contato com o substrato, ou seja, quando o filme sofre iluminação SE e com os menores comprimentos de onda da luz. Por outro lado, os menores valores de fotocorrente seriam obtidos no caso de separação de cargas ocorrendo em regiões afastadas do contato com o substrato, quando os buracos teriam que percorrer toda a espessura do filme para atingir o circuito externo, ou seja, no caso da iluminação EE com pequenos comprimentos de onda.



Os resultados obtidos mostram o comportamento inverso ao esperado, ou seja, um comportamento comparável ao dos semicondutores sólidos. Fenômenos que ocorrem entre o local de separação das cargas e a superfície do filme devem estar necessariamente envolvidos com a limitação da fotocorrente, já que apenas o filme fino mostra resposta sob irradiação SE em pequenos comprimentos de onda. O fenômeno proposto para explicar esta inversão do comportamento esperado para um filme intumescido é o de limitação da fotocorrente pela difusão da espécie reduzida através da matriz polimérica. A difusão limita a fotocorrente por ser mais lenta do que o *hopping* das cargas positivas pelas cadeias do polímero em direção ao circuito externo.

De acordo com o modelo proposto por Semenikhin para sistemas contendo poli(3-metiltiofeno), a barreira de Schottky pode estar localizada na interface substrato | polímero <sup>(19,20)</sup>. Neste caso as fotocorrentes mais intensas seriam observadas para a iluminação SE e o aumento da espessura do filme causaria uma diminuição da fotocorrente pelo aumento da probabilidade de recombinação das cargas. Investigações sobre o tipo de junção existente entre o PPy neutro e metais indicaram que o polímero se comporta da mesma maneira que os semicondutores inorgânicos tipo-p <sup>(18)</sup>, formando junções do tipo barreira de Schottky com metais de baixa função trabalho (Al, In) mas com contato ôhmico com metais de alta função trabalho como o Au.

#### 4.4.3 - Determinação do tipo e cálculo das energias das transições eletrônicas que geram fotocorrente

A partir dos espectros de fotocorrente medidos para o filme de 0,05  $\mu\text{m}$  sintetizado sobre Pt observa-se que em nenhuma faixa de comprimentos de onda medidos o gráfico de  $(\text{IPCE} \cdot h\nu)^2$  é linear. Por outro lado, o gráfico de  $(\text{IPCE} \cdot h\nu)^{1/2}$  mostra duas regiões lineares, representando duas transições indiretas com energias de 1,62 e 2,79 eV (Fig. 4.8). De acordo com a literatura e com nossos espectros UV-Vis apresentados no Cap. 2 a transição óptica *intergap* se situa em 3,2 eV. A transição em 2,79 eV é próxima ao valor obtido nessas medidas que se referem à transição eletrônica entre o nível intermediário e a banda de condução no material condicionado (2,65 eV). A transição em 1,62 eV ( $\lambda = 767 \text{ nm}$ ) corresponderia à transição entre os níveis intermediários presentes no material reduzido.

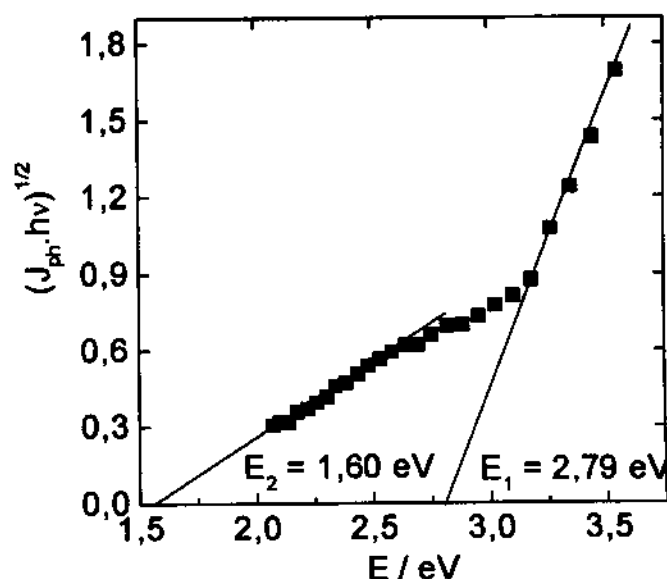


Figura 4.8: Gráfico de  $(J_{ph} \cdot h\nu)^{1/2}$  vs  $h\nu$  obtido para um filme de PPy-DS com 0,05  $\mu\text{m}$  sintetizado sobre Pt obtidos a partir do espectro de fotocorrente (Fig. 4.6).

O mesmo experimento repetido com o filme sintetizado sobre o eletrodo transparente mostra que estes valores não se alteram significativamente, sendo de 1,70 e 2,77 eV (Fig. 4.9). Isto significa que o substrato não modifica a estrutura de bandas do polímero nesta faixa de espessuras medidas.

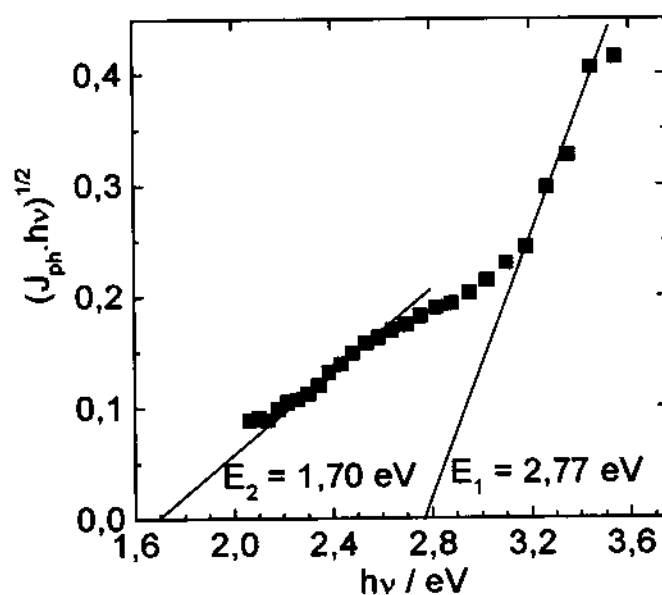


Figura 4.9: Gráfico obtido para o PPy-DS fino suportado em ITO com iluminação frontal EE.

Os dois gráficos referentes aos substratos utilizados normalizados mostram que os valores são praticamente superponíveis, indicando que a fotocorrente produzida por luz

monocromática é dependente do substrato em sua intensidade mas não na sua distribuição relativa nos vários comprimentos de onda. Este fato vem comprovar que o fator responsável pela diminuição da fotocorrente observada nos filmes suportados em ITO não altera a proporção entre as transições inter-gap, polarônicas e bipolarônicas.

Os gráficos calculados para medidas com irradiação SE de um filme fino não permitiram a determinação da transição em alta energia. Dois valores obtidos em energias menores foram de  $E_g = 2,23$  e  $1,72$  eV, calculados para uma transição direta e uma indireta, respectivamente. A presença de uma transição direta detectada na irradiação SE é explicada pela incidência de luz sobre regiões do filme mais próximas do substrato, que podem ser morfologicamente diferentes da superfície e apresentar portanto uma estrutura de bandas diferenciada.

O tipo de irradiação (EE ou SE) tem uma influência muito maior sobre o espectro de fotocorrentes de um mesmo filme do que as medidas em filmes diferentes sobre substratos diferentes. Neste caso a diferença principal é um aumento dos valores obtidos por irradiação SE em baixas energias (Fig. 4.10).

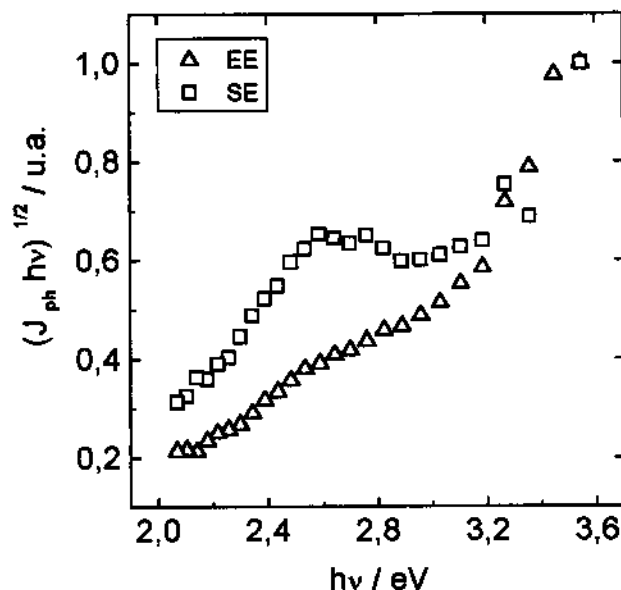


Figura 4.10: Gráfico normalizado das medidas do filme fino ( $0,05 \mu\text{m}$ ) sob iluminação EE e SE.

A irradiação de filmes mais espessos provoca também transições indiretas em dois níveis de energia:  $1,78$  e  $2,72$  eV. Os valores obtidos estão de acordo com aqueles obtidos para um filme fino ( $0,05 \mu\text{m}$ ). A distribuição de transições eletrônicas que geram fotocorrente efetiva por comprimento de onda da luz incidente parece não ser afetada pela espessura do

filme quando se usa irradiação EE, assim como acontece na irradiação de filmes obtidos em substratos diferentes (Figs. 4.8 e 4.9).

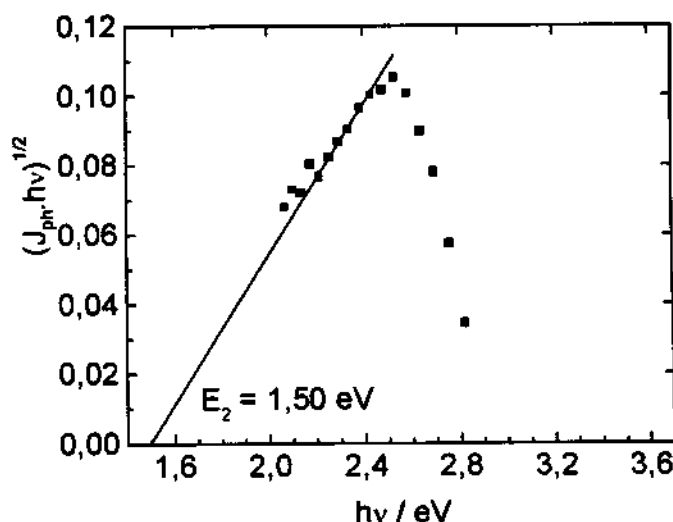


Figura 4.11: Gráfico obtido para o filme de PPy-DS mais espesso (0,75  $\mu\text{m}$ ) sob irradiação SE.

A situação de um filme espesso (0,75  $\mu\text{m}$ ) irradiado pelo lado do substrato (irradiação SE) é totalmente diferente dos espectros obtidos até agora (Fig. 4.11). Apenas a luz de energia maior que 2,8 eV produz fotocorrente, fazendo com que apenas as transições em menor energia sejam detectáveis. Neste caso, os valores de *gap* obtidos para as transições direta e indireta são respectivamente 2,11 e 1,50 eV.

**Tabela 4.1: Valores de  $E_T$  calculados para filmes de 0,05 e 0,75  $\mu\text{m}$  de espessura sintetizados sobre Pt e ITO sob irradiação pelo lado do eletrólito (EE) e do substrato (SE).**

	Pt	ITO			
		0,05 $\mu\text{m}$		0,75 $\mu\text{m}$	
		EE	SE	EE	SE
$E_1^i$	2,79	2,77	-	2,72	-
$E_2^i$	1,62	1,70	1,72	1,78	1,50
$E_3^d$	-	2,25	2,23	2,24	2,11

Os resultados mostram a forte influência exercida pela espessura do filme e pelo tipo de irradiação em filmes espessos. Este comportamento deve estar relacionado com a espessura da camada de depleção ou com a difusão de espécies reduzidas dentro do filme como discutido anteriormente usando o modelo de semicondutores sólidos ou nanocristalinos. A Tab. 4.1 resume os valores das energias das transições calculadas para as diferentes situações.

#### 4.4.4 - Cálculo da espessura da camada de depleção

Lindquist e cols. <sup>(21)</sup> propuseram uma expressão da eficiência quântica para semicondutores submetidos a iluminação EE e SE. Para materiais cristalinos e policristalinos

$\phi_{EE} = \frac{w}{d} (\phi_{SE,max})$ . No caso dos semicondutores coloidais a relação se inverte, com

$\phi_{SE} = \frac{w}{d} (\phi_{EE,max})$ , usando o valor da eficiência quântica máxima EE ( $\phi_{EE}$ ) onde  $\phi_{SE}$  tem um máximo no espectro de fotocorrente <sup>(5)</sup>.

O aumento da espessura do filme não resulta necessariamente num aumento de  $\phi$  porque em filmes espessos a transferência de buracos ou elétrons para o eletrólito pode ser limitada pela difusão lenta dos aceptores ou doadores de elétrons ou buracos dentro do filme.

O sentido original da espessura da camada de depleção perde seu significado em sistemas nanoparticulados, uma vez que o campo elétrico está presente entre o interior e a superfície de cada partícula e seu valor é muito baixo para explicar os altos rendimentos observados. Hagfeldt usou uma analogia para aplicar o conceito em eletrodos de TiO<sub>2</sub> coloidal, considerando que  $w$  descreve uma *zona de separação efetiva* do par elétron-buraco, e a definiu como uma zona que vai do contato com o substrato até uma camada do filme nanoparticulado no qual o transporte de elétrons não é afetado por perdas por recombinação <sup>(5)</sup>.

Os valores de  $w$  calculados a partir das fotocorrentes na região de 480 ~ 490 nm para os dois filmes, considerando-os como materiais sólidos ou intumescidos, são mostrados na Tabela 4.2. O valor de 23,3 nm é comparável à espessura da região de depleção calculado para filmes de poli(ditiofeno) <sup>(22)</sup>.

**Tabela 4.2: Valores estimados da espessura da camada de depleção do PPy-DS /  $\mu\text{m}$ .**

Filme	Modelo SC sólido	Modelo SC intumescido
L = 0,05 $\mu\text{m}$	5,06 x 10 <sup>-4</sup> $\mu\text{m}$	5,72 x 10 <sup>-4</sup> $\mu\text{m}$
L = 0,75 $\mu\text{m}$	2,33 x 10 <sup>-2</sup> $\mu\text{m}$	---

O espectro de fotocorrente do filme espesso com iluminação EE não apresenta um máximo em  $\lambda < 440$ , não sendo possível realizar o cálculo neste caso. Observamos a boa

concordância dos valores para o filme fino e os consideraremos válidos apesar de não podermos afirmar qual modelo mais se aproxima do sistema real.

#### 4.4.5 - Determinação do Potencial de Banda Plana

Espectros de fotocorrente também podem ser utilizados para a determinação do potencial de banda plana. De acordo com a Eq. 4.9, um gráfico de  $J_{ph}^2$  em função do potencial aplicado é linear quando o semiconductor é iluminado com luz de comprimento de onda próximo à borda de absorção. A equação é válida para valores altos de  $w$ , quando existe uma grande variação do potencial através da camada de depleção. Um exemplo contendo os resultados em quatro comprimentos de onda está mostrado na Fig. 4.12.

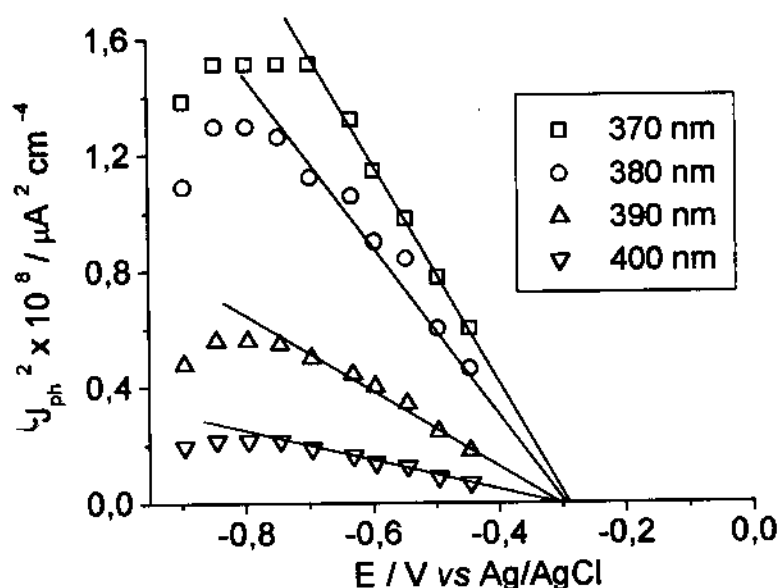


Figura 4.12: Fotocorrente em função do potencial obtido para um filme de PPy-DS sintetizado com  $95 \text{ mC.cm}^{-2}$  iluminado com luz monocromática de quatro comprimentos de onda.

Na presença de estados de superfície o deslocamento do  $E_{on}$  com relação ao  $E_{BP}$  diminui com o aumento da intensidade da luz. Supomos que os valores mais próximos do real seriam aqueles dentro da região de luz mais intensa. Neste caso o valor de  $E_{BP}$  calculado pelos espectros de fotocorrente nos comprimentos de onda nos quais a luz é mais intensa ( $\lambda \approx 500 \text{ nm}$ ) é de  $-0,37 \text{ V}$ , coincidente com o valor calculado por medidas de impedância, que será mostrado no Cap. 5.

## 4.5 - Conclusões

O espectro de fotocorrente de filmes sob irradiação EE acompanha o espectro de absorção do material reduzido, indicando a formação de uma junção do tipo Schottky entre o PPy-DS | eletrólito. Para o filme mais espesso não há fotocorrente observável sob irradiação SE em comprimentos de onda menores que 440 nm. Esta é justamente a situação na qual o sistema deveria apresentar a melhor performance, considerando o modelo de semicondutores microporosos, com a proximidade com o eletrodo e a absorção de luz de menor comprimento de onda nesta região.

O mecanismo proposto para explicar este comportamento se baseia na consideração de dois processos simultâneos de transporte de cargas no sistema, envolvendo o *hopping* de cargas fotogeradas através das cadeias do polímero em direção ao eletrodo e a difusão de espécies redox do eletrólito através do polímero intumescido. Quando o filme sofre irradiação EE os fotoelétrons reduzem uma espécie do eletrólito que difunde para o contra eletrodo, enquanto a carga positiva se desloca para o substrato. Se o filme sofre irradiação SE, a espécie reduzida deve difundir através do polímero até a solução e daí ao contra eletrodo, um processo mais lento do que o *hopping* dos buracos no polímero levando a uma diminuição da eficiência de fotocorrente. O grau de intumescimento do polímero pode ser um fator importante na determinação da eficiência de fotocorrente. Se o material não estiver em contato com a espécie a ser reduzida, os fotoelétrons terão maior probabilidade de sofrer recombinação, o que também pode explicar a ausência de fotocorrente no filme mais espesso sob irradiação SE em comprimentos de onda menores que 440 nm.

A partir das medidas de espectros de fotocorrentes foi possível identificar duas transições eletrônicas indiretas que participam do processo de geração de fotocorrente no PPy-DS. O valor de  $E_1$  determinado foi de 2,79 eV (445 nm) para um filme de 0,05  $\mu\text{m}$  sintetizado sobre Pt. O tipo de substrato e a espessura do filme não afetam significativamente este valor. Uma segunda transição indireta e que também gera fotocorrente acontece na região de absorção dos níveis intermediários, entre 1,60 e 1,91 eV (776 e 650 nm).

O cálculo efetuado com a equação proposta por Lindquist <sup>(42)</sup> para a espessura da camada de depleção resultou em valores de  $5,5 \times 10^{-4} \mu\text{m}$  para um filme de 0,05  $\mu\text{m}$  de espessura e de  $2,33 \times 10^{-2} \mu\text{m}$  para um filme com 0,75  $\mu\text{m}$  de espessura.

## 4.6 - Bibliografia

- <sup>1</sup> L. Micaroni, M. -A. De Paoli, *Solar En. Mat. Solar Cells* **43** (1996) 79.
- <sup>2</sup> G. K. Boschloo, A. Goossens, J. Schoonman, *J. Electroanal. Chem* **428** (1997) 25.
- <sup>3</sup> M. A. Butler, *J. Appl. Phys.* **48** (1977) 1914.
- <sup>4</sup> W. W. Gärtner, *Phys. Rev.* **116** (1959) 84.
- <sup>5</sup> A. Hagfeldt, U. Björkstén, S. -E. Lindquist, *Solar En. Mat. Solar Cells* **27** (1992) 293.
- <sup>6</sup> W. W. Gärtner, *Phys. Rev.* **116** (1959) 84.
- <sup>7</sup> M. A. Butler, *J. Appl. Phys.* **44** (1977) 1914.
- <sup>8</sup> B. O'Regan, J. Moser, M. Anderson, M. Grätzel, *J. Phys. Chem.* **94** (1990) 8720.
- <sup>9</sup> G. Hodes, I. D. J. Howell, L. M. Peter, *J. Electrochem. Soc.* **139** (1992) 3136.
- <sup>10</sup> T. F. Otero, H. Grande, *J. Electroanal. Chem.* **414** (1996) 171.
- <sup>11</sup> T. F. Otero, H. Grande, J. Rodríguez, *Electrochim. Acta* **41** (1996) 1863.
- <sup>12</sup> T. Otero, H. -J. Grande, J. Rodríguez, *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 3688.
- <sup>13</sup> T. F. Otero, H. Grande, J. Rodriguez, *Synth. Met.* **76** (1996) 285.
- <sup>14</sup> T. F. Otero, H. Grande, J. Rodriguez, *Synth. Met.* **76** (1996) 293.
- <sup>15</sup> T. F. Otero, H. Grande, F. Rodriguez, *Synth. Met.* **83** (1996) 205.
- <sup>16</sup> J. M. Sansiñena, V. Olazábal, T. F. Otero, C. N. Polo da Fonseca, M. -A. De Paoli, *Chem. Commun.* (1997) 2217.
- <sup>17</sup> H. Gerischer, "The Principles of Photoelectrochemical Energy Conversion" in Photovoltaic and Photoelectrochemical Solar Energy Conversion; F. Cardon, W. P. Gomes, W. Dekeyser (eds.), Plenum Press, New York, 1981.
- <sup>18</sup> O. Inganäs, I. Lundström, *Synth. Met.* **10** (1984/85) 5.
- <sup>19</sup> O. A. Semenikhin, E. V. Ovsyannikova, N. M. Alpatova, Z. A. Rotenberg, *J. Electroanal. Chem.* **408** (1996) 67.
- <sup>20</sup> O. A. Semenikhin, E. V. Ovsyannikova, N. M. Alpatova, Z. A. Rotenberg, V. E. Kazarinov, *Russian Journal of Electrochemistry* **30(6)** (1994) 739.
- <sup>21</sup> S.-E. Lindquist, B. Finnström, L. Tegnér, *J. Electrochem. Soc.* **130** (1983) 351.
- <sup>22</sup> T. Morgenstern, U. König, *Synth. Met.* **67** (1994) 263.



# Capítulo 5

## Caracterização do PPy-DS por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica



Neste capítulo a técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica foi utilizada para o estudo do comportamento cinético e difusivo do nosso sistema frente a variações de grau de oxidação, espessura e morfologia do filme polimérico em contato com eletrólito aquoso no escuro e sob iluminação.

E onde não queres nada, nada falta  
E onde voas bem alto eu sou o chão  
E onde pisas o chão minh'alma salta  
E ganha liberdade na amplidão

(O Queres)

## CAPÍTULO 5

### CARACTERIZAÇÃO DO PPy-DS POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

#### 5.1 - Introdução

##### 5.1.1 - A técnica de impedância

Os processos de transporte e transferência de cargas eletrônicas e iônicas em polímeros condutores em contato com eletrólitos são importantes para suas aplicações em eletroquímica e fotoeletroquímica. A espectroscopia de impedância é uma técnica que permite separar processos cinéticos e difusivos que possuem tempos de relaxação distintos numa interface.

Na interface semicondutor | eletrólito formam-se duplas camadas com diferentes cargas elétricas: a zona 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. Quando uma zona de carga espacial está presente, como acontece em eletrodos semicondutores em determinadas situações, é ela que vai determinar o comportamento do sistema e pode ser estudada detalhadamente por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, EIE.

As medidas de impedância eletroquímica numa faixa suficientemente ampla de frequências em um sistema apropriado resultam numa dispersão de valores que são normalmente representados por diagramas no plano complexo (componente imaginária da impedância vs componente real,  $Z_{im}$  vs  $Z_{re}$ ) ou de Bode (módulo da impedância e ângulo de fase vs frequência,  $\log(|Z|), \phi$  vs  $\log(f)$ ). A representação de Bode é utilizada quando se deseja uma visualização direta da variação dos dois componentes (módulo e fase) em função da frequência de medida. A representação no plano complexo permite uma visualização qualitativa rápida com a separação dos processos cinéticos, difusivos, de limitação de carga do sistema, de passivação e a presença de elementos de fase constante. Esta representação pode ser utilizada

também a partir dos valores de admitância, quando o comportamento do sistema em altas frequências for de maior interesse.

A Fig. 5.1 mostra um exemplo da representação de impedância no plano complexo para um eletrodo modificado, ou seja, uma configuração assimétrica. O circuito elétrico equivalente neste caso consiste de três associações em paralelo de resistências e capacitâncias que possuem constantes de tempo características bem distintas, possibilitando o aparecimento de três semi-círculos bem separados e definidos, atribuídos aos processos cinéticos do interior do eletrodo ( $R_g$  e  $C_g$ ), de adsorção ( $R_{ad}$  e  $C_{ad}$ ) e de reação na interface ( $R_r$  e  $C_r$ ). Os fenômenos difusivos se apresentam como retas com inclinação  $\pi/4$  em frequências intermediárias (seção de Warburg) e a limitação de carga se apresenta como uma reta vertical em frequências baixas.

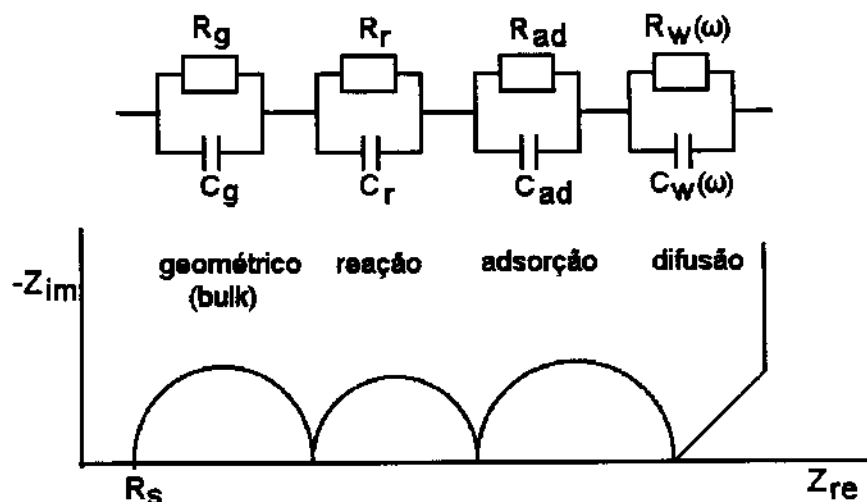


Figura 5.1: Diagrama de impedância e circuito equivalente proposto para processos cinéticos que possuem constantes de tempo distintas num eletrodo modificado.

Para poderem ser separados, os diferentes processos cinéticos devem possuir diferenças nas constantes de tempo da ordem de 100 vezes <sup>(1)</sup>. O acoplamento de processos com constantes de tempo próximas, como acontece em eletrodos rugosos e porosos com morfologias distintas em função da distância do substrato, se manifesta como um efeito de coalescência dos diversos semi-círculos característicos e o resultado final é o aparecimento de um semi-círculo “achatado”, ou seja, um pseudo semi-círculo com centro abaixo do eixo  $Z_{re}$ . A presença de semi-círculos achatados é muito comum na eletroquímica, mesmo em eletrodos com superfície relativamente lisa e a interpretação do fenômeno ainda não apresenta uma solução definitiva <sup>(2)</sup>.

A Fig. 5.2 mostra de maneira simplificada como podem ser obtidos alguns parâmetros do sistema a partir da representação de impedâncias no plano complexo.  $R_s$  representa a resistência não compensada, constituída das resistências do eletrodo e do eletrólito, e é obtida pela extrapolação dos valores de impedância em frequências elevadas no eixo real.  $R_{tc}$  é a resistência de transferência de carga na dupla camada. Conhecendo-se o valor da frequência do máximo do semi-círculo,  $f_{max}$ , se calcula a capacitância de dupla camada  $C_{DC}$ .  $R_L$  é a resistência limite do sistema e está relacionada com a capacitância limite ou de saturação de cargas.

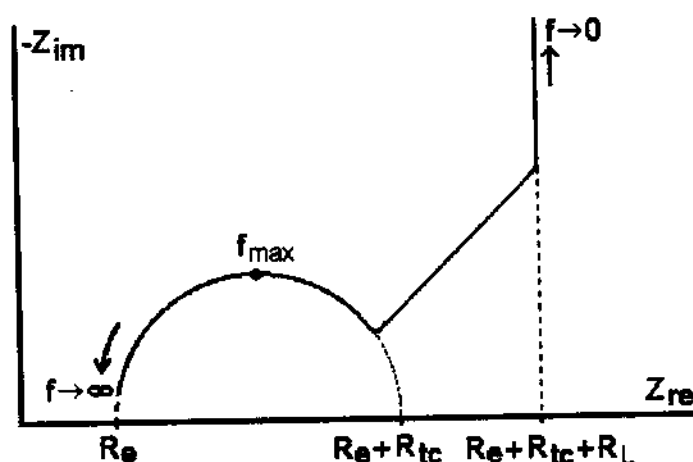


Figura 5.2: Diagrama de impedância no plano complexo com indicação dos elementos resistivos do sistema que podem ser obtidos diretamente.

A forma geral de dispersão em admitância é dada pela Eq. 5.1, na qual  $Y'$  é o valor de admitância,  $Y_0$  é o parâmetro ajustável,  $\omega = 2\pi f$  é a frequência angular,  $j = \sqrt{-1}$  e  $n$  é um parâmetro que pode assumir valores entre  $-1$  e  $1$ .

$$Y^*(\omega) = Y_0(j\omega)^n = Y_0\omega^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) + jY_0\omega^n \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) \quad \text{Eq. 5.1}$$

Se  $n = 0$ , a Eq. 5.1 descreve uma resistência com  $R = Y_0^{-1}$ , para  $n = 1$  uma capacitância com  $C = Y_0$ , para  $n = 1/2$  um elemento de Warburg e para  $n = -1$  uma indutância com  $L = Y_0^{-1}$  <sup>(7)</sup>. O elemento de fase constante, CPE ou Q, é caracterizado por valores intermediários de  $n$  e é utilizado para possibilitar o ajuste de circuitos equivalentes, sem contudo possuir um significado físico bem determinado.

### 5.1.2 – Caracterização do polipirrol por EIE

Bard e cols. <sup>(3)</sup> aplicaram a técnica de impedância eletroquímica pela primeira vez para um polímero condutor, coincidentemente o polipirrol. A diversidade de resultados obtidos em trabalhos posteriores e de interpretações possíveis para os mesmos é resultado da diversidade de métodos de preparação do material e é ao mesmo tempo um indicativo dos grandes esforços que tem sido realizados no sentido de se compreender e descrever os fenômenos envolvidos nas interfaces de sistemas contendo não apenas o PPy mas também outros polímeros condutores.

Filmes de PPy sintetizados sobre Pt na presença de  $\text{BF}_4^-$  com espessuras entre 0,025 e 0,15  $\mu\text{m}$  foram estudados por Waller e Compton em meio orgânico <sup>(4)</sup>. Os autores observaram, para o filme reduzido, dois semi-círculos no plano complexo, os dois centrados abaixo do eixo real. O circuito proposto foi uma associação em série de resistores e elementos de fase constante em paralelo, além da resistência não-compensada (Fig. 5.3). Pelas magnitudes relativas de resistência e capacitância, os autores sugeriram que o semi-círculo em frequências menores pode ser atribuído à capacitância de dupla camada na interface polímero/eletrolito, enquanto que o semi-círculo de alta frequência é atribuído à capacitância do interior do filme.

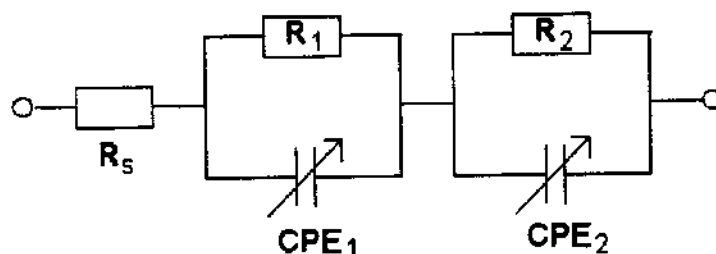


Figura 5.3: Circuito equivalente proposto para o  $\text{PPy-BF}_4^-$  em meio orgânico, mostrando duas associações em paralelo de resistência  $R$  e elemento de fase constante  $\text{CPE}$  atribuídas às interfaces eletrodo | polímero e polímero | solução. <sup>(4)</sup>

A impedância interfacial é definida como  $Z^1 = \sigma'(i\omega)^\alpha$ , onde  $i = \sqrt{-1}$ ,  $\omega$  = frequência ( $\text{rad.s}^{-1}$ ),  $\sigma'$  = expoente fracionário  $1 > \alpha > \frac{1}{2}$ . Quando  $\alpha = 1$  isto significa um capacitor ideal com superfície perfeitamente lisa. O polímero, com sua superfície irregular, pode ser interpretado em termos da teoria fractal, onde se define  $\alpha = [D - 1]^{-1}$ . A dimensão efetiva fractal é dada pela magnitude do valor de  $D$ , entre 2 e 3. Com o aumento do grau de dopagem,

o resultado pode ser descrito usando uma modificação do circuito equivalente de Randles. Os autores atribuíram o aumento da capacitância em baixa frequência a um efeito de dupla camada, e a seção de Warburg é interpretada em termos do modelo de eletrodo poroso, ao invés do modelo de difusão num eletrodo plano <sup>(4)</sup>.

Um modelo usado para descrever o comportamento do PPy é o circuito equivalente do tipo linha de transmissão apresentado por Rubinstein <sup>(5)</sup>. Alberly e cols. <sup>(6)</sup> modelaram as mobilidades dos portadores de carga do polímero e do contra-íon nos poros contendo solução. Cada portador de carga (iônico e eletrônico) é representado por uma linha de resistências em série ligada à outra linha através de capacitores. A modelagem foi realizada permitindo que cada linha tivesse sua própria resistência (Fig. 5.4-a). Os resultados mostraram que a resistência da linha do polímero  $R_1$  é igual a da linha da solução aquosa,  $R_2$ , indicando que os movimentos dos portadores de carga no polímero e dos contra-íons na solução estão acoplados. A capacitância distribuída entre as duas linhas descreve o tipo de capacitância proposta por Feldberg <sup>(7)</sup>.

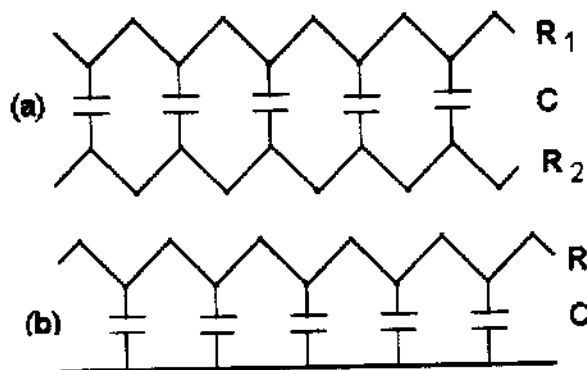


Figura 5.4: Circuitos equivalentes do tipo linha de transmissão considerando linhas de resistência independentes para o polímero e a solução (a) e o transporte de carga limitado pelo hopping intercadeia (b) <sup>(5,6,7)</sup>

A propagação dos elétrons deve acontecer através de reações de troca moleculares, envolvendo modificações conformacionais das cadeias. Entretanto, quando o transporte intracadeia é muito rápido e o *hopping* intercadeias é tomado como processo controlador de velocidade, não se encontra uma descrição satisfatória dos dados de impedância obtidos experimentalmente (Fig. 5.4-b) <sup>(6)</sup>.

Otero e Angulo <sup>(8)</sup> estudando filmes de PPy sobre Pt obtidos na presença de  $\text{ClO}_4^-$  com diferentes espessuras, em meio orgânico, observaram que a capacidade de saturação de carga

em baixas frequências,  $C_{CS}$ , varia com o potencial aplicado na célula e é proporcional a espessura do filme. O aumento de  $C_{CS}$  com a oxidação do filme foi atribuído a um maior trânsito dos íons no meio polar formado pelas cadeias poliméricas oxidadas. No circuito proposto pelos autores (Fig. 5.5),  $R_s$  e  $R_e$  representam a queda ôhmica na solução e a resistência do polímero respectivamente e estão presentes no circuito equivalente como uma associação em série.  $C_{dl}$  é a capacitância de dupla camada,  $R_{ct}$  e  $R_f$  são resistências de transferência de carga, das quais a última fornece um caminho alternativo para o trânsito de cargas e melhora o ajuste em baixas frequências e  $W$  é o elemento de Warburg.

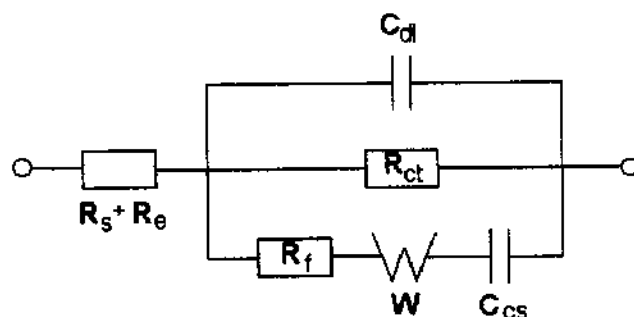


Figura 5.5: Circuito elétrico equivalente proposto para o PPy-ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> em meio orgânico <sup>(8)</sup>.  $C_{dl}$  é a capacitância de dupla camada,  $R_{ct}$  é a resistência de transferência de carga,  $R_f$  é uma resistência farádica e  $W$  um elemento de Warburg.

Além dos três exemplos mostrados acima, vários outros circuitos são propostos na literatura para sistemas contendo PPy em diferentes condições, tais como os contra-íons utilizados na síntese, eletrólito e grau de oxidação. O circuito proposto por Kim e cols. <sup>(10,11,9)</sup> considera os processos de transporte de carga em filmes de PPy e poli(N-metilpirrol) sintetizados na presença de Cl<sup>-</sup> e ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> medidos em meio aquoso e orgânico (Fig. 5.6-a). Medidas realizadas para filmes de PPy-Cl com monitoramento da transmitância óptica em dois comprimentos de onda diferentes nas mesmas condições de eletromodulação utilizada para as medidas de impedância permitiram a separação da participação dos estados polarônicos e bipolarônicos em diferentes profundidades dentro do filme, ou seja, a sua distância até o eletrólito <sup>(12)</sup>. O circuito proposto neste caso está ilustrado na Fig. 5.6-b.

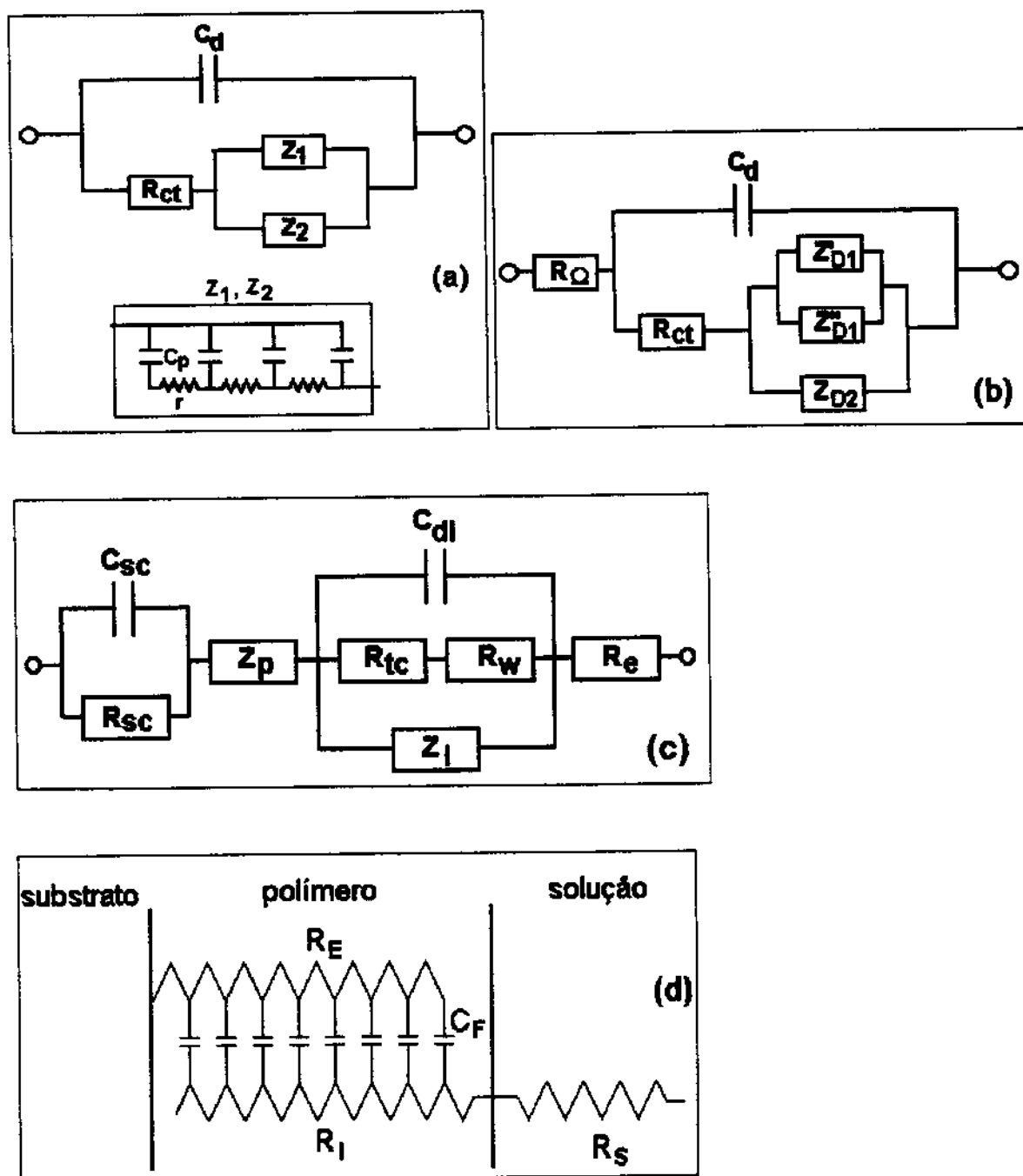


Figura 5.6: Circuitos equivalentes encontrados na literatura, propostos para modelar as medidas de impedância no PPy segundo (a) Kim <sup>(10,11)</sup>, (b) Amemiya <sup>(12)</sup>, Deslouis <sup>(13,14)</sup> e Pickup <sup>(24)</sup> para filmes obtidos em diferentes condições e diferentes graus de oxidação.

Os contra-íons participam do processo nas regiões mais profundas dentro do filme (*bulk*) e na dupla camada. Medidas realizadas com o PPy na forma de filme livre (configuração simétrica) e na forma de eletrodo modificado (configuração assimétrica) permitiram separar os



componentes resistivos iônicos e eletrônicos do sistema <sup>(13,14)</sup> (Fig. 5.6-c). Ren e Pickup <sup>(24)</sup> utilizaram o circuito tipo linha de transmissão para ajustar medidas em PPy reduzido sintetizado na presença de poli(estirenosulfonato) (Fig. 5.6-d).

O objetivo desta parte do trabalho é reconhecer e calcular parâmetros tais como a resistência do polímero, a transferência de carga no processo redox, a difusão de íons dentro do filme, a acumulação de cargas no material, processos associados com às interfaces, capacitância de dupla camada e de carga espacial, perda de capacidade, degradação do material através das medidas de impedância eletroquímica do PPy-DS e as alterações causadas sobre eles devidas a quatro fatores:

- 1- espessura do filme de PPy-DS,
- 2- densidade de corrente de síntese,
- 3- efeito de irradiação do material,
- 4- efeito do potencial aplicado.

## 5.2- Parte Experimental

### Síntese dos filmes

Quatro filmes de PPy-DS foram preparados sobre placas de Pt de  $0,125 \text{ cm}^2$  (Tab. 5.1). Os cuidados com relação à limpeza da Pt antes do experimento constituíram-se de limpeza mecânica, polimento com pasta de diamante de granulometria decrescente e limpeza eletroquímica por tratamento da superfície submetida a potenciais alternados de oxidação e redução em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . Utilizou-se síntese galvanostática em cela de dois eletrodos a partir de uma solução aquosa de dodecilsulfato de sódio, SDS,  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  e de monômero  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ . A espessura dos filmes foi controlada pelo tempo de reação e pela densidade de corrente de síntese, como já foi descrito no Cap. 2. As espessuras dos filmes foram escolhidas em função de medidas de fotocorrente do material, que exibe fotocorrentes máximas quando os filmes são sintetizados com densidades de carga entre 10 e  $190 \text{ mC cm}^{-2}$  (espessuras calculadas entre  $0,05$  e  $1 \mu\text{m}$ ).

**Tabela 5.1: Densidades de corrente ( $J_{\text{int}}$ ), tempo ( $t_{\text{int}}$ ) e densidades de carga ( $Q$ ) de síntese utilizadas na preparação de quatro filmes e suas espessuras  $L$  calculadas e medidas (Cap. 2)**

Filme	$J_{\text{int}} / \text{mA cm}^{-2}$	$t_{\text{int}} / \text{s}$	$Q / \text{mC cm}^{-2}$	$L_{\text{calc}} / \mu\text{m}$	$L_{\text{med}} / \mu\text{m}$
1	1,0	19	19	0,1	0,07
2	0,1	190	19	0,1	0,15
3	1,0	190	190	1,0	0,75
4	0,1	1900	190	1,0	1,35

### Medidas de impedância eletroquímica

As medidas de impedância foram realizadas em sete potenciais diferentes, em uma cela contendo solução aquosa de KCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> e CrCl<sub>3</sub> 5 mmol L<sup>-1</sup>. Como contra eletrodo utilizou-se uma placa de Pt de 1 cm<sup>2</sup> e ECS como eletrodo de referência. Os potenciais nos quais as medidas de impedância foram realizadas estão indicados na Fig. 5.7. O objetivo das medidas realizadas nos mesmos potenciais nas direções de oxidação e de redução é verificar efeitos de histerese provocados pelas diferentes situações de dopagem na presença do ânion anfifílico. A mesma metodologia foi utilizada na medida do sistema sem o filme polimérico, para a observação dos efeitos de potencial aplicado, histerese e iluminação sobre a interface Pt | eletrólito.

Utilizou-se um analisador de frequência SI 1255 Schlumberger conectado a uma interface eletroquímica SI 1286 Schlumberger, controlados por um computador. As medidas foram feitas na faixa de frequência entre 10 mHz e 65 kHz com perturbações de 5 mV. Escolheu-se esta amplitude a fim de minimizar a influência da distorção geométrica das cadeias. Foram medidos onze pontos por década de frequência. Para iluminação dos filmes utilizou-se uma lâmpada halógena (44 mW cm<sup>-2</sup>) com filtro de água para minimizar os efeitos de aquecimento da amostra. A cela foi posicionada no foco do feixe de luz proveniente da lâmpada. As medidas foram realizadas em cada potencial com o filme no escuro e logo depois irradiado e os resultados foram ajustados aos circuitos propostos por uma rotina de mínimos quadrados não-lineares <sup>(15)</sup>.

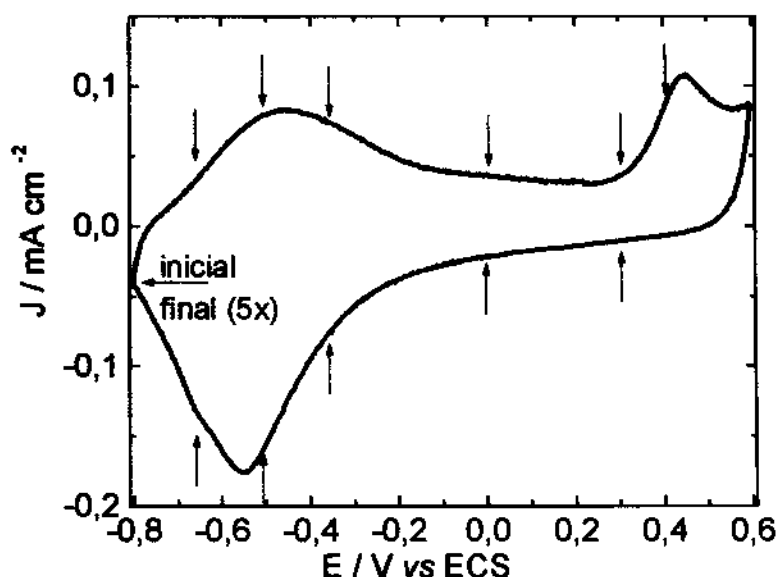


Figura 5.7: Voltamograma de um filme de PPy-DS sintetizado sobre Pt com  $Q = 190 \text{ mC cm}^{-2}$  e  $J = 0,1 \text{ mA cm}^{-2}$  (F4) obtido em solução aquosa contendo KCl  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . As setas indicam os potenciais nos quais se realizaram medidas de impedância. Em azul estão indicados os potenciais nos quais se observou efeitos de iluminação dos filmes.

#### Medidas de impedância para determinação do potencial de banda plana

Os experimentos para a determinação do potencial de banda plana foram feitos com filmes de PPy-DS obtidos com  $J = 0,1 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $Q = 19 \text{ mC cm}^{-2}$  de corrente e carga de síntese respectivamente. Medidas de impedância foram realizadas com o filme polarizado em potenciais próximos ao  $E_{on}$ , ou seja, potencial no qual se detecta o início da fotocorrente catódica no PPy-DS nas curvas de fotocorrente vs potencial ( $E_{on} \approx -0,3 \sim -0,5 \text{ V vs Ag/AgCl}$ ). Os intervalos de potencial entre as medidas foram de 20 mV, entre -0,52 e 0 V vs Ag/AgCl. Utilizou-se uma amplitude de 5 mV e frequências de 100 kHz a  $\sim 1 \text{ Hz}$  (11 medidas por década). Em cada potencial foi feita a primeira medida no escuro e em seguida a medida com o filme iluminado por uma lâmpada de Xe 150 W ( $152 \text{ mW cm}^{-2}$ ). Os valores de capacitância da camada de carga espacial foram calculados a partir dos valores de impedância em frequências muito altas ( $10^5 \sim 10^3 \text{ Hz}$ ), atribuídos ao interior do polímero, através da Eq. 5.5.

### 5.3- Resultados e Discussão

#### 5.3.1- Observações iniciais

O uso de mais de um modelo ou circuito equivalente para explicar o comportamento do polímero em diferentes graus de oxidação é um imperativo. Para o polímero reduzido temos que considerar que o filme se encontra mais compacto por causa da redução de repulsão entre cadeias carregadas e por conseguinte o filme se encontra menos intumescido. A interação entre a solução e filme nestas condições é menor, com aumento da resistência iônica dentro do filme. As resistências eletrônica e de transferência de carga nas interfaces aumenta com relação ao filme oxidado. Por fim, em condições adequadas é preciso considerar a formação de uma zona de depleção no interior do material, nas regiões mais próximas do contato com o eletrólito.

As interfaces presentes nos sistemas são alteradas de acordo com o tipo e as condições de síntese dos filmes. As relações entre os comportamentos cinéticos e difusivos do sistema são difíceis de avaliar e interpretar sem ambigüidades e teremos sempre em mente no decorrer da apresentação dos nossos resultados que eles são comparativos considerando os quatro itens mencionados na Introdução. Sabemos, por exemplo, que a morfologia de dois filmes de espessuras diferentes são diferentes mesmo quando eles são obtidos nas mesmas condições com exceção da carga de síntese (Cap. 2). Se no início da síntese as cadeias do polímero se apresentam mais próximas e o material é mais compacto quando comparado com a superfície mais aberta (Fig. 5.8) devemos esperar que tanto a difusão de íons quanto a formação de duplas camadas sejam afetadas nestas condições, assim como no caso de filmes obtidos com igual densidade de carga de síntese mas que resultem em filmes de espessuras diferentes.

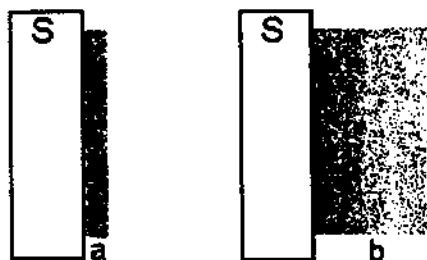


Figura 5.8: Representação esquemática de um filme fino (a) e espesso (b) de PPY-DS sintetizado eletroquimicamente sobre um substrato condutor (S).

As interfaces que controlam a transferência de carga são: Pt | Eletrólito (que determina um comportamento ôhmico do sistema), Pt | PPy (que pode apresentar uma região de carga espacial com a presença de uma capacitância  $C_{sc}$  em frequências muito altas) e PPy | Eletrólito (com a formação de duplas camadas e a presença de capacitâncias  $C_{dl}$  em altas frequências). Estas interfaces não são bem definidas por causa do encharcamento dos filmes e pela presença das alterações morfológicas em função da espessura dos mesmos. Além disso, o interior do material pode contribuir para a impedância total do sistema através da presença de um controle difusional de íons através do polímero, caracterizado pela seção de Warburg em frequências intermediárias e através do acúmulo de cargas em frequências muito baixas caracterizando uma capacitância limite ou geométrica do sistema.

Os gráficos no plano complexo mostram basicamente dois comportamentos distintos com a variação do potencial aplicado (Fig. 5.9). Em potenciais nos quais o filme está no estado neutro, aparece um semi-círculo bem definido na região de alta frequência. Em frequências menores está presente em parte um outro semi-círculo (filmes finos) (Fig. 5.9-a) ou segmentos de reta típicos de controles difusionais e de limitação de carga (filmes espessos) (Fig. 5.9-b).

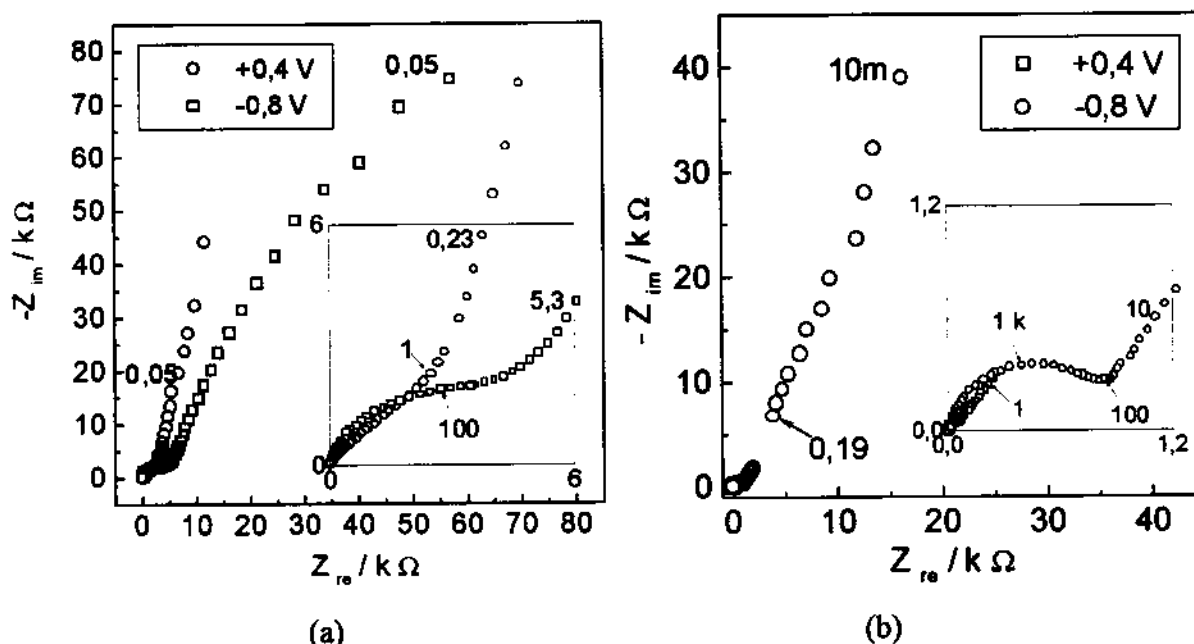


Figura 5.9: Gráficos no plano complexo dos filmes sintetizados com  $Q = 19 \text{ mC cm}^{-2}$  (a) e  $Q = 190 \text{ mC cm}^{-2}$  (b).  $J_{\text{sat}} = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ . Filmes polarizados em +0,4 e -0,8 V vs ECS em solução de KCl  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{CrCl}_3$   $5 \text{ mmol L}^{-1}$ .

Quando os filmes estão oxidados, os semi-círculos desaparecem, dando lugar a segmentos que indicam o favorecimento do controle difusivo dos processos de transporte de

massa. Em condições de alta oxidação, se observa uma limitação da impedância tipicamente atribuída a saturação de cargas do sistema, com o aparecimento de um segmento vertical em frequências muito baixas. Isto é evidente nos filmes mais finos (Fig. 5.9-a). Os filmes mais espessos, entretanto, não chegam a atingir a condição de limitação de carga na região de frequência medida, exibindo apenas a seção difusiva (Fig. 5.9-b).

### 5.3.2 - Medidas no sistema sem filme polimérico

A fim de conhecermos o comportamento do sistema na ausência dos filmes poliméricos as medidas foram realizadas sobre o eletrodo metálico limpo em contato com a mesma solução eletrolítica. O efeito da variação de potencial aplicado pode ser observado na Fig. 5.10. Dependendo do potencial, até três semi-círculos são observados. Com a polarização catódica os valores de impedância são menores, o que indica além da presença de interfaces, menores valores de resistência de transferência de cargas entre as fases. Este fato pode ser explicado através da aproximação do potencial do sistema aos potenciais redox do sal de cromo.

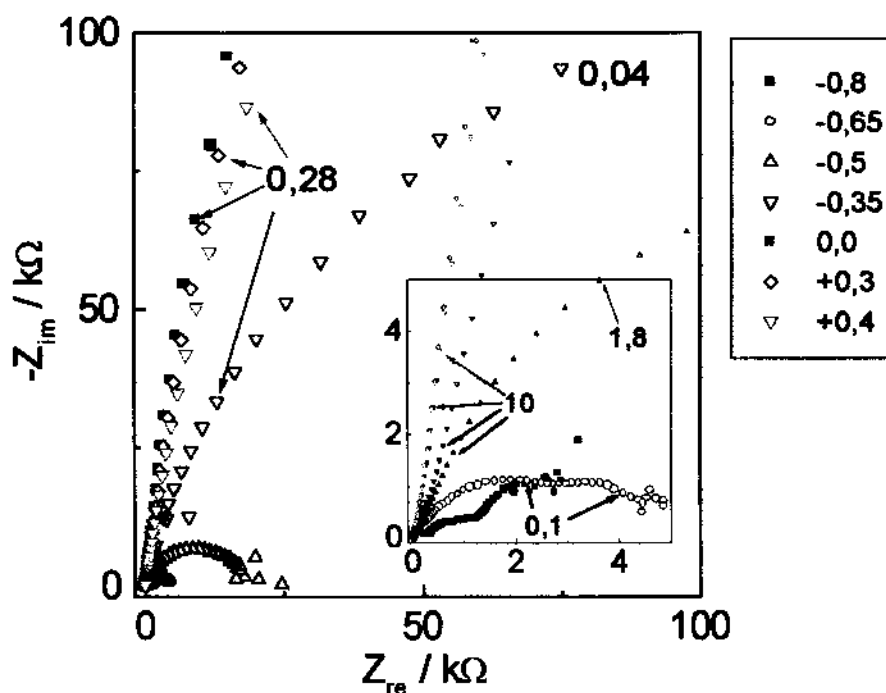


Figura 5.10: Impedâncias medidas no sistema Pt/Solução nos mesmos potenciais utilizados para as medidas com os filmes.

Em  $-0,65$  e  $-0,8$  V se observa mesmo a presença de dois semi-círculos, que podem ser associados às semi-reações:



A presença do sal de  $\text{Cr}^{3+}$  deve ser mais marcante quando o filme está oxidado. As cadeias do polímero são abertas e o eletrólito intumescce o material. De acordo com Naoi <sup>(16)</sup> a oxidação e redução do filme se propaga na direção normal do eletrodo formando canais. Através destes canais o eletrólito e a espécie redox podem ser eliminados em grande parte durante a redução do material <sup>(17,18,19,20,21)</sup>. No caso de um filme reduzido que retém o ânion anfifílico dopante, estão presentes repulsões coulômbicas que evitam a compactação do material e permitem a permanência dos cátions do eletrólito, inclusive o par redox.

### 5.3.3 - Filmes oxidados

Albery e cols. <sup>(22)</sup> deduziram equações que descrevem respostas do tipo linha de transmissão para o polipirrol. A interseção em alta frequência com o eixo real fornece o valor de  $R_{\text{high}} = R_s + R_{\infty}$ , onde  $R_{\infty}^{-1} = R_E^{-1} + R_I^{-1}$ . A impedância real teoricamente constante em baixas frequências é a segunda interseção com o eixo real,  $R_{\text{low}}$ , obtida por extrapolação, e seu valor é dado por  $R_s + R_{\Sigma}/3$ , onde  $R_{\Sigma} = R_E + R_I$  (Fig. 5.11). O circuito equivalente é o mesmo mostrado na Fig. 5.4, considerando as linhas resistivas iônica e eletrônica e com a adição da resistência não compensada da solução  $R_s$  (Fig. 5.6-d). Em baixas frequências os polímeros condutores normalmente não atingem um valor constante de impedância real. Rubinstein e cols <sup>(23)</sup> discutiram as razões prováveis deste desvio.

Estes cálculos foram realizados para os quatro filmes oxidados, e os resultados estão resumidos na Tab. 5.2. O  $R_s = 9,1 \, \Omega$  foi determinado a partir de medidas de impedância do sistema sem o filme de PPy-DS polarizado em  $E = +0,4\text{V}$ . A resolução do sistema de duas equações com duas incógnitas leva a uma equação de segundo grau do tipo  $R_E^2 - R_{\Sigma}R_E + R_{\Sigma}R_{\infty} = 0$ . As duas raízes desta equação são positivas e equivalentes a  $R_E$  e  $R_I$  em cada caso. A resolução destas equações para o caso em que  $R_E$  e  $R_I$  não são iguais não permite uma atribuição sem ambigüidades <sup>(24)</sup>.

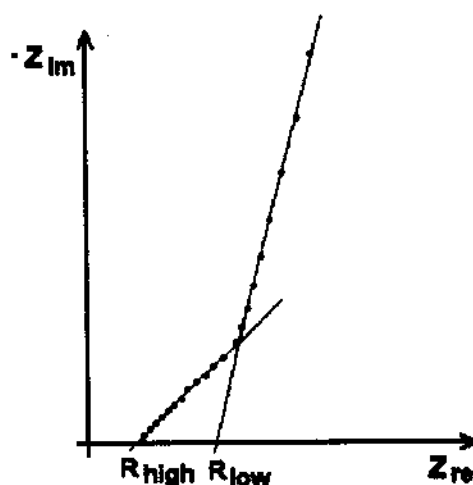


Figura 5.11: Determinação de  $R_{high}$  e  $R_{low}$  a partir do gráfico de Nyquist de filmes que mostram um comportamento típico de linha de transmissão.

Tabela 5.2: Valores de  $R_E$ ,  $R_I$  ( $\Omega$ ) e  $C_V$  obtidos para filmes de PPy-DS sintetizados com 19 (F1 e F2) e 190  $mC\ cm^{-2}$  (F3 e F4) oxidados em +0,3 e +0,4 V.

F1	$R_{high}$	$R_{low}$	$R_{\infty}$	$R_E/3$	$R_E$	$R_E$	$R_I$
+0,3	203,4	1479	194,3	1470	4410	4206	204
+0,4	178,6	2663	169,5	2654	7962	7789	173

F2	$R_{high}$	$R_{low}$	$R_{\infty}$	$R_E/3$	$R_E$	$R_E$	$R_I$
+0,3	35,6	1745	26,5	1736	5208	5181	26,6
+0,4	42,9	3525	33,8	3516	10548	10514	33,9

F3	$R_{high}$	$R_{low}$	$R_{\infty}$	$R_E/3$	$R_E$	$R_E$	$R_I$
+0,3	12,4	324	3,27	315	945	942	3,3

F4	$R_{high}$	$R_{low}$	$R_{\infty}$	$R_E/3$	$R_E$	$R_E$	$R_I$
+0,4	11,8	343	2,7	334	1002	999	2,7

O coeficiente de difusão para o transporte iônico na matriz polimérica oxidada pode ser obtido a partir da medida de impedância em baixas e médias frequências. Na região de frequências na qual o controle difusivo se manifesta, a impedância é dada pela Eq. 5.2.



$$|Z| = \frac{C_L^{-1} \cdot L}{D^{1/2} \cdot \omega^{1/2}} \quad \text{Eq. 5.2}$$

O valor de  $C_L$  também pode ser obtido dos gráficos de impedância se as medidas se estendem às regiões de frequências suficientemente baixas nas quais o efeito da espessura finita do filme pode ser observado na forma de uma limitação de carga. Isto se manifesta através da aproximação destes pontos a uma reta vertical no gráfico no plano complexo e a um ângulo de fase de  $\pi/2$ . Neste caso se utiliza a Eq. 5.3 para o cálculo da capacitância limite.

$$C_L^{-1} = \frac{d(-Z_{im})}{d(\omega^{-1})} \quad \text{Eq. 5.3}$$

A Eq. 5.4 relaciona a capacitância limite com a resistência limite,  $R_L$  e o coeficiente de difusão.  $R_L$  é obtido no plano complexo da extrapolação da reta  $\pi/2$  em frequências baixas com o eixo real (Fig. 5.2)

$$C_L = \frac{L^2}{3 \cdot D \cdot R_L} \quad \text{Eq. 5.4}$$

Cálculos realizados para os dois filmes mais espessos utilizando as Eqs. 5.2 e 5.3 forneceram valores de coeficiente de difusão  $D = 2,3 \times 10^{-9}$  (F3) e  $D = 7,8 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  (F4). Se usamos a Eq. 5.4, com a determinação direta a partir do  $R_L$ , estes valores são de  $D = 4,5 \times 10^{-9}$  (F3) e  $D = 1,8 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  (F4). Estes valores são comparáveis àqueles obtidos na caracterização eletroquímica do PPy-DS no Cap. 2.

### 5.3.4 - O efeito da luz nos filmes reduzidos

A Fig. 5.12 mostra os gráficos no plano complexo de 8 medidas de impedância obtidas em medidas alternadas no escuro e sob iluminação em um filme espesso.

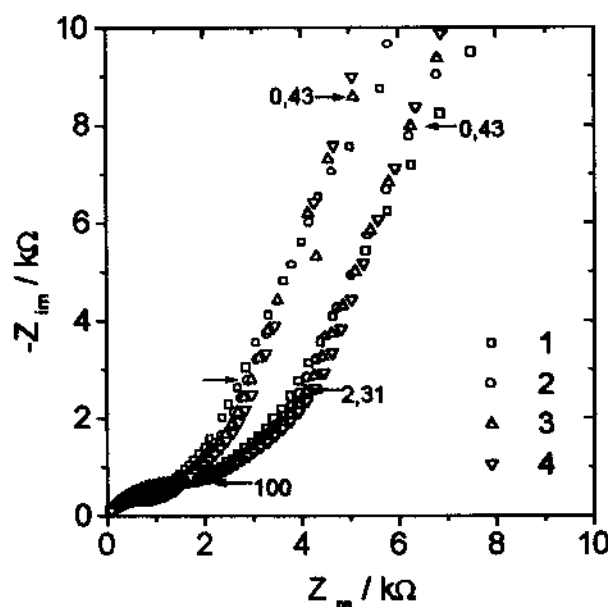


Figura 5.12: Gráficos no plano complexo obtidos para o filme F4 alternadamente no escuro (preto) e sob iluminação policromática (azul) ( $44 \text{ mW cm}^{-2}$ ). Regiões de médias e altas frequências.  $E = -0,8 \text{ V vs ECS}$ .

Os valores de resistência e de capacitância foram calculados a partir do semi-círculo de altas frequências em dez medidas alternadas no escuro e na luz para os quatro filmes polarizados em  $-0,8 \text{ V}$  através da Eq. 5.5:

$$C = \frac{1}{2\pi f_{\max} R} \quad \text{Eq. 5.5}$$

Estes resultados indicam o efeito da irradiação dos filmes sobre o comportamento cinético dos mesmos (Fig. 5.13). A resistência sempre sofre uma diminuição com a iluminação. A variação de capacitância é dependente da espessura dos filmes.

A diminuição da resistência com a iluminação dos filmes pode estar refletindo a separação efetiva das cargas fotogeradas na presença do campo elétrico da região de depleção ou a diminuição da resistência de transferência de carga na interface com o eletrólito. A variação de capacitância depende da espessura dos filmes ou da área superficial do mesmo e da sua morfologia. A  $C_{SC}$  dos filmes finos aumenta sob iluminação significando que nestas condições eles acumulam mais carga na zona de depleção.

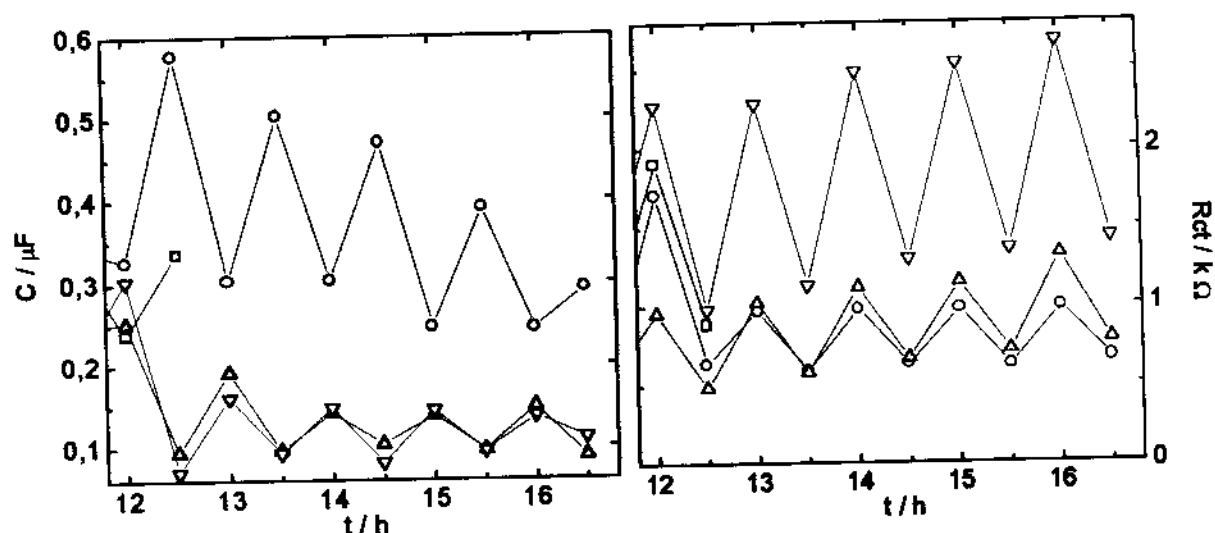


Figura 5.13: Valores de R e de C calculados a partir do semi-circulo de alta frequência dos gráficos de impedância no plano complexo em função do tempo de polarização em  $-0,8$  V vs ECS em KCl  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{CrCl}_3$   $5 \text{ mmol L}^{-1}$ . As medidas foram realizadas com o filme mantido alternadamente no escuro ( $t = 12; 13; 14; 15$  e  $16$  h) e sob iluminação ( $t = 12,5; 13,5; 14,5; 15,5$  e  $16,5$  h).  $I_{\text{hv}} = 44 \text{ mW cm}^{-2}$ . —□—  $J = 1,0 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $Q = 19 \text{ mC cm}^{-2}$ ; —○—  $J = 0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $Q = 19 \text{ mC cm}^{-2}$ ; —△—  $J = 0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $Q = 19 \text{ mC cm}^{-2}$ ; —▽—  $J = 0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $Q = 190 \text{ mC cm}^{-2}$ .

Estas observações iniciais mostraram que a densidade de corrente de síntese, a espessura dos filmes e a iluminação do filme na célula afetam o comportamento cinético do material conforme já observado por outros pesquisadores<sup>(25,26,27)</sup>. Para quantificar esses efeitos, um método é utilizado na análise de resultados de impedância que consiste na proposição de circuitos equivalentes. Com base no conhecimento que temos do sistema e de suas interfaces, este método permite uma aproximação através da simulação matemática de um conjunto de elementos que exibem respostas distintas a perturbações alternadas de pequena amplitude em uma ampla faixa de frequências. As duplas camadas, a região de carga espacial, as resistências de transferência eletrônica e iônica, entre outras características, podem ser simuladas como circuitos elétricos contendo associações destes elementos.

### 5.3.5 - Proposição de circuitos equivalentes

Os resultados obtidos em filmes finos reduzidos e fracamente oxidados ( $-0,8$  a  $-0,35$  V) se ajustam bem a um circuito constituído de uma associação em série de dois sub-circuitos contendo uma resistência e um elemento de fase constante em paralelo além da resistência não

compensada conforme proposto por Waller e Compton <sup>(4)</sup> (Figs. 5.3 e 5.14-a). Para os filmes de  $190 \text{ mC cm}^{-2}$  este circuito não se ajusta. Por outro lado, a introdução de um novo elemento de fase constante  $\text{CPE}_3$  em série com  $R_2$  (Fig. 5.14-b) torna os ajustes dos filmes espessos muito bons e melhora o ajuste em baixa frequência dos filmes finos.

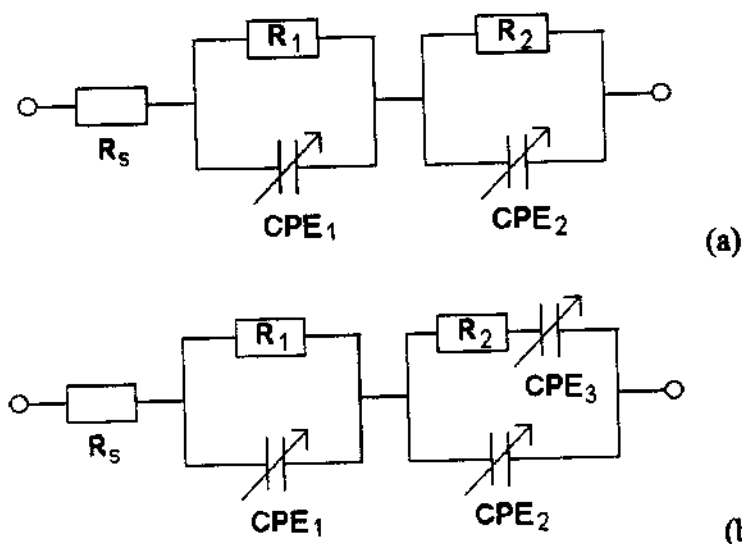


Figura 5.14: Circuito proposto para o PPy em contato com eletrólito orgânico.  $R_s$  é a resistência não compensada e  $\text{CPE}_n$  são elementos de ângulo de fase constante.

Os ajustes efetuados com diferentes circuitos mostram a possibilidade de interpretar as alterações do comportamento difusivo do sistema em função das variáveis estudadas. Os ajustes em altas frequências não são afetados devido à presença de um sub-circuito básico composto por uma associação em paralelo de uma resistência e uma capacitância em série com uma resistência não compensada que descreve o comportamento cinético dos filmes reduzidos. A introdução de outros elementos melhora o ajuste em frequências médias e baixas e são interpretados em termos de elementos de fase constante e de limitação de carga.

### 5.3.6 - Efeito do tempo de polarização dos filmes

O tempo total de medida para cada amostra foi relativamente longo (~17 horas). Neste período os filmes foram mantidos durante ~60 min em cada potencial, sendo irradiados por ~30 min para as medidas sob iluminação. Como já havíamos observado anteriormente, o filme sofre uma diminuição de fotocorrente sob iluminação contínua. A fotocorrente inicial é parcialmente recuperada através de novos ciclos voltamétricos como um condicionamento

dos filmes. Com um período de tempo tão longo utilizado no experimento, o uso do termo “histerese” se torna impróprio devido ao fato de que uma degradação efetiva das propriedades dos filmes pode estar acontecendo.

A primeira medida de impedância foi sempre realizada com o filme recém-condicionado por 10 ciclos voltamétricos, mantidos em  $-0,8$  V vs ECS, primeiro no escuro e em seguida iluminado. Neste procedimento se obtém duas medidas de impedância. Outras duas medidas foram obtidas após a polarização do filme em  $-0,65$  V e assim sucessivamente até  $+0,4$  V no sentido da oxidação. O mesmo procedimento foi repetido na redução de cada filme. As últimas medidas se referem novamente ao potencial de  $-0,8$  V no escuro e na luz, após 16 h de trabalho sem recondicionamento dos filmes.

Dois aspectos principais diferenciam as medidas realizadas no início e no fim do experimento (Figs. 5.15 e 5.16). O primeiro deles é o aumento do módulo de impedância e o segundo é a diminuição do efeito da incidência de luz na última medida. Esta observação é concordante com a diminuição de fotocorrente nas medidas realizadas anteriormente e pode estar associada também à perda do par redox. Nas quatro medidas o ajuste calculado com base no circuito da Fig. 5.14-b se mostra satisfatório, indicando que não houve modificação dos elementos do circuito proposto, mas apenas das suas magnitudes. A Tab. 5.3 mostra os valores de cada elemento calculados em cada caso. No caso do filme F2, mais fino, observamos a presença de parte de um segundo semi-círculo bem resolvido em baixas frequências (Fig. 5.16). Os valores calculados para o circuito da Fig. 5.14-b estão na Tab. 5.4.

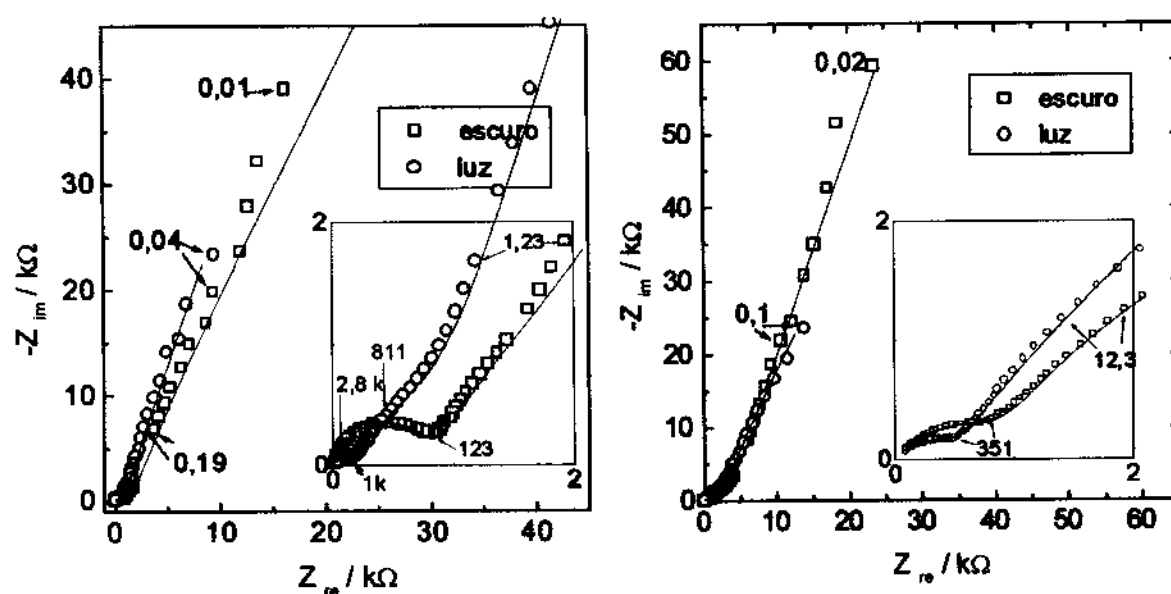


Figura 5.15: Medidas de impedância em  $-0,8$  V vs ECS após o condicionamento do filme F3 no escuro (azul) e sob iluminação policromática (vermelho). Primeira medida (esquerda) e após 14 horas (direita). As linhas representam os ajustes calculados pelo circuito da Fig. 5.14-b.

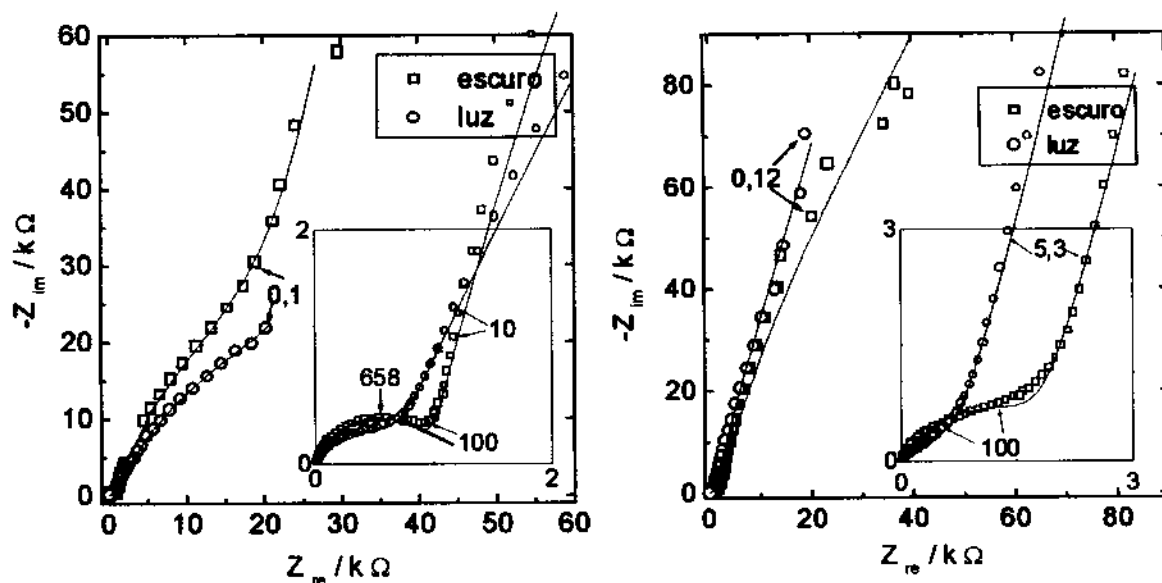


Figura 5.16: Gráficos para o filme F2 ( $Q = 19 \text{ mC cm}^{-2}$  e  $J = 0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ ), medidas iniciais (esquerda) e finais (direita) no escuro (azul) e sob iluminação (vermelho). As linhas representam os resultados dos ajustes calculados com o circuito da Fig. 5.14-b.

**Tabela 5.3:** parâmetros calculados para os elementos do circuito da Fig. 5.14-b a partir das medidas iniciais e finais de impedância em  $-0,8$  V dos filmes F3 ( $Q = 190 \text{ mC cm}^{-2}$  e  $J = 1,0 \text{ mA cm}^{-2}$ ) e F4 ( $Q = 190 \text{ mC cm}^{-2}$  e  $J = 0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ )

Filme 3	Inicial		Final	
	Escuro	Luz	Escuro	Luz
$R_s$	$17 \pm 1$	$14 \pm 1$	17	17
$R_1$	$7,7 \pm 0,3 \times 10^2$	$1,6 \pm 0,1 \times 10^2$	$9,5 \pm 0,4 \times 10^2$	$4,8 \pm 0,1 \times 10^2$
$Q_1$	$5,7 \pm 0,9 \times 10^{-7}$	$2,6 \pm 0,4 \times 10^{-6}$	$4,1 \pm 0,3 \times 10^{-6}$	$3,1 \pm 0,2 \times 10^{-6}$
$n$	$8,9 \pm 0,2 \times 10^{-1}$	$7,7 \pm 0,1 \times 10^{-1}$	$6,0 \pm 0,1 \times 10^{-1}$	$6,2 \pm 0,1 \times 10^{-1}$
$Q_2$	$9,6 \pm 1,0 \times 10^{-5}$	$6,5 \pm 0,7 \times 10^{-5}$	$2,1 \pm 0,3 \times 10^{-5}$	$4,1 \pm 0,1 \times 10^{-5}$
$n$	$6,7 \pm 0,2 \times 10^{-1}$	$7,2 \pm 0,2 \times 10^{-1}$	$7,3 \pm 0,3 \times 10^{-1}$	$6,3 \pm 0,1 \times 10^{-1}$
$R_2$	$1,0 \pm 0,7 \times 10^4$	$2,1 \pm 0,3 \times 10^3$	$4,8 \pm 0,6 \times 10^3$	$1,2 \pm 0,1 \times 10^4$
$Q_3$	$2,8 \pm 1,0 \times 10^{-5}$	$2,6 \pm 0,4 \times 10^{-6}$	$4,1 \pm 0,4 \times 10^{-5}$	$1,4 \pm 0,2 \times 10^{-5}$
$n$	$1,0 \pm 0,2$	$7,7 \pm 0,1 \times 10^{-1}$	$8,1 \pm 0,2 \times 10^{-1}$	$9,6 \pm 0,3 \times 10^{-1}$

Filme 4	Inicial		Final	
	Escuro	Luz	Escuro	Luz
$R_s$	$17 \pm 1$	$13 \pm 1$	$26 \pm 4$	$4 \pm 3$
$R_1$	$1,1 \pm 0,1 \times 10^3$	$1,9 \pm 0,1 \times 10^2$	$2,3 \pm 0,1 \times 10^3$	$1,2 \pm 0,1 \times 10^3$
$Q_1$	$6,1 \pm 0,6 \times 10^{-7}$	$3,1 \pm 0,5 \times 10^{-6}$	$3,2 \pm 0,2 \times 10^{-6}$	$5,2 \pm 0,3 \times 10^{-6}$
$n$	$8,9 \pm 0,1 \times 10^{-1}$	$7,5 \pm 0,1 \times 10^{-1}$	$6,0 \pm 0,1 \times 10^{-1}$	$5,5 \pm 0,1 \times 10^{-1}$
$Q_2$	$6,4 \pm 1,6 \times 10^{-5}$	$5,7 \pm 0,7 \times 10^{-5}$	$1,7 \pm 0,7 \times 10^{-5}$	$3,8 \pm 0,1 \times 10^{-5}$
$n$	$7,3 \pm 0,5 \times 10^{-1}$	$7,3 \pm 0,2 \times 10^{-1}$	$8,3 \pm 1,0 \times 10^{-1}$	$6,8 \pm 0,1 \times 10^{-1}$
$R_2$	$2,8 \pm 1,1 \times 10^3$	$1,8 \pm 0,3 \times 10^3$	$3,0 \pm 0,9 \times 10^3$	$6,0 \pm 0,5 \times 10^3$
$Q_3$	$6,1 \pm 1,7 \times 10^{-5}$	$5,2 \pm 0,8 \times 10^{-5}$	$4,0 \pm 0,8 \times 10^{-5}$	$1,2 \pm 0,1 \times 10^{-5}$
$n$	$8,9 \pm 1 \times 10^{-1}$	$9,1 \pm 0,4 \times 10^{-1}$	$7,7 \pm 0,2 \times 10^{-1}$	$9,7 \pm 0,2 \times 10^{-1}$

Valores de  $R$  em  $\Omega$  e de CPE em mho.

**Tabela 5.4:** parâmetros calculados para os elementos do circuito da Fig. 5.14-b a partir das medidas iniciais e finais de impedância em  $-0,8$  V dos filmes F1 ( $Q = 19 \text{ mC cm}^{-2}$  e  $J = 1,0 \text{ mA cm}^{-2}$ ) e F2 ( $Q = 19 \text{ mC cm}^{-2}$  e  $J = 0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ )

Filme F1	Inicial		Final	
	Escuro	Luz	Escuro	Luz
$R_s$	$28 \pm 3$	$18 \pm 1$	$22 \pm 2$	$17 \pm 2$
$R_1$	$5,3 \pm 6,1 \times 10^2$	$2,0 \pm 1,0 \times 10^2$	$1,1 \pm 0,1 \times 10^3$	$4,6 \pm 0,4 \times 10^2$
$Q_1$	$5,7 \pm 4,9 \times 10^{-7}$	$9,2 \pm 5,5 \times 10^{-7}$	$2,0 \pm 0,2 \times 10^{-6}$	$3,8 \pm 0,6 \times 10^{-6}$
$n$	$1,0 \pm 0,2$	$9,8 \pm 1,0 \times 10^{-1}$	$7,4 \pm 0,1 \times 10^{-1}$	$6,9 \pm 0,2 \times 10^{-1}$
$Q_2$	$1,8 \pm 0,8 \times 10^{-6}$	$6,5 \pm 1,4 \times 10^{-6}$	$1,3 \pm 0,1 \times 10^{-5}$	$1,4 \pm 0,1 \times 10^{-5}$
$n$	$7,5 \pm 0,2 \times 10^{-1}$	$6,4 \pm 0,1 \times 10^{-1}$	$6,8 \pm 0,1 \times 10^{-1}$	$7,1 \pm 0,1 \times 10^{-1}$
$R_2$	$4,7 \pm 0,4 \times 10^3$	$2,9 \pm 0,2 \times 10^3$	$5,2 \pm 0,7 \times 10^3$	$3,6 \pm 0,4 \times 10^3$
$Q_3$	$2,1 \pm 0,1 \times 10^{-5}$	$1,6 \pm 0,1 \times 10^{-5}$	$7,9 \pm 1,2 \times 10^{-6}$	$4,0 \pm 0,6 \times 10^{-6}$
$n$	$7,1 \pm 0,1 \times 10^{-1}$	$7,6 \pm 0,1 \times 10^{-1}$	$9,2 \pm 0,3 \times 10^{-1}$	$9,8 \pm 0,3 \times 10^{-1}$

Filme F2	Inicial		Final	
	Escuro	Luz	Escuro	Luz
$R_s$	$17 \pm 1$	$13 \pm 1$	$18 \pm 1$	$15 \pm 1$
$R_1$	$9,5 \pm 0,2 \times 10^2$	$6,5 \pm 0,2 \times 10^2$	$8,0 \pm 1,3 \times 10^2$	$2,3 \pm 0,1 \times 10^3$
$Q_1$	$8,3 \pm 0,7 \times 10^{-7}$	$3,2 \pm 0,3 \times 10^{-6}$	$1,9 \pm 0,2 \times 10^{-6}$	$5,5 \pm 0,6 \times 10^{-6}$
$n$	$8,4 \pm 0,1 \times 10^{-1}$	$7,4 \pm 0,1 \times 10^{-1}$	$7,8 \pm 0,2 \times 10^{-1}$	$6,9 \pm 0,1 \times 10^{-1}$
$Q_2$	$2,6 \pm 0,1 \times 10^{-5}$	$3,1 \pm 0,1 \times 10^{-5}$	$1,0 \pm 0,1 \times 10^{-5}$	$1,1 \pm 0,1 \times 10^{-5}$
$n$	$8,6 \pm 0,1 \times 10^{-1}$	$7,5 \pm 0,1 \times 10^{-1}$	$7,1 \pm 0,2 \times 10^{-1}$	$7,7 \pm 0,1 \times 10^{-1}$
$R_2$	$6,3 \pm 1,2 \times 10^4$	$6,5 \pm 1,0 \times 10^4$	$2,3 \pm 0,2 \times 10^3$	$1,6 \pm 0,1 \times 10^3$
$Q_3$	$3,3 \pm 0,3 \times 10^{-5}$	$7,7 \pm 1,7 \times 10^{-5}$	$1,1 \pm 0,1 \times 10^{-5}$	$6,5 \pm 0,6 \times 10^{-6}$
$n$	$9,2 \pm 0,9 \times 10^{-1}$	$1,0 \pm 0,3$	$9,1 \pm 0,2 \times 10^{-1}$	$9,2 \pm 0,1 \times 10^{-1}$

Valores de R em  $\Omega$  e de CPE em mho.

### 5.3.7 - Efeito da porosidade dos filmes

A porosidade do material afeta as medidas de impedância devido às relações entre as interfaces favorecidas quando o polímero está no seu estado oxidado ou neutro (mais ou menos condutor). No estado neutro o PPy é pouco condutor e portanto as interfaces eletrodo | polímero e eletrodo | solução são favorecidas. Neste caso a resistência de transferência de carga é muito elevada e mascara os fenômenos difusionais. Quando o material é muito poroso a superfície da interface eletrodo | solução é maior relativamente à interface eletrodo | polímero então a troca de carga entre o metal e o eletrólito é favorecida.



A interface eletrodo | polímero também pode estar presente em condições de formação da camada de carga espacial, como no caso de filmes finos de materiais semicondutores. Se as constantes de tempo dos fenômenos de transferência de carga entre o polímero e o eletrodo e entre o eletrólito e o polímero estão suficientemente separadas se pode observar os dois semi-círculos distintos. Em -0,8; -0,65; -0,5; -0,35 V são observados os dois semi-círculos. Entre 0 e +0,4 V não se observa a formação de duplas camadas.

Através das constantes de tempo calculadas para as duas interfaces do nosso circuito podemos atribuir o sub-circuito 1 ( $R_1//CPE_1$ ) à região de carga espacial e o outro ( $R_2//CPE_2$ ) à interface polímero | eletrólito. Os grandes valores de  $R_2$  são atribuídos portanto à elevada resistência de transferência de carga entre polímero e eletrólito. O  $CPE_2$  pode ser atribuído a uma capacitância de dupla camada. O  $CPE_1$  é a capacitância da região de carga espacial do semicondutor e  $R_1$  a resistência do interior do filme.

A resistência de transferência de carga  $R_2$  é menor no filme poroso (obtido com  $J = 0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ ) refletindo uma interação mais efetiva entre o polímero e a solução. A menor resistência do interior do material,  $R_1$ , deve estar relacionada ao favorecimento do transporte eletrônico nas cadeias melhor organizadas formadas na síntese lenta.

A atribuição dos elementos do circuito proposto para os filmes mais espessos segue a do circuito proposto para os filmes finos ( $CPE_1//R_1$  da camada de carga espacial e  $CPE_2//R_2$  da interface polímero/eletrólito). O elemento  $CPE_3$  é incluído para que o cálculo também leve em consideração o elemento difusional que aparece nestas medidas dos filmes espessos. Se compararmos o circuito proposto com o circuito de Randles, observamos que o elemento  $CPE_3$  é o correspondente do elemento de Warburg naquele circuito. De fato o  $CPE_3$  tem um componente difusional caracterizado pelo valor de  $0,5 < n < 1$  mas o circuito não pode ser ajustado usando-se apenas um elemento de Warburg.

Estes resultados mostram que os filmes mais porosos apresentam resistências internas maiores refletindo a influência da corrente de síntese na organização das cadeias do polímero e a relação entre os mecanismos de condutividade intracadeia e *hopping* intercadeias, ao contrário do que se observou anteriormente nos filmes mais finos. Estes filmes mais porosos apresentam também menores resistências de transferência de carga na interface com o eletrólito devido a sua maior área de contato. Os valores dos CPE's não mostram alteração significativa nestas condições.

### 5.3.8 - Efeito da iluminação dos filmes

As medidas de impedância realizadas na região dos filmes finos polarizados em  $-0,8$ ;  $-0,65$  e  $-0,5$  V e também em  $-0,35$  V vs ECS, ou seja, com os filmes reduzidos ou fracamente oxidados, são influenciadas pela iluminação do filme de PPy na cela, enquanto que as medidas no filme oxidado, em  $0$ ;  $+0,3$  e  $+0,4$  V vs ECS não se modificam pela ação da luz.

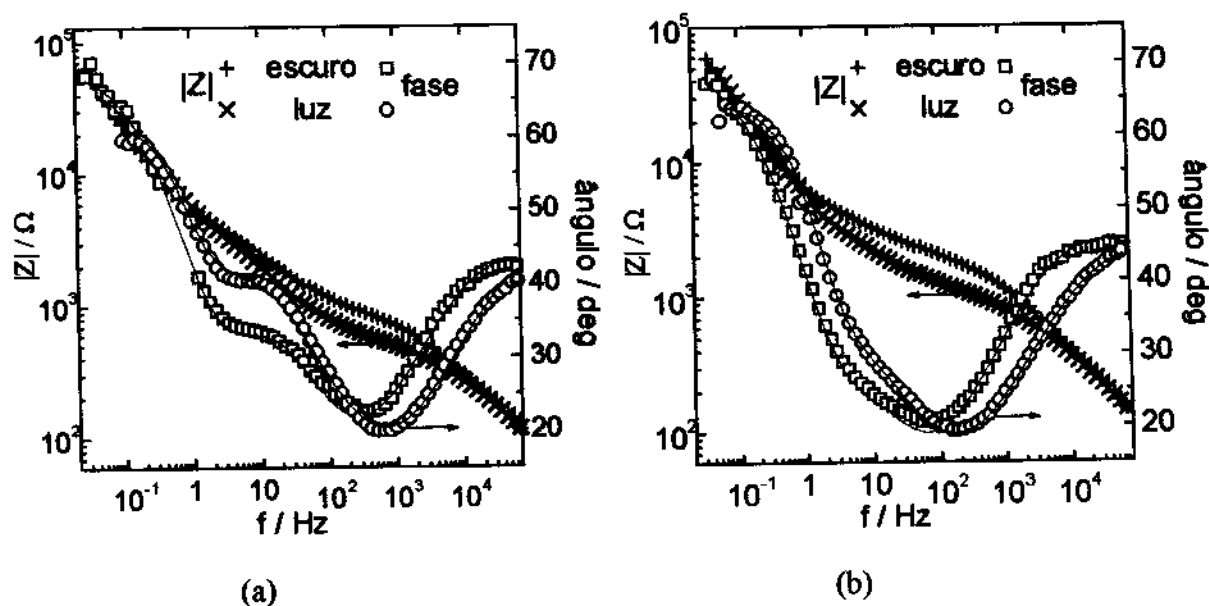


Figura 5.17: Espectros de impedância medidos com os filmes espessos no escuro e sob iluminação em  $E = -0,8$  V vs ECS na representação de Bode. Gráfico (a):  $Q = 190 \text{ mC cm}^{-2}$ ,  $J = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ ; Gráfico (b):  $Q = 190 \text{ mC cm}^{-2}$ ,  $J = 0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ . As linhas indicam o ajuste calculado pelo circuito da Fig. 5.14-b.

Os gráficos no plano complexo de dois dos quatro filmes neutros ( $E = -0,8$  V vs ECS) ilustram os resultados obtidos através das medidas no escuro e sob iluminação policromática (Figs. 5.15 e 5.16). O semi-círculo atribuído a uma associação em paralelo de resistência e capacitância presente no interior do polímero é observado em frequências elevadas. O efeito da luz é observado como uma diminuição geral da resistência interna em altas frequências (100 Hz-65 kHz) e um aumento da impedância nas regiões de frequências mais baixas atribuídas aos fenômenos de transferência de massa (10 mHz e 100 Hz).

A representação de Bode da Fig. 5.17 para os dois filmes mais espessos ilustra a qualidade do ajuste obtido com o circuito da Fig. 5.14-b. De um modo geral todos os elementos calculados do circuito, com exceção da resistência não compensada sofrem influência

significativa da incidência de luz. A luz diminui a resistência interna e a capacitância de carga espacial do filme e aumenta a resistência de transferência de carga e a capacitância de dupla camada. Os ajustes realizados com o circuito da Fig. 5.14-b para os filmes de  $190 \text{ mC cm}^{-2}$  polarizados em  $E = -0,8 \text{ V}$  estão resumidos na Tab. 5.5.

**Tabela 5.5:** parâmetros obtidos no ajuste do circuito equivalente da Fig. 5.14-b para os dois filmes mais espessos ( $Q = 190 \text{ mC cm}^{-2}$ ) polarizados em  $-0,8 \text{ V}$  vs ECS.

	$J = 0,1 \text{ mA.cm}^{-2}$ (F4)		$J = 1,0 \text{ mA.cm}^{-2}$ (F3)	
	Escuro	Luz	Escuro	Luz
$R_s$	$17 \pm 1$	$13 \pm 1$	$18 \pm 1$	$14 \pm 1$
$R_1$	$1,1 \pm 0,1 \times 10^3$	$1,9 \pm 0,1 \times 10^2$	$7,7 \pm 0,3 \times 10^2$	$1,6 \pm 0,1 \times 10^2$
$Q_1$	$6,1 \pm 0,6 \times 10^{-7}$	$3,1 \pm 0,5 \times 10^{-6}$	$5,7 \pm 0,9 \times 10^{-7}$	$2,6 \pm 0,4 \times 10^{-6}$
$n$	$8,9 \pm 0,1 \times 10^{-1}$	$7,5 \pm 0,1 \times 10^{-1}$	$8,9 \pm 0,2 \times 10^{-1}$	$7,7 \pm 0,1 \times 10^{-1}$
$Q_2$	$6,4 \pm 1,6 \times 10^{-5}$	$5,7 \pm 0,7 \times 10^{-5}$	$9,6 \pm 1,0 \times 10^{-5}$	$6,5 \pm 0,7 \times 10^{-5}$
$n$	$7,3 \pm 0,5 \times 10^{-1}$	$7,3 \pm 0,2 \times 10^{-1}$	$6,7 \pm 0,2 \times 10^{-1}$	$7,2 \pm 0,2 \times 10^{-1}$
$R_2$	$2,8 \pm 1,1 \times 10^3$	$1,8 \pm 0,3 \times 10^3$	$1,0 \pm 0,7 \times 10^4$	$2,1 \pm 0,3 \times 10^3$
$Q_3$	$6,1 \pm 1,8 \times 10^{-5}$	$5,2 \pm 0,8 \times 10^{-5}$	$2,8 \pm 1,0 \times 10^{-5}$	$5,1 \pm 0,7 \times 10^{-6}$
$n$	$8,9 \pm 1,0 \times 10^{-1}$	$9,1 \pm 0,4 \times 10^{-1}$	$1,0 \pm 0,2$	$8,8 \pm 0,4 \times 10^{-1}$

Valores de R em  $\Omega$  e de CPE em mho.

### 5.3.9- Efeito do grau de oxidação dos filmes

A presença de uma camada de carga espacial mostra que em nenhum potencial medido o polímero é realmente um isolante. Espectros de absorbância em diversos potenciais possuem transições eletrônicas atribuídas a polarons e bipolarons presentes em  $E = -0,8 \text{ V}$ . A resistência  $R_1$  é mais elevada no polímero mais oxidado refletindo as condições de menor *band bending* ou entortamento de bandas que dificulta a passagem das cargas. O valor da resistência  $R_2$ , ao contrário, deve ser menor no polímero oxidado em virtude de sua maior condutividade.

Os gráficos de no plano complexo das Figs. 5.18 e 5.19 mostram a variação dos espectros de impedância com o potencial aplicado para os quatro filmes. Neles se pode observar o efeito de diminuição das resistências de transferência de carga com a oxidação do material até  $-0,5 \text{ V}$ . Com o aumento da oxidação, em  $E = -0,35 \text{ V}$  o semi-círculo já perde definição, desaparecendo em potenciais positivos.

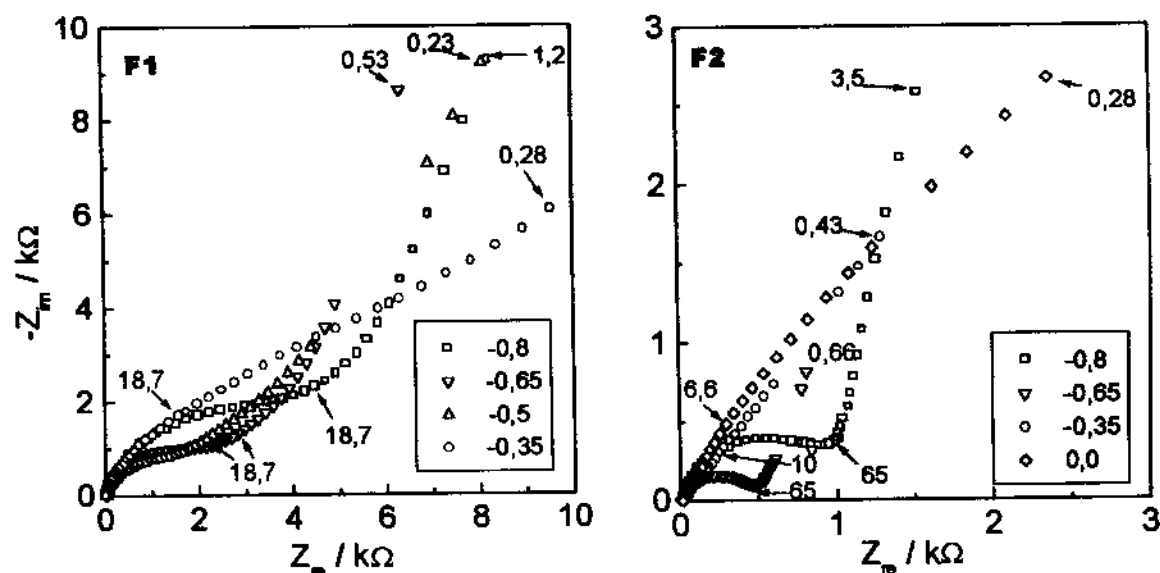


Figura 5.18: Filmes F1 ( $Q = 19 \text{ mC cm}^{-2}$  e  $J = 1,0 \text{ mA cm}^{-2}$ ) e F2 ( $Q = 19 \text{ mC cm}^{-2}$  e  $J = 0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ ) no escuro em diferentes potenciais. As setas indicam a frequência de medida.

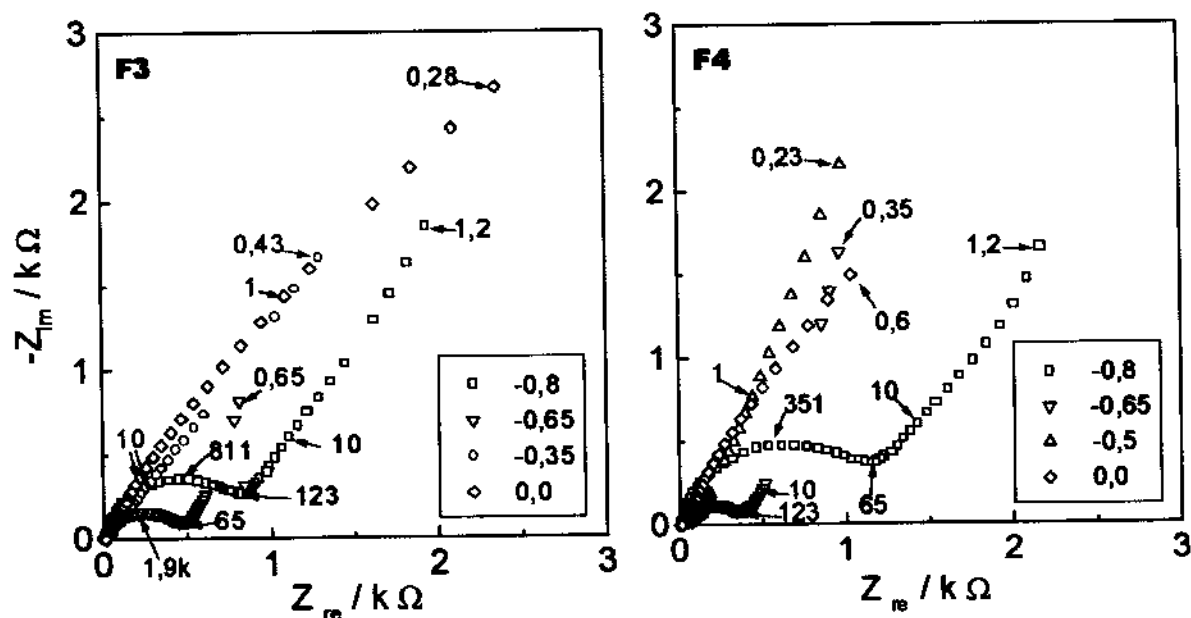


Figura 5.19: Gráficos de impedância no plano complexo dos filmes F3 ( $Q = 190 \text{ mC cm}^{-2}$  e  $J = 1,0 \text{ mA cm}^{-2}$ ) e F4 ( $Q = 190 \text{ mC cm}^{-2}$  e  $J = 0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ ) no escuro em quatro potenciais diferentes. As setas indicam a frequência de medida.

A condutividade do polímero oxidado aumenta, causando uma diminuição dos valores de resistência ôhmica do material. As resistências de transferência de carga na interface também diminuem e cessa o efeito de incidência de luz sobre a impedância medida nas frequências mais altas, atribuídas à região de carga espacial. Os fenômenos difusivos são favorecidos, resultando

em gráficos compostos com as seções de Warburg e de limitação de carga nas frequências mais baixas. Isto indica que neste caso é a difusão que está limitando a transferência de cargas no sistema.

Observa-se nas medidas dos filmes espessos em -0,5 V a presença dos dois semi-círculos, refletindo a presença dos dois fenômenos cinéticos com constantes de tempo distintas que ocorrem nas regiões de frequência de  $10^1$  e  $10^4$  Hz. Nestas frequências o controle capacitivo aumenta indicando a presença das interfaces. A oxidação do polímero aumenta a sua condutividade e causa também uma expansão do seu volume livre. Nestas condições a resistência de transferência de carga deve diminuir, aumentando o controle difusivo e de limitação de carga.

#### 5.3.10 - Determinação do Potencial de Banda Plana

A depressão do semi-círculo do gráfico no plano complexo indica uma distribuição dos fenômenos cinéticos com tempos de relaxação distintos, porém próximos. A região das frequências características da camada de carga espacial está superposta àquela dos eventos distintos de duplas camadas que por sua vez também estão sendo influenciados pela porosidade do material. Desta maneira, o procedimento utilizado nos cálculos de  $C_{sc}$  incluiu uma etapa de eliminação dos pontos relativos a um semi-círculo presente em frequências acima de 1 kHz.

A determinação do potencial de banda plana  $E_{BP}$  foi feita após o cálculo das capacitâncias da camada de carga espacial,  $C_{sc}$ , obtidas nos vários potenciais. Esta determinação foi feita através da equação de Mott-Schottky (Eq. 5.6) na qual  $e$  representa a carga do elétron,  $N$  é a densidade de portadores de carga,  $\epsilon$  e  $\epsilon_0$  as constantes dielétricas do material e do vácuo,  $A$  é a área do eletrodo,  $k$  é a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura. Um gráfico de  $C^{-2}$  vs  $E$  é linear próximo ao  $E_{BP}$  <sup>(28)</sup> (Fig. 5.20).

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{eN\epsilon\epsilon_0 A^2} \left( E - E_{BP} - \frac{kT}{e} \right) \quad \text{Eq. 5.6}$$

Na ausência de processos farádicos a  $C_{SC}$  domina a impedância em potenciais  $E < E_{BP}$  e a  $C_H$  é constante e domina a impedância em  $E > E_{BP}$ . No nosso caso em  $E < -0,46V$  a  $C_{SC}$  atinge um valor de saturação no escuro, indicando que o polímero encontra-se reduzido e as variações de potencial irão se refletir nas cargas presentes nas duplas camadas. Na mesma região de potencial observa-se um aumento da  $C_{SC}$  no filme irradiado (diminuição de  $C_{SC}^{-2}$ ), o que indica o aumento do número de portadores na banda de condução. Em  $E > -0,35 V$  a condutividade do polímero aumenta com sua oxidação. A zona de depleção dá lugar a um processo de acumulação superficial de cargas.

O  $E_{BP}$  obtido por este método foi de  $-0,37 V$ . A voltametria cíclica do material sintetizado nas mesmas condições mostra que a fotocorrente catódica característica de um semicondutor tipo-p tem início em  $E_{ON} \sim -0,4 V$  (Fig. 3.6). Os estados de superfície são níveis energéticos causados pela presença de espécies adsorvidas na superfície do material e que podem favorecer a recombinação das cargas fotogeradas. Como a relação superfície/volume dos semicondutores nanoestruturados é grande, estes efeitos superficiais são amplificados. Pequenas fotocorrentes são mensuráveis nesta faixa de potencial devido às transições entre os níveis bipolarônicos. A determinação do potencial de banda plana através da voltametria de fotocorrente, fazendo  $E_{BP} = E_{ON}$ , é imprecisa devido aos estados de superfície e às transições bipolarônicas. Apesar disso, os valores obtidos pelos dois métodos são concordantes.

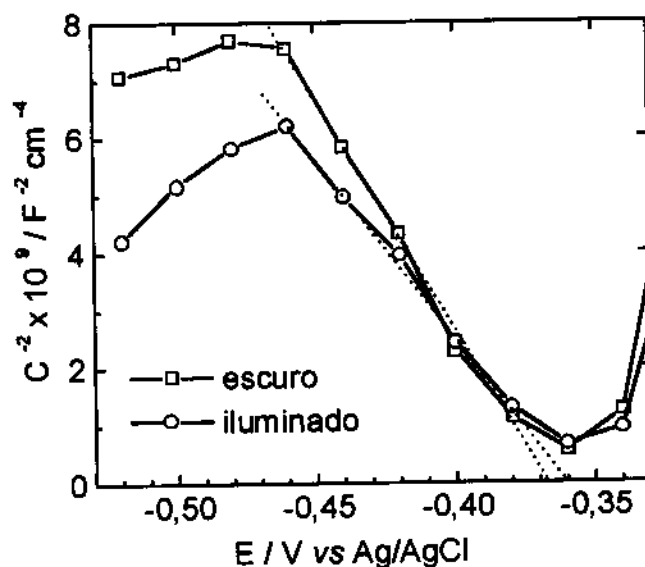


Figura 5.20: Gráfico de Mott-Schottky obtido para um filme de PPy-DS de  $19 \text{ mC cm}^{-2}$  no escuro e irradiado, a partir das medidas de impedância em altas frequências.

Usando os valores das inclinações das retas,  $\theta$ , obtidos nas medidas no escuro e sob iluminação no gráfico de Mott-Schottky e a área geométrica do eletrodo ( $A = 0,126 \text{ cm}^2$ ) os valores das densidades de portadores  $N_D$  foram calculados através da Eq.5.7 <sup>(29)</sup> considerando  $\epsilon = 13,6$  <sup>(30)</sup> (Tab.5.6).

$$\theta = \frac{1,41 \times 10^{32}}{\epsilon N_D A^2} \quad \text{Eq.5.7}$$

Observamos que no caso do filme iluminado o valor de  $N$  é  $\sim 1,4$  vezes superior ao do polímero no escuro. Este resultado é comparável ao obtido num experimento semelhante com a polianilina realizado em nosso laboratório <sup>(23)</sup>. Este comportamento é esperado, uma vez que elétrons adicionais aparecem na banda de condução do polímero através da excitação dos elétrons da banda de valência pelos fótons incidentes. O valor de  $\epsilon$  foi obtido da literatura <sup>(30)</sup> e foi determinado em condições experimentais que não coincidem com as nossas (filmes reduzidos mas obtidos por síntese química), portanto o resultado é aproximado e vale somente para efeitos de comparação.

**Tabela 5.6: Valores do potencial de banda plana  $E_{BP}$  e de densidade de portadores  $N$  calculados para o filme no escuro e sob iluminação.**

	$E_{BP} / \text{V vs Ag/AgCl}$	$\theta$	$N (\epsilon=13,6)$
<b>escuro</b>	-0,372	$-8,66 \times 10^{10}$	$7,54 \times 10^{21}$
<b>iluminado</b>	-0,359	$-6,15 \times 10^{10}$	$1,06 \times 10^{22}$

A densidade de portadores é bastante elevada. Para semicondutores inorgânicos de grande *gap* este valor se situa entre  $10^{16}$  e  $10^{18}$ . No nosso caso isto significa uma aproximação ao comportamento metálico do material, com baixas fotocorrentes mesmo em condições de alta depleção e uma profundidade da região de carga espacial pequena, limitando a região de separação por campo elétrico de pares fotogerados. Devemos esperar então que a fotocorrente se origine principalmente na região de difusão ou que as cargas fotogeradas sejam separadas na superfície do material e não pela ação do campo elétrico na camada de carga espacial. Isto será discutido no capítulo seguinte.

## 5.4 - Conclusões

Através de medidas de impedância eletroquímica foi possível avaliar os diferentes efeitos causados pela variação de morfologia, de potencial aplicado e de iluminação sobre filmes de PPy-DS sintetizados sobre Pt em contato com eletrólito aquoso contendo uma espécie redox. Estes efeitos foram verificados qualitativamente pela observação comparativa de diferentes medidas e quantitativamente através da proposição de circuitos equivalentes ajustados a cada medida. Os circuitos que possibilitaram o melhor ajuste no maior número de medidas com os filmes reduzidos ou parcialmente oxidados e o cálculo de parâmetros com os filmes totalmente oxidados foram utilizados em todo o capítulo e contêm elementos relativos às regiões de carga espacial, de dupla camada, difusivo e de limitação de carga.

As observações com relação aos diferentes potenciais aplicados aos filmes concordam com trabalhos da literatura e consistem numa diminuição geral das resistências e aumento do controle difusivo com a oxidação, mostrando saturação de cargas em potenciais muito positivos. Os efeitos de morfologia que aparecem pelas diferentes condições de síntese e de espessura do material também são observados nas medidas de impedância, se refletindo principalmente nas regiões de controle difusivo. O cálculo dos coeficientes de difusão dos íons no filme oxidado foi realizado a partir dos valores de impedância em médias e baixas frequências. Apesar de termos obtidos valores de  $D$  da mesma ordem de grandeza daqueles calculados pelo método de variação de velocidade de varredura na voltametria cíclica (Cap. 2), a incerteza da determinação por impedância é grande. Isto acontece principalmente por causa da incerteza dos valores de  $R_L$  e de  $C_L$  obtidos em baixas frequências.

O potencial de banda plana e a densidade de portadores do semicondutor no escuro e sob iluminação policromática foram determinados pela técnica. O valor de  $E_{BP} = -0,37 \text{ V vs Ag/AgCl}$  está de acordo com o  $E_{ON}$  observado em curvas de fotocorrente vs potencial (Cap. 3). A densidade de portadores sofre um aumento de 1, 4 vezes sob iluminação. Esta densidade já elevada no escuro ( $N_D = 7,5 \times 10^{21}$ ) reflete um pequeno entortamento de bandas e pode ser uma causa das baixas fotocorrentes medidas sob iluminação policromática (Cap. 3).

Grande área de contato entre semicondutor e eletrólito, porosidade e pequeno potencial elétrico na região de depleção, em contraste com uma superfície plana e lisa, são propriedades



que nos afastam da idéia dos semicondutores policristalinos e ainda mais dos relativamente bem-comportados semicondutores monocristalinos. A ausência de um *bandgap* real, de interfaces bem definidas e de uma região de depleção que separe os portadores fotogerados de maneira eficiente (Cap. 4) são alguns dos fatores que complicam muito a interpretação dos resultados dos experimentos envolvendo os polímeros intrinsecamente condutores.

### 5.5- Bibliografia

- <sup>1</sup> R. P. Buck, M. Madaras, R. Mäkel, *J. Electroanal. Chem.* **362** (1993) 33.
- <sup>2</sup> Z. Lukács, *J. Electroanal. Chem.* **432** (1997) 79.
- <sup>3</sup> R. A. Bull, F.-R. F. Fan, A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.* **129** (1982) 1009.
- <sup>4</sup> A. M. Waller e R. G. Compton, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* (1989) 977.
- <sup>5</sup> I. Rubinstein, E. Sabatini, J. Risphon, *J. Electrochem. Soc.* **134** (1987) 3078.
- <sup>6</sup> W. J. Albery e A. R. Mount, *J. Electroanal. Chem.* **305** (1991) 3.
- <sup>7</sup> S. W. Feldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 4671.
- <sup>8</sup> T. F. Otero e E. Angulo, *Synth. Met.* **51** (1992) 87.
- <sup>9</sup> J. J. Kim, T. Amemiya, D. A. Tryk, K. Hashimoto, A. Fujishima, *J. Electroanal. Chem.* **416** (1996) 113.
- <sup>10</sup> J. M. Ko, H. W. Rhee, C. Y. Kim, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **53** (1992) 81.
- <sup>11</sup> J. M. Ko, H. W. Rhee, S.-M. Park, C. Y. Kim, *J. Electrochem. Soc.* **137** (1990) 905.
- <sup>12</sup> T. Amemiya, K. Hashimoto, A. Fujishima, *J. Electroanal. Chem.* **377** (1994) 143.
- <sup>13</sup> C. Deslouis, T. El Moustafid, M. M. Musiani, B. Tribollet, *Electrochim. Acta* **41** (1996) 1343.
- <sup>14</sup> C. Deslouis, M. M. Musiani, B. Tribollet, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 8994.
- <sup>15</sup> B. A. Boukamp, *Equivalent Circuit Users Manual, EQUIVCRT*, University of Twente, Holland, 1988.
- <sup>16</sup> K. Naoi, Y. Oura, M. Maeda, S. Nakamura, *J. Electrochem. Soc.* **142** (1995) 417.
- <sup>17</sup> T. F. Otero, H. Grande, J. Rodríguez, *Electrochim. Acta* **41** (1996) 1863.
- <sup>18</sup> T. Otero, H.-J. Grande, J. Rodríguez, *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 3688.
- <sup>19</sup> T. F. Otero, H. Grande, J. Rodríguez, *Synth. Met.* **76** (1996) 285.

- 
- <sup>20</sup> T. F. Otero, H. Grande, F. Rodríguez, *Synth. Met.* **83** (1996) 205.
- <sup>21</sup> T. F. Otero, H. Grande, J. Rodríguez, *Synth. Met.* **76** (1996) 293.
- <sup>22</sup> W. J. Albery, Z. Chen, B. R. Horrocks, A. R. Mount, P. J. Wilson, D. Bloor, A. T. Monkman, C. M. Elliott, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **88** (1989) 247.
- <sup>23</sup> I. Rubinstein, J. Rishpon, S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.* **133** (1986) 729.
- <sup>24</sup> P. G. Pickup, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **86(21)** (1990) 3631.
- <sup>25</sup> M.-A. De Paoli, R. C. D. Peres, J.-M. Pernaut, *J. Braz. Chem. Soc.* **1** (1990) 50.
- <sup>26</sup> L. F. Warren, D. P. Anderson, *J. Electrochem. Soc., Electrochem. Sci. Tech.* **134** (1987) 101.
- <sup>27</sup> R. C. D. Peres, J.-M. Pernaut, M.-A. De Paoli, *J. Polym. Sci. (A): Polym. Chem* **29** (1991) 225.
- <sup>28</sup> R. van de Krol, A. Goossens, J. Schoonman, *J. Electrochem. Soc.* **144** (1997) 1723.
- <sup>29</sup> S. das Neves, Tese de Doutorado, Instituto de Química - UNICAMP, 1997.
- <sup>30</sup> M. Salmón, K. K. Kanazawa, A. F. Diaz, M. Krounbi, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **20** (1982) 187.

# Capítulo 6

## Síntese Fotoeletroquímica de PPy-DS Sobre Substrato Semicondutor

Este é um capítulo  
exploratório, que  
demonstra a possibilidade  
de síntese  
fotoeletroquímica do PPy-  
DS sobre um  
semicondutor microporoso  
a partir da iluminação do  
mesmo em áreas  
específicas. As possíveis  
aplicações deste tipo de  
síntese são também  
apresentadas.

Tudo é um, tudo é mil  
Tudo acaba e nada tem fim  
Tudo bem, tudo mal  
Tudo azul, nada é assim  
Tudo discorda em harmonia universal  
Tudo é assim musical  
E na centro de tudo, eu e você

(Musical)

## CAPÍTULO 6

### POLIMERIZAÇÃO FOTOELETROQUÍMICA DE PPy-DS SOBRE UM SUBSTRATO SEMICONDUTOR

#### 6.1 – Introdução e Objetivos

O PPy e outros polímeros intrinsecamente condutores podem ser sintetizados por deposição fotoeletroquímica sobre substratos semicondutores inorgânicos sólidos e coloidais. Neste tipo de síntese, os buracos fotogerados na banda de valência do semicondutor iluminado oxidam moléculas de monômero na solução de eletrólito causando a polimerização <sup>(1,2)</sup>. As propriedades físicas dos polímeros resultantes podem diferir muito das daqueles sintetizados eletroquimicamente.

Um estudo comparativo entre propriedades do PPy eletro- e fotoeletrossintetizado sobre partículas de TiO<sub>2</sub> em suspensão na presença de diferentes ânions dopantes indicou que o PPy é formado em toda a superfície das partículas e que a deposição fotoeletroquímica é mais homogênea sobre as partículas, gerando um material muito menos poroso do que na síntese eletroquímica, porém menos estável termicamente <sup>(3)</sup>. O ânion dopante influencia o rendimento da fotoeletrodeposição do PPy sobre TiO<sub>2</sub> coloidal, mas a condutividade e a morfologia do material sobre as partículas parece não se modificar. Medidas de condutividade indicam a diminuição de  $6,6 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$  no TiO<sub>2</sub> puro para  $2 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$  no TiO<sub>2</sub>/PPy com qualquer ânion <sup>(3)</sup>. Neste experimento, apenas a luz foi usada para a polimerização.

Muitos artigos descrevem uma polimerização foto-assistida, na qual o potencial do eletrodo é controlado, mantido próximo mas abaixo do potencial de polimerização do pirrol e a luz fornece a energia suplementar para a reação <sup>(4)</sup>. Um exemplo de síntese fotoassistida é a deposição de PPy sobre CdTe (111), 0,01-10  $\Omega \text{ cm}$  em potencial de 0,3 V vs ECS e solução de pirrol 0,5 mol L<sup>-1</sup> e LiClO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> em acetonitrila sob iluminação com lâmpada de tungstênio-halogênio 100 mW cm<sup>-2</sup>. O objetivo foi utilizar a camada polimérica para a proteção do CdTe contra fotocorrosão em eletrólito polisulfeto e poliodeto, funcionando muito bem neste último caso <sup>(4)</sup>.

O processo de formação de imagens localizadas por efeito de incidência de luz sobre eletrodos semicondutores imersos em solução é interessante para a aplicação em mostradores, microeletrônica e sistemas de impressão <sup>(5)</sup>. Um feixe de laser de He-Ne foi usado para depositar PPy a partir de uma solução de pirrol e  $\text{AgClO}_4$  sobre a superfície de n-Si, com a formação de padrões e deposição simultânea de Ag na superfície catódica. Esta técnica de deposição permite a formação de padrões precisos de polímero sobre a superfície semicondutora <sup>(5)</sup>.

Um experimento de fotoeletrossíntese de politiofeno e polipirrol realizado sobre n-Si (face (100),  $\rho = 1-10 \Omega \text{ cm}^{-1}$ ) em solução de  $\text{AgClO}_4$  em acetonitrila e iluminação de laser He-Ne 25 mW mostrou que a resolução dos depósitos localizados depende do tipo de polímero, da intensidade da luz, da quantidade de eletricidade e do potencial do eletrodo <sup>(6)</sup>.

O substrato também interfere na síntese do polímero. A deposição fotoeletroquímica de PPy sobre ZnO apresenta 1/3 da eficiência quando comparada ao depósito sobre  $\text{TiO}_2$  porque ZnO iluminado dissolve-se facilmente. Pode ser removido por irradiação em solução aquosa neutra, aspecto importante quando se trabalha com materiais orgânicos e biológicos que necessitam de manipulações em condições brandas. Este método é importante como ferramenta para a produção de padrões orgânicos e funcionalização de superfícies de eletrodos <sup>(1,7)</sup>.

Experimentos de codeposição de polímeros e partículas semicondutoras foram publicados por Yoneyama e cols <sup>(8)</sup> e Beck e cols <sup>(9)</sup>. Partículas de  $\text{TiO}_2$  (anatase, 21 nm) foram incorporadas a um filme de PANi durante a eletrossíntese. O filme pode ser fotoreduzido e eletro-oxidado em solução de HCl 1 mol  $\text{L}^{-1}$  contendo 20% em volume de metanol em circuito aberto. As áreas expostas à luz tornam-se amarelas possibilitando a formação de imagens por mais de duas semanas em circuito aberto sem perda de contraste e mais de 100 ciclos "write-erase" <sup>(8)</sup>.

Os objetivos deste capítulo são testar a possibilidade de aplicação da fotopolimerização localizada do pirrol contendo  $\text{DS}^-$  como contra-íon sobre um semicondutor microporoso ( $\text{TiO}_2$  anatase) com vistas à obtenção de padrões determinados sobre o semicondutor e explorar a sua viabilidade como sensibilizador.

## 6.2 - Parte Experimental

Eletrodos de trabalho foram confeccionados depositando-se uma camada de  $\text{TiO}_2$  (Degussa P-25) sobre ITO ( $A \approx 0,5 \text{ cm}^2$ ) e recozendo a  $450^\circ\text{C}$  por 10 min. Os eletrodos foram montados sobre um contato de cobre colando-os com cola de prata Ecolit sobre a superfície condutora do eletrodo e isolando todo o contato com resina elétrica Scotchcast 3M. A área exposta do eletrodo de  $\text{TiO}_2$  foi de  $0,25 \text{ cm}^2$ .

O pirrol foi destilado e mantido a baixa temperatura sob atmosfera de  $\text{N}_2$  antes da utilização. O eletrodo de ITO/ $\text{TiO}_2$  foi montado numa cela, imerso em solução aquosa de pirrol  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  (Merck) e dodecilsulfato de sódio  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$  (Sigma), e iluminado com luz policromática proveniente de uma lâmpada de xenônio XBO Bausch & Lomb de 150 W. A intensidade de irradiação na posição do eletrodo de trabalho foi de  $88,4 \text{ mW cm}^{-2}$ . A diferença de potencial foi monitorada durante a irradiação de síntese.

Após 144 min de exposição, o eletrodo foi retirado da solução de síntese e fez-se então a caracterização eletroquímica através da voltametria cíclica. As medidas foram realizadas numa cela de três eletrodos, com o ITO/ $\text{TiO}_2$ /PPy-DS como eletrodo de trabalho, uma placa de Pt como contra eletrodo e ECS como referência. Os eletrólitos utilizados foram: a) KCl  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , b) KCl  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{CrCl}_3$   $5 \text{ mmol L}^{-1}$ , c) KI  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{I}_2$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ . Um eletrodo caracterizado antes da síntese é usado como referência para comparação dos resultados.

Um segundo eletrodo foi preparado da mesma maneira e montado sobre um suporte apropriado para ser utilizado numa cela do SMSC para polimerizações e medidas localizadas.

## 6.3 - Resultados e discussão

### 6.3.1 - Polimerização sobre todo o eletrodo

A mudança de coloração do eletrodo de trabalho dá uma indicação visual da formação de polipirrol. A diferença de potencial medida entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo em diferentes tempos de exposição à luz mostra que o fotopotencial é máximo nos primeiros

minutos da polimerização, decaindo depois constantemente. Quando a irradiação é interrompida, a diferença de potencial também varia rapidamente no início (Fig. 6.1).

O mecanismo proposto para a polimerização envolve, como agente motriz, a corrente gerada pelo  $\text{TiO}_2$  quando irradiado. Quando a luz incide sobre o material, um elétron é excitado para a banda de condução e este elétron é acelerado para o interior do material. O buraco que permanece na banda de valência é usado para oxidar uma espécie presente no eletrólito, neste caso uma molécula de pirrol, iniciando a polimerização <sup>(1,2)</sup>.

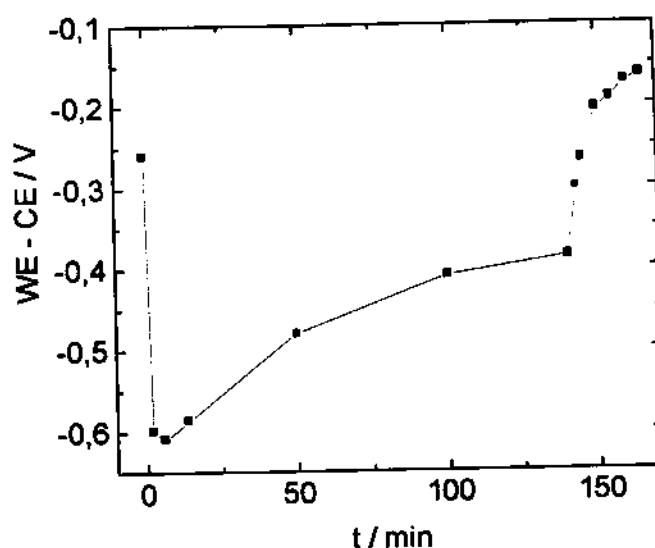


Figura 6.1: Variação de potencial medido durante a fotopolimerização de pirrol sobre  $\text{TiO}_2$ .

A Fig. 6.2 mostra a variação do comportamento da corrente no eletrodo antes e após a síntese, no escuro e sob iluminação contínua em  $\text{KCl} + \text{CrCl}_3$ . Antes da polimerização (curvas a e b) não se observa diferença de corrente no escuro e sob iluminação neste eletrólito. A presença de polímero no eletrodo após a síntese é observada pelo aparecimento das correntes capacitivas na voltametria e pela presença do pico catódico em  $E = -0,5 \text{ V}$ . Sob iluminação policromática pelo lado do depósito se observa uma diferença de aproximadamente  $150 \mu\text{A cm}^{-2}$  de corrente catódica, atribuída à fotocorrente do sistema.

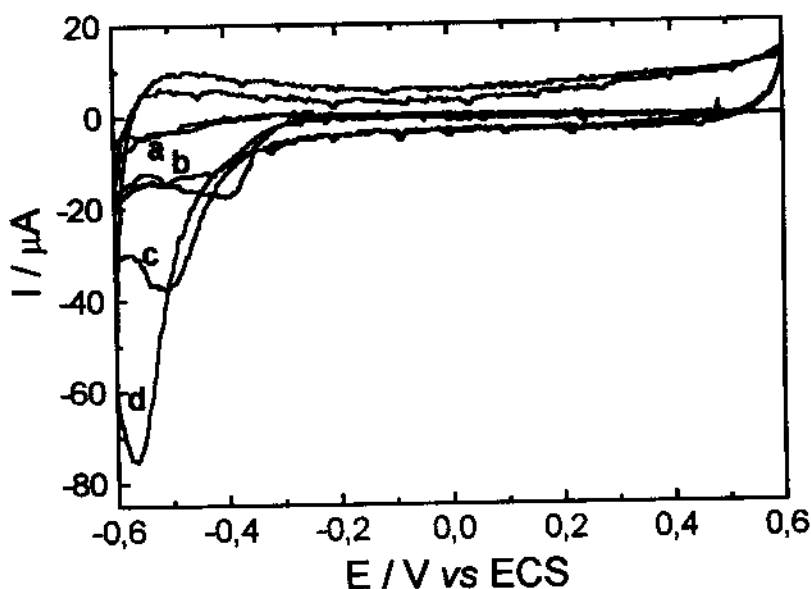


Figura 6.2: Voltametrias cíclicas do eletrodo de  $\text{TiO}_2$  antes da síntese no escuro (a) e sob iluminação (b) e do  $\text{TiO}_2/\text{PPy-DS}$  no escuro (c) e sob iluminação (d).  $\text{KCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1} + \text{CrCl}_3 \text{ } 5 \text{ mmol L}^{-1}$ .  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ .

As fotocorrentes medidas em PPy-DS sintetizado sobre Pt, ITO e carbono no mesmo eletrólito (Caps. 3 e 4) foram sempre muito menores. Neste sentido observamos que o  $\text{TiO}_2$  microporoso como substrato não é exatamente sensibilizado pela presença do polímero, uma vez que não são as fotocorrentes anódicas típicas de um semiconductor tipo-n que aparecem ou são aumentadas nestas condições. Ao contrário, as fotocorrentes geradas no polímero são amplificadas.

Como vimos anteriormente a densidade de corrente de síntese afeta a morfologia do material e pode estar atuando também no comprimento de conjugação das cadeias do material. A corrente gerada pela iluminação do  $\text{TiO}_2$  pouco fotosensível pode estar favorecendo uma polimerização na qual a condutividade final é diferente da do material obtido nas condições usadas na síntese galvanostática que utilizamos anteriormente. Não observamos uma variação de coloração do material depositado entre os potenciais nos quais o polímero está reduzido e oxidado. Isto indica que a carga de redução não é utilizada na redução do polímero. A fotocorrente observada se origina de um material oxidado mas de condutividade suficientemente baixa que, em condições de depleção, pode atuar como semiconductor. A grande quantidade de defeitos carregados nas cadeias carregadas, entretanto, é um obstáculo para a



interpretação de fotocorrentes relativamente tão elevadas. Outro fator que pode ser considerado é a formação de uma junção tipo p-n entre os semicondutores de naturezas diferentes.

### 6.3.2 - Fotopolimerização localizada

O Microscópio de Varredura para a Caracterização de Semicondutores, SMSC, descrito no Cap. 3, foi utilizado também para a continuação dos experimentos de fotopolimerização de PPy-DS sobre  $\text{TiO}_2$  microporoso. Neste caso, o eletrodo foi iluminado através do sistema óptico do microscópio, com um feixe de luz de diâmetro bem determinado e a solução de síntese foi a mesma utilizada na polimerização sobre todo o eletrodo. Seis pontos do eletrodo foram irradiados em condições diferentes de iluminação e tempo de exposição (Tab. 6.1). As áreas escolhidas foram aquelas nas quais a superfície aparecia mais homogênea e o potencial mantido durante a fotopolimerização foi escolhido de modo a evitar a eletropolimerização. Observou-se a formação de polímero nas regiões iluminadas.

A Fig. 6.3 mostra imagens ampliadas da superfície do eletrodo de ITO/ $\text{TiO}_2$  seco após a irradiação com feixes de luz policromática com raios de 80 e 160  $\mu\text{m}$ , provenientes de lâmpada halógena e de xenônio. Seis regiões de depósito são identificadas, correspondendo às diferentes condições de exposição. A mudança de lâmpada tem pouco efeito sobre a obtenção dos depósitos, uma vez que o sistema óptico do microscópio é composto de lentes de vidro e a intensidade da radiação de comprimentos de onda  $\lambda \geq E_g(\text{TiO}_2)$  é baixa nos dois casos.

**Tabela 6.1 - condições de síntese utilizadas para as fotopolimerizações**

Ponto n°	E / V vs ECS	Tempo / h	Raio do feixe / $\mu\text{m}$	Lâmpada
1	+0,2	3:30	160	Halógena
2	-0,4	1:15	160	Halógena
3	0,0	0:13	160	Xe
4	0,0	0:13	80	Xe
5	0,0	0:05	80	Xe
6	0,0	0:02	160	Xe

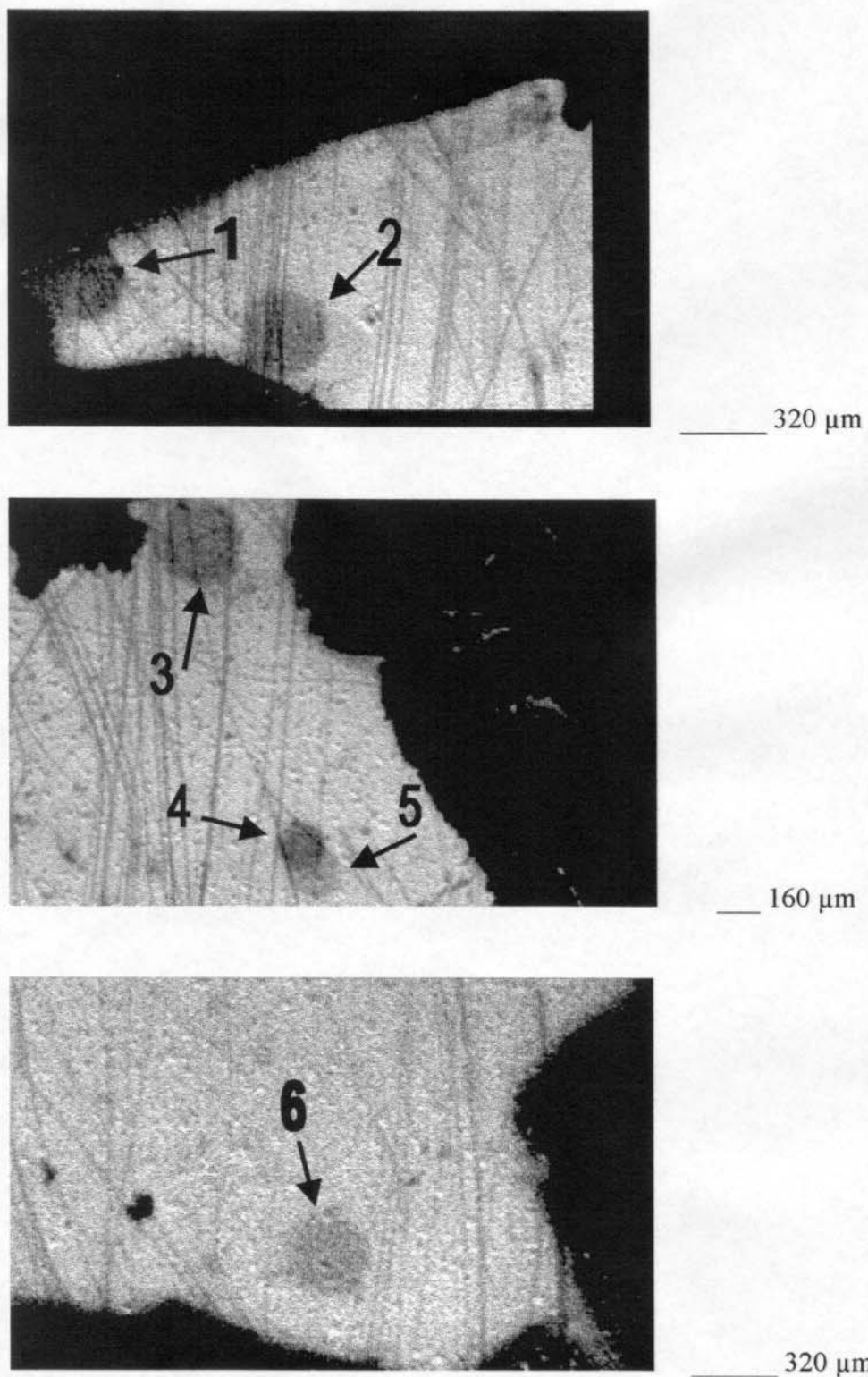


Figura 6.3: Imagens ópticas obtidas em tres regiões do eletrodo de ITO/TiO<sub>2</sub> mostrando as seis regiões nas quais o PPy foi depositado. Os diâmetros das áreas irradiadas são de 80 ou 160  $\mu\text{m}$ .

Para a caracterização do material foram tentadas técnicas eletro- e fotoeletroquímicas localizadas, associadas ao equipamento de SMSC à disposição. A superfície de  $\text{TiO}_2$  mostrou fotocorrentes muito baixas, mesmo nas regiões não atingidas pela fotopolimerização, como já tinha sido observado anteriormente (Fig. 6.2). O eletrólito utilizado na caracterização foi  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  com hidroquinona  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  atuando como par redox. Um eletrodo novo foi usado nas mesmas condições para verificar um possível efeito de passivação da superfície do  $\text{TiO}_2$  provocada pelo contato com a solução de pirrol durante a síntese. O problema de baixas fotocorrentes persistiu.

Apesar da superfície bastante irregular do eletrodo de  $\text{TiO}_2$  podemos observar que a deposição é relativamente regular. A polimerização é restrita à área iluminada do eletrodo, não se observando nestas condições a formação de braços ou dendritos mesmo nos tempos de exposição mais longos (pontos 1 e 2). As exposições de 2 e 5 minutos permitem a deposição de pouco material, evidenciado por pontos claros e menos definidos.

#### 6.4 - Conclusões

A irradiação de uma amostra de  $\text{TiO}_2$  microporoso em contato com uma solução aquosa contendo o pirrol e o surfactante possibilitou a formação de polímero sobre as regiões iluminadas, tal como já havia sido descrito na literatura para semicondutores sólidos. Este tipo de síntese permite a formação de padrões bem determinados de polímero sobre diferentes semicondutores, bem como sua possível utilização como sensibilizante para materiais de grande *gap* e proteção de fotoanodos de pequeno *gap* contra a corrosão.


A aplicabilidade do sistema depende de uma análise mais detalhada de sua composição e de suas propriedades. Este objetivo só poderá ser alcançado através de um estudo sistemático envolvendo um trabalho criterioso de pesquisa envolvendo todas as etapas de produção dos eletrodos e a sua caracterização minuciosa visando elucidar os mecanismos de geração e transporte de cargas nestes sistemas complexos.

## 6.5 – Bibliografia

- 
- <sup>1</sup> M. Okano, K. Itoh, A. Fujishima e K. Honda, *Chem. Lett.* (1986) 469.
  - <sup>2</sup> M. Okano, K. Itoh, A. Fujishima e K. Honda, *J. Electrochem. Soc.: Electrochem. Sci. Tech.* **134** (1987) 837.
  - <sup>3</sup> M. A. Fox, K. L. Worthen, *Chem. Mater.* **3** (1991) 253.
  - <sup>4</sup> A. Gupta, A. S. N. Murthy, *Solar En. Mat. Solar Cells* **28** (1992) 113.
  - <sup>5</sup> H. Yoneyama, M. Kitayama, *Chem. Lett., Chem. Soc. Jpn* (1986) 657.
  - <sup>6</sup> H. Yoneyama, K. Kawai, S. Kuwabata, *J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Sci. Tech.* **135** (1988) 1699.
  - <sup>7</sup> M. Okano, K. Itoh, E. Kikushi e A. Fujishima, *J. Appl. Phys.* **62** (1987) 2143.
  - <sup>8</sup> H. Yoneyama, N. Takahashi, S. Kuwabata, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1992) 716.
  - <sup>9</sup> F. Beck, M. Dahlhaus, N. Zahedi, *Electrochim. Acta* **37** (1992) 1265.

# Capítulo 7

## Conclusões Gerais



Aqui estão as  
conclusões gerais do  
trabalho e as  
perspectivas geradas  
a partir desta  
pesquisa.

E aquilo que nesse momento se revelará aos povos  
Surpreenderá a todos não por ser exótico  
Mas pelo fato de poder ter sempre estado oculto  
Quando terá sido o óbvio

(Um Índio)

## CAPÍTULO 7

### CONCLUSÕES GERAIS

Apesar das características peculiares de um sistema altamente desordenado e a ausência de uma interface polímero | eletrólito bem definida, observamos com este trabalho que o formalismo desenvolvido para os materiais semicondutores convencionais sólidos e microporosos pode ser utilizado no tratamento das propriedades fotoeletroquímicas dos polímeros intrinsecamente condutores com resultados coerentes.

Os espectros de fotocorrente obtidos com iluminação pelo lado do polímero e pelo lado do substrato opticamente transparente é comparável ao de semicondutores sólidos. A presença de uma região de carga espacial mensurável sugere que ou o polímero apresenta-se compacto (não intumescido) ou então apresenta uma zona na qual o transporte de elétrons não é afetado por perdas por recombinação, conforme sugerido por Hagfeldt <sup>(1)</sup> para filmes coloidais. Neste caso, o controle da corrente estaria sendo exercido pela difusão mais lenta da espécie reduzida no interior da matriz intumescida. Os gráficos de impedância dos filmes mais finos mostram que o controle difusional nestas condições não ocorre.

Espectros de fotocorrente permitiram a representação de duas transições eletrônicas indiretas principais em 2,7 e 1,7 eV. A espectroscopia UV-Vis exibe, além destas duas transições atribuídas a transições intragap e intermediária, uma transição em energia mais alta, 3,2 eV, atribuída à transição interbandas. Puderam ainda ser determinadas a largura da camada de depleção, a concentração de portadores no material e o potencial de banda plana do sistema. Este último parâmetro foi determinado também por espectroscopia de impedância eletroquímica e os valores são comparáveis.

As condições de síntese afetam o comportamento fotoeletroquímico do material. Observou-se que o melhor desempenho está associado a filmes mais compactos. Como, porém, fatores difusionais devem estar envolvidos, julgamos que o aumento de fotocorrente é devido a fatores moleculares de conjugação da cadeia polimérica e melhoria da separação efetiva de cargas na superfície do material.

---

<sup>1</sup> A. Hagfeldt, U. Björkstén, S.-E. Lindquist, *Solar En. Mat. Solar Cells* 27 (1992) 293.

Os experimentos de impedância revelaram a influência da iluminação do material numa célula sobre os componentes resistivos, capacitivos e de limitação de carga do sistema. Efeitos devidos à variação das condições de síntese (morfologia e espessura dos filmes) também foram observados. As interfaces favorecidas são dependentes do grau de oxidação do material. Quando o PPy-DS está reduzido a interface favorecida é eletrodo | polímero, com a presença da região de carga espacial. Quando o filme é oxidado, a interface favorecida passa a ser a interface polímero | eletrólito.

Observou-se que o substrato também pode representar uma barreira para o movimento das cargas. Uma grande parte das incongruências encontradas na literatura está relacionada com a qualidade e o pré-tratamento superficial dos substratos. No nosso caso observamos que, dentre os substratos utilizados, o ITO é o menos indicado, apesar de permitir a iluminação pelos dois lados. A deposição de ouro na sua superfície melhora a adesão do filme e o contato elétrico, possibilitando a medida de fotocorrentes mesmo sob iluminação monocromática, de intensidade mais baixa.

A síntese fotoeletroquímica de PPy-DS foi realizada sobre um substrato semicondutor microporoso, resultando na sensibilização fotoeletroquímica do  $\text{TiO}_2$ . Este tipo de síntese é de interesse para a aplicação em microeletrônica, na formação de padrões, proteção de fotoanodos contra a corrosão e também abre perspectivas para o estudo da sensibilização de semicondutores particulados de grande *gap* com materiais poliméricos.

Interessantes do ponto de vista de caracterização do material, os resultados mostram, porém, que o sistema utilizado apresenta sérios obstáculos a uma utilização direta para a conversão de energia. O grande *gap* do semicondutor não é um fator tão crítico quanto seria no caso de um material cristalino, uma vez que transições intermediárias dentro do *gap* estão presentes e também geram fotocorrente. O polímero apresenta uma alta densidade de portadores majoritários, o que se reflete numa separação de cargas ineficiente por causa do pequeno potencial na zona de depleção. Tratando-se de um material intumescido, a separação das cargas acontece na interface com o eletrólito e pode ser incrementada por uma escolha adequada do par redox.