

**Universidade Estadual
de Campinas
Instituto de Química**

**Desenvolvimento de Célula
Fotovoltaica Utilizando Polianilina
e Eletrólito Polimérico**

**Dermeval Carinhana Junior
Dissertação de Mestrado**

Orientador: Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli

**Campinas
Junho - 1999**



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

C191d Carinhana Junior, Dermeval
Desenvolvimento de célula fotovoltaica utilizando polianilina e eletrólito polimérico / Dermeval Carinhana Junior. – Campinas, SP: [s.n.], 1999.

Orientador: Marco-Aurelio De Paoli.

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

1. Fotoeletroquímica. 2. Eletrólito sólido. 3. Polímero condutor.
I. De Paoli, Marco-Aurelio. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

UNIDADE	IA
N.º CHAMADA	UNICAMP
	C191d
V.	Ex.
TOMBO BC	39812
PROC.	229/99
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	17-12-99
N.º CPD	gll

CM-00130603-9

Ao Prof. Oswaldo Sala

**O aspecto mais triste da vida de hoje é que a ciência ganha
em conhecimento mais rapidamente que
a sociedade em sabedoria.**

Isaac Asimov

Agradecimentos

À toda minha família, em especial meu pai Dermeval, minha mãe Regina e meus irmãos Rodrigo e Fernando pelo apoio e confiança no meu trabalho.

À minha querida namorada Márcia (na próxima tese eu prometo que vou incluí-la no parágrafo anterior) pela companhia, apoio e carinho.

Aos meus Amigos Mauá (que nossas “discussões” como aquela de colocar ou não gelo no copo de refrigerante já gelado continuam contribuindo para minha formação), Mário (que em breve você possa retribuir essa rasgação de seda e que o Senhor o perdoe por ser corintiano) e Emerson (se tivesse um co-dissertador, a vaga já estava preenchida, valeu pela ajuda seu são-paulino pó-de-arroz).

Ao Marco, por aceitar o desafio de ser meu orientador.

À Aninha pelos relatórios da graduação na USP e por todos os inumeráveis quebra-galhos.

Por falar em USP, aquele abraço para a turma do glorioso Só-Kabronha Futebol de Salão: Binho, Alexandre, Batera, Douglas, Fúlvio e André.

À Rose e ao Claudinei por me deixarem sentar na janelinha do avião.

Ao K π , por aceitar e compreender minha explicação sobre “janelas”, além das piadas quase-sempre-muito-engraçadas.

À Silmara e ao Toy pela ajuda fundamental nas discussões.

Ao Rafael, Andréia e Patrícia pela força.

À Márcia, a melhor técnica do nosso laboratório.

Aos amigos do laboratório: Camila, Carla, Cris, Daltamir, Dênisson, Dimeir, Eduardo, Fabiana, Giacomo, Lili, Márcio (já estou sentindo saudades do chefe da Legião do Mal), Mauro, Mayke, Oscar, Sérgio, Sílvia e Tereza.

Ao Eduardo Radovanovic, vulgo Ratão, e à Lúcia pelas maravilhosas micrografias.

À Prof^a Rita Zoppi, Prof^a Lucila Cescatto e ao Leandro pelo uso de equipamentos. As membranas de acetato também agradecem.

À todos os funcionários do Instituto pela presteza e fundamental contribuição na conclusão deste, em especial à Bel e ao André.

À FAPESP pela bolsa de Mestrado, processo 97/01983-3.

RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
ABREVIATURAS	ix
CURRICULUM VITAE	x
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO GERAL	
1- Células Fotovoltaicas	2
1.1- Células Fotovoltaicas: De Bequerel à Enterprise	2
1.2- A Energia Solar no Brasil	4
1.3- Princípios e Funcionamento	5
1.3.1- Teoria de Bandas e Dopagem de Semicondutores	5
1.3.2- A célula fotovoltaica	8
1.4- O Futuro da Energia Fotovoltaica	11
2- Células Fotoeletroquímicas	13
2.1- Aspectos Gerais e Histórico	13
2.2- Princípios e funcionamento	15
2.3- Novas Tecnologias: Corantes e Polímeros	21
3- Polímeros Condutores	22
4- Polianilina	26
4.1- Histórico e Síntese	26
4.2- Estrutura e Condutividade Elétrica	28
4.3- Aplicações da Polianilina	34
5- Objetivos	35

CAPÍTULO 2 – PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

1- Introdução	37
1.1- Compósito Polianilina/Acetato de Celulose	37
1.2- Membrana de Acetato de Celulose	38
2- Metodologia	39
2.1- Preparação das Membranas	39
2.2- Síntese dos Compósitos PANi/AC	40
2.3- Voltametria Cíclica	41
2.4- Microscopia Eletrônica de Varredura/ Microscopia de Emissão de Campo	41
2.5- Microscopia de Força Atômica	42
2.6- Espalhamento de Raio-X a Baixo Ângulo	42
3- Resultados e Discussão	43
3.1- Voltametria Cíclica	43
3.2- Microscopia Eletrônica de Varredura/ Microscopia de Emissão de Campo	44
3.3- Microscopia de Força Atômica	50
3.4- Espalhamento de Raio-X a Baixo Ângulo	51

CAPÍTULO 3 – CARACTERIZAÇÃO FOTOELETROQUÍMICA DOS COMPÓSITOS

1- Introdução	59
1.1- Histórico	59
1.2- Fotoefeitos em Polímeros Condutores	60
2- Metodologia	61
2.1- Arranjo Experimental	61
2.2- Técnicas Utilizadas	62
2.2.1- Fotocronoamperometria	62

2.2.2- Fotovoltametria	62
2.2.3- Voltametria AC (corrente alternada)	63
3- Resultados e Discussão	63
3.1- Estudo da Frequência de Incidência de Luz	63
3.2- Estudo do Potencial Aplicado à Célula	65
3.2.1- Fotocronoamperometria	65
3.2.2- Fotovoltametria	68
3.2.3- Voltametria AC	73
4- Escolha do Compósito para Montagem do Dispositivo	76
CAPÍTULO 4 – O DISPOSITIVO SÓLIDO	
1- Introdução	78
2- Metodologia	80
2.1- Preparação do Eletrólito Sólido/Dispositivo	80
2.2- Caracterização Fotoeletroquímica	81
3- Resultados e Discussão	81
3.1- Estudo da Frequência de Incidência de Luz	81
3.2- Estudo do Potencial Aplicado à Célula	82
3.2.1- Fotocronoamperometria	82
3.2.2- Voltametrias AC	85
3.3- Estudo da Intensidade da Luz Aplicada à Célula	87
3.4- Estudo da Frequência da Radiação Incidente	88
3.5- Teste de Estabilidade	90
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES	92
CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS	95

Desenvolvimento de Célula Fotovoltaica Utilizando Polianilina e Eletrólito Polimérico

Dermeval Carinhana Junior

Orientador: Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli

Palavras-chave: polianilina, fotoeletroquímica, polímero condutor, eletrólito sólido polimérico.

O presente trabalho se propôs a identificar o método mais adequado para a síntese eletroquímica da polianilina (PAni) no interior dos poros de uma membrana de acetato de celulose e caracterizar os compósitos por técnicas espectrofotoeletroquímicas. Observou-se que a PAni comporta-se como um semicondutor do tipo p ou n em função do potencial aplicado à célula. Essa mudança ocorre a 0,65 V (E vs. Ag|AgCl), denominado potencial de banda plana. A densidade de portadores de carga na região de carga espacial é da ordem de 10^{18} portadores cm^{-3} , valor comparável a semicondutores inorgânicos. O tempo de resposta ao estímulo de luz é de 0,09 s. Com base nos valores de fotocorrente obtidos, optou-se pelo emprego do método potenciostático na preparação dos filmes empregados na construção do dispositivo sólido.

O dispositivo foi montado utilizando-se um eletrólito sólido polimérico, o elastômero poli(epicloridrina-co-óxido de etileno), contendo LiClO_4 como sal e I_2/I^- como par redox. Obteve-se uma densidade de fotocorrente de $0,8 \mu\text{Acm}^{-2}$ em condições de circuito aberto. O tempo de resposta fotoeletroquímica foi idêntico ao obtido utilizando o eletrólito líquido, indicando um bom intumescimento eletrólito/compósito. Curvas de fotocorrente em função do comprimento de onda da radiação incidente indicaram um máximo de fotocorrente na região do UV, em 350 nm. Testes de estabilidade mostraram uma diminuição de 75% no valor da fotocorrente nas 10 horas iniciais de irradiação, com posterior estabilização.

Development of a Photovoltaic Cell Using Polyaniline and Polimeric Electrolyte

Dermeval Carinhana Junior

Supervisor: Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli

Keywords: polyaniline, photoelectrochemistry, conducting polymer, solid-state polymer electrolyte.

The present work proposes to identify the most adequate method to synthesize polyaniline (PAni) within the pores of a cellulose acetate membrane (CA) and to characterize the composite by spectrophoelectrochemical techniques. We observed that PAni behaves as a p or n type semiconductor depending on the potential applied to the cell. This change occurs at 0.65 V (E vs. Ag/AgCl), denominated flat band potential. The density of charge carriers into the depletion layer is ca. 10^{18} cm^{-3} , comparable to inorganic semiconductors. The photoresponse time is 0.09 s. Based on the obtained photocurrent values, we employed the potentiodynamic method to prepare the films used to assemble a solid-state device.

The device was assembled using a solid polymeric electrolyte, an elastomer poly(epychlorohydrin-co-ethylene oxide), filled with LiClO_4 as salt and I_2/I^- as redox couple. The device exhibited photocurrent density of $0.8 \mu\text{Acm}^{-2}$ under open circuit conditions. The response time of the device is similar to the cell using a liquid electrolyte, indicating a good swelling of the interface electrolyte/composite. Photocurrent spectra indicated a maximum of photocurrent in the UV region, at 350 nm. A stability test showed a decrease of 75 % of the initial value of photocurrent during the first 10 hours of illumination with later stabilization.

Curriculum Vitae

Formação Acadêmica

Bacharel em Química

Instituto de Química, Universidade de São Paulo

1992-1995

Participações em Reuniões Científicas

D. Carinhana Jr. e M-A. De Paoli, **"Desenvolvimento de Célula Fotovoltaica Utilizando Polianilina Suportada em Membrana"**, XIII Congresso da Sociedade Ibero-americana de Eletroquímica (SIBAE), Viña del Mar, Chile (1998).

Silmara das Neves, Dermeval Carinhana Jr., Carla N. Polo da Fonseca e Marco-A. De Paoli, **"Conversão de Luz em Energia Elétrica Usando Compósitos de Polianilina/Acetato de Celulose"**, XXI Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas- MG (1998).

Dermeval Carinhana Jr., Patrícia S. de Freitas, Emerson M. Giroto, Marco-A. De Paoli, **"Processed Polyaniline For Photoelectrochemical Cells"**, VIII International Macromolecular Colloquium, Canela- RS, (1998).

Dermeval Carinhana Jr., Roselena Faez e Marco-A. De Paoli, **"Células Fotovoltaicas Utilizando Blendas de Polianilina-DBSA e EPDM"**, XI Simpósio Brasileiro De Eletroquímica e Eletroanalítica, Maragogi- AL, (1999).

Abreviaturas

NASA	National Agency and Space Administration
DS-1	Deep Space 1
PRODEEM	Programa de Desenvolvimento Energético de Estados e Municípios
UFPE	Universidade Federal de Pernambuco
TBE	Teoria de Bandas de Energia
E_g	Energia do <i>band gap</i>
BV	Banda de Valência
BC	Banda de Condução
e^-	Elétron
μ_e^α	Potencial eletroquímico de um elétron em uma fase α
E_F	Energia do nível de Fermi
E_D	Energia do doador de elétrons
E_A	Energia do acceptor de elétrons
ΔG	Variação da energia livre de Gibbs
E°	Potencial de eletrodo padrão do par redox
RCE	Região de Carga Espacial
h^+	Lacuna positiva
TTF	Tetratiofulvaleno
TCQN	tetracianoquinodimetano
LED	Light Emission Diode
PAni	Polianilina
PET	Poli(tereftalato de etileno)
EPR	Electron Paramagnetic Resonance
T_i	Transporte de cargas
AC	Acetato de Celulose
UV-Vis	Ultra-violeta – Visível
GPC	Gel Permeation Chromatography
RPM	Rotação Por Minuto
PVC	Poli(cloreto de vinila)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MEC	Microscopia de Emissão de Campo

MFA	Microscopia de Força Atômica
SAXS	Small Angle X-Ray Scattering
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
q	Vetor de espalhamento de radiação
θ	Ângulo de espalhamento
λ	Comprimento de onda
R_g	Raio de giro
I_q	Intensidade de espalhamento
D	Dimensão da partícula
D_f	Dimensão fractal
D_m	Dimensão fractal de massa
D_s	Dimensão fractal de superfície
EE	Eletrólito-Eletrodo
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
C_{dc}	Capacitância da dupla camada
E_{bp}	Potencial de banda plana
J_{fc}	Densidade de fotocorrente
ϵ	Constante dielétrica
ϵ_0	Permissividade no vácuo
I_0	Fluxo de elétrons incidentes
α	Coefficiente de absorção
N	Densidade de portadores de carga
E_{dc}	Potencial de rampa
E_{ac}	Potencial senoidal
I_c	Corrente capacitiva
C	Capacitância diferencial
f	Frequência do potencial senoidal
v	Amplitude da perturbação senoidal
C_{RCE}	Capacitância da Região de Carga Espacial
C_H	Capacitância da camada de Helmholtz
C_{GC}	Capacitância da camada de Gouy-Chapman
C_{ES}	Capacitância dos Estados de Superfície
A	Área do eletrodo
e	Carga do elétron

k	Constante de Boltzmann
T	Temperatura absoluta
ESP	Eletrolito Sólido Polimérico
PEO	Poli(óxido de etileno)
PPO	Poli(óxido de propileno)
T _g	Temperatura de transição vítrea
PEPI-PEO	Poli(epicloridrina-co-óxido de etileno)
THF	Tetrahidrofurano
ITO	Óxido de estanho dopado com índio
SE	Substrato-Eletrodo

CAPÍTULO 1

Introdução

Células Fotovoltaicas

Células Fotoeletroquímicas

Polímeros Condutores

Polianilina

Objetivos

1- Células Fotovoltaicas

1.1- Células Fotovoltaicas: De Bequerel à Enterprise

A possibilidade de conversão de energia luminosa em elétrica é de conhecimento dos cientistas há um século e meio. A primeira observação experimental do efeito fotovoltaico é atribuída ao físico francês Edmond Becquerel no ano de 1839¹. Trabalhando com duas placas de latão imersas em um eletrólito apropriado, Becquerel constatou a produção de pequenas quantidades de corrente contínua quando o sistema era exposto à radiação solar. De acordo com as anotações feitas a época, hoje sabemos que a interface Cu|CuO montada por Becquerel consistia de uma célula solar de junção Schottky. Entretanto, apenas em 1905, com Albert Einstein, o efeito fotovoltaico foi completamente descrito, o que lhe valeu o prêmio Nobel daquele ano².

A partir da descoberta de Becquerel, vários cientistas iniciaram a procura por um artefato que possibilitasse o uso comercial da luz solar. No final da década de 1870, W.G. Adams e R. E. Day utilizaram placas de selênio em vários experimentos, incluindo um em que uma vela era aproximada ao semicondutor, após este ser polarizado por uma bateria¹. Com a ajuda de um galvanômetro acoplado ao conjunto, foi observada a geração de uma corrente elétrica exclusivamente de origem radiante, a qual Adams e Day denominaram fotoelétrica. Poucos anos mais tarde, um inventor americano, C. E. Fritz, desenvolveu a primeira bateria solar tendo o selênio como material fotoativo. A bateria consistia de um sanduíche, tendo o semicondutor entre uma placa de metal e um fino filme transparente de ouro. Em 1931, Bruno Lange, um pesquisador alemão, prediz que “em um futuro não muito distante, imensas usinas empregarão milhares de células para transformar luz solar em energia elétrica, de forma a competir com usinas hidroelétricas e fontes baseadas em vapor na geração de energia para fábricas e iluminação de residências”.

A primeira célula fotovoltaica à base de silício, material mais utilizado nos dias de hoje, foi construída em 1954, nos Laboratórios Bell, por Calvin Fuller e Gordon Pearson³. Apesar de suas aplicações fotovoltaicas terem sido descobertas por acaso (o dispositivo fora construído para funcionar simplesmente como um retificador), ainda assim sua eficiência foi cinco vezes maior à obtida anteriormente

a partir do selênio. Estava dada a largada para o desenvolvimento quase que frenético das células solares.

Em poucos meses a eficiência da célula de Fuller e Pearson subiu de 4% a 6%, atingindo o valor surpreendente de 15% nos anos subseqüentes. Apesar dos altos valores de eficiência, a manufatura de tais dispositivos era possível apenas em escala laboratorial e com custos totalmente inviáveis para aplicações de uso cotidiano.

Com a Corrida Espacial da década de 60, a energia solar se consolidou como uma alternativa real de fonte energética. Sua principal característica, ser uma fonte de energia confiável e duradoura, foi decisiva para seu emprego nos veículos espaciais. Com a crescente necessidade de se levar eletricidade a lugares isolados, juntamente com todo o desenvolvimento adquirido pelo seu emprego na indústria aeroespacial, o custo da energia fotoelétrica começou a declinar.

A Crise do Petróleo na década seguinte veio reforçar as pesquisas de células solares em aplicações terrestres. Desde então, novos dispositivos vêm sendo construídos, com maiores eficiências e um custo cada vez menor, ao mesmo tempo que novos mercados são abertos. Estima-se que este mercado envolvendo energia solar tem um ritmo de crescimento em 14% ao ano⁷. O melhor indício deste crescimento foi dado justamente pela maior empresa petrolífera do planeta: a Shell prevê que, até metade do próximo século, 50% da energia utilizado no mundo virá de fontes renováveis. Novos investimentos serão feitos pela indústria de modo a deter 10% do mercado de células solares ainda em 2005.

Ao mesmo tempo que novas aplicações aproximam a energia solar do dia-a-dia, é no desenvolvimento espacial, novamente, que surgem os resultados mais espetaculares. Em outubro de 1998 foi lançada pela NASA a Deep Space 1 (DS-1), nave encarregada de estudar o sistema solar, incluindo asteróides. A DS-1 possui um novo e revolucionário sistema de propulsão iônica, já profetizado na famosa nave *Enterprise* da série da TV "Jornada nas Estrelas". Ao todo, a nave carrega 10 novas tecnologias, incluindo um novo par de painéis de energia solar dotado de lentes Fresnel de silicone cilíndricas (figura 1). Esse conjunto de lentes concentra a luz do Sol nas células de GaInP₂/GaAs/Ge, dispostas em fileiras, de forma que a eficiência média seja superior a 22%, ou seja, cerca de 50% a mais quando comparados aos dispositivos que não possuem esta nova tecnologia. Essa

combinação de compostos confere uma característica de *multi-bandgaps* às células, com uma significativa eficiência quântica desde 400 a 850 nm.⁴

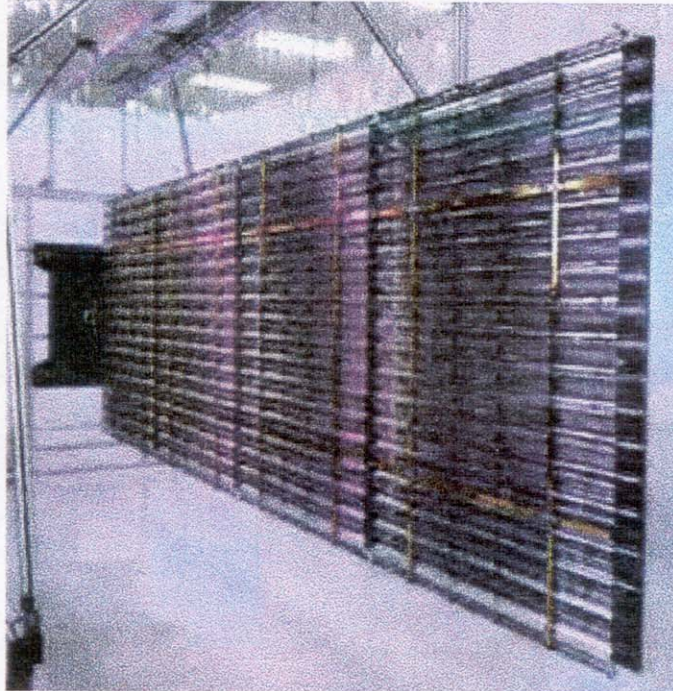


Figura 1- Aspecto dos painéis solares da Deep Space 1. Foto NASA.

1.2- A Energia Solar no Brasil

Os primeiros contatos do Brasil com a energia fotovoltaica ocorreram no fim da década de 70, resumindo-se à construção de módulos a partir de células importadas. Somente no biênio 1983/1984 os substratos de silício, matéria-prima para as células, começaram a ser produzidos pela indústria nacional⁵.

Atualmente, estima-se que a produção nacional de energia fotovoltaica seja de 1,5 MW, perfazendo um total de 2×10^7 KW/h de eletricidade, o suficiente para suprir 15 mil residências de dois cômodos. Inúmeros são os estudos e projetos implantados por todo o país, indo de espetáculos musicais totalmente supridos pela energia fotovoltaica, como o de novembro de 1998 em Florianópolis, até orelhões celulares públicos carregados por painéis solares, encontrados em locais isolados à beira de estradas. O Governo Federal, através do Programa de Desenvolvimento Energético de Estados e Municípios (PRODEEM)⁶, já instalou

cerca de 2 mil sistemas de captação de energia solar em comunidades espalhadas pelo país. Esse programa tem por objetivo a utilização das fontes locais de energia renovável para apoiar o atendimento das necessidades sociais básicas das populações carentes e a elevação da renda no meio rural.

Todo esse interesse pela energia solar tem como respaldo o fato do Brasil ser um dos países mais ricos do mundo em incidência de luz solar. Com a finalidade de se explorar todo este potencial energético, uma equipe de pesquisadores da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) elaborou recentemente o primeiro atlas solarimétrico do Brasil⁷. Com base nos dados recolhidos, foi constatado, por exemplo, que alguns municípios do interior do Nordeste, como Petrolina (PE), recebem intensidade de luz comparável à Dargola, no Sudão, local historicamente tido como o de maior potência de incidência.

1.3- Princípios e Funcionamento

1.3.1- Teoria de Bandas e Dopagem de Semicondutores

Apesar da energia fotovoltaica ser conhecida desde o final do século passado, apenas com o desenvolvimento da moderna teoria do estado sólido e da teoria de bandas para semicondutores que os pesquisadores puderam ter uma melhor compreensão acerca da produção de eletricidade tendo como fonte a luz.

As propriedades eletrônicas dos sólidos podem ser descritas através da Teoria de Bandas de Energia (TBE)^{8,9}. As bandas são formadas a partir do recobrimento dos orbitais dos átomos que formam a rede cristalina. No caso mais simples, em um sistema constituído por dois átomos contendo apenas orbitais *s*, esse recobrimento dá origem a um orbital molecular ligante e outro antiligante. Adicionando-se um terceiro átomo, em linha, há a formação de três orbitais, sendo o intermediário não-ligante. Extrapolando-se para um número *N* de átomos, haverá a formação de *N* orbitais moleculares. A largura total do diagrama de energia para essa situação é função da força da interação entre átomos vizinhos. Porém, tal largura é finita, mesmo *N* aproximando-se do infinito. Portanto, a separação entre os níveis de energia no interior dessa faixa tende a zero à medida que *N* tende ao infinito, de modo que uma banda pode ser considerada como um contínuo de níveis de energia. Os orbitais de mais baixa energia, formadores do

fundo da banda, possuem um caráter predominantemente ligante, enquanto que os de maior energia, localizados no topo da banda, têm características antiligantes. Os orbitais intermediários possuem um caráter correspondente a uma mistura entre as duas classes anteriores (figura 2). Em geral, as bandas de um material são separadas por regiões de energia proibida, conhecidas como *band gap* (E_g), isto é, em um diagrama de energia, o *band gap* corresponde a valores de energia para os quais não existem orbitais.

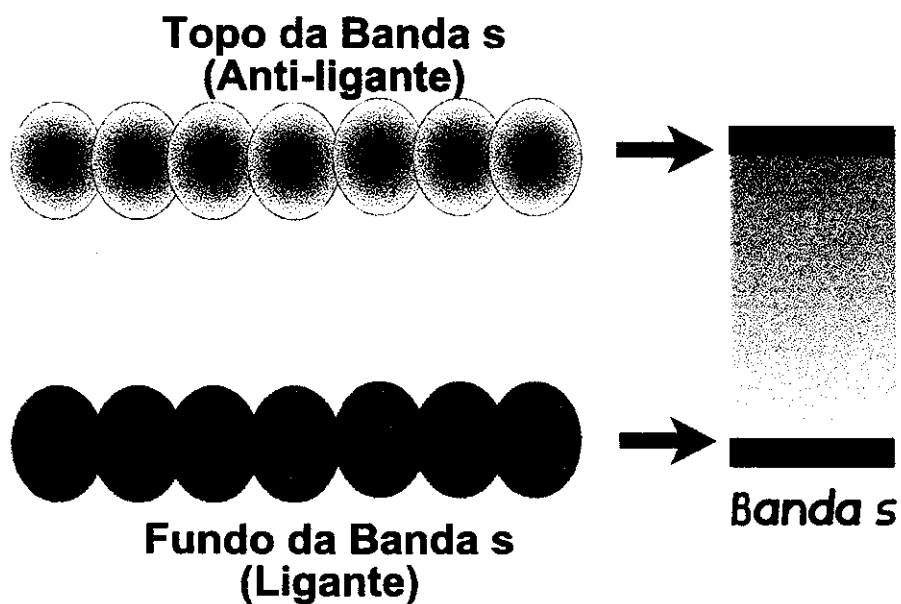


Figura 2- Formação das bandas de valência e condução.

Com respeito à condutividade, o maior interesse reside na banda ocupada de maior energia, conhecida como banda de valência (BV) e na banda vazia de menor energia, denominada banda de condução (BC). De modo geral, se em um sólido as bandas de valência e de condução estiverem sobrepostas à temperatura ambiente, esse sólido é um condutor. Por outro lado, se estiverem separadas, o material, dependendo da energia do *band gap*, é tido como um semiconductor (SC) ou um isolante (figura 3)⁸.

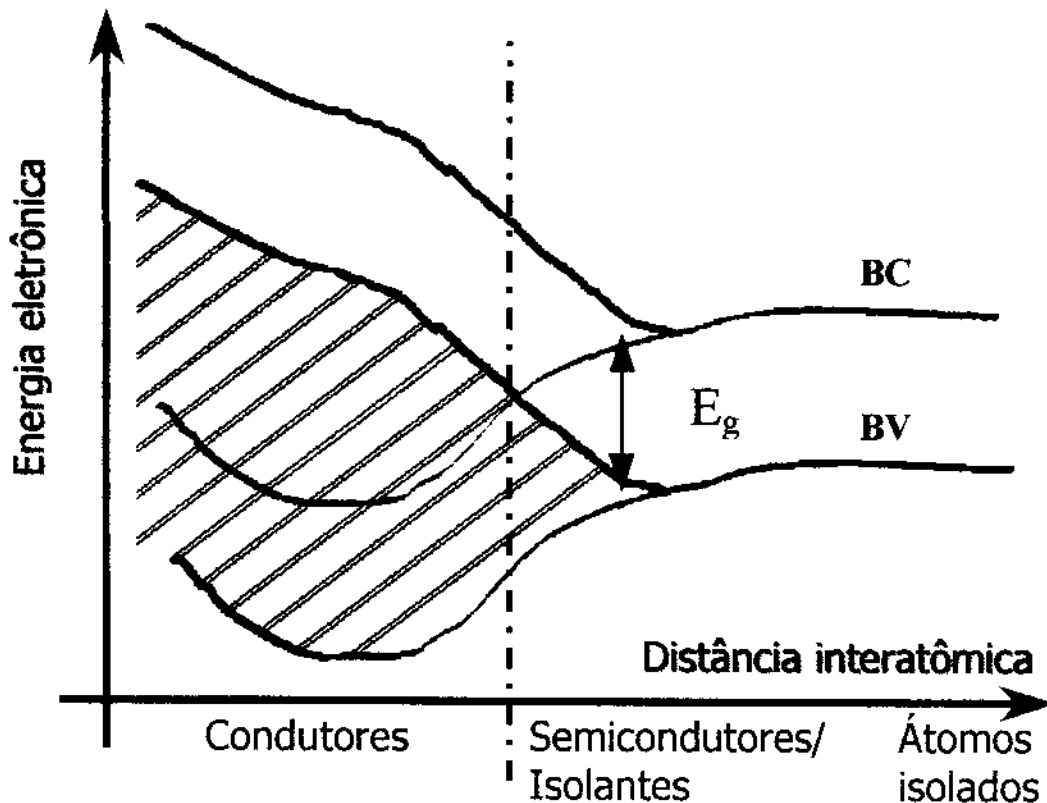


Figura 3- Disposição das bandas para condutores, semicondutores/ isolantes e átomos isolados⁸.

Considerando-se um metal qualquer à temperatura de zero absoluto, o último nível de energia preenchido por elétrons é denominado nível de Fermi. Esse importante conceito da teoria de bandas também é definido como sendo a energia na qual a possibilidade de um nível estar ocupado é igual a $\frac{1}{2}$ ¹⁰. Uma outra maneira de se entender o significado do nível de Fermi é através de uma visão termodinâmica^{10,11}: é o potencial eletroquímico de um elétron (μ_e^α) em uma fase α .

É possível obter valores maiores de condutividade para um semiconductor através do aumento de temperatura. Quando isso acontece, há a promoção de elétrons para a BC, com a conseqüente criação de lacunas positivas na BV. Tais semicondutores são chamados de semicondutores intrínsecos. Uma outra maneira de se criar o par elétron/lacuna é através da introdução de espécies doadoras ou receptoras de elétrons no semiconductor. Essas espécies são conhecidas como dopantes e sua presença indica que o semiconductor é do tipo extrínseco. Caso o

dopante seja um doador de elétrons, a maior parte da condução elétrica é atribuída aos elétrons da BC. Portanto, os mesmos recebem o nome de portadores majoritários de carga, enquanto que as lacunas, em menor número, de portadores minoritários. Um semiconductor é do tipo n (carga *negativa*) se o agente dopante for doador de elétrons. De maneira análoga, dopantes aceptores de elétrons resultam em uma maior população de lacunas (transportadores majoritários) em relação aos elétrons da BC (transportadores minoritários). Nessa situação, o semiconductor é do tipo p (carga *positiva*). Com relação ao nível de Fermi do semiconductor, este é deslocado em função da natureza do agente dopante. Caso o semiconductor seja do tipo n, o E_f é deslocado logo abaixo da BC. Caso seja do tipo p, o E_f se localiza logo acima da BV (figura 4).

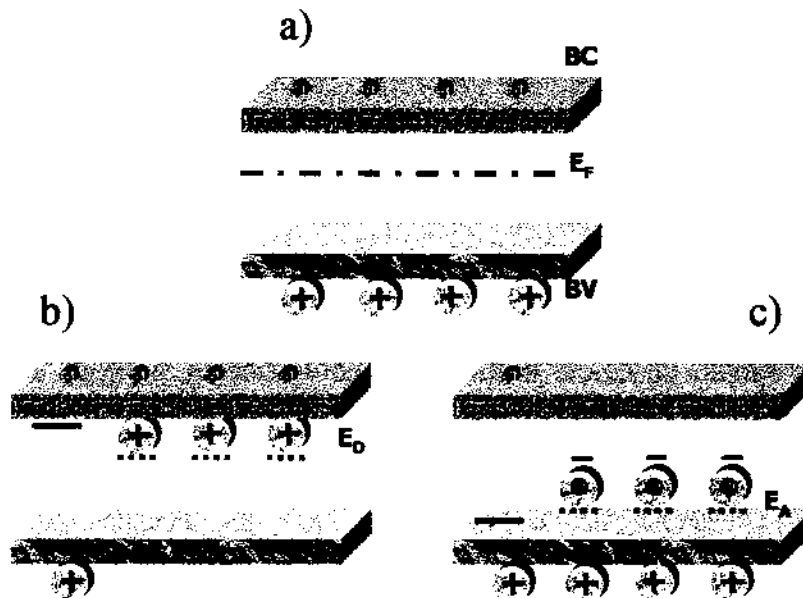


Figura 4- Mecanismo de dopagem de semicondutores. **a)** semicondutor intrínseco; **b)** semicondutor tipo n; **c)** semicondutor tipo p.

1.3.2- A célula fotovoltaica

Os dispositivos fotovoltaicos são construídos tendo como base a junção **p-n** dos semicondutores que os compõem¹. As junções podem ser de dois tipos: a homojunção, formada pela justaposição de um mesmo material semiconductor com

dopagens **n** e **p**, respectivamente, e a heterojunção, que emprega diferentes materiais.

Um exemplo típico de uma célula de homojunção é a formada a partir de placas de silício monocristalino dopado tipo **p**. Para formar a junção, átomos de fósforo são difundidos por aquecimento do silício em um forno contendo fósforo gasoso, dando origem a uma camada de silício tipo **n**¹. Devido à diferença da natureza dos portadores dos componentes da junção, há uma descontinuidade de concentração eletrônica na região de contato dos semicondutores. Em outras palavras, o semicondutor **n** possui maior concentração de elétrons, quando comparado ao semicondutor **p**. Para contra-balancear esta diferença, elétrons migram para o semicondutor **p**, formando o par elétron (carga negativa no SC **p**)/buraco (carga positiva no SC **n**), criando-se um campo elétrico. A presença desse campo produz uma variação na energia das bandas do semicondutor, que é representada pelo entortamento das mesmas. Como resultado dessa variação de energia, nesta região ocorre a separação dos portadores de carga, formando uma camada de depleção, isto é, uma região onde não há a presença de lacunas nem elétrons. Esse é o comportamento de uma célula fotovoltaica sem irradiação, que permite a passagem da corrente elétrica em apenas uma direção, funcionando como um retificador.

Quando a junção da célula é iluminada com energia superior à E_g , ocorre a promoção de elétrons da BV à BC, criando o par elétron/buraco. De modo análogo à situação não-iluminada, porém agora em maior intensidade, os elétrons promovidos dirigem-se ao SC **n**, enquanto que as lacunas para o SC **p**, produzindo-se uma corrente elétrica proporcional à intensidade luminosa (figura 5). Os contatos ôhmicos nas extremidades da célula permitem o fluxo de elétrons para o circuito externo.

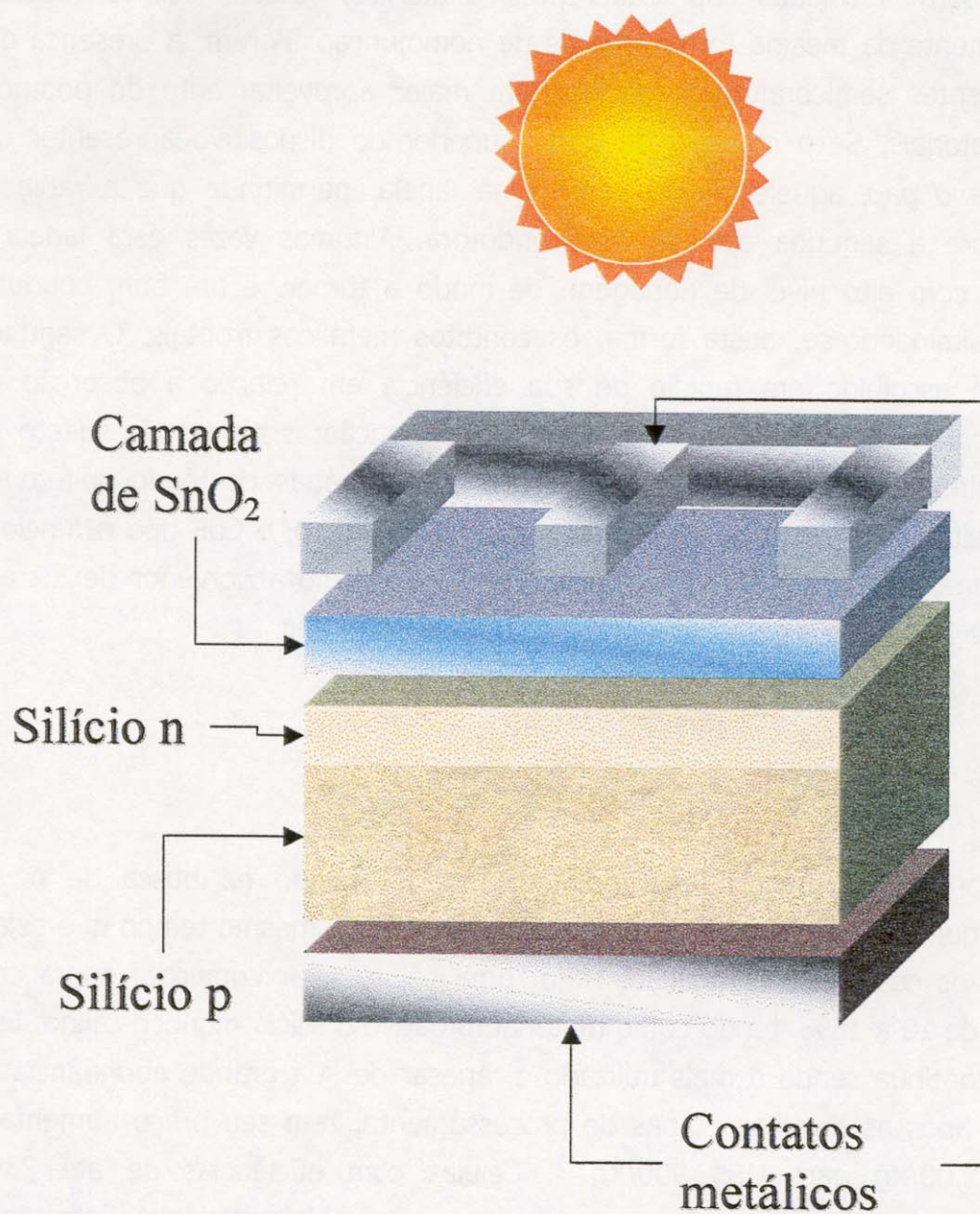


Figura 5- Esquema de uma célula solar de junção p-n. A camada de SnO_2 neste exemplo possui função anti-reflexiva.

Apesar de serem mais comuns, os dispositivos de homojunção possuem algumas limitações. Alguns semicondutores, como os óxidos de cobre ou de estanho só podem ser obtidos com um determinado tipo de dopagem (ou **p** ou **n**)

e, portanto, não podem ser utilizados. Como alternativa, são empregadas células de heterojunção.

Embora formadas por diferentes materiais, essas células operam essencialmente da mesma forma que as de homojunção. Porém, a presença dos dois diferentes semicondutores permite um maior aproveitamento do potencial destes materiais. Se o material da parte superior do dispositivo apresentar um grande *band gap*, aquele servirá como uma janela, permitindo que a radiação incida sobre a segunda camada semicondutora. Algumas vezes esta janela é produzida com alto nível de dopagem, de modo a tornar-se um bom condutor elétrico, eliminando-se, desta forma, os contatos metálicos frontais. O segundo material é escolhido em função de sua eficiência em relação à absorção da radiação solar. São exemplos deste tipo de construção: sistemas de sulfeto de cádmio/sulfetos de cobre e os sistemas de três camadas contendo sulfeto de cádmio/ telureto de cádmio/telureto de zinco. Neste último, o CdS tipo *n* funciona como a janela do sistema, a fina camada de CdTe como absorvedor de luz e a camada de ZnTe tipo *p* como o material altamente condutor.

1.4- O Futuro da Energia Fotovoltaica

Esforços vêm sendo realizados em todo o mundo na busca de novos materiais que aumentem a eficiência dos dispositivos, ao mesmo tempo que sejam reduzidos os custos de fabricação. Hoje, uma célula solar comercial opera com eficiência de 10 a 15%, tendo como material fotoativo o silício monocristalino. Este material continua sendo o mais utilizado e, apesar de sua grande abundância na natureza, após as diversas etapas de processamento, tem seu preço aumentado de US\$ 2,00/Kg para US\$ 900/Kg ⁵. Células com eficiências de até 23%, empregando o mesmo silício, foram construídas em nível laboratorial¹². Entretanto, o custo agregado a estes valores são enormes. Para se ter uma idéia da variação dos preços, células com eficiência de 16,5% custam 1/10 das de 17,5%, ou seja, o aumento de preço é astronômico em relação à eficiência. O alto custo destes dispositivos reside na utilização de semicondutores na forma de monocristais com elevados níveis de pureza, uma vez que qualquer imperfeição do retículo cristalino atua no sentido de diminuir a eficiência da célula. Mesmo assim, o preço para se

gerar um watt de eletricidade com células solares caiu de US\$ 10,00 em 1984 para cerca de US\$ 3,00 atualmente. Essa queda deve-se a dois fatores: a utilização de materiais mais baratos e o emprego de novas técnicas de construção dos módulos fotovoltaicos.

O emprego de placas de silício policristalino de baixa pureza, por exemplo, levou à montagem de células com eficiência de 17%¹³. Valores de até 30% (GaAs-Si) foram obtidos em escala de laboratório. Neste arranjo, cada semicondutor absorve luz em diferentes faixas de comprimento de onda (*multi-bandgaps*). Dispositivos construídos a partir de silício amorfo não empregados como fontes de energia mais baratas para calculadoras e relógios, apesar de existirem alguns inconvenientes como a degradação fotoinduzida e o baixo rendimento quando se aumenta a área ativa do dispositivo.

Na área de projetos, pode-se citar o exemplo da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), onde novos painéis solares são capazes de gerar o dobro da quantidade de energia elétrica com a mesma quantidade de células que um arranjo convencional⁷. A novidade reside no fato do painel não ser plano, e sim possuir concavidades na forma de prismas, com espelhos que concentram os raios solares. Além disso, um conjunto de sensores acoplado ao conjunto faz com que esse acompanhe o deslocamento do Sol. Há, ainda, perspectivas de utilização de materiais como o InAs ou InP na substituição do tradicional silício, duplicando-se a eficiência do painel.

O emprego em larga escala da energia fotovoltaica está atrelado à diminuição dos custos operacionais inerentes à tecnologia. Como citado, novas pesquisas traçam um futuro promissor para energia solar. Apesar dos custos de fabricação e dos atuais índices de eficiência, hoje a energia fotovoltaica é a alternativa mais viável em alguns casos. Estudos realizados na República Dominicana, por exemplo, comprovaram que o custo para se implantarem cabos elétricos, incluindo a manutenção da rede elétrica convencional a uma residência localizada a cerca de 1,5 Km de distância é superior à utilização de pequenos sistemas de fornecimento de energia solar². No Brasil, esta distância limite sobe para 3 Km.

Um rápido cálculo comparando uma "fazenda" de painéis de fotocélulas, com eficiência em torno de 15% e uma usina nuclear mostra o real potencial da energia solar¹⁴. A área construída de uma central nuclear de grande porte,

considerando as redondezas em que são instalados sistemas de segurança, geralmente é de 8 Km². Uma típica usina produz cerca de 0,5 GW. A luz do sol, à tarde, possui uma potência de 1000 Wm⁻² e tomando-se a mesma área ocupada pela usina, tem-se um total de 1 GW produzidos por fotocélulas. Considerando um ciclo de 24 horas, no qual o valor médio da intensidade da radiação solar é menor, o valor real da energia produzida cairia para 0,2 GW, isto é, a metade obtida a partir de materiais radioativos, com a indiscutível vantagem de não produzir quaisquer tipo de resíduo.

2- Células Fotoeletroquímicas

2.1- Aspectos Gerais e Histórico

Uma outra forma de se obter eletricidade a partir do Sol consiste no emprego de células fotoeletroquímicas. Além de apresentarem uma razoável eficiência quando comparados aos dispositivos tradicionais (cerca de 16% em média), as células fotoeletroquímicas possuem a vantagem de requerer um grau bem inferior de perfeição da estrutura cristalina dos semicondutores empregados em sua construção¹⁵. Por exemplo, células fotoeletroquímicas produzidas a partir de semicondutores policristalinos como GaAs e CdSe atingiram uma eficiência correspondente a 80% da obtida utilizando-se seus respectivos monocristais¹⁴.

A conversão da energia solar em energia química ou elétrica tem sido motivo de intensos trabalhos e grandes investimentos por todo o planeta na última década. Semicondutores de baixa energia de *band gap* são os preferidos nos estudos, uma vez que possibilitam geração de fotocorrente apenas com a luz proveniente do Sol. Porém, os mesmos estão sujeitos a problemas como a fotodegradação¹⁶, particularmente os semicondutores do tipo n.

De modo análogo a um sistema eletroquímico, as células fotoeletroquímicas consistem basicamente de dois eletrodos e um eletrólito (figura 6). Entretanto, ao invés de funcionar como um acumulador que inicialmente estoca energia química em seus reagentes e a partir de então servir como fonte de eletricidade durante o andamento de reações químicas, os sistemas fotoeletroquímicos utilizam a energia

radiante de forma a dirigir as reações eletroquímicas intrínsecas ao processo, produzindo corrente elétrica através da célula¹⁷.

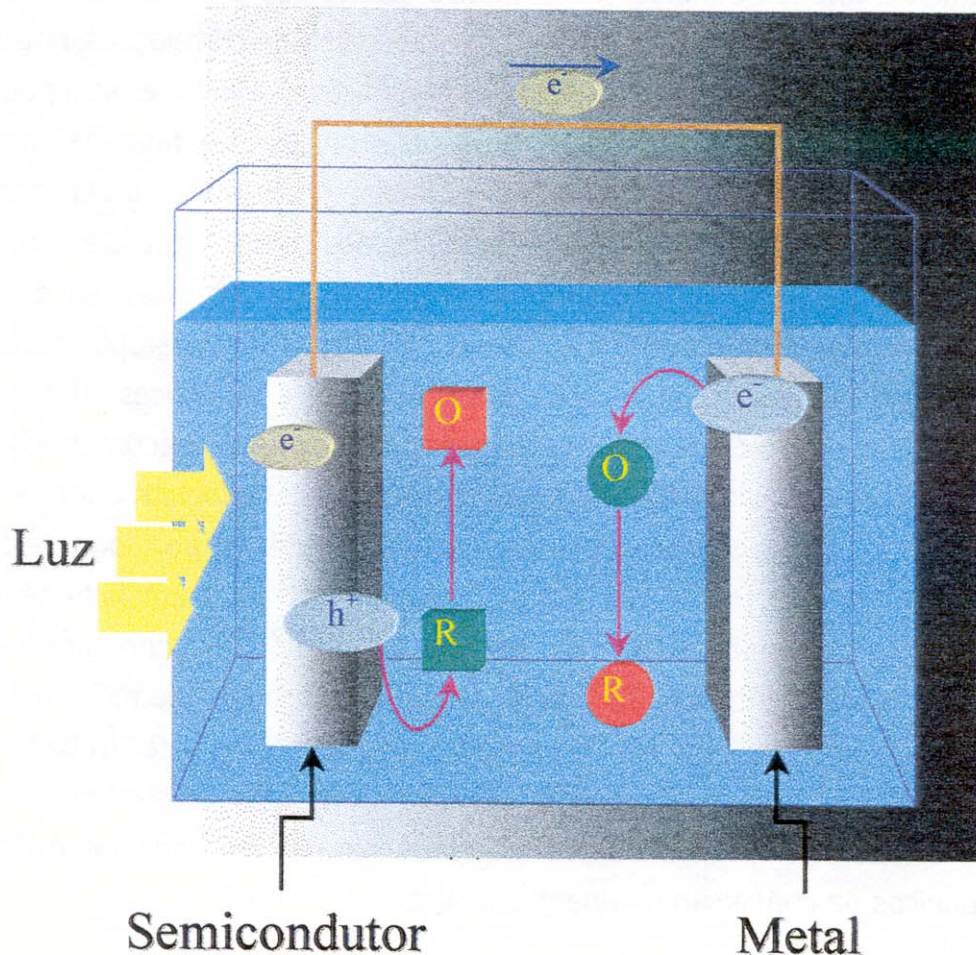


Figura 6- Constituição típica de uma célula fotoeletroquímica.

O aparecimento da fotoeletroquímica confunde-se com a descrição do efeito fotovoltaico. Becquerel, ainda no século XIX, observou a produção de corrente elétrica em um sistema eletroquímico quando um dos eletrodos imerso em solução ácida foi exposto à luz¹. A partir de então, a fotoeletroquímica relaciona-se, de modo geral, com o estudo dos processos que ocorrem sobre influência da irradiação em todos os tipos de eletrodos. De modo mais restrito, a fotoeletroquímica de semicondutores, objeto da presente dissertação, diz respeito aqueles processos que são determinados pelas características específicas de eletrodos semicondutores.

As primeiras noções que servem de base para a fotoeletroquímica de semicondutores datam da década de 1940, com a publicação de um trabalho sobre o comportamento fotoeletroquímico de camadas adsorvidas e metais oxidados¹⁵. Em meados dos anos 50, Brattain e Garret estabeleceram correlações entre as propriedades eletroquímicas e fotoeletroquímicas de semicondutores monocristalinos e suas respectivas estruturas eletrônicas. No final da mesma década, a fotoeletroquímica de semicondutores finalmente torna-se independente da eletroquímica. Este marco deve-se principalmente aos trabalhos de Dewald, que descreveram detalhadamente o mecanismo de geração do fotopotencial em um eletrodo semicondutor. Na década de 60 houve um grande interesse por métodos fotoeletroquímicos no estudo de reações eletroquímicas e interfaces. Um passo fundamental foi dado por Gerischer, que propôs a teoria de fotodecomposição de eletrodos semicondutores¹⁸. Na década seguinte, a fotoeletroquímica de semicondutores atingiu o ápice de seu crescimento até então, logo após a descrição de Fujishima e Honda da fotodecomposição da água em hidrogênio e oxigênio, isto é, a conversão da luz em energia química¹⁹ utilizando uma célula constituída de um semicondutor (dióxido de titânio) e um outro eletrodo metálico imersos em um eletrólito aquoso. O impacto causado por este trabalho foi intensificado pelo fato do mesmo ter sido publicado em plena crise energética da década de 70. Estavam criados os pré-requisitos para o emprego de métodos fotoeletroquímicos na conversão de energia solar em eletricidade.

2.2- Princípios e funcionamento

Em uma célula fotoeletroquímica, o eletrodo de trabalho metálico convencional é substituído por um semicondutor¹⁷ que, sob iluminação, absorve luz, produzindo um estado eletrônico excitado, ou ainda, um par elétron/lacuna. Esses não permanecem de forma estacionária no semicondutor, tomando-se portadores de carga deslocalizados capazes de promoverem reações químicas através do sistema, tipicamente na interface formada pelo semicondutor (sólido) e pelo par redox presente no eletrólito.

Existem três tipos de células fotoeletroquímicas²⁰:

Células fotovoltaicas: Envolvem a conversão direta da luz em corrente elétrica. As reações que ocorrem nos eletrodos são exatamente opostas, de modo que não há variação na composição química do eletrólito. Exemplo :



Aqui há a oxidação de OH^- no n-TiO_2 e redução de oxigênio no eletrodo de platina.

Células fotocatalíticas: Como nas células fotovoltaicas, a reação se produz no sentido $\Delta G < 0$. Entretanto, os fotons são utilizados a fim de superar a barreira de energia de ativação. São utilizadas para converter substâncias como, por exemplo, a decomposição de ácido acético em gás carbônico e hidrogênio molecular.



Células fotoeletrolíticas e fotogalvânicas: Envolvem a conversão de energia radiante em química; porém, neste caso, a reação possui $\Delta G > 0$. O potencial aplicado ao eletrodo ajuda a conversão.

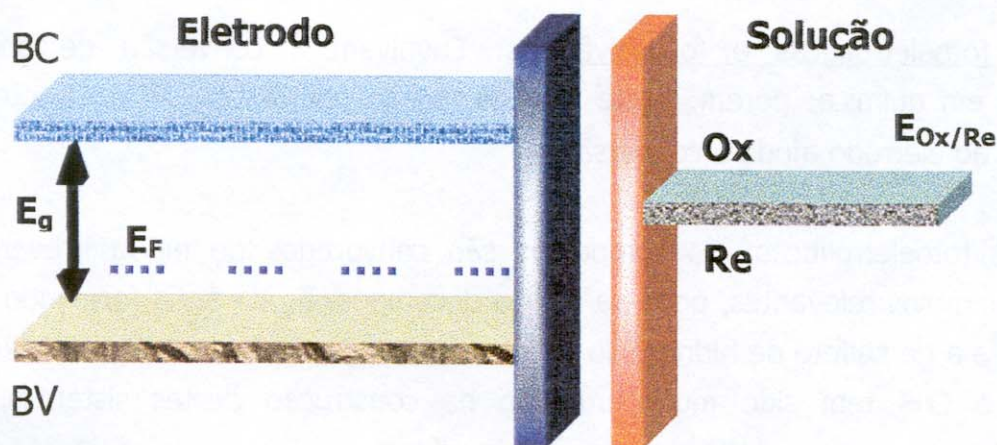
a) fotoeletrolíticas: Os compostos são convertidos de modo irreversível. Como exemplos relevantes, pode-se citar a decomposição da água formando $\text{H}_{2(g)}$ e $\text{O}_{2(g)}$ ¹⁹ e a de sulfeto de hidrogênio produzindo $\text{H}_{2(g)}$ e S. Recentemente, além do n-TiO_2 , o CdS tem sido muito utilizado na construção destes sistemas, por apresentar um menor valor de energia de *band gap*.

b) fotogalvânicas: A conversão de substâncias permite o acúmulo de energia luminosa. Assim como uma bateria, regeneram-se os compostos químicos iniciais, ao mesmo tempo que é fornecida uma corrente elétrica, porém com uma eficiência muito baixa. As substâncias usadas são geralmente corantes sulfonados.

Ainda com relação às células fotoeletroquímicas do tipo fotovoltaicas, quando o eletrodo semicondutor é imerso em um eletrólito, ocorre a transferência de carga entre ambos, promovendo um rearranjo dos respectivos níveis de Fermi,

de modo que estes se igualem em termos energéticos¹¹. A transferência de carga entre as duas fases consiste na troca de elétrons entre as bandas de energia do sólido e os níveis eletrônicos do par redox em solução. Com isso, é alcançado o equilíbrio termodinâmico, ou seja, os níveis de Fermi de ambas as fases se nivelam. Por exemplo, para um semiconductor do tipo p, que possua um E_F menor que o E^0 do par redox, há um fluxo de elétrons do eletrólito (que se torna positivamente carregado) para o semiconductor (que se torna negativamente carregado). Este fluxo por sua vez cria uma camada de depleção, isto é, uma região pobre em portadores majoritários, no caso, de lacunas positivas. Esta região recebe o nome de região de carga espacial (RCE). O campo elétrico gerado pela RCE provoca a separação dos portadores de carga no semiconductor, representada pelo entortamento das bandas de energia próximas à interface⁸ (figura 7). Esse entortamento varia de acordo com o tipo de semiconductor (p ou n) e com os níveis relativos de Fermi do eletrodo e do eletrólito que formam o sistema.

a)



b)

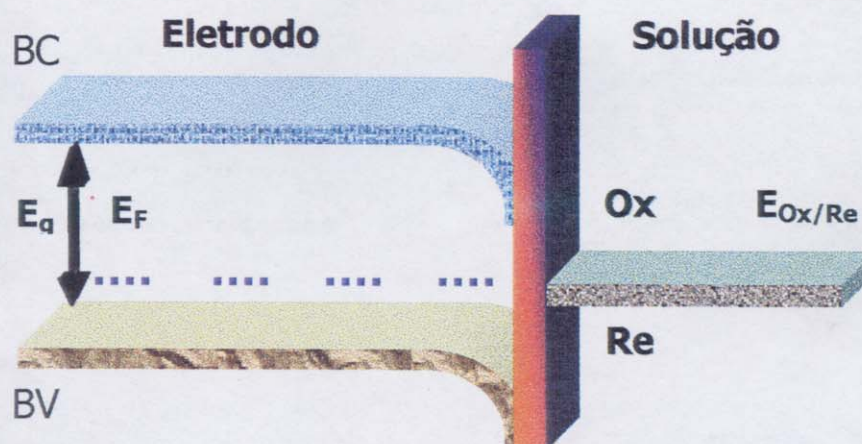


Figura 7- Diagrama dos níveis eletrônicos de um semicondutor do tipo p e eletrólito a) antes do contato; b) depois do contato (no equilíbrio).

Tomando-se novamente semicondutores do tipo p como exemplo, são possíveis três situações¹¹:

- $E_f = E^0$ Situação de banda plana, ou seja, não há transferência de cargas. As bandas permanecem inalteradas.
- $E_f > E^0$ Ocorre uma transferência de elétrons do semicondutor para a solução, ocasionando um aumento do número dos portadores majoritários, dando origem à camada de acumulação e, conseqüentemente, à zona de carga espacial contrária (figura 8). Para semicondutores do tipo n, o processo é análogo. Porém, há uma diminuição dos portadores majoritários (elétrons), criando-se uma camada de depleção.
- $E_f < E^0$ Neste caso, ocorre o processo inverso: há uma migração dos elétrons da solução para o semicondutor, diminuindo a quantidade de portadores majoritários, formando-se uma zona de depleção, podendo até mesmo ocorrer uma inversão: o número dos portadores minoritários passa a ser maior que os majoritários, as lacunas (figura 8). Assim como no caso anterior, há um entortamento das bandas, fruto do campo elétrico formado. O mesmo raciocínio se aplica aos semicondutores do tipo n.

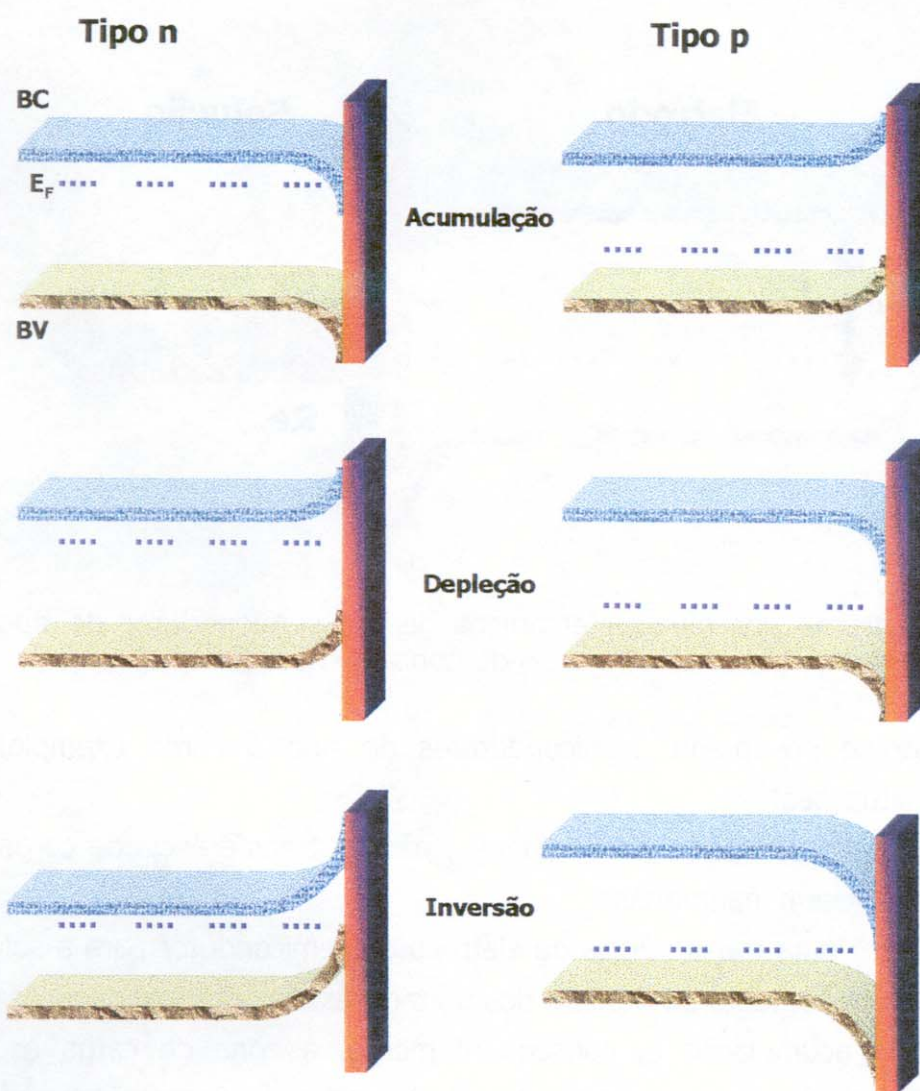


Figura 8- Posição energética do nível de Fermi mostrando as condições para a formação das camadas de acumulação, depleção e inversão.

As situações anteriores podem ser obtidas para um mesmo sistema semiconductor/par redox, dependendo apenas da polarização aplicada ao eletrodo de trabalho em relação ao eletrodo de referência no eletrólito, isto é, a energia dos nível de Fermi é controlada pelo potencial aplicado.

Todos os fenômenos fotoeletroquímicos são fenômenos de interface (semicondutor/eletrólito). Quando um eletrodo, um semiconductor do tipo n por exemplo, é irradiado com luz de energia maior que a energia de seu *band gap*, elétrons são excitados para a banda de condução, dando origem ao par elétron/lacuna. Caso esta fotogeração de portadores ocorra na RCE formada por uma

camada de depleção, a influência do campo promoverá a migração dos portadores minoritários (lacunas) para a junção do eletrodo com a solução, enquanto que os majoritários (elétrons) se dirigem para o interior do eletrodo²¹. Uma vez na interface, as lacunas oxidam as espécies em solução (corrente anódica), provenientes do par redox, que por sua vez podem ser novamente reduzidas em um contra-eletrodo imerso da solução (figura 9). Essa corrente gerada recebe o nome de fotocorrente. No caso de semicondutores do tipo p, a corrente gerada é catódica, pois os elétrons na junção provocam a redução das espécies em solução.

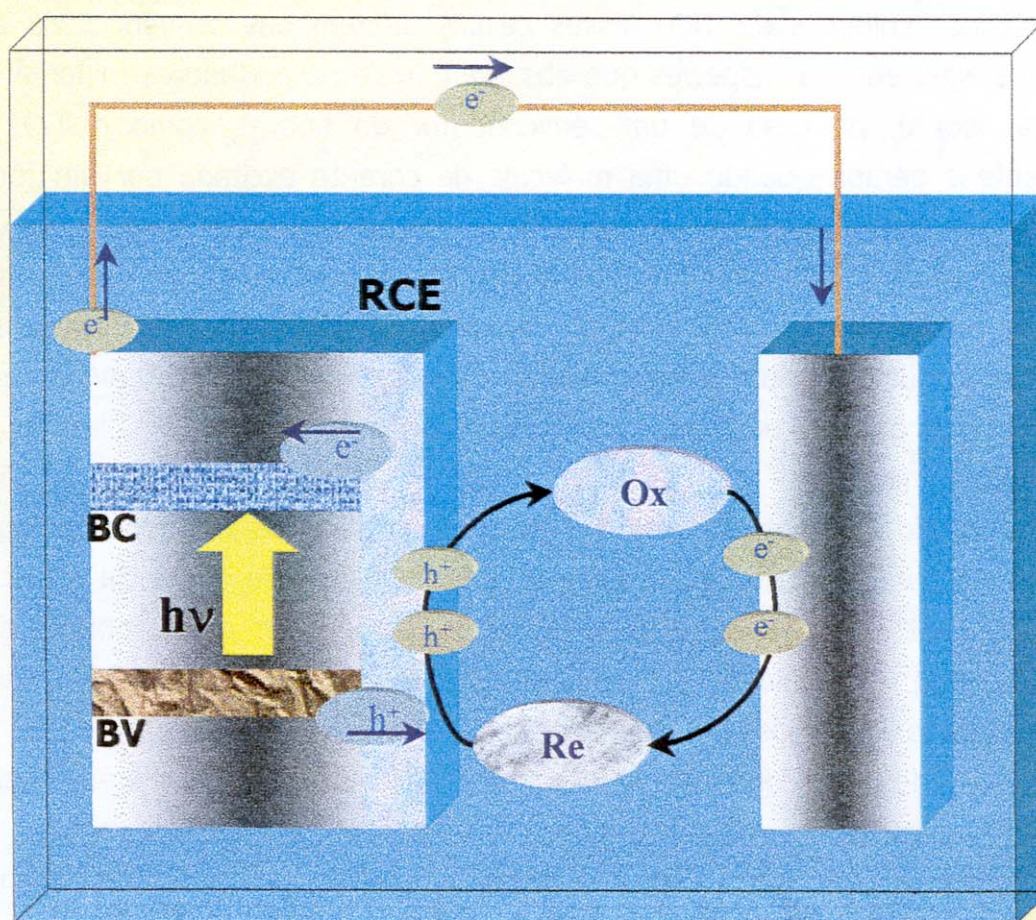


Figura 9- Esquema de uma célula fotoeletroquímica sob irradiação.

2.3- Novas Tecnologias: Corantes e Polímeros

Recentemente, novos avanços e tecnologias na construção de células fotoeletroquímicas vêm sendo reportados na literatura. Um exemplo dessa nova concepção são as células fotoeletroquímicas sensibilizadas por corantes^{22, 23, 24, 25}.

Grätzel²⁶ foi o primeiro a descrever uma célula fotovoltaica produzida com materiais com índices de pureza variando de baixo para médio, isto é, de custos reduzidos, e que apresenta uma eficiência viável comercialmente. O dispositivo criado por Grätzel baseia-se na sensibilização por corante de filmes monocristalinos coloidais de TiO_2 . Essas células diferem das convencionais por haver separação entre as espécies que absorvem luz e os portadores minoritários de carga, isto é, no caso de um semicondutor do tipo n, como o TiO_2 , a fotocorrente é gerada quando uma molécula de corante excitada por um fóton produz uma injeção de elétrons na banda de condução do semicondutor. Uma vez oxidado, o corante é reduzido por um par redox presente no eletrólito, que por sua vez é regenerado em um contra-eletrodo de platina. Nestas células, a fotoresposta de um semicondutor com um grande valor de *band gap* (superior a 3,0 eV) como o TiO_2 é estendida à região do visível, graças a presença do corante sensibilizante na superfície do semicondutor.

Otimizando parâmetros como a espessura do filme de semicondutor ou o contra-íon do par redox da célula, Grätzel obteve valores de eficiência quântica variando de 7,9% (luz intensa) a 12% (luz difusa). Além disso, obteve alta reprodutibilidade dos valores de fotocorrente, mesmo após 5×10^6 ciclos, utilizando para tais medições um simulador solar.

Apesar de semicondutores inorgânicos teoricamente poderem gerar fotocorrente utilizando-se uma junção líquida, o número de materiais capazes de produzir esta junção de forma estável é limitado, devido à problemas envolvendo fotocorrosão¹⁴. Desde o início da década de 80 vêm sendo utilizados polímeros condutores como uma nova classe de materiais na conversão de energia solar em energia elétrica. Prova disso é a existência de trabalhos de fotoeletroquímica envolvendo poliacetileno²⁷, polipirrol^{28,29}, polianilina^{30,31,32,33} e politiofeno e seus derivados³⁴.

Além de seu baixo custo de produção, a presença de propriedades semicondutoras, a possibilidade de serem processados na forma de filmes com

espessura variável e a alta mobilidade dos portadores de carga³⁵ credenciam os polímeros condutores como materiais fotoativos novos e viáveis.

3- Polímeros Condutores

A partir da segunda metade do século XX ³⁶, a ciência dos materiais teve uma grande evolução, em especial a classe dos polímeros sintéticos. Inicialmente utilizados como substitutos de isolantes como o papel³⁷, ao longo dos anos passaram a ser empregados até como protetores anti-estáticos e blindagem contra interferências eletromagnéticas. Essas novas aplicações foram possíveis graças à incorporação de aditivos condutores, como o negro de fumo, fibras metálicas ou fibras de carbono³⁸ formando-se, assim, os primeiros polímeros condutores extrínsecos. Neste caso, a matriz polimérica age simplesmente como elo de ligação entre as partículas dos sólidos condutores.

Em 1964, Willian Little, pesquisador da Universidade de Stanford, apresentou uma hipótese teórica de que certos compostos orgânicos, ainda não sintetizados, cujos elétrons π obedecessem a uma determinada distribuição espacial, poderiam apresentar propriedades supercondutoras, a altas temperaturas críticas³⁹. Essa inovadora e ousada hipótese só obteve comprovação factual na década seguinte, em 1973, quando diversos grupos de pesquisas, simultaneamente, sintetizaram um cristal orgânico altamente condutor, pela combinação do tetratiofulvaleno (TTF) com o tetracianoquinodimetano (TCQN), moléculas conhecidas como aceptoras de elétrons desde o início da década de 60. A descoberta de condutividade nos cristais de transferência de carga desencadeou um imenso esforço tanto na procura dos mecanismos envolvidos no fenômeno quanto na busca de outros condutores orgânicos.

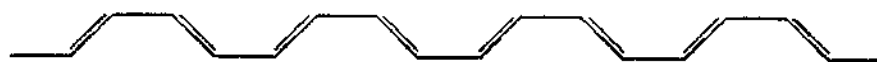
Dentro desse contexto, o grupo de Shirakawa⁴⁰ obteve a síntese química do poliacetileno em 1974 na presença de um catalisador tipo Ziegler-Natta e em 1977 seu subsequente tratamento com iodo⁴¹, fazendo com que o valor de condutividade do polímero saltasse de 10^{-8} a 10^3 S cm^{-1} , valor comparado ao cobre metálico. Estava inaugurada a era dos polímeros condutores intrínsecos, isto é, polímeros cuja condutividade não depende do uso de agentes externos. Desde

então, muitos artigos científicos têm sido publicados sobre polímeros condutores, dentre eles *handbooks*¹⁶ e revisões^{40,42,43}.

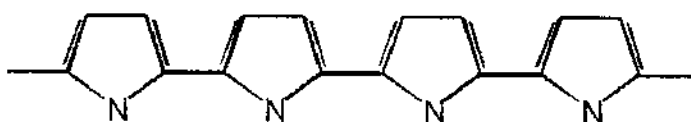
A obtenção dos polímeros condutores é bastante simples, exceção feita ao poliacetileno devido a sua baixíssima estabilidade ambiental. A via eletroquímica é a mais relatada¹⁶ e tem como vantagens o fato de não necessitar o uso de agentes oxidantes e catalisadores, além da facilidade de caracterização "in situ" por técnicas espectroscópicas. A eletrodeposição tem estequiometria eletroquímica, sendo que parte da carga fornecida ao sistema é consumida na polimerização e a quantidade excedente é usada no processo de dopagem do polímero, que ocorre simultaneamente à síntese.

A síntese química também é interessante uma vez que permite a obtenção de grande quantidade do polímero. Neste caso, o monômero é oxidado em uma solução ácida. A dopagem pode ocorrer simultaneamente ou após a síntese. A escolha de um ou outro método de síntese depende de uma análise criteriosa da aplicação a que o polímero se destina.

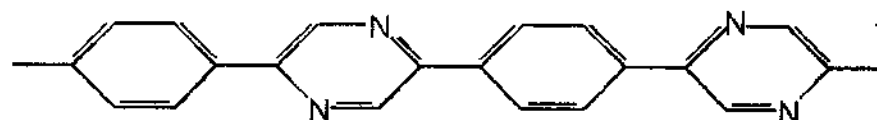
A condução de eletricidade nos polímeros condutores é possível graças a sua estrutura que, via de regra, apresenta anéis aromáticos ou cadeias lineares contendo duplas ligações C=C conjugadas (figura 10).



Trans-trans-poliacetileno



Polipirrol



Poli(p-fenileno-co-2,5-pirazina)

Figura 10- Alguns exemplos de polímeros condutores.

Os polímeros condutores passam de isolantes a condutores através de processos de oxidação e redução do sistema π conjugado com a respectiva formação de cargas positivas e negativas deslocalizadas na cadeia polimérica. Este conjunto de reações redox, também denominados de "dopagem", em analogia aos semicondutores inorgânicos, são responsáveis pela condutividade elétrica e pelas propriedades eletroquímicas, eletrocromicas e fotoeletroquímicas dos polímeros condutores intrínsecos. Entretanto, neste caso, as impurezas não são adicionadas à cadeia, mas sim permanecem nas suas vizinhanças, criando deformações locais, chamadas de polarons e bipolarons. Portanto, diferentemente dos semicondutores cristalinos, os portadores de cargas não são elétrons ou lacunas localizados no interior das bandas de valência ou de condução (dependendo se a dopagem for do tipo n ou p), mas sim defeitos carregados criados pela interação entre impurezas/cadeia localizados ao longo desta última⁴⁴.

Passada a euforia inicial, logo se verificou que a importância dos polímeros condutores não residia necessariamente em sua condutividade (condutores metálicos, como o cobre, ainda são insuperáveis tecnologicamente), mas sim na gama de propriedades atribuídas a estes materiais. A escolha de um polímero para uma determinada aplicação (figura 11⁴⁵) vai depender da ocorrência de uma ou mais dessas propriedades (tabela 1⁴⁶).



Figura 11- Algumas aplicações potenciais de polímeros condutores.

Tabela 1-

Polímeros piezoelétricos	Blindagem antestática	Fotocondutores	Dispositivos fotovoltaicos	Prot. Interferência eletromagnética	Recobrimento de fios elétricos	Condutores de força elétrica	Capacitores	Baterias	Sensores	Dispositivos eletrocromáticos	
		x	x	x	x	x	x	x	x	x	Condutividade
				x	x					x	Uniformidade do filme
							x	x			Morfologia
x	x										Propriedades elásticas
			x							x	Propriedades ópticas
									x		Tensão superficial
								x		x	Reversibilidade
	x								x		Permeabilidade
									x		Seletividade a íons
							x	x			Densidade de energia
							x	x			Densidade de potência
										x	Potencial ajustável (termodinâmico)
										x	Tempo de resposta (cinética)
		x	x			x	x	x	x	x	Difusão
x							x				Propriedades dielétricas
	x						x	x			Capacidade de auto-descarga
	x					x	x	x		x	Degradabilidade
					x	x					Uniformidade na condutividade
	x			x						x	Uniformidade na dispersão
	x										Processabilidade mecânica

Entre os polímeros mais estudados, a polianilina (PAni) tem recebido grande atenção nos últimos anos pela sua estabilidade química em condições ambientais, processabilidade, facilidade de síntese e dopagem, baixo custo e comportamento único se comparados ao demais polímeros. Esse conjunto de atributos qualifica a PAni em diversas aplicações tecnológicas, inclusive industrialmente⁴⁷

4- Polianilina

4.1- Histórico e Síntese

Apesar de aparecer no topo das estatísticas da produção científica, nessa área, a polianilina é conhecida há mais de 160 anos, desde que foi sintetizada por Runge em 1834⁴⁰, sendo que uma das primeiras pesquisas buscava sua aplicação na tintura de algodão. A partir de então, vários pesquisadores procuraram estudar os produtos da oxidação química e eletroquímica da anilina, eventualmente com controvérsias a cada trabalho publicado. Um entendimento mais apurado da PAni foi alcançado em 1971, com a série de trabalhos publicados por Jozefowicz e cols⁴⁸. Nos anos 80, impulsionado pelo estudo dos polímeros condutores, o número de publicações tendo a PAni e seus derivados como assunto teve um crescimento ano a ano, fenômeno verificado até a presente década. A figura 12 dá idéia desse crescimento.

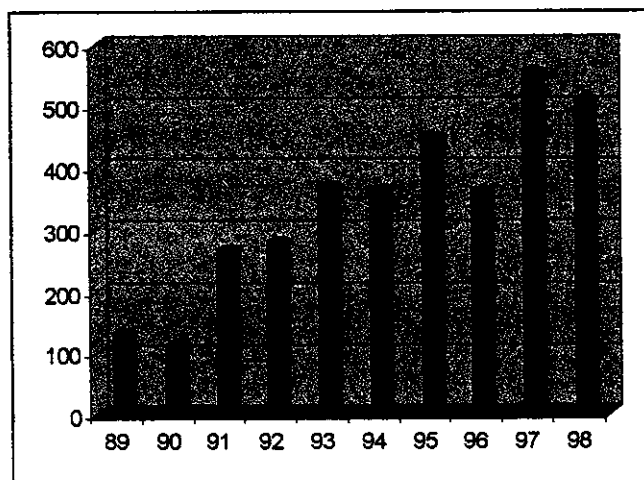


Figura 12- Crescimento no número de publicações contendo a palavra-chave Polianilina nos últimos 10 anos. Pesquisa realizada na página da internet do Institute for Scientific Information.

A PANi pode ser sintetizada por dois principais métodos: a reação direta da anilina com oxidantes químicos^{40,42,58} ou por oxidação anódica em um eletrodo inerte^{49,50,51}. Em um exemplo típico da via química, o polímero é precipitado a partir de uma reação em solução aquosa contendo peroxidissulfato de amônio, ácido clorídrico, com pH entre 0 e 2, e anilina, com concentração variando de 0,01 a 2 M. A proporção de oxidante/monômero varia, em geral, entre 2 e 1. Existem muitas variações na preparação da polianilina descritas na literatura. Assim, podem ser utilizados reagentes oxidantes como o MnO_2 , Cr_2O_4 , H_2O_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KClO_3 ; ácidos como H_2SO_4 , H_3PO_4 , HClO_4 , HPF_6 , poliácidos como poli(vinil sulfônico) e poli(estireno sulfônico) e ácidos funcionalizados como o dodecilbenzeno sulfônico. Dentre essa gama de variações, quatro parâmetros afetam o curso da reação e a natureza do produto final: 1) a natureza do meio; 2) a concentração do oxidante; 3) a duração da reação e 4) a temperatura do sistema.

Pela via eletroquímica, a PANi pode ser obtida por corrente constante (galvanostático), potencial constante (potenciostática) e varreduras cíclicas de potencial (potenciodinâmico). Nos três casos, a oxidação da anilina pode ocorrer sobre um eletrodo de metal inerte como platina ou ouro, vidro condutor, ou materiais menos comuns, como carbono vítreo e poli(tereftalato) de etileno (PET) recobertos com óxidos condutores. O eletrólito utilizado é uma solução ácida do monômero, sendo que a escolha do ácido (HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , HClO_4 , HBF_4 , etc.)

tem influência decisiva nas propriedades do polímero (massa molar, morfologia, condutividade, solubilidade, etc.).

Das três possibilidades de síntese por eletropolimerização, estudos^{52,53} demonstram que o método potenciodinâmico produz filmes que aderem fortemente à superfície do eletrodo. Também através de microscopia eletrônica de varredura⁵⁴ e por microscopia de tunelamento⁵⁵ constatou-se que este método produz filmes mais homogêneos e ordenados.

4.2- Estrutura e Condutividade Elétrica

A estrutura (figura 13) da polianilina na forma de base (não dopada) é formada por unidades repetitivas de y unidades reduzidas e $1-y$ oxidadas. (figura 14)^{42,56}, de modo que o polímero seja formado por uma combinação linear de ambas, isto é, o valor de y pode variar continuamente entre 1 para o polímero completamente reduzido (presença exclusiva de nitrogênios amina) e 0 para a situação de máxima oxidação (contendo apenas nitrogênios imida).

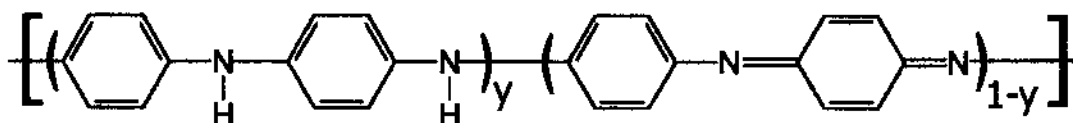
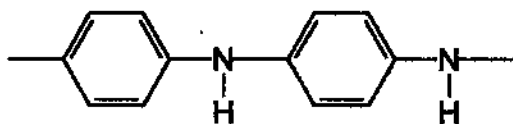


Figura 13- Estrutura da PAni na forma não dopada.

(a) Estrutura aromática



(b) Estrutura Quinônica

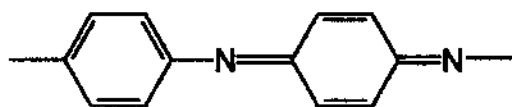


Figura 14- Estrutura da PAni: unidades repetitivas reduzidas (a) e oxidadas (b).

Cada valor da proporção entre as unidades repetitivas, ou em outras palavras, os diferentes graus de oxidação da PAni, recebe um denominação

diferente. Assim, têm-se os termos leucoesmeraldina, protoesmeraldina, esmeraldina, nigranilina e pernigranilina, referindo-se às situações em que y assume os valores de 1; 0,75; 0,5; 0,25 e 0; respectivamente. No entanto, apenas os estados leucoesmeraldina, esmeraldina e pernigranilina foram isolados até o presente^{42,57,58} (figura 15).

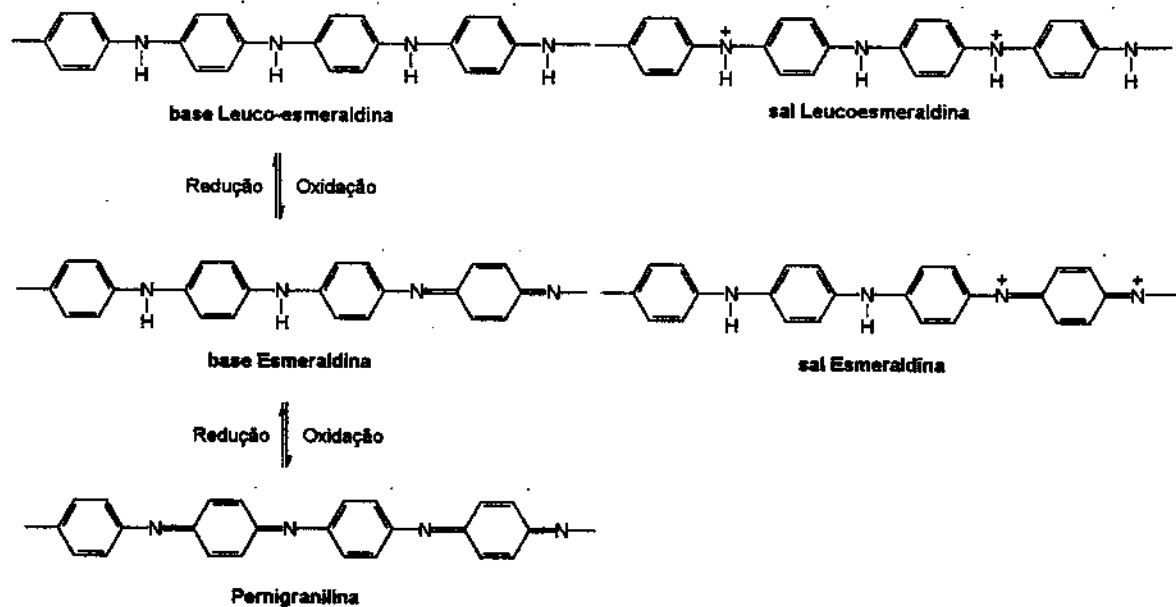


Figura 15-Representação dos processos redox e de protonação da PANi.

Em um primeiro momento, a Teoria de Bandas foi utilizado na explicação da condutividade em polímeros condutores^{39,43}. Antes mesmo de sua síntese, o poliacetileno foi objeto de controvérsia durante mais de 20 anos. Do ponto de vista teórico, se o material se apresentasse como um polímero regular, isto é, com comprimentos de ligações idênticos, o modelo previa a existência de uma única banda eletrônica semipreenchida. Sob esse aspecto, o poliacetileno seria um condutor. Entretanto, segundo o teorema de Peierls³⁹, qualquer condutor unidimensional, caso do poliacetileno, é instável, sujeito a transformações estruturais. Essas distorções, que acarretam um abaixamento na simetria da cadeia do polímero, fazem surgir duas bandas de elétrons, uma de condução e outra de valência separadas entre si por um *band gap* de energia. Neste caso,

confirmado tempos depois por observações experimentais, o poliacetileno não-dopado se comporta como um material semicondutor.

Uma vez entendido o processo de condução usando a TBE, passou-se ao estudo sistemático do efeito da dopagem no poliacetileno. Foi constatado um aumento na condutividade do polímero devido à exposição a diversas substâncias, chegando até mesmo a valores correspondentes a condução de metais quando as concentrações dos dopantes eram bastante altas. Contudo, a medida que os experimentos eram realizados, resultados inesperados começaram aparecer. O processo de dopagem era reversível, o que possibilitava um controle preciso do grau de dopagem do material. A estrutura química comum ao polímero era preservada independente da natureza do dopante. Finalmente, com o aumento das concentrações das substâncias responsáveis pela dopagem, o sinal de EPR, que indicava a existência de elétrons desemparelhados no polímero puro, desaparecia. Esses e outros resultados indicaram a necessidade de se propor um outro modelo, diferente daquele utilizado para condutores e semicondutores inorgânicos, para explicar a condução elétrica nos polímeros condutores.

Um novo modelo apresentado em 1979⁵⁹ partia do reconhecimento de que a estrutura real do polímero era formada por cadeias finitas, tornando-se natural o aparecimento de defeitos ao longo das mesmas durante o processo de polimerização, com a formação de radicais. Esses poderiam se movimentar através das cadeias poliméricas recebendo, portanto, o nome de *solitons*, em analogia a denominação dada na Física a uma onda que se propaga sem dispersão por um meio. Essa hipótese tinha como necessidade primária a existência de um sistema polimérico de alta simetria, nos quais os defeitos estruturais unem porções absolutamente idênticas do polímero. Portanto, segundo este modelo, a condutividade em polímeros estaria associada à existência de *solitons* livres.

Com a síntese de novos polímeros condutores como o polipirrol, o politiofeno, o poliparafenileno e a “redescoberta” da polianilina e seus derivados, foi observado que, apesar de não possuírem *solitons* livres, devido a não-degenerescência das cadeias poliméricas, estes materiais apresentavam condução de elétrons. Ficou claro que, apesar de se aproximar da verdade, o modelo de *solitons* não poderia constituir-se uma explicação única e genérica⁶⁰. Deste modo, o modelo foi modificado, criando-se o conceito de *polarons* e *bipolarons*. Atualmente, este é o mecanismo mais aceito na literatura^{40,42,61} para se explicar a

condutividade de polímeros como a polianilina, onde as formas de ressonância (quinônica e aromática) não são energeticamente equivalentes (não-degenerados).

Os *polarons* são estruturas decorrentes de uma redistribuição de elétrons π , que polariza (daí sua denominação) a cadeia polimérica apenas localmente, produzindo uma modificação de curto alcance no arranjo espacial dos átomos de carbono. Em termos químicos, um *polaron* consiste em um íon-radical com carga unitária e $\text{spin} = 1/2$, associado a uma distorção da cadeia polimérica e à presença de estados eletrônicos no interior do *band gap*.

Quando o polímero é oxidado e um elétron é removido da cadeia, a distorção local ocorre com diminuição da deslocalização de carga ao longo da cadeia. Este processo resulta no aparecimento de estados eletrônicos parcialmente ocupados localizados no interior do *band gap*, de modo que a banda de valência permaneça cheia e a de condução vazia, não havendo, portanto, caráter metálico. Por perturbar apenas a vizinhança mais imediata do defeito, os *polarons* podem mover-se livremente ao longo da cadeia.

Quando da retirada de um segundo elétron da cadeia polimérica, podem ocorrer duas situações: ou o elétron é removido diretamente da cadeia, criando-se um novo estado polarônico, ou é removido de um *polaron* preexistente, dando origem a um *bipolaron*. Este é definido como um par de cargas iguais (dicátion) de $\text{spin} = 0$, associado a uma forte distorção do retículo. As duas cargas no *bipolaron* não são independentes, mas atuam como um par, de maneira análoga ao par de Cooper na teoria Barde-Cooper-Schrieffer da supercondutividade⁶². A formação de um *bipolaron* é favorecida em relação a dois *polarons*, pois o ganho energético com a interação das duas cargas com a cadeia polimérica é maior que a repulsão coulômbica entre as mesmas⁶⁰.

Particularmente, a condução elétrica na PANi envolve um novo conceito em polímeros condutores⁶³ pois, paralelamente à alteração do número de elétrons, as cadeias poliméricas da polianilina podem sofrer dopagem com a protonação dos átomos de nitrogênio que a compõe, dando origem aos sais correspondentes⁴² (figura 15). Esse tipo de dopagem química é realizada em solução ácida aquosa, promovendo um aumento típico da condutividade de 10 ordens de grandeza. Estudos de ressonância magnética nuclear^{64,65} mostraram que o estado de oxidação esmeraldina é a forma na qual, após a dopagem, a PANi alcança os maiores valores de condutividade. Os demais polímeros condutores³⁹ possuem, em

geral, íons de carbono; porém, o sal de esmeraldina difere destes por apresentar a carga positiva primordialmente no nitrogênio.

Esse comportamento único da polianilina é devido a três importantes fatores⁶¹. Primeiramente, a PAni não possui uma conjugação de cargas simétricas, isto, é, o nível de Fermi e o *band gap* não são formados no centro da banda, fazendo com que as bandas de condução e valência sejam quase assimétricas. Em segundo lugar, os átomos de nitrogênio fazem parte do caminho da conjugação, juntamente com os anéis de carbono. Esta configuração não é observada, por exemplo, em polímeros como o polipirrol, em que os heteroátomos não contribuem significativamente com a formação da banda π . Finalmente, os estados eletrônicos do polímero podem ser alterados pela variação tanto do número de elétrons como no número de protons.

O grau de protonação pode variar em função do estado de oxidação do polímero e com a concentração hidrogeniônica da solução dopante. Os sais protonados da PAni mantêm os valores de condutividade durante longos períodos de exposição ao ar. Porém, a desprotonação ocorre reversivelmente por tratamento do material com solução aquosa básica. Este fato permite a troca do ácido utilizado durante a síntese química do polímero visando o aumento da condutividade do material, por exemplo o ácido clorídrico por ácidos orgânicos funcionalizados.

A transferência de carga na forma esmeraldina dopada tem sido objeto de estudos devido ao interesse em se descrever a passagem da forma isolante para a condutora em função da protonação⁶¹. A proposta de uma transição a partir de uma estrutura eletrônica correspondente a PAni não-condutora (base esmeraldina) para uma estrutura polarônica (sal de esmeraldina) em função da protonação é sustentada por uma série de estudos ópticos^{66,67}, magnéticos^{68,69} e de estrutura de bandas.

Alguns trabalhos apontam que a protonação da polianilina não ocorre de forma homogênea, mas sim com a formação de domínios completamente protonados⁷⁰, originando ilhas metálicas envoltas por regiões isolantes não protonadas (figura 16)⁷¹. Essas ilhas condutoras possuem a característica de serem simples cadeias poliméricas protonadas e condutoras, onde os *polarons* são formados por injeção de cargas. Sob altos índices de dopagem, há uma tendência de combinação entre os *polarons*, levando à formação de *bipolarons*. Porém, a criação deste últimos é dificultada eventualmente pela desordem ou efeitos de fim de cadeia. Assim, o transporte de cargas ocorre através de saltos dos portadores de carga (*polarons* e *bipolarons*) entre um estado localizado e outro^{40,44}. Um ponto importante nesta abordagem é a influência da localização desses estados no processo de condução, uma vez que os estados envolvidos no processo de transferência dos portadores podem estar localizados em uma mesma cadeia (transporte intramolecular), em cadeias diferentes, porém no mesmo domínio (transporte intermolecular) e, finalmente, entre domínios diferentes (transporte inter-ilhas).

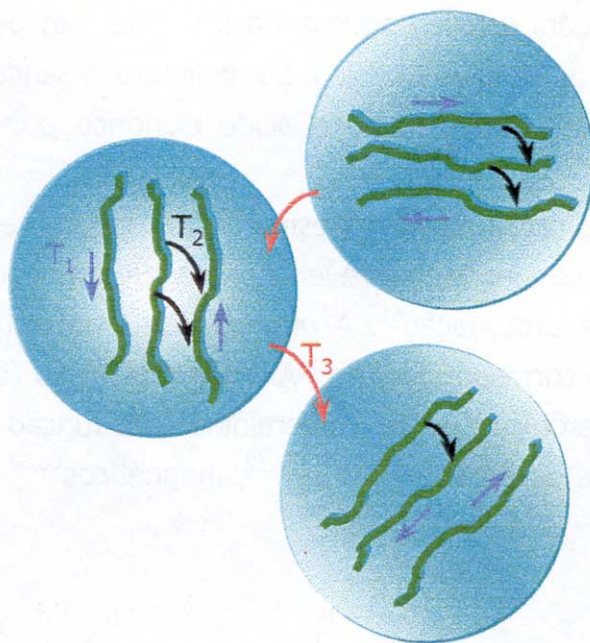


Figura 16-Mobilidade dos portadores de carga na PAni: intramolecular (T_1), intermolecular (T_2) e inter-ilhas condutoras (T_3).

4.3- Aplicações da Polianilina

A polianilina possui algumas vantagens únicas, se comparada a outros polímeros, como a facilidade e rapidez de síntese (seja por via química ou eletroquímica) e sua excelente estabilidade ambiental. Esses fatores, aliados às suas propriedades condutoras, eletroquímicas e morfológicas permitem seu emprego nas mais diferentes aplicações. Muitos são os exemplos de aplicação da polianilina, inclusive atingindo a esfera industrial^{42,40,45,46,61}: a) graças a sua capacidade de acumular quantidades razoáveis de carga durante seus processos redox, ela é utilizada em **baterias recarregáveis**⁷², sendo alguns modelos comercializados desde 1986 (Bridgestone-Seiko); b) a mudança nas suas propriedades ópticas em função dos estados de oxidação permite seu o emprego em **dispositivos eletrocromicos**; c) seus altos valores de condutividade tornam possível seu uso em **dissipadores de cargas eletrostáticas** (Hitachi-Maxwell, IBM)⁷³; d) Em 1997, foi patenteado pela IBM a PanAguas, a PANi na sua forma solúvel, permitindo o uso de filmes transparentes do polímero⁴⁵. Ainda aproveitando a condutividade e solubilidade da PANi, é possível a **substituição das soldas metálicas** em algumas partes da conexão eletrônica em circuitos impressos. e) suas propriedades fotocondutoras possibilitam seu uso em **diodos flexíveis emissores de luz**⁴⁵. Dispositivos alfanuméricos tendo a PANi como eletrodo injetor de carga positiva já foram fabricados pela UNIAX Corp^{74,75}.

Além dos exemplos anteriores, pode-se citar como outras aplicações conhecidas da PANi: uso em fotocopiadoras, dispositivos fotoeletroquímicos, sensores de estado sólido, membranas, geradores de harmônicos, armazenamento magnético de informações e micromotores⁷⁶.

5- Objetivos

Recentemente foi constatado que a síntese galvanostática da polianilina em membranas de acetato de celulose promove uma intensificação na fotocorrente observada³³. Outros estudos indicaram que filmes de PANi sintetizados por via potenciodinâmica resultam em filmes mais homogêneos e ordenados^{54,55}. O presente trabalho se propõe a identificar as condições mais adequadas para a síntese eletroquímica da polianilina no interior dos poros de uma membrana de acetato de celulose, caracterizar os compósitos obtidos e montar e investigar os efeitos fotoeletroquímicos de um dispositivo sólido, tendo a polianilina como material fotoativo.

CAPÍTULO 2

Preparação e Caracterização dos Filmes

Introdução

Metodologia

Resultados e Discussão

1- Introdução

1.1- Compósito Polianilina/Acetato de Celulose

O método de síntese de um polímero deve ser escolhido em função da aplicação e/ou estudo desejado. Em geral são desejados filmes com altos valores de condutividade elétrica e, no caso de aplicações como dispositivos eletrocromáticos, baterias e em especial os dispositivos fotoeletroquímicos, aqueles com maior facilidade de serem oxidados ou reduzidos.

A condutividade elétrica de um polímero pode ser melhorada pelo aumento da ordenação molecular e supramolecular do mesmo⁷⁷, devido à diminuição da quantidade de defeitos interrompendo a conjugação das cadeias poliméricas. Nestas circunstâncias, o mecanismo de *hopping* (saltos) é intensificado.

Os processos redox estão estritamente relacionados com a possibilidade de se variar de maneira rápida e reversível o estado de oxidação do polímero ou, em outras palavras, seu comportamento como condutor ou isolante. Em polímeros condutores isto se dá, basicamente, através de entrada e saída de íons na junção polímero/eletrólito.

De acordo com o modelo proposto por Micaroni e M.-A. De Paoli³⁴, a conversão de energia fotoeletroquímica em filmes de polímeros condutores depende do balanço dos dois processos anteriores:

- a transferência de carga (lacunas) através do filme polimérico, pelo mecanismo de *hopping* na direção do eletrodo de trabalho.
- O transporte de massa com a difusão das espécies reduzidas através do filme do polímero intumescido pelo eletrólito na direção da junção filme/eletrólito.

Estudos recentes³³ indicaram uma intensificação nos valores de fotocorrente obtidos em sistemas nos quais a síntese galvanostática da polianilina foi efetuada no interior de uma membrana de acetato de celulose (AC). Esse método no qual um compósito é formado pela síntese do material desejado no interior de uma matriz hospedeira é conhecido como síntese *template*^{38,78}.

Como o efeito fotoeletroquímico é função do transporte de massa e de transferência de carga, a membrana de acetato de celulose permite que estes

processos ocorram com maior facilidade, pois a síntese do polímero no interior dos poros, como será discutido mais adiante, resulta em compósitos de pequena espessura e com estrutura porosa. A escolha do acetato de celulose como matriz é devido a sua boa adesão ao vidro condutor e, principalmente, pelo fato de não absorver radiação na região do UV-Vis, que corresponde à região de comprimentos de onda utilizada nas caracterizações fotoeletroquímicas.

1.2- Membrana de Acetato de Celulose

Quando uma solução de polímero é espalhada sobre uma superfície plana e é permitida a evaporação total do solvente, tem-se a formação de um filme denso e homogêneo. Se a mesma camada de solução é colocada em contato com um não-solvente, água na maioria dos casos, um filme poroso é produzido⁷⁹. Este processo é conhecido por inversão de fases (figura 17).

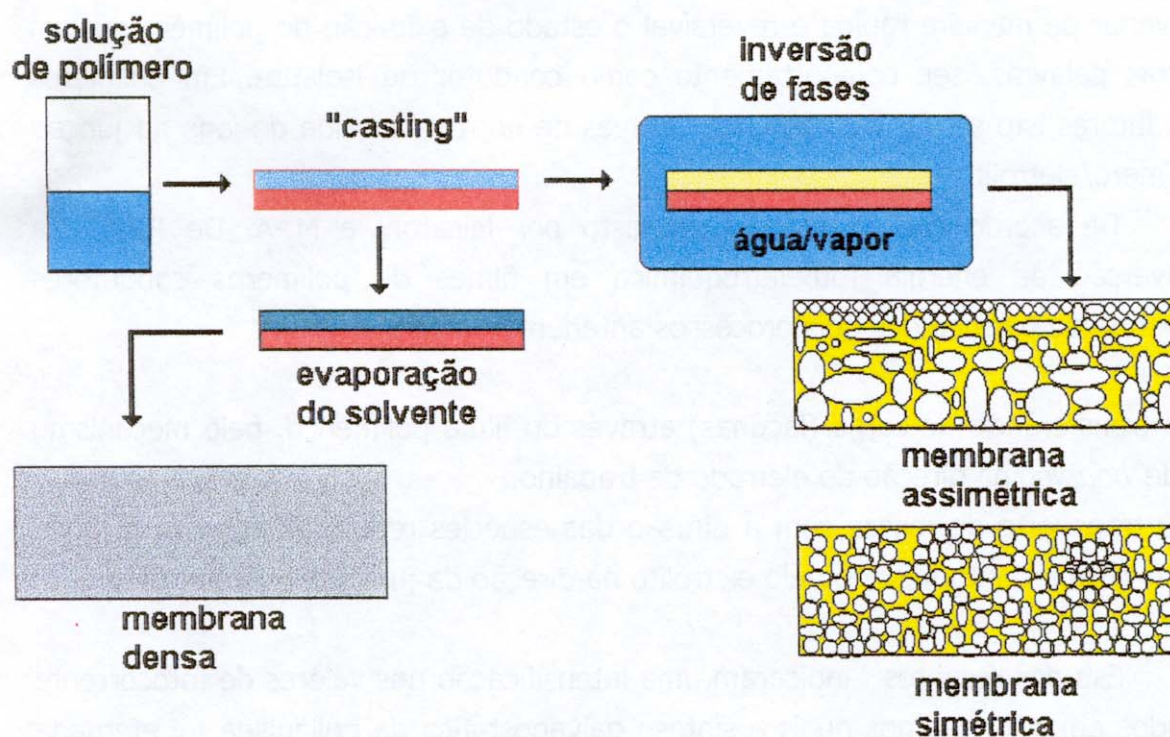


Figura 17- Métodos de preparação de membranas. Com a evaporação total do solvente tem-se a formação de filmes compactos, enquanto que a presença de não-solvente produz estruturas porosas

Pequenas alterações na composição do polímero e no banho de imersão, bem como na temperatura do sistema, podem levar à formação de membranas com morfologias bem diferentes. Esta versatilidade fazem do método de inversão de fases um dos mais utilizados na preparação de membranas. Entre algumas variações da técnica utilizadas na prática, pode-se citar:

Inversão de fases a seco

Promove-se a separação das fases em uma atmosfera saturada de vapor d'água. É comum introduzir uma porção do não solvente na solução de partida. A medida que o solvente se evapora, o não solvente coagula a membrana, obtendo-se membranas bastante simétricas com morfologia em forma de esponja.

Inversão de fases úmida

É o método mais comum. Deixa-se o filme com solução espalhada evaporando até a formação de um sol antes de o mesmo ser imerso diretamente em água. A membrana formada é assimétrica, formando uma estrutura esponjosa em que o tamanho dos poros diminui a medida que estes ficam mais próximos da superfície.

2- Metodologia

2.1- Preparação das Membranas

Foram preparadas soluções contendo 13% de acetato de celulose (Aldrich, massa molar média 30000 (determinado por GPC), 12% de água destilada e 76% de ácido acético. Obteve-se os filmes finos de AC por *spin-coating* (3000 rpm) das soluções sobre substratos de vidro/SnO₂ (1 x 2,5 cm). As membranas foram coaguladas utilizando-se os métodos de inversão de fases a seco e úmida. No primeiro caso, os filmes de acetato de celulose foram expostos a uma atmosfera

saturada de vapor d'água até a coagulação total da membrana. Na preparação via úmida, os filmes foram imersos diretamente em água, denominada imersão A. Posteriormente, a imersão foi feita em solução de ácido acético 30% em volume, imersão B. Uma vez coagulada a membrana, raspou-se a parte excedente sobre o eletrodo de maneira que a área coberta pela membrana fosse igual a 1 cm^2 .

2.2- Síntese dos Compósitos PANi/AC

Para a síntese eletroquímica do polímero foi utilizada uma cela de acrílico, dotada de uma tampa de PVC e quatro orifícios para o encaixe dos eletrodos e desoxigenação da solução de síntese (figura 18). Usou-se soluções aquosas 0,05M em anilina P.A. destilada e HCl 0,5 M/NaCl 1,5 M (reagentes P.A.).

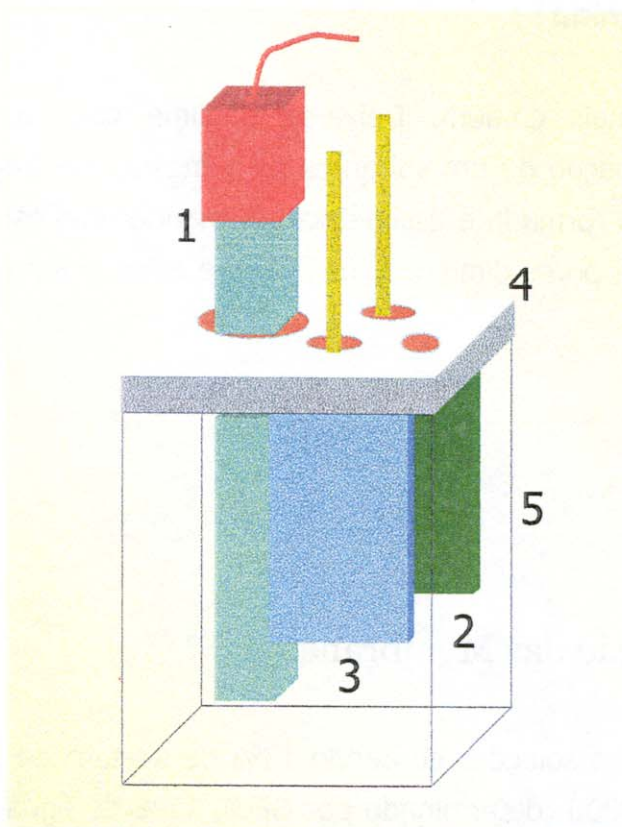


Figura 18- Célula eletroquímica utilizada na síntese da PANi. (1) Eletrodo de referência Ag|AgCl; (2) Eletrodo de trabalho vidro/SnO₂; (3) Contra-eletrodo (placa de platina); (4) Tampa de PVC; (5) Cella de acrílico.

Utilizaram-se eletrodos de trabalho de $\text{SnO}_2/\text{vidro}$ recobertos pela membrana de acetato de celulose e uma placa de platina como contra-eletrodo. O potenciostato utilizado foi um Autolab PGSTAT 10. Foram investigados os seguintes métodos:

Potenciodinâmico (Potd): aplicaram-se de 10 a 12 ciclos voltamétricos com velocidades de varredura de 5 mVs^{-1} entre 0 e 1,000 V (E vs. Ag|AgCl).

Galvanostático (Galv): densidade de corrente de $0,5 \text{ mAcm}^{-2}$, com tempo de síntese variando de 15 a 30 min.

Potenciostático (Pott): potencial constante no valor de 0,950 V (E vs. Ag|AgCl) com duração de 10 a 15 min.

Uma vez obtidos os compósitos PAni/AC, foram realizadas medidas das respectivas cargas de oxidação (dentro do intervalo de potencial aplicado) dos filmes no mesmo eletrólito, sem monômero. Antes do início da cronoamperometria aplicou-se um potencial de condicionamento igual a 0 V (E vs. Ag|AgCl) durante 180 s, após o que um novo potencial igual a 0,800 V (E vs. Ag|AgCl) foi aplicado. Com isso, assegurou-se que as medidas comparativas estavam sendo realizadas com filmes com mesma carga de oxidação.

2.3- Voltametria Cíclica

Foram realizadas na cela eletroquímica descrita no item anterior, utilizando-se um potenciostato Autolab PGSTAT 10 com velocidade de 5 mV.s^{-1} e faixa de potencial entre -0,150 V a 1,000 V (E vs. Ag|AgCl). Foi utilizada uma solução eletrolítica aquosa de HCl 0,5 M/NaCl 1,5 M

2.4 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Microscopia de Emissão de Campo (MEC)

Os compósitos obtidos foram observados em microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM T-300, operando em 20 KV e em um microscópio de emissão de campo JEOL JSM 6340 F (10 KV). Em ambos os casos os filmes foram

fraturados em nitrogênio líquido e metalizadas com ouro por "sputtering" em um metalizador Bal-Tec MED020. Também fez-se o mapeamento de iodo nas membranas de polianilina, sendo que para esta análise os compósitos foram imersos durante 72 h na solução eletrolítica contendo o par redox.

2.5- Microscopia de Força Atômica (MFA)

Os filmes foram caracterizados em um microscópio Topometrix Discoverer AFM com Scanner 70 μm linearizado, pela técnica de não-contato.

2.6- Espalhamento de Raio-X a Baixo Ângulo (SAXS)

Foram realizadas medidas da intensidade de espalhamento a baixo ângulo na linha de SAXS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) dos filmes preparados e das membranas de acetato de celulose. Uma vez preparados, compósitos e membrana foram descolados do eletrodo de trabalho e colocados em duas folhas de um suporte de Mylar. As condições das medidas foram:

Radiação síncroton: $\lambda = 1,729 \text{ \AA}$.

Distância amostra/detetor: 595 mm.

Canal zero: 366 (protegido para que a radiação X não incida diretamente no detetor).

Relação mm/canal (detetor): 0,0654.

Fenda do detetor: 8,0 mm.

Tempos: de *delay* do ciclo: 5 s;

de *wait* do *frame*: 5 s.

ativo do *frame*: 320 s.

3- Resultados e Discussão

3.1- Voltametria Cíclica

As curvas de voltametria cíclica (figura 19) apresentaram resultados idênticos para os compósitos preparados pelos três métodos de síntese eletroquímica utilizados. Esta congruência era esperada, pois vários estudos⁸⁰ apontam uma atividade eletroquímica idêntica mesmo para a polianilina sintetizada química ou eletroquimicamente.

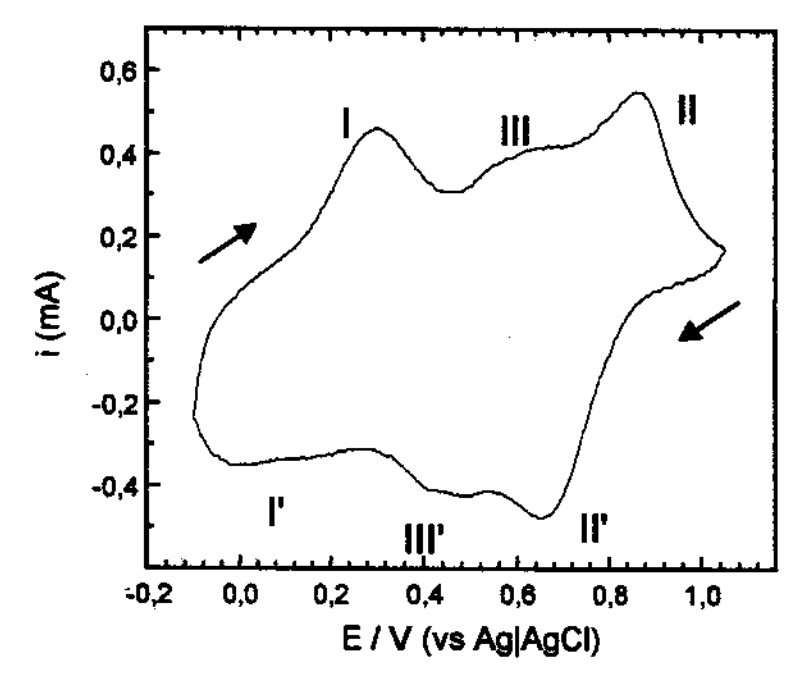


Figura 19- Curvas de voltametria cíclica típica dos compósitos PANi/AC. No exemplo, um filme sintetizado pela via potenciodinâmica; velocidade de varredura igual a 5 mVs^{-1} e solução eletrolítica constituída por uma solução aquosa de HCl 0,5 M/NaCl 1,50 M.

São observados 3 processos redox⁸⁰: o processo I é atribuído a passagem da forma leucoesmeraldina (amarelo) à esmeraldina (verde), o processo II à conversão da esmeraldina em pernigranilina (azul) (figura 15) e por fim o processo redox III intermediário é relacionado a processos de reticulação e degradação^{40,81,82,83}.

Estes processos de interconversão permitem à PANi uma variação contínua do seu estado de oxidação, desde o mais reduzido, passando ao parcialmente oxidado e finalmente ao totalmente oxidado. Entretanto, até o momento foram isolados apenas as formas descritas anteriormente⁵⁷.

3.2- Microscopia Eletrônica de Varredura

Microscopia de Emissão de Campo

Inicialmente, foram obtidas micrografias de fratura pela técnica de MEV das membranas preparadas pelos métodos descritos no item 2.1. Foi verificado que os filmes de AC coagulados pelos métodos de inversão de fases a seco (exposição a uma atmosfera saturada de não-solvente) e imersão B (solução coagulante de ácido acético 30% em volume) apresentaram resultados muito semelhantes, com a formação de uma membrana com uma distribuição de tamanho de poros mais homogênea se comparada às membranas obtidas pela coagulação diretamente em água (Imersão A) (figura 20).

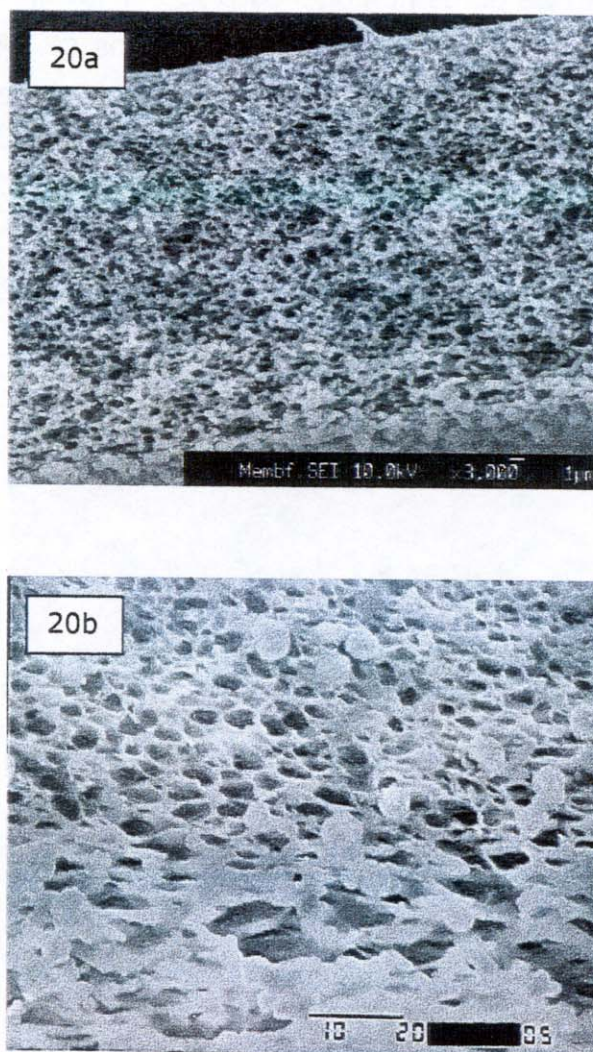


Figura 20- Micrografias da membrana de AC. 20a) Imersão B, barra de 1 μm , amplificação de 3000x. 20b) imersão A, barra de 10 μm , amplificação de 1500x. As micrografias foram obtidas de modo a mostrar todo o corte transversal das membranas.

No método de inversão de fases a seco, o controle sobre a temperatura da atmosfera saturada é fundamental para a coagulação. Uma temperatura elevada não produz coagulação completa no centro da membrana, devido a tensão superficial pois o solvente da região central evapora antes da entrada do não-solvente. Esse ajuste de temperatura é dificultado ainda mais pelas mudanças de temperatura e umidade relativa do ar. O resultado é uma menor reprodutibilidade nas membranas. De outro modo, o método de imersão B apresentou grande

facilidade e reprodutibilidade, motivo pelo qual optou-se pelo seu uso. Para se confirmar a distribuição de poros homogênea e seu efeito na síntese do polímero, foram realizados mapeamentos de iodo em compósitos de PAni-Potd/AC (síntese potenciodinâmica) utilizando-se membranas coaguladas por esse método e pelo método imersão A (figura 21).

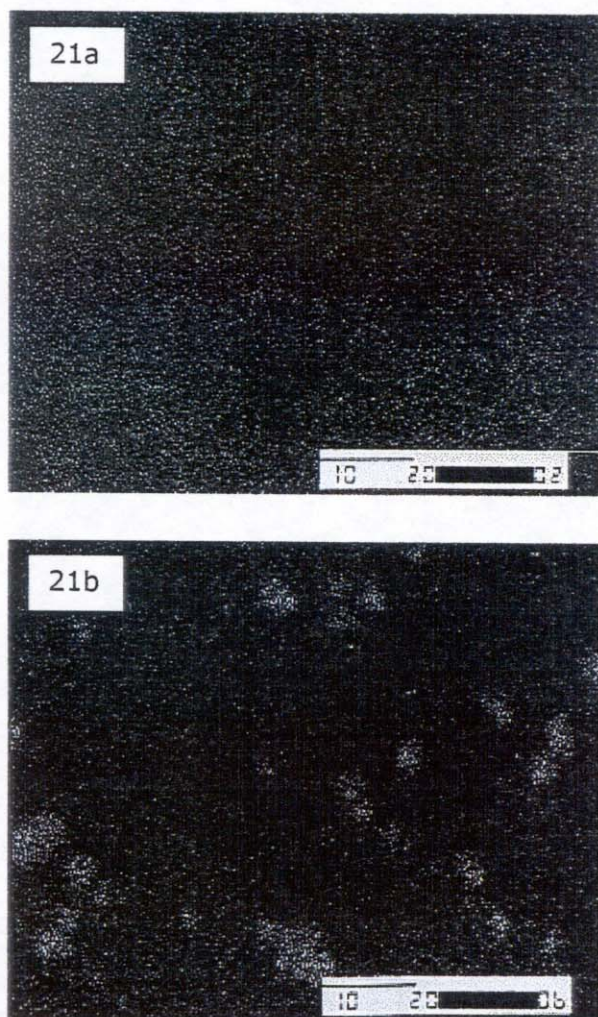


Figura 21- Micrografias do compósito PAni-Potd/AC. (1) membrana preparada por imersão B e (2) membrana preparada por imersão A. Barra de 10 μm , amplificação de 1500x.

As regiões contendo iodo são representadas pelas manchas claras, ficando evidente a heterogeneidade da concentração de iodo em determinadas regiões da compósito preparado utilizando a membrana por imersão A, ao contrário do

preparado pela imersão B. Apesar da maior homogeneidade, a membrana não apresenta uma uniformidade completa no tamanho dos poros. Na figura 22, pode-se observar que estes variam de aproximadamente $0,5\ \mu\text{m}$ (barras amarelas) a cerca de $1,0\ \mu\text{m}$ (barras lilás). Isto ocorre porque o transporte de solvente para fora e não-solvente para dentro ocorre em velocidades diferentes nas diversas regiões do filme, expondo-os a diferentes condições, embora o filme inicial fosse homogêneo⁷⁹. Porém, o uso do próprio solvente na solução coagulante ameniza esse efeito.

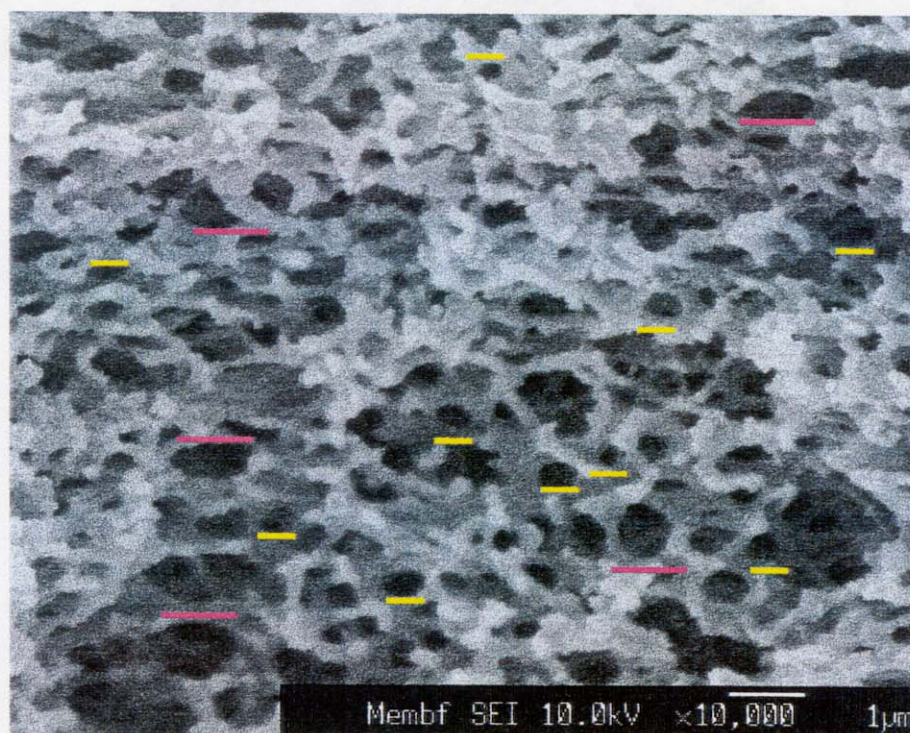


Figura 22- Micrografia de fratura da membrana de AC. Pode-se observar que o tamanho dos poros varia de $0,5\ \mu\text{m}$ (barras amarelas) a cerca de $1,0\ \mu\text{m}$ (barras lilás). Amplificação de 10.000x.

A segunda etapa consistiu em caracterizar o polímero no interior dos poros da membrana. Isto é necessário para desfazer qualquer dúvida quanto ao papel da membrana no compósito. Para tanto, foram realizadas micrografias (MEC) de fratura da membrana e dos compósitos obtidos pelos três métodos de síntese. Contudo, nos filmes preparados pelos métodos potencioestático e galvanostático, não foi possível identificar com clareza o preenchimento completo dos poros pela

polianilina. A figura 23 mostra micrografias da membrana e do compósito PANi-Potd/AC.

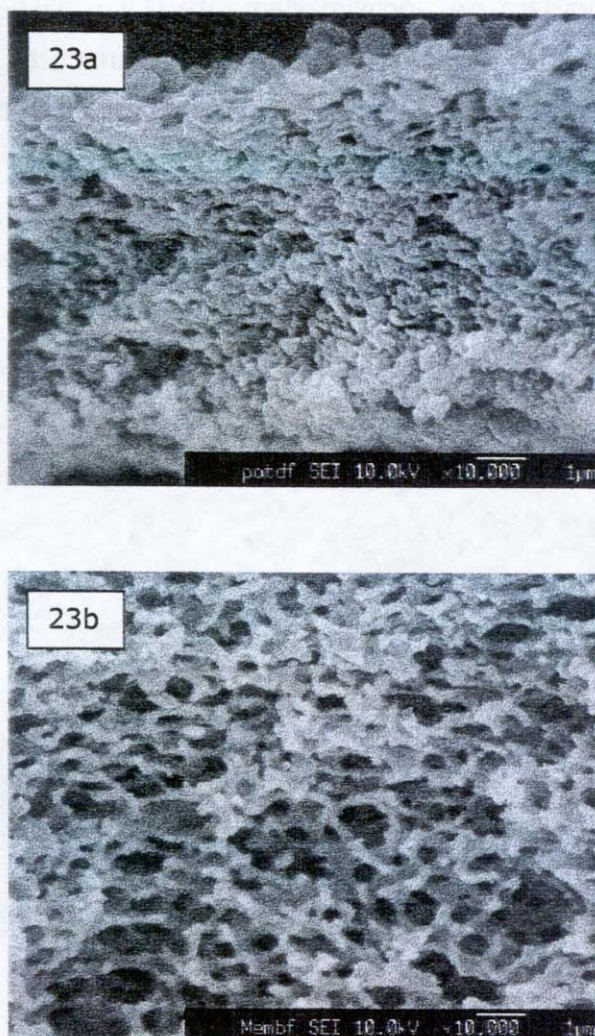


Figura 23- Micrografias do compósito PANi-Potd/AC (23a) e membrana de AC (23b). Barras de 1,0 μm , amplificação de 10.000x.

Pela comparação entre as micrografias feitas sob o mesmo aumento pode-se concluir que o polímero preenche quase que totalmente os poros da membrana. Ao mesmo tempo, é observada uma compactação da membrana pela inserção do polímero. Esse fenômeno é atribuído ao crescimento de cadeias poliméricas entre as estruturas porosas, de modo que pressão destas promove um colapso na membrana. Com um maior aumento e ainda utilizando-se o compósito PANi-Potd/AC (figura 24) fica evidente a formação das cadeias poliméricas de polianilina

na forma de estruturas fibrilares sobre o acetato de celulose, ao mesmo tempo que a estrutura porosa é mantida.

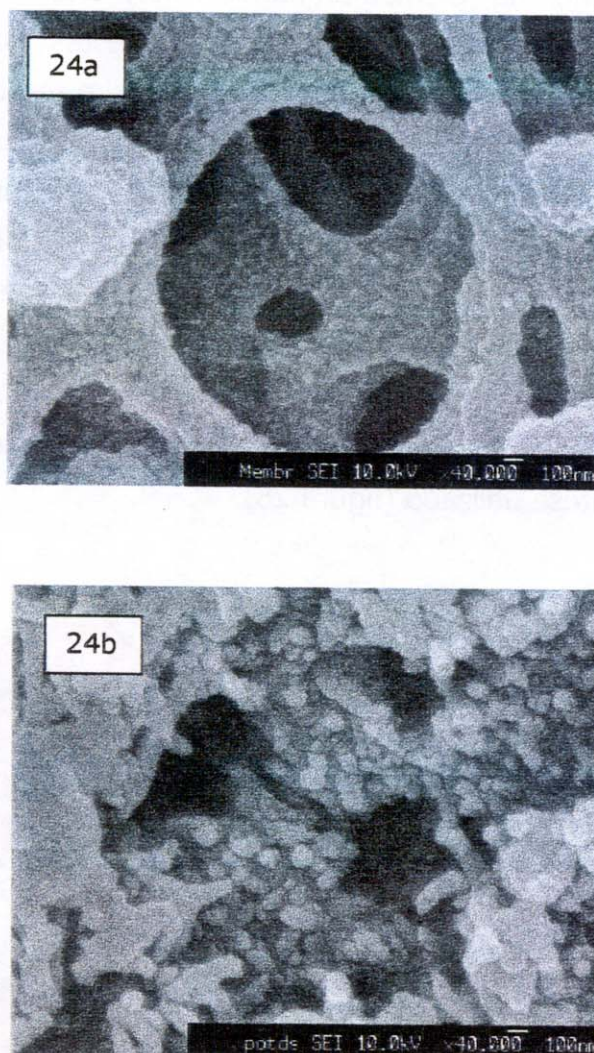


Figura 24- Micrografias da membrana (24a) e do compósito PAni-Potd/AC (24b), indicando a presença do polímero na superfície das estruturas de AC. Barras de 100 nm, amplificação de 40.000x.

Essas micrografias também comprovam a facilidade de penetração e, consequentemente, o intumescimento da membrana e da polianilina. Assim, no caso de uma célula fotoeletroquímica, por exemplo, é facilitada a entrada do par redox, devido à presença de uma rede interpenetrante de poros. Este aspecto será discutido no próximo capítulo.

3.3- Microscopia de Força Atômica

Com a análise por MFA foi possível determinar a topografia das superfícies (interfaces eletrodo/membrana e membrana/eletrolito) dos compósitos e da membrana de acetato de celulose. Até a realização destes experimentos, não haviam sido obtidas as micrografias pela MEC. Sendo assim, o objetivo inicial era caracterizar, através de um acessório específico, os domínios condutores (correspondentes a PANi) e as regiões não condutoras (correspondentes à membrana), caracterizando, desta maneira, a interface polímero/membrana. Após a análise cuidadosa das micrografias e posterior conclusão de que as estruturas de acetato de celulose são recobertas pelo polímero e, aliado a isso, devido à falta de pessoal com treinamento especializado para operar o microscópio com o respectivo acessório, a análise se limitou a uma confirmação das estruturas da PANi, em função do método de síntese utilizado (figura 25).

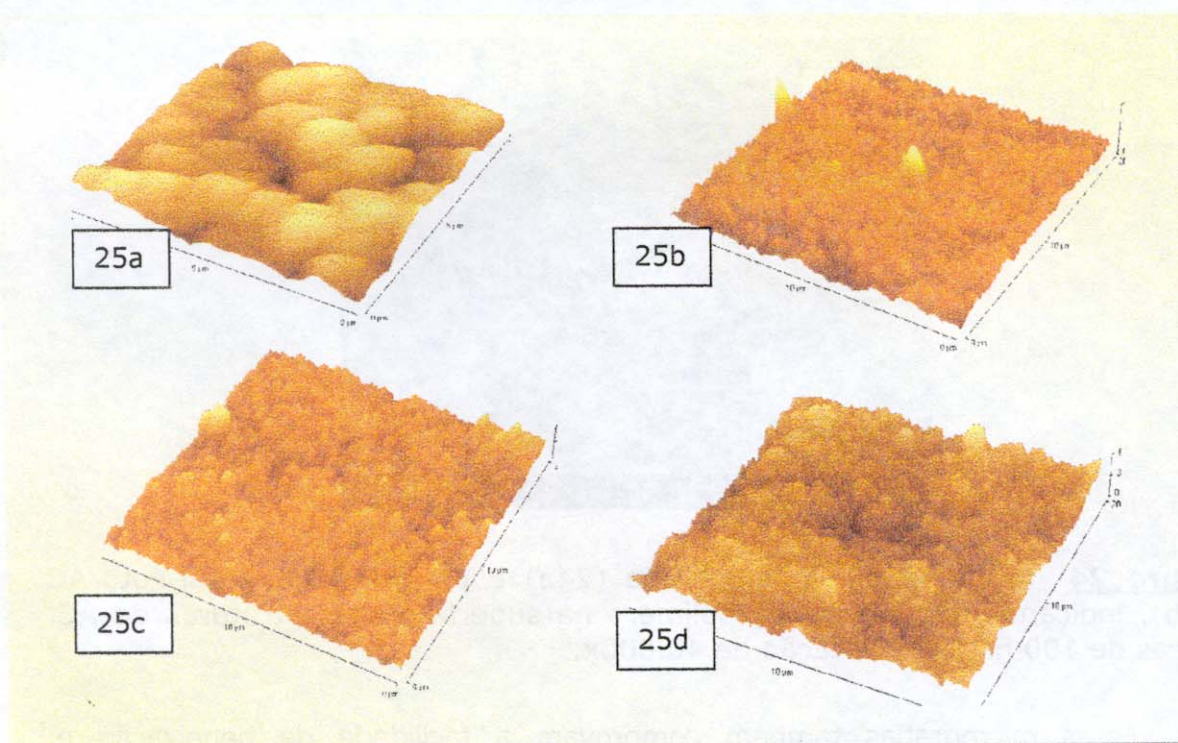


Figura 25- Micrografias de força atômica. (a) compósito PANi-Galv/AC (b) PANi-Pott/AC (c) PANi-Potd/AC (d) membrana de acetato de celulose. Todas as micrografias possuem o tamanho de 20µm por 20µm.

A partir das micrografias, pode-se concluir que os compósitos sintetizados por via potenciodinâmica e potencioestática apresentam pequenas estruturas fibrilares superficiais muito semelhantes e homogêneas, enquanto que o filme PANi/AC produzido pelo modo galvanostático possui estrutura globular. É evidente a diferença morfológica entre todos os compósitos quando comparados à membrana, pois essa apresenta várias depressões e áreas mais elevadas. A maior homogeneidade das alturas (representada pela uniformidade das tonalidades da cor falsa) das estruturas no caso dos compósitos se deve a compactação da membrana por efeito do polímero.

3.4- Espalhamento de Raio-X a Baixo Ângulo

Inicialmente, a intensidade do espalhamento, $I(q)$, adquirida foi corrigida levando-se em conta: (a) o decaimento do feixe de luz Síncrotron em função do tempo; (b) o espalhamento do Mylar, apesar de corresponder a valores muito pequenos e (c) a sensibilidade do detetor à posição. Também foi calculado o vetor de espalhamento q para canal do detetor, segundo a equação 2.1. De posse desses valores, de intensidade e do vetor de espalhamento foram construídas curvas de $I(q)$ vs. q , $\ln(q)$ vs. q^2 e $\log I(q)$ vs. $\log q$.

$$q = (4 \pi \sin \theta) / \lambda \quad \text{Eq. 2.1}$$

Para a interpretação dos resultados, no caso dos compósitos foi considerado um sistema formado por duas fases com densidades eletrônicas diferentes: uma composta pela PANi e a outra por uma rede interpenetrante de poros (a membrana de AC). Os picos de difração observados para as respectivas fases são apresentados na figura 26.

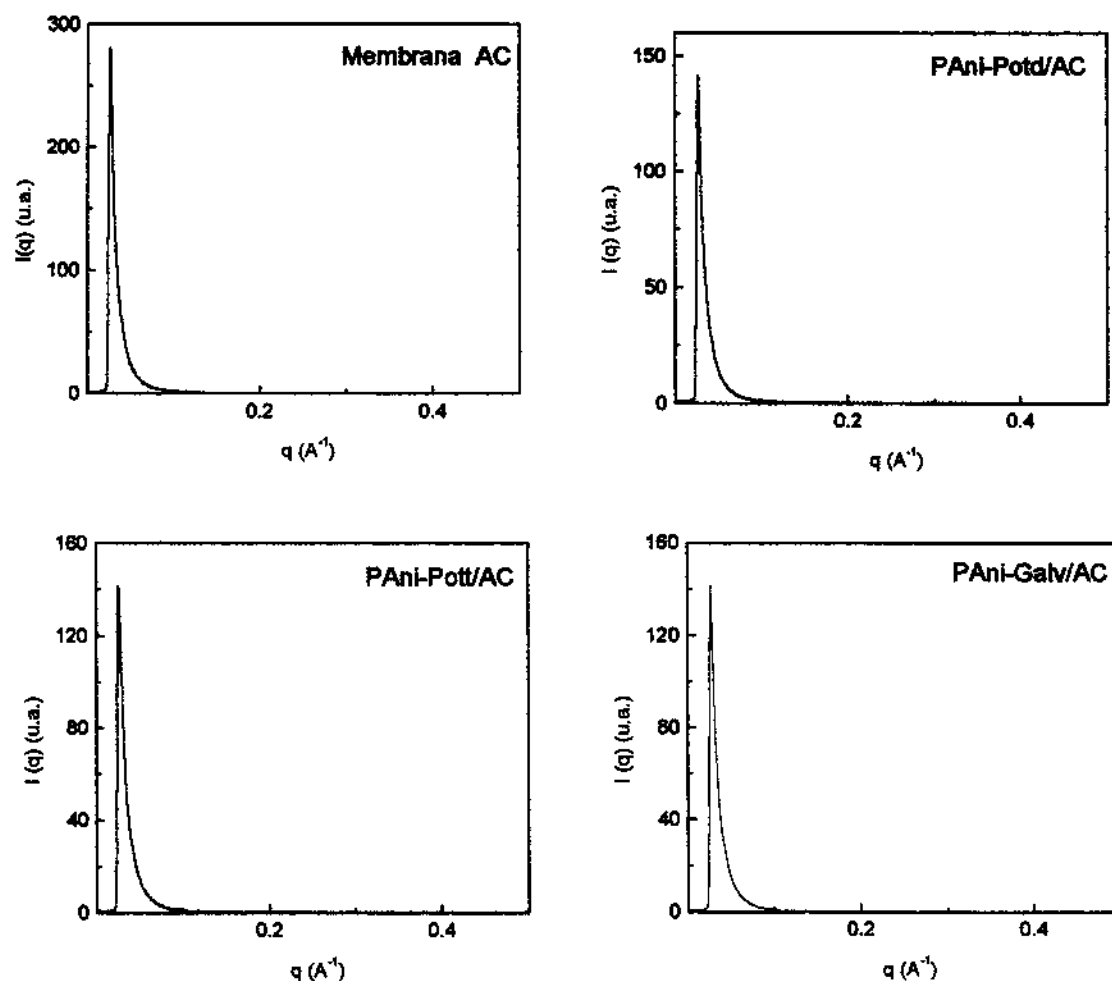


Figura 26- Curvas de espalhamento SAXS.

Os gráficos da figura 26 indicam que as amostras analisadas apresentam espalhamento de raios-X a baixo ângulo. Devido à lei de reciprocidade do processo SAXS, que estabelece uma relação inversa entre o tamanho do objeto e a largura dos domínios da intensidade espalhada a baixos ângulos, conclui-se que os picos observados são decorrentes dos menores poros existentes na membrana de acetato de celulose. Uma vez que nos compósitos foi observado o mesmo efeito, supõe-se que nem todos esses poros foram preenchidos pela PAni durante a síntese eletroquímica.

Utilizando-se valores de $q \rightarrow 0$, pode-se fazer uma aproximação gaussiana da parte central da curva de espalhamento, que é expressa pela aproximação de Guinier⁸⁴ (equação 2.2)

$$I(q) \propto \exp(-q^2 R_g^2/3) \quad \text{Eq. 2.2}$$

Para análise desta região, portanto, foram feitos gráficos $\ln(q)$ vs. q^2 , sendo que para o cálculo do raio de giro (R_g) utilizou-se os menores valores de q (intervalo linear da curva), através da equação 2.2 (figura 27).

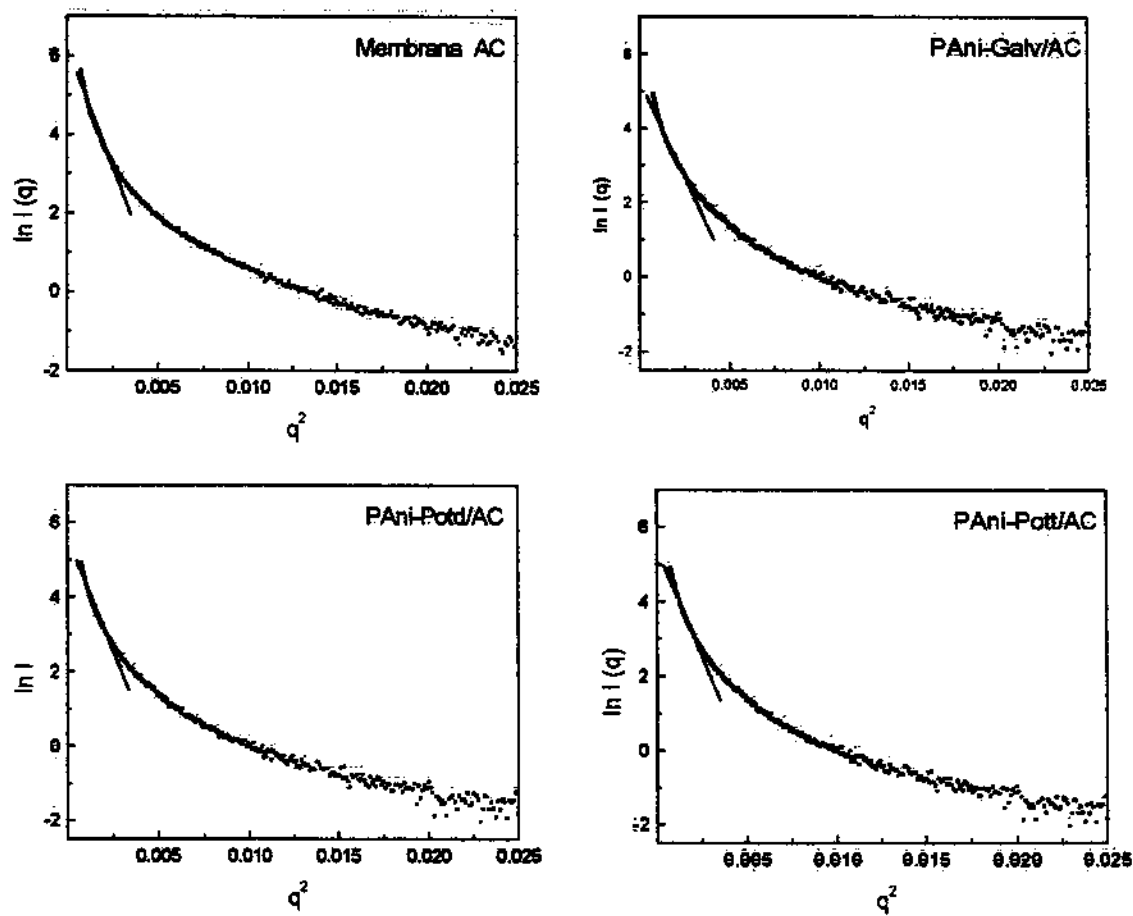


Figura 27- Gráficos de Guinier.

O gráfico de $\ln(q)$ vs. q^2 , para sistemas monodispersos e diluídos, é uma reta na região de q tendendo a zero, cuja inclinação fornece o valor do raio de giro (R_g), que está relacionado ao tamanho das partículas espalhadoras. Um afastamento deste comportamento linear indica que o sistema estudado é do tipo polidisperso, isto é, não há homogeneidade no tamanho das partículas, as partículas não estão orientadas ao acaso, ou ainda não estão suficientemente afastadas uma das outras.

Segundo a figura 27, em nenhuma amostra foi observada a lei de Guinier, tratando-se, portanto, de sistemas polidispersos de espalhadores. Esse comportamento já era esperado, devido à larga distribuição de poros observada nas micrografias eletrônicas. Extrapolando-se a região que apresenta maior linearidade, foi possível estimar os valores de R_g (tabela 2).

Amostra	R_g (Å)
Membrana de AC	22
PAni-Pott	20
PAni-Potd	20
PAni-Galv	19

Tabela 2- Valores de R_g determinados para as amostras analisadas.

Os valores obtidos para R_g são muito próximos, dificultando uma análise mais precisa sobre o efeito da PAni no interior dos poros da membrana. Uma eventual diminuição do valor de R_g para os compósitos seria um indício da diminuição do diâmetro dos poros provocada pela polimerização da PAni no interior desses. A PAni não ocuparia totalmente os poros, fechando-os, mas sim formaria uma camada sobre as estruturas da membrana. Este comportamento é encontrado em outros sistemas⁸⁵.

Os valores de R_g fornecem informações apenas sobre a presença de estruturas existentes na amostra. Informações sobre a natureza das partículas espalhadoras são obtidas na região de altos ângulos, onde a intensidade de espalhamento pode ser descrita por uma lei de potência, mostrada na equação 2.3, conhecida como lei de Porod.

$$I(q) \propto q^{-4} \quad \text{Eq. 2.3}$$

Portanto, nesta região, a inclinação do gráfico de $\log I(q)$ vs. $\log q$, deve ser igual a -4. Esse valor é obtido em sistemas onde não é observada fractalidade, distribuição heterogênea de tamanhos dissimilares e também para sistemas com alta concentração de partículas espalhadoras, desde que, orientadas ao acaso e que $qD \gg 1$, para dimensões D da partícula.

No caso de um afastamento da lei de Porod, quando analisado dentro da região angular correspondente, isto, é, altos ângulos, o expoente de q passa a assumir valores negativos não inteiros. Bale e Schmidt⁸⁶ demonstraram que esses expoentes são observados se a estrutura porosa for descrita segundo o modelo fractal. Essa característica fractal pode estar relacionada com a rugosidade da superfície de interface que apresenta similaridade própria ou com uma ampla distribuição no tamanho de poros, que também satisfaça a condição de similaridade própria. Tal sistema é denominado fractal de superfície e espalhará segundo a equação 2.4. Nesta, D_f é a dimensão fractal que, para sistemas euclidianos, assume valor igual a 2, tornando-se a lei de Porod. Nessa situação, a superfície das partículas espalhadoras tem contorno perfeitamente liso, ou então a distribuição de poros não segue uma lei de potência (ampla distribuição de tamanho de poros)⁸⁷.

$$I(q) \propto q^{-\alpha} \text{ ou } I(q) \propto q^{-(6-D_f)} \quad \text{Eq. 2.4}$$

Para interpretar as curvas de espalhamento é necessário distinguir entre o espalhamento ocasionado por estruturas fractais de superfície e de massa (ou volume)^{87,88}. Esta separação tem sido realizada experimentalmente a partir das curvas $\log I(q)$ vs. q^α ^{86,88}. Caso o gráfico seja uma reta, então nesse intervalo de dimensões o sistema é fractal, com inclinação igual a α . Para estruturas que são fractais de massa, $\alpha = D_m$ (dimensão fractal correspondente à massa), podendo variar entre 1 e 3.

Fractais de superfície apresentam maiores valores de α , nesse caso igual a $6 - D_s$ (dimensão fractal correspondente à superfície), podendo variar entre 3 e 4. Esses fractais, por outro lado, apresentam núcleos uniformes e compactos, com estruturas superficiais abertas com área A . No caso de $D_s = 2$, obtém-se a lei de Porod (estruturas não fractais com interfaces lisas).

Para determinar a natureza das partículas espalhadoras (poros), portanto, foram construídos gráficos $\log I(q)$ vs. $\log q$ (figura 28).

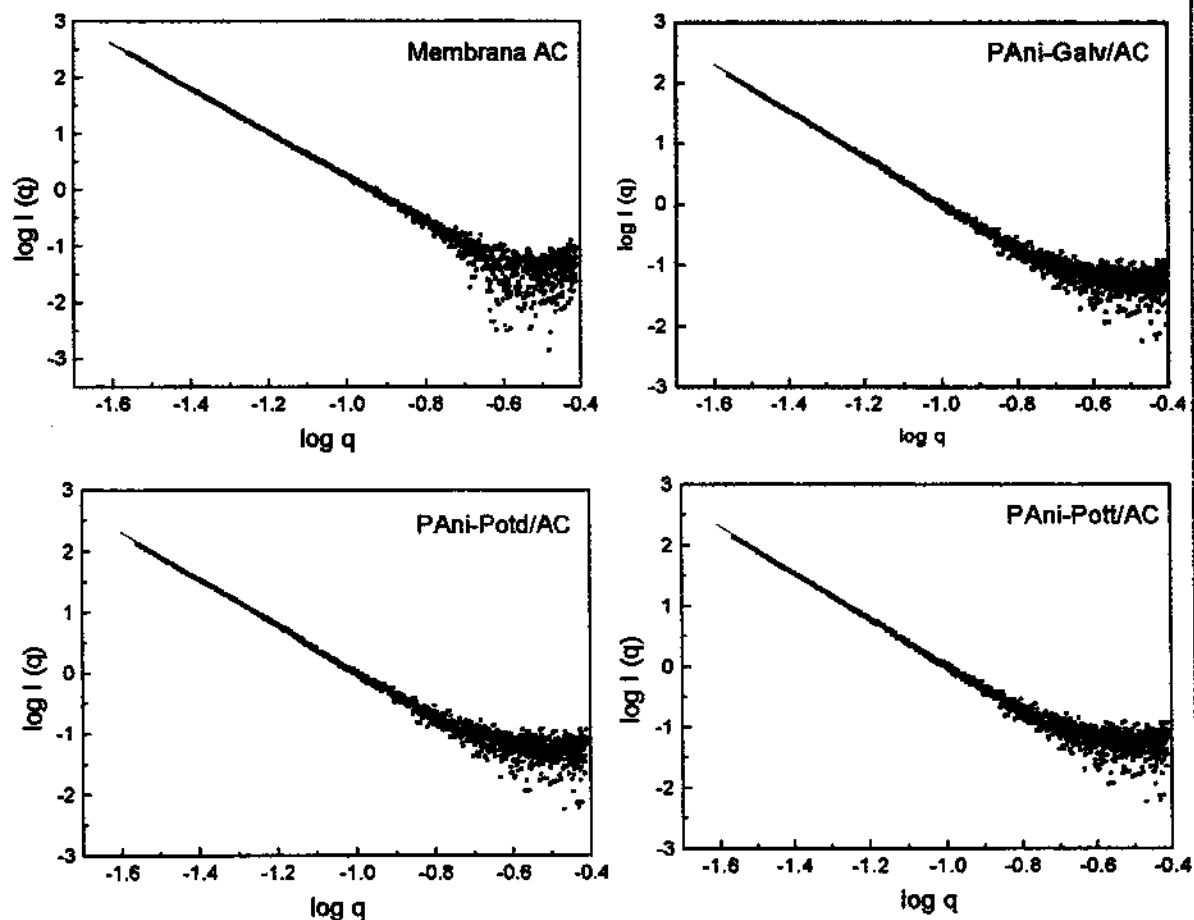


Figura 28- Gráficos da região Porod-Fractal do espalhamento SAXS.

A inclinação α dos gráficos anteriores, bem como os valores de D_s , são dados na tabela 3 a seguir.

Amostra	$ \alpha $	D_s
Membrana de AC	3,94	2,06
PAni-Pott	3,84	2,16
PAni-Potd	3,84	2,16
PAni-Galv	3,83	2,17

Tabela 3- Valores de R_g determinados para as amostras analisadas.

Todos os valores medidos para α são maiores que 3, indicando que a estrutura dos poros das amostras apresentam fractalidade de superfície. O valor de D_s igual a 2,06 obtido para a membrana aponta para estruturas porosas de superfícies lisas, enquanto que nos compósitos é observado um aumento desse valor. Esse fato sugere o aumento da rugosidade das partículas responsáveis pelo espalhamento, devido à deposição eletroquímica da PANi sobre as estruturas de acetato de celulose, resultado em concordância com as micrografias obtidas (item 3.2).

CAPÍTULO 3

Caracterização Fotoeletroquímica dos Compósitos

Introdução

Metodologia

Resultados e Discussão

Escolha do Compósito para Montagem do Dispositivo

1- Introdução

1.1- Histórico

As propriedades fotoeletroquímicas da PANi vêm sendo largamente estudadas desde a década passada^{89,90}, visando a aplicação da PANi como material fotoativo na construção de células solares. Em 1985, Kaneko e Nakamura⁹¹ foram os primeiros a reportar a existência de fotocorrente para filmes de PANi. Neste mesmo trabalho, foi constatado o comportamento semicondutor do tipo p da PANi sob ação de um potencial de -0,30 V. Gènies e Lapkowski³⁰ obtiveram rápidos transientes de fotocorrente, que foram atribuídos à rápida modificação das propriedades elétricas da PANi, enquanto que para tempos de resposta mais longos atribuíram-se a processos envolvendo injeção de elétrons ou lacunas na solução. Algum tempo mais tarde, estudos⁹² demonstraram que a inclusão de um par redox na solução eletrolítica acarreta profundas alterações na resposta fotoeletroquímica da PANi, aumentando os valores de fotocorrente sob irradiação contínua. Mesmo com um número razoável de resultados, os trabalhos até então apresentam certa dificuldade em distinguir correntes originadas a partir de processos fotônicos de efeitos secundários à iluminação como, por exemplo, o aumento do transporte de massa provocado pelo aquecimento do eletrodo e da solução. Em 1991, Kalaji e cols.⁹³ utilizaram radiação policromática de baixa intensidade, modulada por um obturador mecânico, a fim de minimizar os efeitos térmicos. Foi observada uma fotocorrente catódica para a PANi no estado reduzido e para potenciais acima do primeiro pico anódico; porém, nenhum valor foi obtido para seu estado oxidado. Em contrapartida, Miquelino, De Paoli e Gènies³² detectaram a existência de fotocorrente catódica para a PANi em seu estado reduzido e anódica para o oxidado, indicando uma transição de um comportamento de semicondutor do tipo p para um semicondutor n. Mais recentemente, a intensificação dos fotoefeitos em compósitos de PANi e Acetato de celulose foram investigados por De Paoli e Neves³³.

1.2- Fotoefeitos em Polímeros Condutores

Na falta de um modelo mais adequado, os processos fotoeletroquímicos observados nos polímeros condutores são descritos pela Teoria de Bandas de Energia (TBE)^{8,9} (Cap. 1, itens 1.3 e 2.2). A dificuldade em se aplicar a TBE à sistemas poliméricos pode ser resumida na inexistência de um potencial periódico, devido à falta do retículo cristalino nesses sistemas. Além desse requisito básico, existem fatores como as diferenças nas interações intra e intermoleculares, o desordenamento estrutural localizado, presença de regiões amorfas e cristalinas e finalmente às muitas impurezas químicas⁹⁴. Ainda assim, a TBE pode fornecer ao menos a compreensão qualitativa dos processos fundamentais que ocorrem em materiais poliméricos dotados de propriedades análogas a semicondutores clássicos quando irradiados em células fotoeletroquímicas.

De modo análogo aos semicondutores clássicos, quando uma célula eletroquímica, tendo o eletrodo de trabalho constituído por um polímero condutor, do tipo *n* por exemplo, é irradiada com luz de energia maior que a energia de seu *band gap*, elétrons são excitados para a banda de condução, dando origem ao par elétron/lacuna. Esse desajuste de cargas provoca a migração dos portadores minoritários (lacunas) para a junção do eletrodo com a solução, enquanto que os majoritários (elétrons) se dirigem para o interior do eletrodo. Uma vez na interface, as lacunas oxidam as espécies em solução (corrente anódica) que por sua vez podem ser novamente reduzidas em um contra-eletrodo imerso da solução. Essa corrente gerada recebe o nome de fotocorrente e seu valor pode ser maximizado com o uso de um par redox na solução. No caso de polímeros com comportamento semicondutor do tipo *p*, a corrente gerada é catódica, pois os elétrons na junção provocam a redução das espécies em solução.

2- Metodologia

2.1- Arranjo Experimental

Nos experimentos fotoeletroquímicos, utilizou-se o mesmo modelo de cela fotoeletroquímica descrita no capítulo 2, item 2.2, substituindo-se a placa de platina por um fio de platina dobrado retangularmente como contra-eletrodo, permitindo a irradiação dos compósitos no sentido eletrólito/eletrodo, denominada neste trabalho irradiação EE.

Como eletrólito utilizou-se uma solução aquosa desoxigenada de HCl 0,5 M/NaCl 1,5 M contendo o par redox I_2 0,02 mM/KI 0,20 mM. Como fonte de radiação policromática utilizou-se uma lâmpada de Xe, com potência nominal de 150 W. Nas medidas de intensidade de luz que atinge a cela foi usado um detector Newport-Optical Power Meter, modelo 1830-C, fixando o valor de 100 mWcm^{-2} para irradiação contínua. A cela eletroquímica foi colocada em um banco óptico e conectada a um potenciostato Autolab PGSTAT 10, amplificador lock-in EG&G PAR modelo 5210 e um obturador eletro-mecânico (*chopper*) modelo 192 (figura 29).

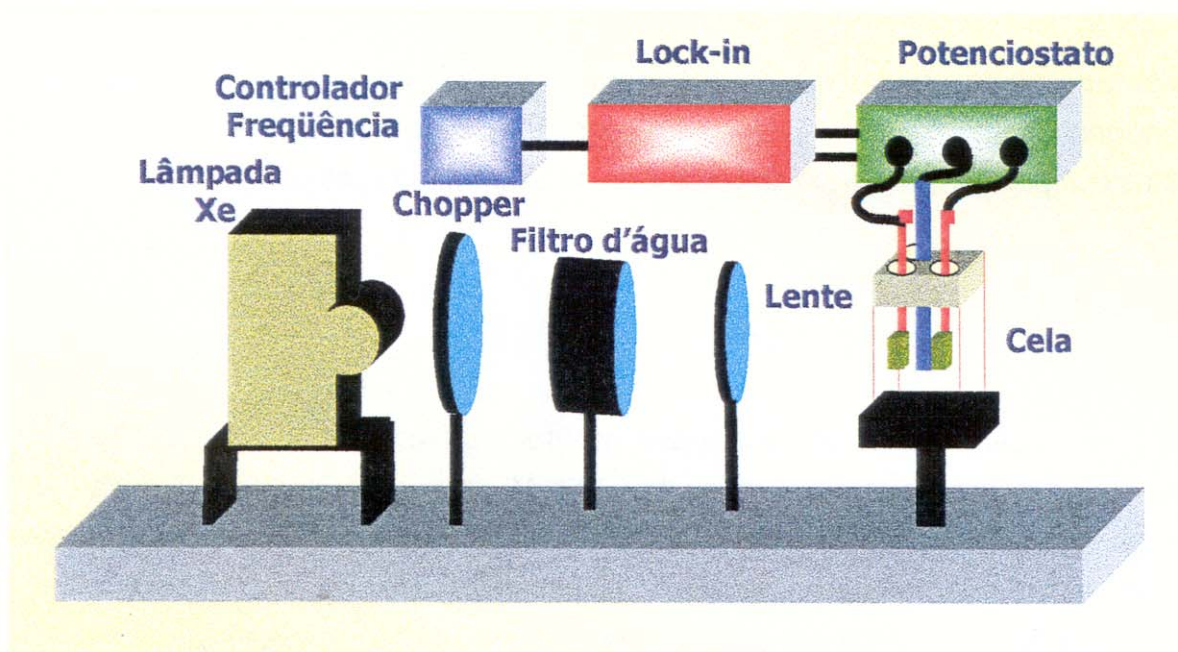


Figura 29- Esquema de montagem experimental utilizado nas medidas fotoeletroquímicas.

2.2- Técnicas Utilizadas

2.2.1- Fotocronoamperometria

Neste tipo de experimento a corrente é monitorada em função do tempo, enquanto que a cela é submetida a intervalos de iluminação. Desta maneira, pode ser observada a variação da corrente em um potencial constante. As medidas foram realizadas utilizando-se radiação modulada pelo *chopper* ao mesmo tempo que a detecção da corrente é feita através do amplificador *lock-in*. Este aparelho filtra o sinal proveniente do potenciostato, responsável pelas leituras de corrente do sistema, separando e amplificando apenas o sinal da corrente alternada. Desta forma, a corrente monitorada é a própria fotocorrente⁹⁵.

A fotocronoamperometria foi utilizada nas seguintes medidas:

Densidade de fotocorrente vs. frequência do *chopper*: Sob o potencial de cela ($\approx 0,4$ V, E vs. Ag|AgCl) foram realizadas medidas dos três compósitos obtidos pelos diferentes métodos de síntese, em diferentes frequências de incidência de luz, no intervalo de 3 a 75 Hz.

Densidade de fotocorrente vs. potencial: Foi fixado um valor de frequência de luz incidente igual a 11 Hz (valor correspondente ao tempo de resposta obtido para os compósitos), medindo-se o valor do sinal em diferentes potenciais.

2.2.2- Fotovoltametria

Os experimentos fotovoltamétricos foram realizados sob irradiação utilizando-se o potenciostato Autolab PGSTAT 10, com velocidade de 5 mVs^{-1} e faixa de potencial entre $-0,150$ a $1,000$ V (E vs. Ag|AgCl). De modo análogo ao descrito no item anterior, foi realizada, simultaneamente, a aquisição do sinal proveniente do *lock-in*, relativo apenas à fotocorrente produzida pela célula.

2.2.3- Voltametria AC (corrente alternada)

Nas medidas da capacitância diferencial, utilizou-se o potenciostato com frequência de potencial senoidal igual a 252 Hz e amplitude da perturbação de 160 mV (E vs. Ag|AgCl). Estes valores foram escolhidos com base em outras medidas realizadas em nosso laboratório. Foram realizadas voltametrias com e sem irradiação da célula.

3- Resultados e Discussão

3.1- Estudo da Frequência de Incidência de Luz

A dependência da fotocorrente com a frequência de incidência de luz fornece uma idéia do tempo de resposta do material em relação à geração dos portadores de carga fotogerados³⁴. De modo geral, um aumento da fotocorrente em função do aumento da frequência indica um tempo de resposta curto. Isto ocorre porque o máximo de fotocorrente é alcançado no início do ciclo, com posterior decaimento exponencial. De maneira contrária, materiais que possuem tempo de resposta longo apresentam o máximo de fotocorrente no fim do ciclo, isto é, os valores de fotocorrente diminuem com o aumento de frequência.

Nos resultados obtidos utilizando-se os compósitos PAni/AC (figura 30) verificou-se um tempo de resposta fotoeletroquímica igual a 0,09 s.

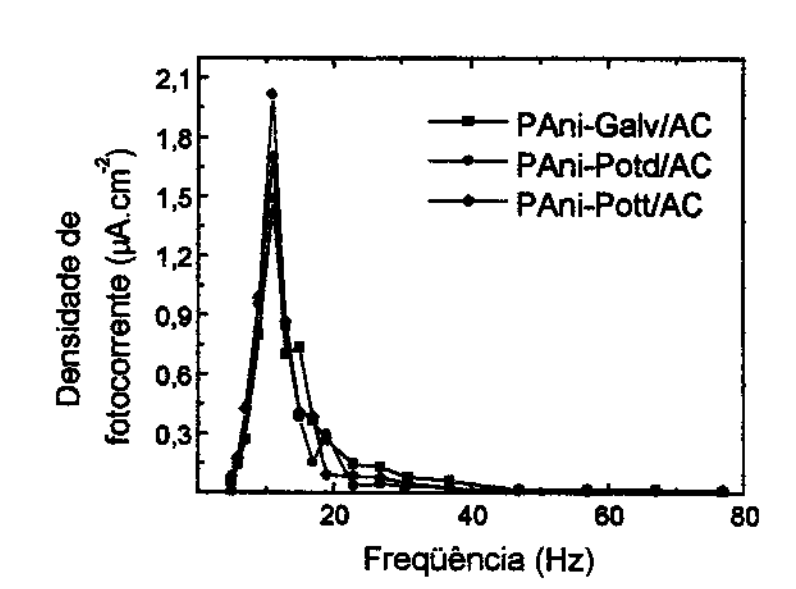


Figura 30- Medida da fotocorrente em função da frequência de incidência de luz policromática. Potencial de cela ($\approx 0,4$ V).

Pela figura 30, pode-se observar que o tempo de fotoresposta da PANi é o mesmo, independente do método de eletrodeposição utilizado. A resposta fotoeletroquímica de um material depende, principalmente, da transferência de carga através de lacunas no filme polimérico, pelo mecanismo de *hopping* na direção do eletrodo de trabalho (controle cinético) e do transporte de massa que ocorre com a difusão das espécies reduzidas através do filme do polímero intumescido pelo eletrólito na direção da junção filme/eletrólito (controle difusional). Uma vez que as medidas foram realizadas sob potencial de cela, no qual a PANi apresenta-se na sua forma mais condutora (sal de esmeraldina), praticamente não há resistência à transferência de cargas³³; portanto, os efeitos fotoeletroquímicos são governados predominantemente pelo transporte de massa através do compósito. Uma vez que a PANi, nos três casos, é depositada no acetato de celulose de modo que estrutura porosa é mantida, é de se esperar que a velocidade de difusão nos compósitos seja a mesma, resultando em uma igualdade dos resultados obtidos.

Uma vez determinada a frequência em que são observados os maiores valores de fotocorrente, isto é, a frequência correspondente ao tempo de resposta do material, todos os experimentos fotoeletroquímicos foram realizados a 11 Hz.

3.2- Estudo do Potencial Aplicado à Célula

3.2.1- Fotocronoamperometria

Inicialmente, foram realizadas fotocronoamperometrias dos compósitos a diferentes potenciais. Obtiveram-se gráficos de densidade de fotocorrente vs. potencial, onde é observado a mudança da resposta fotoeletroquímica da PANi, alternando-se entre um comportamento análogo a um semiconductor do tipo **p**, em potenciais inferiores à 0,65 V, e a um semiconductor tipo **n**, em potenciais superiores a esse valor. A figura 31 traz uma curva típica obtida, no caso um compósito PANi-Potd/AC.

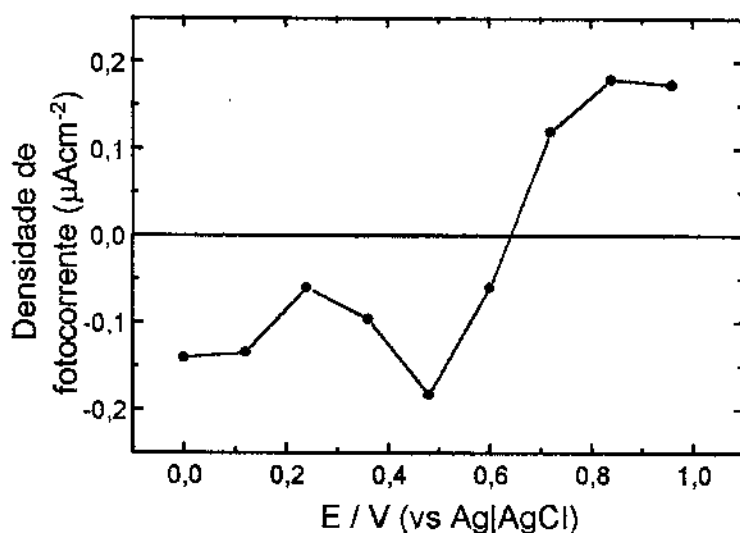


Figura 31- Gráfico de densidade de Fotocorrente vs. potencial para compósito PANi-Potd/AC. Irradiação com luz modulada (11 Hz).

Quando a PANi se comporta como um semiconductor tipo **n**, isto é, quando é oxidada, é observado uma fotocorrente anódica. Com a oxidação das cadeias poliméricas, as lacunas positivas fotogeradas se dirigem, por ação do campo elétrico da RCE, para a superfície do polímero, promovendo a oxidação das espécies reduzidas presentes na solução eletrolítica. Por outro lado, em potenciais em que a PANi se reduz, é verificada a presença de fotocorrente catódica (comportamento de semiconductor tipo **p**). Neste caso os elétrons dirigem-se para

a interface polímero/eletrólito, reduzindo as formas oxidadas do par redox, enquanto que as lacunas positivas migram para o seio do polímero (figura 32)⁹⁶.

Eletrodo Filme Solução

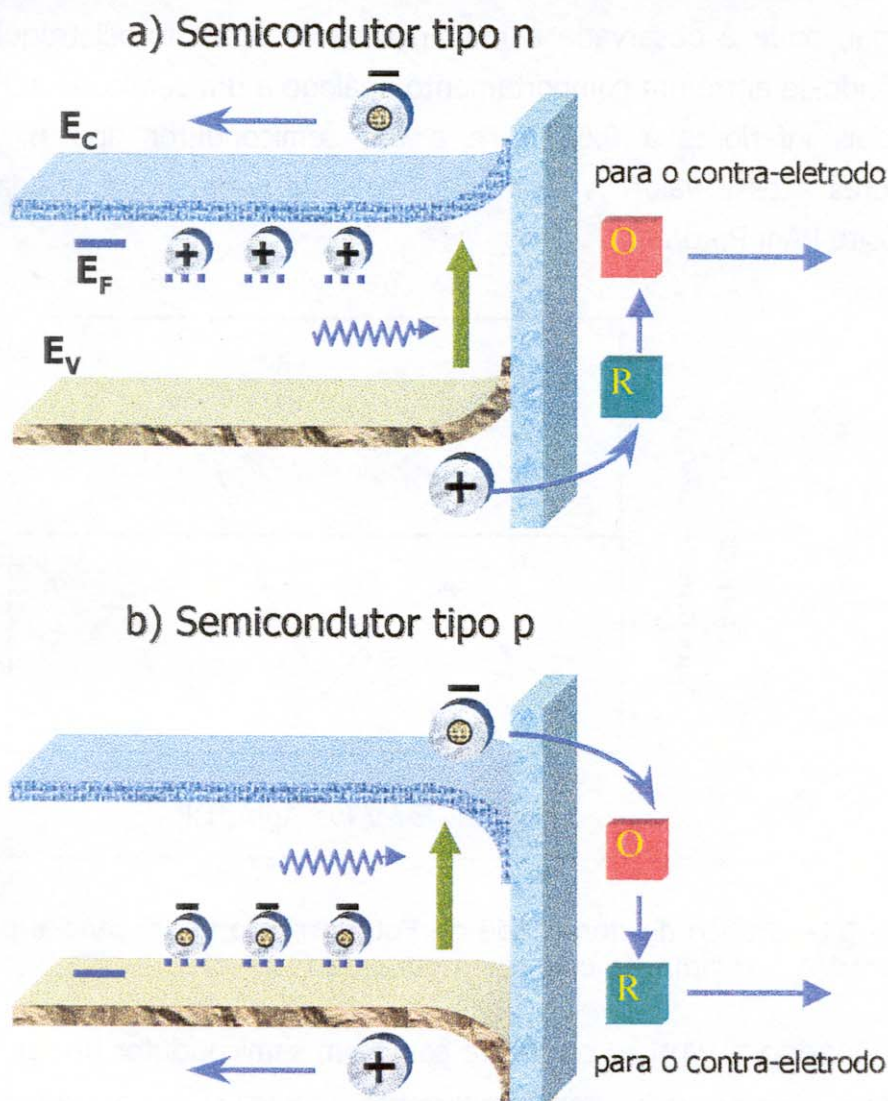


Figura 32- Modelo para o movimento de elétrons em um filme de polianilina irradiado com luz de energia maior que o *band gap*. a) comportamento como semicondutor tipo **n**; b) comportamento como semicondutor tipo **p**.

Essa região de potencial, na qual ocorre a mudança de comportamento semicondutor da PAni, coincide com o segundo processo de oxidação do polímero,

correspondente à passagem da forma esmeraldina para a pernigranilina. Possivelmente, nesta situação, a forma esmeraldina altamente dopada comporta-se, sob iluminação, como um condutor metálico na junção, de modo que a orientação dos portadores de carga é determinada pelo campo externo aplicado³².

Medidas de fotocorrente realizadas em potencial de cela mostraram que os filmes PAni-Potd/AC apresentam os maiores valores de fotocorrente se comparados aos outros dois compósitos. A figura 33 mostra uma média dos resultados de fotocorrente obtidos.

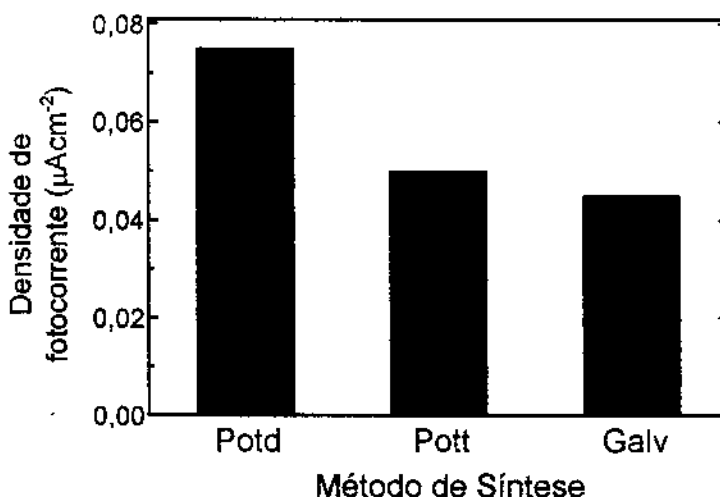


Figura 33- Comparação das médias da fotocorrente obtida para os compósitos PAni/AC. Irradiação modulada (11 Hz). Potencial de cela ($\approx 0,4$ V).

Estudos^{52,53} demonstram que o método potenciodinâmico produz filmes que aderem fortemente à superfície do eletrodo enquanto que, através de microscopia eletrônica⁹⁷ de varredura e por microscopia de tunelamento⁵⁵ constatou-se que este método produz filmes mais homogêneos e ordenados. Essa ligeira superioridade dos compósitos PAni-Potd é atribuída à homogeneidade das cadeias poliméricas. A presença de um grande número de defeitos (ou armadilhas) é responsáveis pelo aumento dos processos de recombinação dos portadores de carga fotogerados, com a conseqüente redução da fotocorrente¹²⁰.

3.2.2- Fotovoltametria

Uma outra maneira de verificar o comportamento fotoeletroquímico da PANi sob a ação de um potencial é através da fotovoltametria. Nesses experimentos a fotocorrente é medida durante a variação do potencial aplicado à célula fotoeletroquímica. A figura 34 mostra os resultados obtidos para os compósitos de PANi/AC.

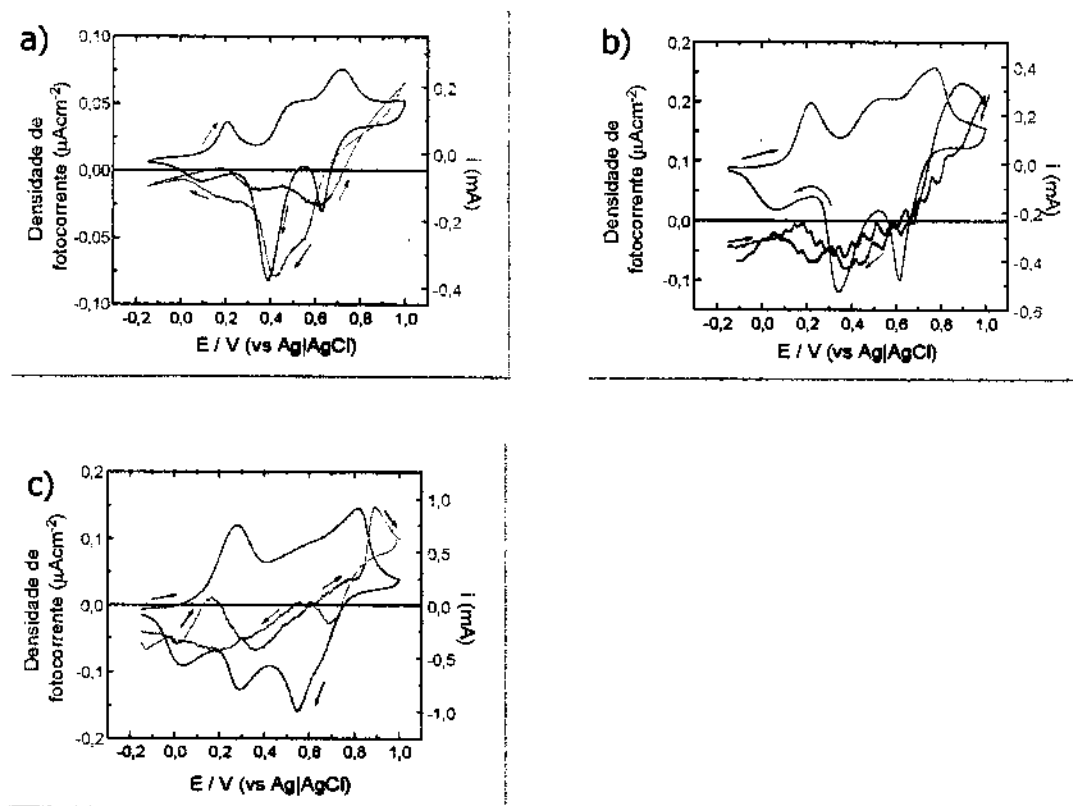


Figura 34- Fotovoltametrias a) PANi-Galv/AC; b) PANi-Pott/AC; c) PANi-Potd/AC. As curvas em azul representam a fotocorrente em função do potencial, enquanto que as em vermelho a voltametria dos compósitos. $E_{célula} \approx 0,4$ V. Velocidade de varredura = $0,005$ Vs $^{-1}$. Irradiação modulada (11 Hz).

Com respeito à fotoeletroquímica, se o polímero for iluminado com radiação de energia maior que seu *band gap*, ocorre a geração do par elétron-lacuna. Caso essa fotogeração de carga ocorra na RCE, o campo elétrico presente nesta região promoverá a separação destes portadores, ao mesmo tempo que uma parte

sofrerá processos de recombinação. Quanto mais intenso este campo, maior será a separação observada em relação à recombinação e, neste caso, têm-se a ocorrência dos efeitos fotoeletroquímicos⁸. Por outro lado, se o campo elétrico da RCE for de baixa intensidade, chegando até a mesmo a inexistir, a separação do par elétron-lacuna dará lugar exclusivamente à sua recombinação. Alterações na RCE são causadas pela aplicação de potenciais externos ao sistema.

Comparando-se as curvas de fotocorrente obtidas, pode-se notar um comportamento comum aos três compósitos. De maneira geral, analisando-se a varredura anódica, pode-se dividir a curva em três regiões:

- a) **Região isolante 1 (-0,15 a 0,15 V; E vs. Ag|AgCl):** é observada a existência de fotocorrente catódica, até que, por volta de 0,15 V, seu valor torna-se nulo. Esse fenômeno coincide com o início do aparecimento do pico de oxidação correspondente à passagem da forma leucoesmeraldina (forma isolante e totalmente reduzida) para esmeraldina (forma condutora e parcialmente oxidada). Nesta região, à medida que se dirige a potenciais mais catódicos, observa-se a diminuição da fotocorrente.
- b) **Região condutora (0,15 a 0,65 V):** inicia-se um crescimento da fotocorrente catódica até um máximo em torno de 0,4 V, para então novamente declinar até desaparecer por volta de 0,65 V. De maneira análoga ao observado em a), a fotocorrente anula-se aproximadamente no potencial no qual a PANi se oxida, isto é, quando se dá a passagem da forma esmeraldina para a pernigranilina (forma oxidada e isolante).
- c) **Região isolante 2 (0,65 a 1,00 V):** É verificado o aparecimento de fotocorrente anódica, com um aumento contínuo até um máximo em 0,9 V, após o qual é observado um decaimento nos valores de fotocorrente. Esse potencial também coincide com o maior valor observado em toda a curva fotovoltamétrica.

O valor do *band gap* em polímeros conjugados diminui linearmente com o aumento do caráter quinônico das cadeias poliméricas⁹⁸. À medida que a contribuição dos anéis quinônicos aumenta ocorre o deslocamento para cima no

diagrama de energia do topo da banda ocupada de mais alta energia enquanto que o fundo da banda desocupada de mais baixa energia para baixo, em quantidades que variam em função do polímero em questão. Este comportamento indica que os anéis quinônicos possuem menor potencial de ionização e uma maior afinidade eletrônica se comparados aos aromáticos. Desta forma, sob dopagem p ou n, a cadeia polimérica relaxa-se ao redor das cargas que aparecem na cadeia, de modo a atingir a estrutura quinônica que tem maior afinidade com as cargas. Este comportamento é consistente com o conceito de formação de defeitos carregados como polarons e bipolarons^{99,100}, quando o polímero é dopado.

Com base nas afirmações anteriores é esperado que, à medida que a PANi é oxidada, o valor de seu *band gap* sofra uma diminuição, devido à contribuição das estruturas quinônicas. Como o filme é irradiado com luz policromática com máximo de potência na região do visível, a diminuição do valor de E_g favorece a fotogeração dos portadores de carga, resultando em um incremento na fotocorrente observada. Desta forma, os menores valores de fotocorrente observados na região isolante 1 são atribuídos ao maior valor do *band gap* da forma leucoesmeraldina. Os máximos observados na região isolante 2 (polímero oxidado) podem ser explicados seguindo o mesmo raciocínio.

Particularmente a condução elétrica na PANi envolve, além da alteração do seu estado de oxidação, a dopagem das cadeias poliméricas com a protonação dos átomos de nitrogênio que a compõe, dando origem aos sais correspondentes⁶³. Assim, a queda observada no valor da fotocorrente após 0,9 V pode ser atribuída à sua desprotonação, isto é, à diminuição na quantidade de estados polarônicos no interior do *band gap* da PANi. Nesta faixa de potencial, há menor quantidade de portadores de carga no polímero, ao mesmo tempo que sua mobilidade torna-se limitada, criando-se a chance da recombinação dos mesmos⁹⁶.

Segundo estudos de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)⁷¹, a capacitância da dupla camada (C_{dc}) associada a interface polímero/eletrólito aumenta continuamente durante o processo de oxidação da polinilina de leucoesmeraldina a esmeraldina. Neste intervalo de potencial, correspondente ao primeiro pico de oxidação da PANi, há a inserção dos íons dopantes (Cl^-) no volume livre do polímero, provocando perturbações e deformações locais. Uma nova situação de equilíbrio é alcançada por permutações de ligações duplas e simples, simultaneamente ao aparecimento das bandas polarônicas. Assim, há uma

sucessiva acumulação de portadores de carga no filme polimérico até que, no potencial de 0,4 V a concentração máxima é atingida. A esse aumento no número de portadores é atribuído o máximo de fotocorrente observado na região condutora.

Apesar dos argumentos anteriores explicarem a existência da fotocorrente medida nas fotovoltametrias, os mesmos não esclarecem seu completo desaparecimento, ainda levando-se em conta a onda anódica, nos potenciais em que se iniciam os picos de oxidação da PANi para a forma esmeraldina e pernigranilina, por volta de 0,15 e 0,65 V respectivamente. Nestes potenciais não há acúmulo de cargas no polímero. Desta forma, não há a formação da RCE, desaparecendo, portanto, o efeito que impedia a recombinação. Estes potenciais, de modo análogo aos semicondutores cristalinos, são denominados potenciais e banda plana (E_{bp}), sendo que não existe o campo elétrico na RCE e a fotocorrente é zero. A posição das extremidades da banda na escala de energia, direção de entortamento das bandas e, em alguns casos a magnitude do entortamento das bandas são determinados se o valor de E_{bp} é conhecido.

A relação entre a fotocorrente e o E_{bp} é dada pela equação 3.1¹⁰, onde J_{fc} é a densidade de fotocorrente, ϵ constante dielétrica do semicondutor (PANi = 26)¹⁰¹, ϵ_0 permissividade no vácuo, I_0 fluxo de elétrons incidentes, α o coeficiente de absorção e N a densidade dos portadores de carga na RCE.

$$J_{fc}^2 = 2e (\epsilon\epsilon_0\alpha^2 I_0 N^{-1}) (E - E_{bp}) \quad \text{Eq. 3.1}$$

Portanto, o gráfico J_{fc}^2 em função do potencial aplicado à célula, nas regiões próximas ao potencial de banda plana, é uma reta, que ao cortar o eixo das abscissas, fornece o valor de E_{bp} (figura 35).

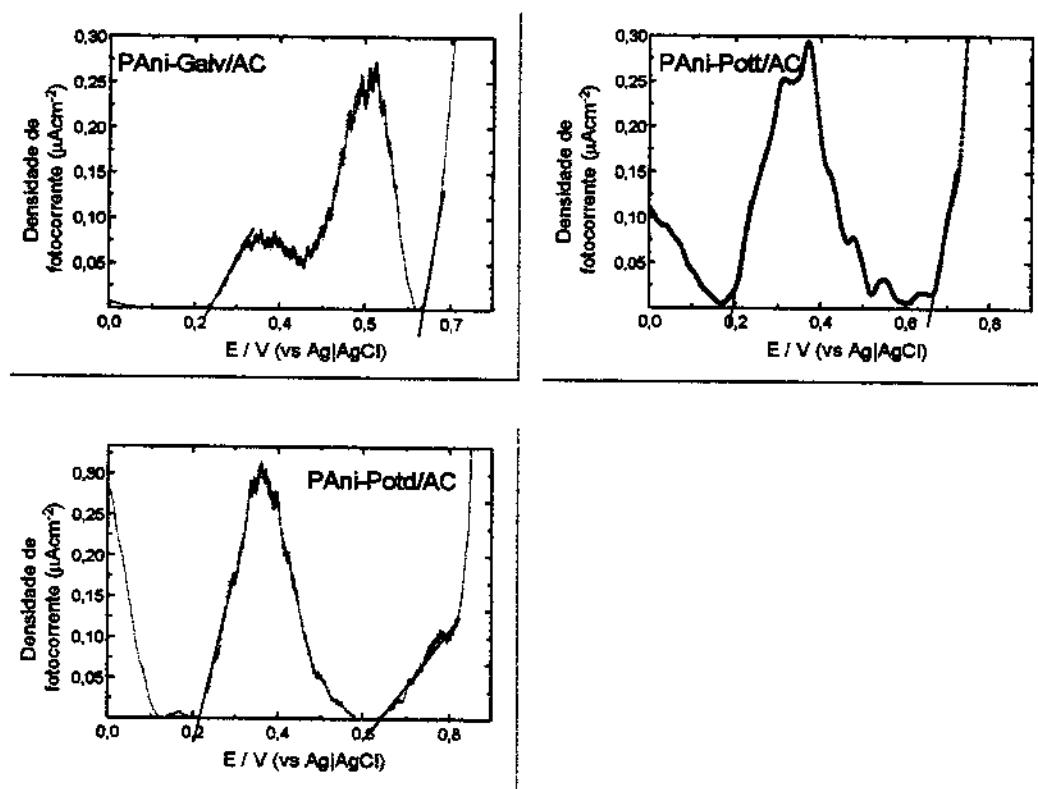


Figura 35- Gráficos de densidade² de fotocorrente² vs. potencial aplicado à célula fotoeletroquímica construído a partir das fotovoltametrias. a) PANi-Galv/AC; b) PANi-Pott/AC; c) PANi-Potd/AC. Irradiação modulada (11 Hz).

Fazendo-se a regressão linear dos pontos mais próximos do valor de fotocorrente igual a zero, chegou-se aos valores apresentados na tabela 4.

Compósito	E_{bp1} (V)	E_{bp2} (V)
PAni-Galv	0,24	0,64
PAni-Pott	0,20	0,66
PAni-Potd	0,22	0,64

Tabela 4- Potenciais de banda plana calculados para os compósitos PANi/AC.

Também foram realizadas medidas para o potencial de banda plana utilizando-se os valores a partir de fotocronoamperometrias, com resultados muito semelhantes. As vantagens no uso da fotovoltametria consistem na rapidez e na facilidade de obtenção dos dados e no maior número de pontos disponíveis para se fazer a regressão linear.

3.2.3- Voltametria AC

Em uma voltametria do tipo AC a rampa de potencial imposta ao eletrodo de trabalho (E_{dc}) possui uma componente senoidal (E_{ac}) para um dado angulo de fase f . Esta perturbação no sistema, gerada pelo próprio potenciostato utilizado, permite a aquisição da corrente capacitiva (I_c) associada ao eletrodo, a partir da qual é possível o cálculo da capacitância diferencial (C) do sistema, através da equação 3.2, onde f é a frequência do potencial senoidal e V a amplitude da perturbação.

$$C = I_c (2\pi fV)^{-1} \quad \text{Eq. 3.2}$$

A capacitância diferencial da interface eletrodo/eletrólito inclui três capacitâncias em série: a capacitância da região de carga espacial (C_{RCE}), a capacitância da camada de Helmholtz (C_H) e a da camada de Gouy-Chapman (C_{GC})¹⁰², sendo as duas últimas no eletrólito. Além dessas capacitâncias, considera-se a dos estados de superfície (C_{ES}), conforme a equação 3.3.

$$C^{-1} = C_H^{-1} + C_{GC}^{-1} + (C_{RCE} + C_{ES})^{-1} \quad \text{Eq. 3.3}$$

Em um sistema de capacitores em série, a capacitância total é governada pela menor delas. Em um eletrólito concentrado, a C_{GC} , também denominada capacitância de camada difusa, é muito grande, podendo ser desprezada. Considerando-se, os valores da C_H são normalmente muito maiores que os da C_{RCE} , e um comportamento ideal, isto é, ausência de estados de superfície, a equação 3.3 pode ser simplificada em:

$$C^{-1} = C_{RCE}^{-1} \quad \text{Eq. 3.4}$$

A aproximação que deu origem à equação 3.4 implica que a capacitância total da interface corresponde à capacitância da região de carga espacial ou, em outras palavras, somente a distribuição de cargas na RCE sofre variações em consequência da aplicação de um potencial externo. A relação entre a C_{RCE} e o potencial é dada pela relação de Mott-Schottky^{102,103,104}, onde e é a carga do elétron, A a área do eletrodo, k a constante de Boltzmann e T temperatura absoluta.

$$C^{-2} = 2 (\epsilon \epsilon_0 e N A^2)^{-1} (E - E_{bp} - kT e^{-1}) \quad \text{Eq. 3.5}$$

Portanto, admitindo-se que os valores da capacitância diferencial sejam próximos aos valores da capacitância da região de carga espacial, na região de depleção o gráfico de C^{-2} em função do potencial é uma reta. A inclinação dessa fornece informações sobre o nível de dopagem, isto é, a densidade de portadores de carga, enquanto que a partir da interseção com o eixo dos potenciais pode-se calcular o valor de E_{bp} .

Observando-se os gráficos de C^{-2} vs. potencial (figura 36), obtidos nas situações com e sem irradiação da célula fotoeletroquímica, pode-se perceber o aumento da capacitância da região de carga espacial (curva em vermelho), na qual a relação de Mott-Schottky é válida. Isto significa que houve um aumento concentração de portadores de carga minoritários, através da geração dos pares elétron-lacuna.

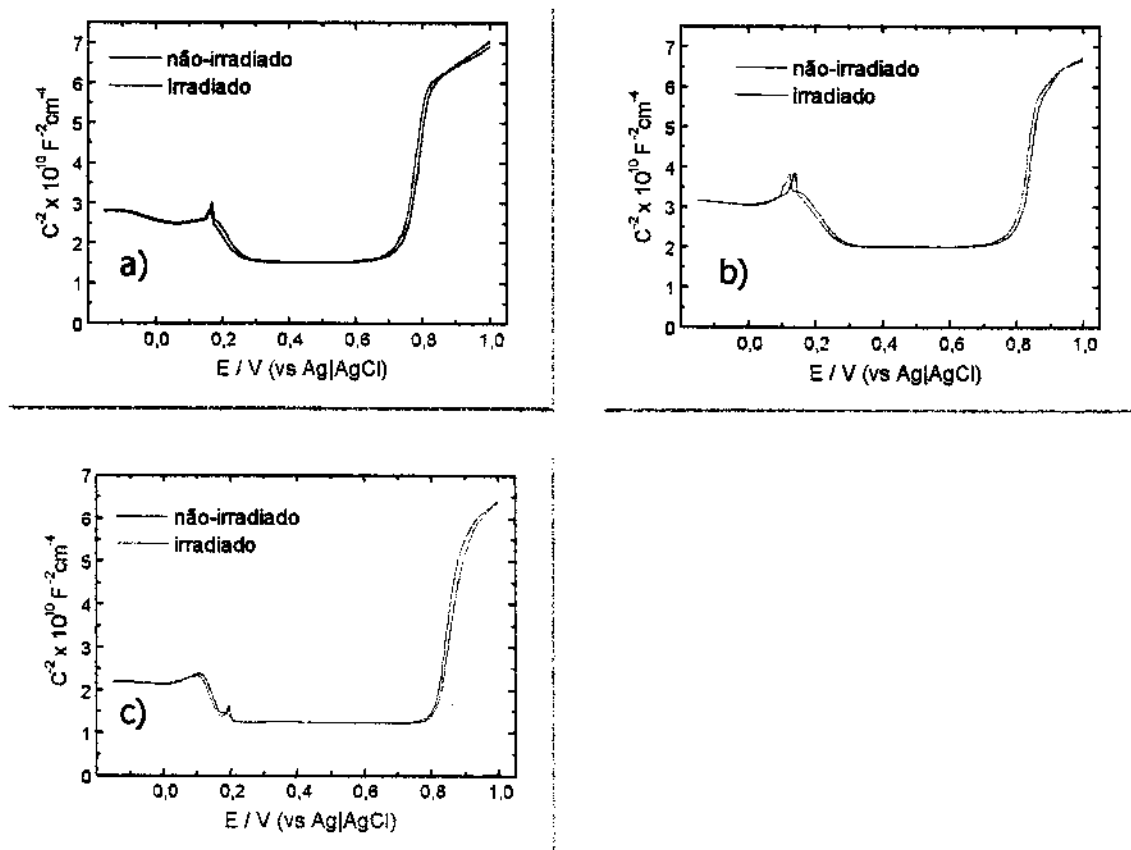


Figura 36- Variação da capacitância⁻² com o potencial a) PANi-Potd/AC; b) PANi-Pott/AC e c) PANi-Galv/AC. Irradiação contínua.

Nos potenciais em torno de 0,2 V, houve variações bruscas da capacitância, indicando que a aproximação admitida na equação 3.4 não é válida nesta região, em virtude da grande variação na concentração de dopantes no filmes em função da sua oxidação. A partir dos gráficos, portanto, pôde-se calcular o densidade de portadores de carga e o valor de E_{bp} . Os valores calculados estão na tabela 5.

Compósito	E_{bp} (V)	$N \times 10^{18}$ (escuro)
PANi-Galv	0,74	8,9
PANi-Pott	0,74	9,0
PANi-Potd	0,69	8,6

Tabela 5- Potenciais de banda plana e densidade de portadores de carga calculados para os compósitos PANi/AC.

Comparando-se os dados obtidos anteriormente pelas fotovoltametrias, observa-se um aumento médio de 10% nos valores de E_{bp} . Esta diferença é atribuída ao fato de que a constante dielétrica da PANi disponível na literatura foi determinada em outras condições bem diferentes das que foram utilizadas. Também houve uma aproximação no uso da área geométrica do eletrodo na equação 3.5, ao invés de ser utilizada a área superficial do polímero. Ainda assim, apesar das aproximações, o cálculo pelo método da capacitância diferencial dá uma boa idéia para o E_{bp} .

Com relação à densidade de portadores de carga, os valores obtidos, da ordem de 10^{18} cm^{-3} , são comparáveis aos semicondutores inorgânicos ($10^{15} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$). Os valores calculados sob iluminação mostraram um aumento da densidade para os três compósitos, indicando a presença de espécies fotogeradas na RCE. Os resultados variaram de 6% a 18% comparados aos obtidos no escuro, não sendo possível a determinação se alguns dos filmes apresenta maior resposta ao estímulo luminoso. O mais adequado para esse tipo de estimativa é uma análise em diversas frequências de perturbação senoidal, verificando possíveis variações dos valores calculados.

4- Escolha do Compósito para Montagem do Dispositivo

Para a montagem e caracterização do dispositivo (capítulo 4) foi escolhido o compósito preparado pela via potenciodinâmica. A escolha foi baseada nos maiores valores de fotocorrente obtidos pelas medidas de fotocronoamperometria e na maior reprodutibilidade dos filmes. Esta última está relacionado com a obtenção de resultados coerentes entre si nas diversas medidas realizadas durante todo o presente trabalho, sendo, portanto, um fator intrinsecamente ligado à rotina do trabalho experimental e de difícil exposição. Quanto aos valores de fotocorrente, eram esperados maiores informações sobre o melhor desempenho do compósito PANi-Potd/AC pelas caracterizações fotoeletroquímicas realizadas, fato que não foi observado. Assim, o próximo capítulo se dedica ao estudo do dispositivo sólido tendo o compósito PANi-Potd/AC como material fotoativo.

CAPÍTULO 4

O Dispositivo Sólido

Introdução

Metodologia

Resultados e Discussão

1- Introdução

A construção de um dispositivo fotoeletroquímico comercial tendo a PANi como material fotoativo tem como inconveniente o uso de eletrólitos líquidos, obrigatoriamente presentes nos dispositivos convencionais. Entretanto, é possível substituir a fase líquida por um eletrólito sólido polimérico (ESP)^{33,105}. As propriedades fotoeletroquímicas que ocorrem em dispositivos deste tipo são as mesmas baseadas nas junções líquidas, com a vantagem de serem eliminados problemas como vedação, manuseio, portabilidade e durabilidade das células. Os ESP podem, por exemplo, serem processados sem maiores problemas na forma de filmes finos de grande área, possibilitando a construção de células comercialmente viáveis.

O estudo de eletrólitos sólidos poliméricos representa uma nova fronteira de pesquisas entre a ciência dos polímeros e a eletroquímica. Esta classe de eletrólitos são baseados em macromoléculas contendo heteroátomos (O, N, S), os quais possibilitam a dissolução de sais de metais alcalinos e alcalino-terrosos, como por exemplo LiClO_4 , LiSO_2CF_3 , NaI , etc. Entre as aplicações em potencial, destacam-se baterias^{106,107}, capacitores¹⁰⁸ e outros dispositivos eletroquímicos^{109,110}.

O primeiro trabalho sobre ESP data de 1973, em que Wright e cols.¹¹¹ estudaram o poli(óxido de etileno) (PEO) contendo sais inorgânicos. A condutividade iônica obtida variava entre 10^{-8} a 10^{-9} Scm^{-1} , dependendo do sal utilizado, à temperatura ambiente e 10^{-4} a 100° C . Entretanto, somente em 1978¹¹² foi relatada a primeira aplicação em baterias. Desde então, a maioria dos trabalhos realizados em eletrólitos poliméricos têm sido baseados em poliéteres, com destaque para o PEO^{113,114} e para o poli(óxido de propileno) (PPO). Este último, porém, apresenta valores de condutividade menores, devido ao menor valor de ϵ e aos grupos metílicos que dificulta a complexação dos cátions.

O PEO apresenta estrutura polifásica, com cristalinidade em torno de 60% à temperatura ambiente e inicialmente foi atribuído a essa fase cristalina o transporte, pelo mecanismo de *hopping*, dos íons solvatados nos sítios vazios do polímero regular, de modo análogo a condutores iônicos inorgânicos. Posteriormente, porém, foi constatado^{115,116} que, na verdade, a fase amorfa é a responsável pela mobilidade das cargas. A partir desta descoberta, iniciou-se a procura de novos polímeros para o uso como eletrólitos sólidos.

Atualmente, considera-se que para um material seja utilizado como um ESP, devem ser preenchidos três requisitos¹¹⁷:

- a) possuir átomos ou grupos, usualmente na cadeia principal, com suficiente poder de doar elétrons para coordenar-se com o cátion.
- b) existir uma distância aceitável entre os centros de coordenação para permitir a formação de ligações iônicas múltiplas intrapolímero.
- c) ter baixo valor de temperatura de transição vítrea (T_g), o que se traduz em maior movimento segmental das cadeias poliméricas à temperatura ambiente.

Com respeito às aplicações eletroquímicas, somadas às características anteriores, o material deve possuir:

- a) uma janela de estabilidade eletroquímica grande o suficiente para não sofrer processos redox durante as caracterizações e/ou aplicações (≈ 4 V).
- b) alta condutividade iônica ($\sigma > 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$).
- c) estabilidade térmica até, pelo menos, 100°C .

Uma alternativa para o uso do PEO é a utilização de seus copolímeros. Recentemente, De Paoli e cols.^{118,119} têm estudado as características do copolímero poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) (P(EPI-CO-EO)) (figura 37).

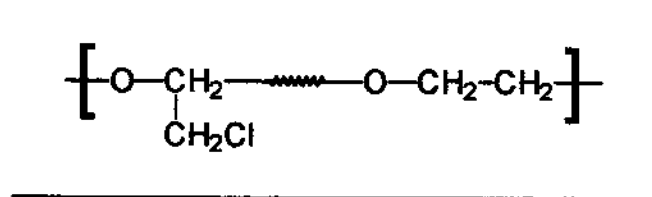


Figura 37- Estrutura química da P(EPI-CO-EO).

A P(EPI-CO-EO) possui uma T_g em aproximadamente -40°C e é amorfa à temperatura ambiente. Seus valores de condutividade são da ordem de 10^{-4} Scm^{-1} , à temperatura ambiente, obtida com a dissolução de LiClO_4 na matriz polimérica.

2- Metodologia

2.1- Preparação do Eletrólito Sólido/Dispositivo

O eletrólito polimérico foi preparado em câmara seca, através da adição de LiClO_4 anidro a uma solução contendo 5% de copolímero poli(epicloridrina-co-óxido de etileno), em tetrahydrofurano (THF) seco ($m/m = 11\%$). A razão entre o número de moles de átomos de oxigênio na cadeia polimérica e o número de moles do cátion metálico utilizada foi igual a 15, condição em que se observa a maior condutividade do ESP¹¹⁸. O par redox foi adicionado à solução de $\text{P(EPI-CO-EO)/LiClO}_4$ na proporção em massa (relativa ao copolímero) de 0,1 % I_2 e 1 % de KI. 100 μl desta solução foram gotejados sobre o filme de PAni-Potd/AC . O solvente foi evaporado à temperatura ambiente e em uma atmosfera saturada de THF e, em seguida, o dispositivo (figura 38) foi fechado com uma placa de polietileno tereftalato (PET) recoberto com óxido de estanho dopado com índio (ITO), utilizando-se um filme de PVC como espaçador.

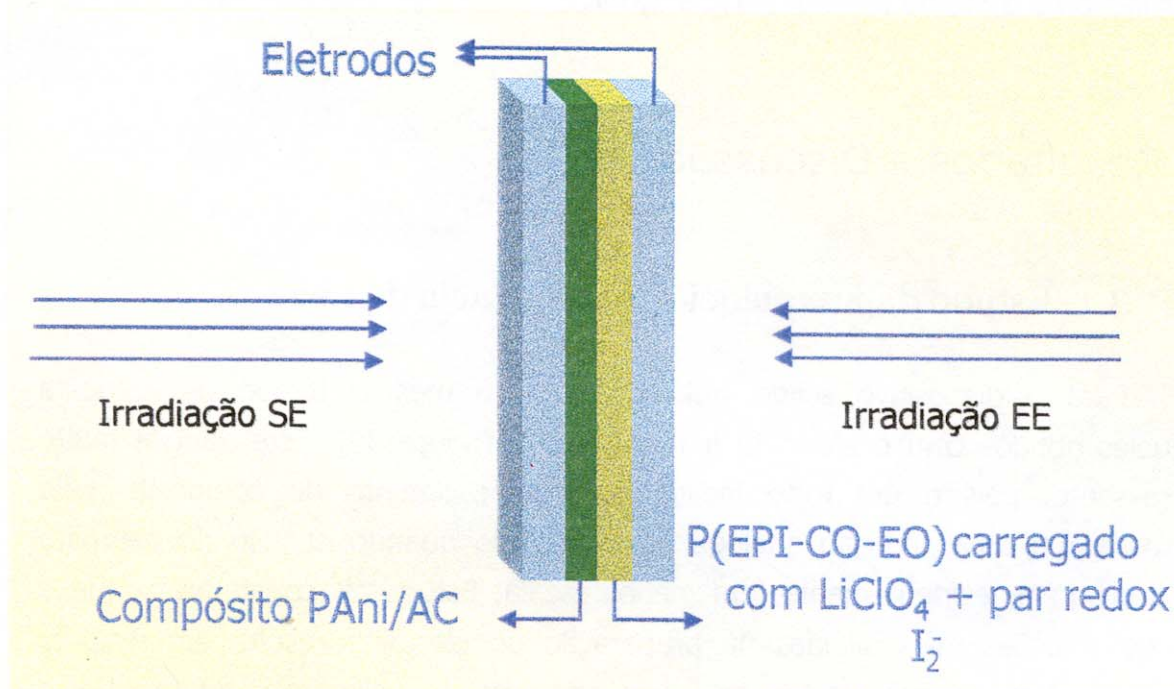


Figura 38- Dispositivo sólido vidro(SnO_2)/ $\text{PAni(AC)}/\text{P(EPI-CO-EO) LiClO}_4//(\text{ITO})\text{PET}$.

2.2- Caracterização Fotoeletroquímica

Nos experimentos fotoeletroquímicos utilizou-se o mesmo arranjo descrito no capítulo 3, item 2.1, com intensidade de 120 mWcm^{-2} para a luz policromática. Foram realizadas fotocronoamperometrias para **a)** determinação do tempo de resposta do dispositivo (potencial de cela); **b)** construção da curva de densidade de fotocorrente em função do potencial (no intervalo de $-2,0$ a $2,0 \text{ V}$), sendo que o dispositivo foi irradiado, sem modulação por parte do *chopper* em dois sentidos: no sentido eletrólito/eletrodo, denominada neste trabalho irradiação EE e através do substrato/eletrodo, denominada irradiação SE; **c)** densidade de fotocorrente *vs.* intensidade de irradiação (potencial de cela). Para estas últimas medidas, foram utilizados um conjunto de 10 filtros de densidade neutra (densidade óptica variando de 0,1 a 3). **d)** construção da curva de densidade de fotocorrente em função do comprimento de onda da radiação incidente, no intervalo de 320 a 460 nm, utilizando-se um monocromador Jarrel Ash.

Foram também realizadas voltametrias AC com e sem irradiação do dispositivo para a estimativa da densidade de portadores de carga, no sentido de iluminação EE e SE, na faixa de $-1,0$ a $1,0 \text{ V}$.

3- Resultados e Discussão

3.1- Estudo da Frequência de Incidência de Luz

Para o dispositivo sólido, foi observado o mesmo tempo de resposta daqueles obtidos com o eletrólito líquido, $0,09 \text{ s}$ (figura 39). Este dado é muito interessante, pois é um forte indício do intumescimento do compósito pelo eletrólito, em uma situação análoga ao observado quando do uso do eletrólito líquido, porém, evidentemente, em menor escala. Estudos¹¹⁷ constataram que o uso de soluções mais diluídas na preparação do eletrólito resulta em maiores valores de fotocorrente, devido ao intumescimento do polímero condutor. Daí a importância do maior contato possível contato entre o polímero e o ESP.

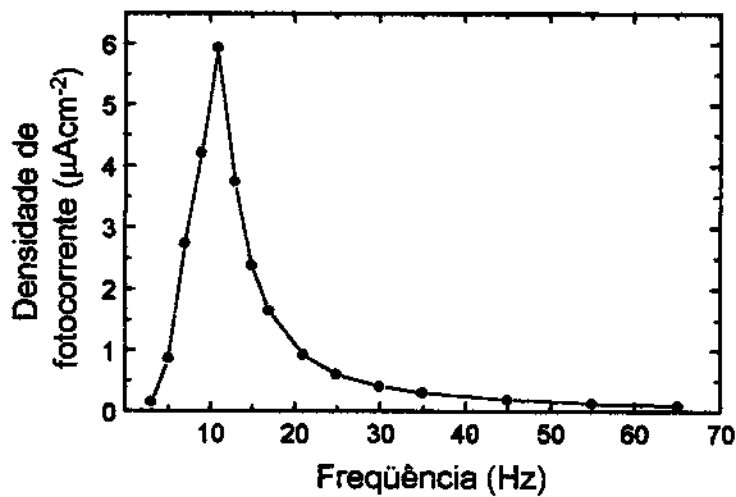


Figura 39- Medida da densidade de fotocorrente em função da frequência de incidência de luz policromática. Potencial de cela $\approx 0,003V$.

3.2- Estudo do Potencial Aplicado à Célula

3.2.1- Fotocronoamperometria

A primeira medida realizada foi a irradiação EE do dispositivo com luz policromática, aplicando-se o potencial de cela ao dispositivo, a fim de verificar o aparecimento da fotocorrente e seu respectivo sinal (anódica ou catódica) (figura 40).

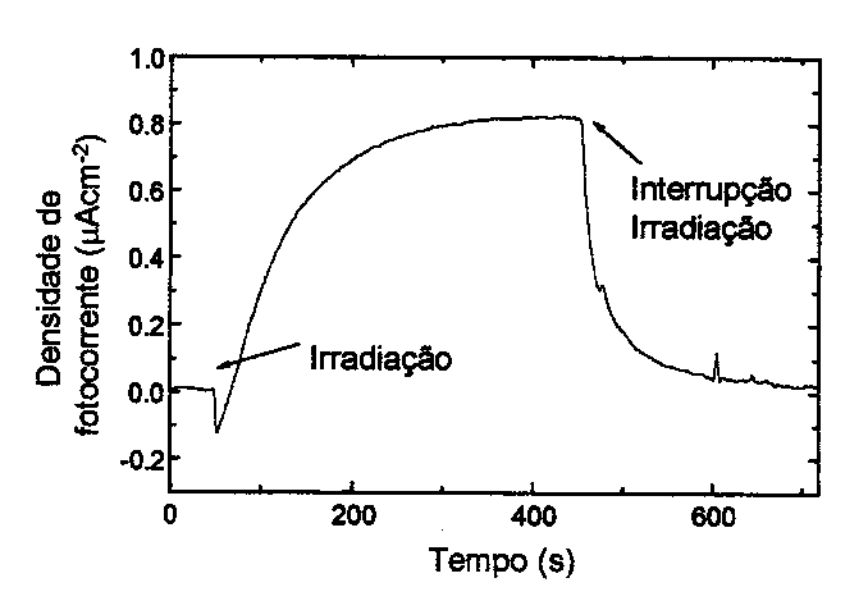


Figura 40- Medida da densidade de fotocorrente em função do tempo. Potencial de cela $\approx 0,003\text{V}$. Irradiação contínua.

Na figura 40, pode-se observar que a PANi apresenta uma densidade de fotocorrente anódica de $0,8 \mu\text{Acm}^{-2}$. Portanto, nesta condição o polímero se comporta como um semicondutor do tipo *n*, promovendo a foto-oxidação do par redox presente no eletrólito sólido. O longo tempo de estabilização, cerca de 350 s, pode ser atribuído à menor condutividade do ESP, dificultando o transporte de cargas através do dispositivo.

A curva de densidade de corrente vs. potencial (figura 41) indicou o mesmo comportamento na inversão do sinal da fotocorrente da PANi descrito no capítulo 3, item 3.2.1. Atribui-se a essa inversão no comportamento semicondutor da PANi (passagem do tipo *p* a *n* ao redor de $0,0 \text{ V}$), da mesma forma que na junção líquida, à variação da energia dos seus níveis eletrônicos em função do potencial aplicado.

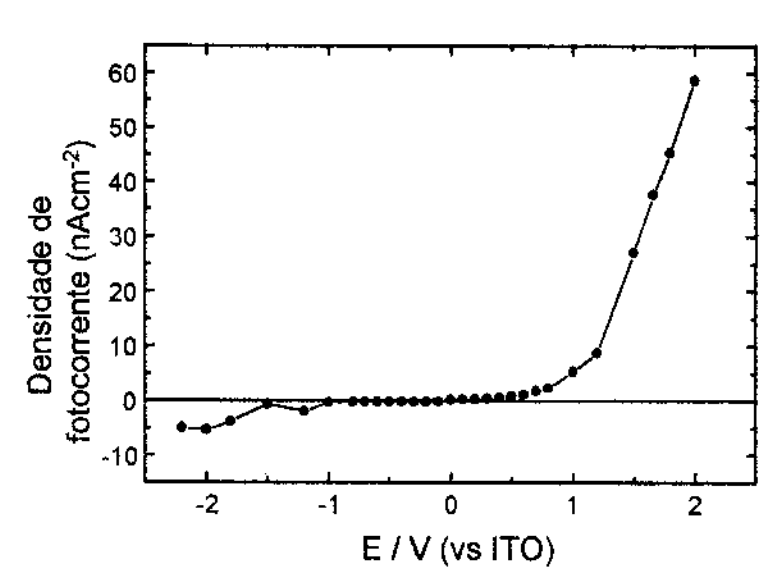


Figura 41- Curva de Densidade de fotocorrente vs. potencial para o dispositivo sólido. Irradiação modulada (11 Hz).

Ainda com relação à figura 41, os maiores valores de fotocorrente são obtidos na região em que a PANi se comporta como semicondutor *n*, de modo análogo ao observado na célula fotoeletroquímica utilizando o eletrólito líquido. Isto confirma que, nesta região, há um equilíbrio entre a dopagem do polímero, responsável pelo aparecimento dos estados polarônicos entre as bandas de condução e de valência e que possibilita a fotogeração dos portadores de carga e os processos de recombinação, associados à diminuição da densidade de fotocorrente do sistema.

Quanto ao sentido de iluminação, foi observado que a resposta fotoeletroquímica do dispositivo é mais intensa quando a irradiação se dá na direção EE (figura 42). Atribuiu-se esse comportamento à maior concentração de par redox nessa interface polímero/eletrólito, facilitando os processos difusionais e consequentemente a geração da fotocorrente. Esse resultado à primeira vista parece conflitante com o efeito do intumescimento do composto pelo eletrólito. Porém, a diferença entre os valores obtidos para as duas situações são muito pequenos se comparados a outros existentes na literatura¹¹⁷, indicando novamente a contribuição da membrana no intumescimento por parte do eletrólito. A vantagem desse comportamento é que o dispositivo pode ser irradiado pelas duas interfaces com rendimentos semelhantes.

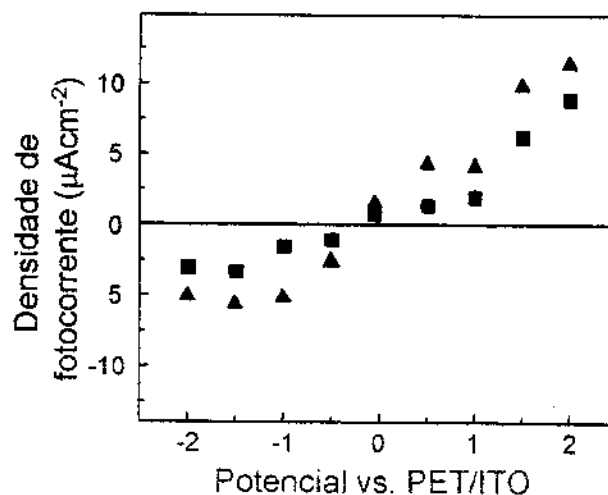


Figura 42- Curva de densidade de fotocorrente vs. potencial para o dispositivo sólido: irradiação EE (vermelho) e irradiação SE (azul). Irradiação contínua.

3.2.2- Voltametrias AC

Apesar de todas as considerações realizadas no capítulo 3, item 3.2.2 sobre o emprego da voltametria AC na estimativa da densidade de portadores de carga serem válidas para sistemas de junção líquida, essa técnica foi utilizada na análise do dispositivo sólido. Essa decisão foi baseada nos resultados anteriores, que mostraram semelhanças significativas entre os dois sistemas. Desta forma, foram realizadas medidas nas situação de iluminação EE, SE e no dispositivo não-irradiado. A figura 43 mostra os resultados obtidos.

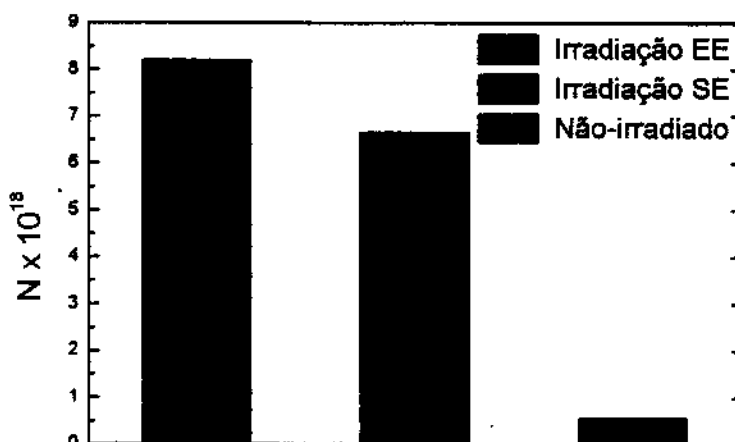


Figura 43- Densidades de portadores de carga estimadas para o dispositivo.

O valor da densidade de portadores ($5,6 \times 10^{17}$), na situação não-iluminada, obtido para a célula utilizando eletrólito sólido é cerca de uma ordem de grandeza menor ao obtido na junção líquida ($8,6 \times 10^{18}$). Essa diminuição era esperada, devido à menor condutividade do ESP. Contudo, essa quantidade é ainda comparável aos semicondutores inorgânicos.

Com relação às situações onde o dispositivo foi iluminado, surgiu a dúvida se os valores obtidos poderiam ser decorrentes de uma diminuição na resistência à transferência de carga na interface polímero/eletrólito, devido ao fotopotencial criado pelo estímulo luminoso. Esse fenômeno causaria uma variação na capacitância medida, que não seria ligada exclusivamente ao aumento do número de portadores de carga. Uma maneira encontrada de se elucidar a questão foi a realização de medidas da densidade de portadores de carga variando-se a frequência de incidência da radiação, com o objetivo de verificar se os valores calculados da quantidade de portadores fotogerados seguiam o mesmo comportamento da fotocorrente medida (figura 44).

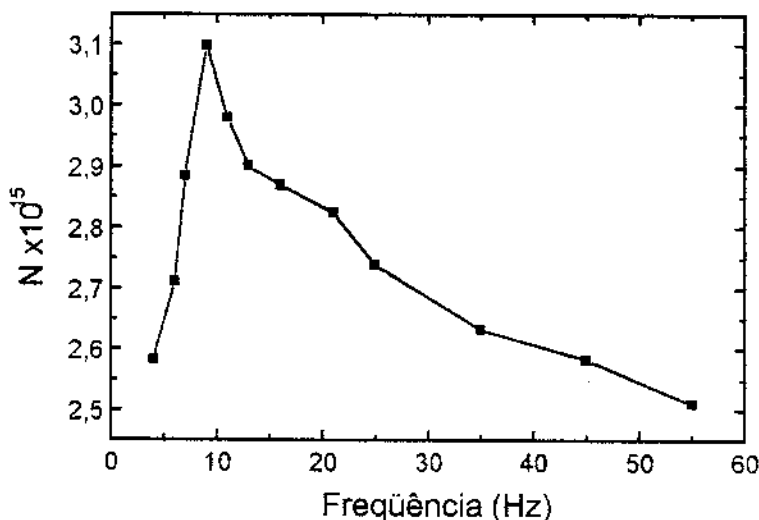


Figura 44- Densidade de portadores de cargas em função da frequência do *chopper*.

O resultado obtido mostrou que há uma congruência entre os valores máximos da quantidade de portadores de carga e a a densidade de fotocorrente em função da frequência do *chopper* (figura 39), isto é, o valor do tempo de resposta à irradiação (cap. 3, item 3.1) calculado pelas duas medidas é o mesmo. Isto é um forte indício de que a variação da capacitância medida pelas voltametrias AC corresponde ao aumento na densidade de portadores pela irradiação. Pode-se concluir, portanto, que, ratificando os resultados da curva de densidade de fotocorrente vs. potencial, o dispositivo apresenta maior fotoresposta quando irradiado no sentido EE.

3.3- Estudo da Intensidade da Luz Aplicada à Célula

Para células solares baseadas em materiais orgânicos, ou inorgânicos, a fotocorrente aumenta com a intensidade da luz¹⁰⁵, fato que sugere um mecanismo de fotogeração de cargas¹²⁰. A figura 45 mostra a dependência logarítmica entre a fotocorrente (I_{fc}) e a intensidade da radiação incidente (I_H) no dispositivo.

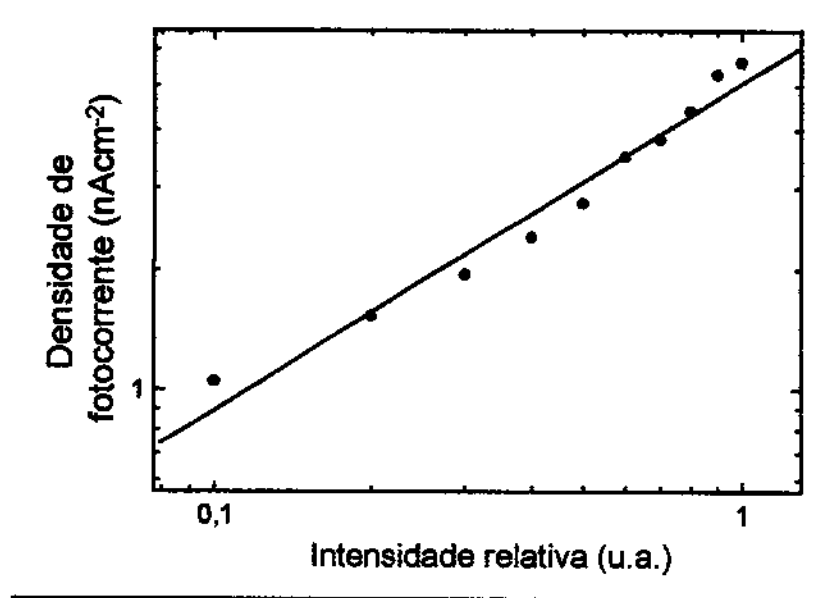


Figura 45- Dependência da densidade de fotocorrente em função da intensidade da luz incidente. Irradiação modulada (11 Hz). Potencial de cela.

O valor do coeficiente angular igual a 0,71 indica uma relação sublinear (coeficiente angular menor que 1) entre a densidade de fotocorrente e a intensidade luminosa. Essa relação é um indicativo da presença de armadilhas no semicondutor¹²⁰. As armadilhas (ou defeitos) são responsáveis pelo aumento dos processos de recombinação dos portadores de carga fotogerados com conseqüente redução da fotocorrente. Em se tratando de polímeros condutores, a maior razão para a baixa eficiência dos dispositivos fotoeletroquímicos é justamente o grande número de defeitos encontrados ao longo das cadeias poliméricas, fenômeno este que acelera os processos recombinatórios. Ao mesmo tempo, pode-se observar que a fotocorrente não é limitada pela difusão do par redox; caso contrário seria observado um patamar constante após ser atingido um determinado valor de irradiância¹¹⁷.

3.4- Estudo da Frequência da Radiação Incidente

Baseado no modelo de Gärtner¹²¹-Butler¹²² para a interface semicondutor/eletrólito, a densidade de fotocorrente é proporcional ao coeficiente

de absorção α , de maneira que é possível relacionar o espectro de absorção do material com seu espectro de fotocorrente.

A partir da curva de densidade de fotocorrente em função da energia da radiação incidente no dispositivo (figura 46) é possível observar um máximo de fotocorrente por volta de 350 nm. Essa região de comprimentos de onda está associada a transições do topo da banda de valência para o fundo da banda de condução^{44,123}.

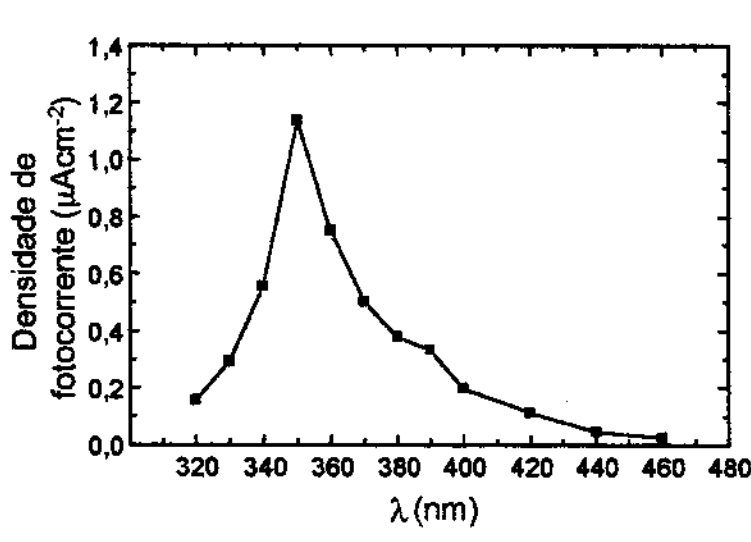


Figura 46- Dependência da densidade de fotocorrente em função do comprimento de onda da radiação incidente. Irradiação modulada (11 Hz). Potencial de cela.

Também se pode observar a contribuição na geração de fotocorrente, em menor proporção, por comprimentos de onda na região do visível. Como a PANi encontra-se na sua forma parcialmente oxidada esmeraldina, nessa faixa de energia ocorrem transições eletrônicas entre os cátions radicais, polaron e bipolaron e a banda de condução. Os maiores valores de densidade de fotocorrente observados na região do UV podem ser explicados pela menor taxa de recombinação associada a essas transições devido à maior separação energética entre os níveis eletrônicos. Por outro lado, na região do visível essa separação é menor, de modo que a cinética de transferência de carga na RCE seja menor que os processos recombinatórios havendo, portanto, diminuição da fotocorrente do dispositivo.

3.5- Teste de Estabilidade Fotoquímica

A Figura 47 mostra um teste de estabilidade preliminar onde o dispositivo foi irradiado continuamente por um período de 17 horas.

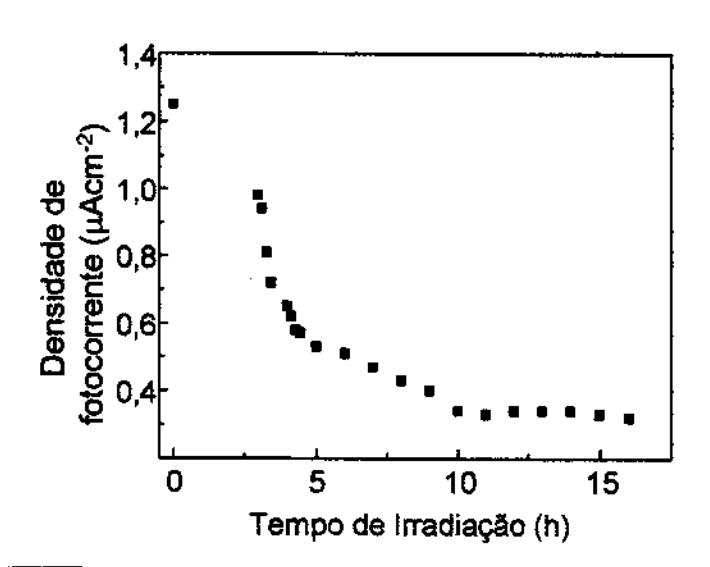


Figura 47- Teste de estabilidade fotoquímica para o dispositivo. Irradiação contínua. Potencial de cela.

Pode-se observar que o dispositivo apresentou uma queda de 75% no valor inicial de fotocorrente após 10 h de irradiação contínua, mantendo-se estável durante mais 7 h. Isto mostra que, apesar da queda considerável, após um certo período de iluminação o dispositivo passa a ser uma fonte de corrente constante.

CAPÍTULO 5

Conclusões

A coagulação da solução de acetato de celulose pelo método de inversão úmida, utilizando a técnica de *spin coating*, produziu membranas finas, porosas e com razoável homogeneidade. Através das técnicas de microscopia eletrônica e espalhamento de raios-X a baixo ângulo foi constatado que a PANi se deposita no interior da membrana, sobre as estruturas de acetato de celulose, de modo que a estrutura porosa da membrana é mantida. Não foi verificada diferença no comportamento eletroquímico dos compósitos, sendo observados os três picos redox característicos da polianilina.

O valor do tempo de resposta fotoeletroquímica (0,09s) independe do método estudado, indicando que este é limitado somente pelo transporte de massa através dos compósitos, não havendo influência da morfologia do polímero. Através de fotovoltametrias foi verificada a existência de fotocorrente em toda a faixa de potencial investigada (-0,150 a 1,000 V). Esse resultado indica que a geração de fotocorrente depende de um equilíbrio entre os processos de fotogeração de portadores de carga, influenciado diretamente pelo valor do *band gap* da PANi, e da recombinação desses portadores.

Nos potenciais próximos a 0,20 e 0,65 V a fotocorrente tem seu valor diminuído até anular-se. Estes potenciais, de modo análogo aos semicondutores cristalinos, são denominados potenciais e banda plana. Ainda por volta de 0,65 V, é observada uma mudança no comportamento fotoeletroquímico da polianilina, passando de semicondutor do tipo p a n. Essa inversão é decorrente das variações nas energias dos níveis eletrônicos da PANi em função do poencial aplicado ao sistema.

Através de medidas da capacitância diferencial em função do potencial, foi possível realizar uma estimativa da densidade de portadores de carga dos compósitos, na célula fotoeletroquímica. Os valores obtidos, da ordem de 10^{18} portadores por centímetro cúbico, são comparáveis aos determinados para semicondutores cristalinos. Ainda por estas medidas foi calculado o potencial de banda plana correspondente ao início do segundo pico redox da PANi, obtendo-se um valor em torno de 0,7 V.

Dentre as três vias de síntese estudadas, os compósitos preparados pelo método potenciodinâmico forneceram maiores valores de fotocorrente. Essa melhor fotoresposta, foi atribuída a maior homogeneidade das cadeias poliméricas sintetizadas por esse método, uma vez que a existência de muitos defeitos ao

longo dessas acarreta um aumento dos processos de recombinação dos portadores de carga fotogerados, com conseqüente redução da fotocorrente.

O dispositivo sólido apresentou o mesmo tempo de resposta observado na célula utilizando o eletrólito líquido, atribuído ao intumescimento do compósito pelo eletrólito sólido. Também foi observado o mesmo fenômeno de alteração no comportamento semicondutor da polianilina. Sob aplicação de potencial de cela, é observada uma fotocorrente anódica de aproximadamente $0,8 \mu\text{Acm}^{-2}$.

Os valores máximos de fotocorrente e número de portadores de cargas fotogerados foram alcançado pela irradiação do dispositivo na interface eletrólito/eletrodo, indicando uma maior concentração do par redox nesta região. A dependência da fotoresposta da célula em função da intensidade de luz incidente indica um comportamento típico de semicondutores orgânicos, nos quais há a presença de uma grande quantidade de armadilhas através das cadeias do polímero.

O espectro de fotocorrente indicou que o dispositivo produz maior fotocorrente quando iluminado por irradiação UV, devido à menor recombinação dos portadores nas transições associadas a esses comprimentos de onda. Sob iluminação contínua, a fotocorrente do dispositivo se estabiliza após um período de 10 h, no qual seu valor diminui de 75%, para manter-se constante por pelo menos mais 7 h.

Em linhas gerais, o uso de polímeros condutores na construção de células fotovoltaicas ainda é dificultado pelo baixo valor de eficiência alcançado por estes dispositivos, provando-se ser ainda necessário uma melhor compreensão dos mecanismos de transporte, cinética e de recombinação dos portadores de carga desses sistemas. Por outro lado, existem outras possibilidades a serem investigadas, como por exemplo a melhor adequação do conjunto par redox/eletrólito sólido ao polímero fotoativo e o aumento da faixa de luz absorvida na região do visível através do uso de corantes sensibilizadores. Existe também a possibilidade desses dispositivos serem utilizados em aplicações em que não sejam necessários altos valores de corrente produzida, como no caso de sensores. Portanto, como conclusão final, deve-se dar continuidade às pesquisas, visando tanto a otimização da conversão da energia luminosa em elétrica pelo dispositivo, como sua utilização em outras aplicações fotoeletroquímicas.

CAPÍTULO 6

Referências

- ¹ R. J. Komp, "Practical Photovoltaics – Electricity from Solar Cells" , 3^o edição, aatec Publications, Michigan (1995).
- ² "Solar Photovoltaics for Development Applications", Página da Internet do Centro de Energia Solar da Flórida http://www.fsec.ucf.edu/~pv/index_t1.htm (1996).
- ³ D. M. Chapin, C. S. Fuller e G. L. Pearson, *J. Appl. Phys.* **25**, 676 (1954).
- ⁴ Página da Internet da Agência Nacional e Administração Espacial - NASA <http://nmp.jpl.nasa.gov/ds1> (1999).
- ⁵ J. R. Moreira, "Programa Nacional para o Desenvolvimento da Energia Solar Fotovoltaica", III Encontro para o Desenvolvimento da Energia Solar, Eólica e de Biomassa no Brasil (1996).
- ⁶ Página da Internet do Centro Nacional de Referência em Pequenos Aproveitamentos Hidroenergéticos – CERPCH <http://www.cerpch.efei.br/programas/> (1998).
- ⁷ E. Paiva e W. de Oliveira, *Galileu* **90**, 20 (1999).
- ⁸ A. J. Bard e L.R. Faulkner, "Electrochemical Methods", John Wiley & Sons, New York (1980).
- ⁹ S. M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices", John Wiley & Sons, New York (1981).
- ¹⁰ H. O. Finklea, "Semiconductor Electrodes", Elsevier, New York (1988)
- ¹¹ H. Gerisher, *Electrochim. Acta* **35**, 1677 (1990).
- ¹² A. W. Blakers, A. Wang, A. M. Milne, J. Zhao e M. A. Green, *Appl. Phys. Letters* **55**, 1363 (1989).
- ¹³ M. A. Green, A. W. Blakers e S. R. Wenham, *Procc. 9th E. C. Photovolt. Solar Energy Conf.*, Dordrech, Kluwer Academic Publ. (1989).
- ¹⁴ P. Kamat, N. Lewis e M. Spitler, "Photoelectrochemical an Organic-Based Solar Cells", Research Opportunities in Photochemical Sciences Workshop, Página da Internet <http://www.er.doe.gov/production/bes/chm/photochem/panela1.htm> (1996).
- ¹⁵ Y. V. Plekov e Y. Y. Gurevich, "Semiconductor Photoelectrochemistry", Consultants Bureau, New York (1980).
- ¹⁶ O. Inganäs, I. Lundström e T. A. Skotheim in "Handbook of Conducting Polymers" **1**, T. A. Skotheim (ed.), Marcel Dekker Inc., New York (1986).
- ¹⁷ N. S. Lewis, *Am. Scientist* **83**, 534 (1995).
- ¹⁸ H. Gerischer, *J. Eletrochem. Soc.* **113**, 1174 (1966).

- ¹⁹ A. Fujishima e K. Honda, *Nature* **238**, 37 (1972).
- ²⁰ A. M. O. Brett e C. M. A. Brett, "Eletroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações", Oxford University Press, Coimbra (1993).
- ²¹ H. Gerisher, *J. Phys. Chem.* **89**, 4249 (1985).
- ²² T. A. Heimer, C. A. Bigozzi e G. J. Meyer, *J. Phys. Chem.* **97**, 11987 (1993).
- ²³ A. Hagfeldt e M. Grätzel, *Chem. Rev.* **95**, 49 (1995).
- ²⁴ I. Bedja, S. Hotchandani e P. V. Kamat, *J. Phys. Chem.* **98**, 4133 (1994).
- ²⁵ A. F. Nogueira, N. Alonso-Vante e M.-A. de Paoli, *Synth. Met.*, no prelo.
- ²⁶ B. O'Regan e M. Grätzel, *Nature* **353**, 737 (1991).
- ²⁷ S. H. Chen, A. J. Heeger, Z. Kiss, A. G. MacDiarmid e D. L. Peebles, *Appl. Phys. Letters* **36**, 96 (1980).
- ²⁸ A. Deronzier e M. Essakali, *J. Phys. Chem.* **95**, 1737 (1991).
- ²⁹ Y. Yang e Z. G. Lin, *Synth. Met.* **64**, 43 (1994).
- ³⁰ E.M. Geniès e M. Lapkowski, *Synth. Met.* **24**, 69 (1988).
- ³¹ D. Yaohua e M. Shaolin, *Electrochim. Acta* **36**, 2015 (1991).
- ³² F.L.C. Miquelino, E.M. Geniès e M.-A. De Paoli, *Synth Met.* **68**, 91 (1994).
- ³³ S. das Neves e M.-A De Paoli, *Synth. Met.* **96**, 49 (1998).
- ³⁴ L. Micaroni e M.-A. De Paoli, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **43**, 79 (1996).
- ³⁵ N. S. Allen e J. F. Rabeck, "New Trends in the Photoelectrochemistry of Polymers", cap. 16, Elsevier Applied Science, London (1984).
- ³⁶ J. Alper, G. I. Nelson, "Polymeric Materials Chemistry for the Future", American Chemical Society, Washington (1989).
- ³⁷ M. -A. De Paoli e R. K. Menescal, *Quím. Nova* **9**, 133 (1986).
- ³⁸ R. M. Penner e C. R. Martin, *J. Electrochem. Soc.* **133**, 2206 (1986).
- ³⁹ C. P. de Melo, *Ciência Hoje* **6**, 38 (1987).
- ⁴⁰ E. M. Geniès, A. Boyle, M. Lapkowski e C. Tsintavis, *Synth. Met.* **36**, 139 (1990).

- ⁴¹ C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Luis, S. C. Gaur, A. J. MacDiarmid, *Phys Rev. Lett.* **33**, 1098 (1977).
- ⁴² L. H. C. Mattoso, *Quím. Nova* **19**, 388 (1996).
- ⁴³ M. -A. De Paoli e R. A. Zoppi, *Quím. Nova* **16**, 560 (1993).
- ⁴⁴ E.M. Geniès e M. Lapkowski, *J. Electroanal. Chem.* **220**, 67 (1987).
- ⁴⁵ P. Yam, *The Solid-state Century*, publicação especial da Scientific American, 90, New York (1997).
- ⁴⁶ W. H. Smyrl e M. Lien, "Applications of Electroactive Polymers", B. Scrosati (ed.), Chapman & Hall, London (1993).
- ⁴⁷ S. Roth, W. Graupner, *Synth. Met.* **55-57**, 3623 (1993).
- ⁴⁸ M. Doriomedoff, F. H. Cristofini, R. De Surville, M. Josefowics, L. T. Yu e R. Buvet, *J. Chim. Phys.* **68**, 1055 (1971).
- ⁴⁹ B. Wang , J. Tang e F. Wang, *Synth. Met.* **18**, 324 (1987).
- ⁵⁰ L. H. C. Mattoso, L. O. S. Bulhões, A. G. MacDiarmid, *Polymer* **35**, 5104 (1994).
- ⁵¹ M. Wan, *Synth. Met.* **31**, 51 (1989).
- ⁵² A. F. Diaz e J. A. logan, *J. Electroanal. Chem.* **111**, 111 (1980).
- ⁵³ E.M. Geniès e C. Tsintavis, *J. Electroanal. Chem.* **195**, 109 (1985).
- ⁵⁴ A. Thyssen, A. Rochfeld, R. Kessel, A. Meyer e J. W. Schulzte, *Synth. Met.* **29**, E357 (1989).
- ⁵⁵ M. E. Vela, J. L. Zubimendi, P. Ócon, P. Herrasti, R. C. Salvarezza, L. Vázquez e A. J. Arvia, *Electrochim. Acta* **41**, 1891 (1996).
- ⁵⁶ A. G. MacDiarmid e A. J. Heeger, *Synth. Met.* **1**, 101 (1979).
- ⁵⁷ L. Wang , X. Jing e F. Wang, *Synth. Met.* **29**, E363 (1989).
- ⁵⁸ S. K. Manohar, A. G. MacDiarmid e A. J. Epstein, *Synth. Met.* **41-43**, 711 (1991).
- ⁵⁹ W. P. Su, J. R. Schrieffer e A. J. Heeger, *Phys. Rev. B* **22**, 2099 (1980).
- ⁶⁰ J. L. Bredas e G. B. Street, *Acc. Chem. Res.* **18**, 309 (1985).
- ⁶¹ A. A. Syed e M. K. Dinesan, *Talanta* **38**, 815 (1991).

- ⁶² J. Barde, L. N. Cooper e J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **108**, 1175 (1957).
- ⁶³ A. G. MacDiarmid, J. C. Chiang, A. F. Richter e A. J. Epstein, *Synth. Met.* **18**, 285 (1987).
- ⁶⁴ J. H. S. Jaradi, R. Laversaune e A. J. Epstein, *Synth. Met.* **29**, E439 (1989).
- ⁶⁵ E.M. Geniès, e M. Lapkowski, *J. Electroanal. Chem.* **279**, 157 (1990).
- ⁶⁶ M. Kuzmany e N. S. Sariciftci, *Synth. Met.* **18**, 353 (1987).
- ⁶⁷ M. Kuzmany, N. S. Sariciftci, H. Neugebauer e A. Neckel, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 212 (1988).
- ⁶⁸ A. J. Epstein, J.-M. Ginder, F. Zuo, H.-S. Woo, D. B. Tanner, A. F. Richter, M. Angelopoulos, W. S. Huang e A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.* **21**, 63 (1987).
- ⁶⁹ J. -M. Ginder, A. F. Richter, A. G. MacDiarmid e A. J. Epstein, *Solid State Commun.* **63**, 97 (1987).
- ⁷⁰ M. Nechtschein, F. Genoud, C. Nenardo, K. Nizoguchi, J. P. Travers e B. Villeret, *Synth. Met.* **29**, E211 (1989).
- ⁷¹ S. das Neves, "Propriedades Fotoeletroquímicas da Polianilina", Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas (1997).
- ⁷² T. Matsunaga, H. Daifuku, T. Nakajima e T. Nawagoe, *Polym. Adv. Tech.* **1**, 33 (1990).
- ⁷³ A. Ohtani, M. Abe, M. Ezoe, T. Doi, T. Miyata e A. Miyake, *Synth. Met.* **55-57**, 3696 (1993).
- ⁷⁴ G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Treacy, F. Klavetter, N. Colaneri e A. J. Heeger, *Nature* **357**, 477 (1992).
- ⁷⁵ I. D. Parker, *J. Appl. Phys.* **75**, 1656 (1994).
- ⁷⁶ D. C. Trivedi, "Polyanilines", cap. 12, "Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers", vol 2, H. S. Nalwa (ed.) John Wiley & Sons, Chichester (1997).
- ⁷⁷ S. Kivelson e A. J. Heeger, *Synth. Met.* **22**, 371 (1988).
- ⁷⁸ C. R. Martin, R. Parthasarathy e V. Menon, *Synth. Met.* **55-57**, 1165 (1993).
- ⁷⁹ S. P. Nunes, I Escola Latino Americana de Processos com Membranas, Campinas (1994).
- ⁸⁰ W. S. Huang, B. D. Humphrey e A. G. MacDiarmid, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **82**, 2385 (1986).

- ⁸¹ D. E. Stilwell e S. M. Park, *J. Electrochem. Soc.* **135**, 2497 (1988).
- ⁸² S. Cattarin, L. Doubova, G. Mengoli e G. Zotti, *Electrochim. Acta* **33**, 1077 (1988).
- ⁸³ D. Gonçalves, L.H.C. Mattoso e L.O.S. Bulhões, *Electrochim. Acta* **39**, 2271 (1994).
- ⁸⁴ R. S. A. de Lange, J. H. A. Hekkink, K. Keizer e A. J. Burggraaf, *J. Non-Cryst. Sol.* **191**, 1 (1995).
- ⁸⁵ R. Parthasarathy e C. R. Martin, *Chem. Mater.* **6**, 1627 (1994).
- ⁸⁶ H. D. Bale e P. W. Schmidt, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 596 (1984).
- ⁸⁷ H. Boukari, J. S. Lin e M. T. Harris, *Chem. Mater.* **9**, 2376 (1997).
- ⁸⁸ K. D. Keefer e D. W. Schäfer, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 2376 (1986).
- ⁸⁹ J. Desilvestro e O. Haas, *Electrochim. Acta* **36**, 361 (1991).
- ⁹⁰ Z. Li e S. Dong, *Electrochim. Acta* **37**, 1003 (1992).
- ⁹¹ M. Kaneko e H. Nakamura, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 346 (1985).
- ⁹² P. K. Shen e Z. Q. Tian, *Electrochim. Acta* **34**, 1611 (1989).
- ⁹³ M. Kalaji, L. Nyholm, L. M. Peter e A. J. Rudge, *J. Electroanal. Chem.* **310**, 113 (1991).
- ⁹⁴ D. Wöhrle e D. Meissner, *Adv. Mater.* **3**, 129 (1991).
- ⁹⁵ J. -N. Chazaviel, *Electrochim. Acta* **33**, 461 (1988).
- ⁹⁶ P.A. Kilmartin e G. A. Wright, *Electrochim. Acta* **41**, 1677 (1996).
- ⁹⁷ A. Thyssen, A. Rochfeld, R. Kessel, A. Meyer e J. W. Schulz, *Synth. Met.* **29**, E357 (1989).
- ⁹⁸ J. L. Brédas, *J. Chem. Phys.* **82**, 3808 (1985).
- ⁹⁹ J. L. Brédas, R. R. Chance e R. Silbey, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **77**, 319 (1981).
- ¹⁰⁰ J. L. Brédas, R. R. Chance e R. Silbey, *Phys. Rev. B.* **26**, 5843 (1982).
- ¹⁰¹ Z. H. Zung, E. M. Scherr, A. G. MacDiarmid e A. J. Epstein, *Phys. Rev. B* **45**, 4190 (1992).
- ¹⁰² S. R. Morrison, "Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes", Plenum Press, New York (1980).

- ¹⁰³ S. Sunde e G. Hagen, *J. Electroanal. Chem.* **345**, 59 (1993).
- ¹⁰⁴ H. N. Cong, C. Sene e P. Shartier, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **29**, 209 (1993).
- ¹⁰⁵ T. Yohannes e O. Inganäs, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **51**, 193 (1998).
- ¹⁰⁶ F. Bonino, M. Ottaviani, B. Scrosati e G. Pistoia, *J. Electrochim. Soc.* **135**, 12 (1988).
- ¹⁰⁷ W. H. Meyer, *Adv. Mater.* **10**, 439 (1998).
- ¹⁰⁸ Y. Matsuda, M. Morita, M. Ishikawa, M. Ihara e H. Meyer, *J. Electrochim. Soc.* **140**, L109 (1993).
- ¹⁰⁹ E. A. R. Durek, M.-A. De Paoli e M. Mastragostino, *Adv. Mater.* **5**, 560 (1995).
- ¹¹⁰ M.-A. De Paoli, A. Zanelli, M. Mastragostino e A. M. Rocco, *Electrochim. Acta* **41**, 2805 (1996).
- ¹¹¹ B. E. Fenton, J. M. Parker e P. V. Wright, *Polymer* **14**, 589 (1973).
- ¹¹² M. B. Armand, J. M. Chabagno e M. J. Duclot, "Fast Ion Transport in Solids", P. Vashishta, J. N. Mundy e G. K. Shenoy (ed), Amsterdam, 131 (1979).
- ¹¹³ S. Takeoka, H. Ohno e E. Tsuchida, *Polym. Adv. Technol.* **4**, 53 (1993).
- ¹¹⁴ M. Motomatsu, H.-Y. Nie, W. Mitzutani e H. Tokumoto, *Polymer* **37**, 183 (1996).
- ¹¹⁵ C. Berthier, W. GoGorecki, M. Minier, M. B. Armand, J. M. Chabagno e P. Rigaud, *Solid State Ionics* **11**, 91 (1983).
- ¹¹⁶ J. S. Tonge e D. F. Shiriver, "Polymers for Electronic Applications", CRC Press, Boca Raton (1989).
- ¹¹⁷ A. F. Nogueira, "Conversão de Energia Luminosa em Eletricidade Utilizando TiO₂/corante/Eletrólito Sólido Polimérico", dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas (1997).
- ¹¹⁸ G. G. Silva, N. H. T. Lemes, C. M. N. P. Fonseca e M.-A. De Paoli, *Solid State Ionics* **93**, 105 (1996).
- ¹¹⁹ A. E. Wolfenson, R. M. Torresi, T. J. Nonagamba, M.-A. De Paoli e H. Papucci, *Solid State Ionics* **85**, 219 (1996).
- ¹²⁰ L. Micaroni, "Fotoeletroquímica do Poli(3-Metiltiofeno)", Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas (1997).
- ¹²¹ W. W. Gärtner, *Phys Rev.* **116**, 84 (1959).

¹²² M. A. Butler, *J. Appl. Phys.* **48**, 1914 (1977).

¹²³ J. C. Lacroix, K. K. Kanazawa e A. Diaz, *J. Electrochem. Soc.* **136**, 1308 (1989).