colloquium exactarum

ESTUDO DAS PROPRIEDADES FOTOELETROQUÍMICAS DO POLI(AZO-BISMARCK BROWN R) OBTIDO POR ELETROPOLIMERIZAÇÃO PARA SENSIBILIZAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES

STUDY OF THE PHOTOELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF POLY(AZO-BISMARCK BROWN R) OBTAINED BY ELECTROPOLYMERIZATION FOR SENSITIZATION OF SOLAR CELLS

Jessica Crivelaro Pacheco; André Olean-Oliveira; Diego Noé David-Parra; Marcos F. S. Teixeira*

Department of Chemistry and Biochemistry – School of Science and Technology – Sao Paulo State University (UNESP)
E-mail: marcos.fs.teixeira@unesp.br

RESUMO – O presente trabalho investiga o comportamento eletroquímico de uma célula solar sensibilizada com azopolímero Bismark Brown R. Esta célula foi desenvolvida a partir da eletropolimerização do corante sobre um substrato de vidro condutor revestido com óxido de estanho dopado com flúor (FTO) por voltametria cíclica. O comportamento fotossensível do filme obtido foi analisado por voltametria cíclica e cronoamperometria na presença de luz pulsada. O poli(azo-Bismarck R) exibiu mudanças reversíveis de condutividade elétrica, induzidas pela luz, devido à foto isomerização do grupo azo. A espectroscopia de impedância eletroquímica também foi realizada sob uma fonte de luz. Esta técnica permitiu avaliar os fenômenos interfaciais existentes no dispositivo fotovoltaico, realizando uma investigação detalhada de suas propriedades fotoeletroquímicas. Uma diminuição da resistência foi observada com a incidência de luz sobre a membrana polimérica indicando a transferência de carga para a banda de condução do polímero. O filme fotossensível de Bismarck Brown R, apresenta potencial aplicação para dispositivos fotovoltaicos orgânicos avançados, tais como células solares.
Palavras-chave: célula solar sensibilizada; corante redox; impedância eletroquímica.

ABSTRACT – The present research investigates the electrochemical behavior of a solar cell sensitized with Bismark Brown R azopolymer. This cell was developed from the electropolymerization of the dye on a conductive glass substrate coated with fluorine-doped tin oxide (FTO) by cyclic voltammetry. The photosensitive behavior of the obtained film was analyzed by cyclic voltammetry and chronoamperometry in the presence of pulsed light. The poly(azo-Bismarck R) exhibited reversible light-induced changes of electrical conductance, due to azo group photoisomerization. Electrochemical impedance spectroscopy was also carried out under a light source. This technique allowed to evaluate interfacial phenomena existing in the photovoltaic device, performing a

Recebido em: 27/08/2018
Aprovado em: 16/09/2018

detailed investigation of its photoelectrochemical properties. A decrease in electrical resistance was observed with the light incidence on the polymer membrane indicating charge transfer to the polymer conduction band. Photo-responsive film of Bismarck Brown can be developed for advanced organic photovoltaic such as solar cells.

Keywords**:** sensitized solar cells; redox dye; electrochemical impedance.

1. INTRODUÇÃO

O consumo médio de energia mundial atualmente gira em torno de 13 terawatts (TW) de potência por ano. Existe uma previsão que esse consumo chegue a 30 TW até o ano de 2050, levando em consideração os avanços tecnológicos, o crescimento populacional e a melhora da qualidade de vida das pessoas. Esse fato é preocupante, visto que os maiores fornecedores de energia mundial são os combustíveis fósseis, que quando queimados, geram gases causadores do efeito estufa (CANESTRARO, 2010; ELDARDIRY; HABIB, 2018).

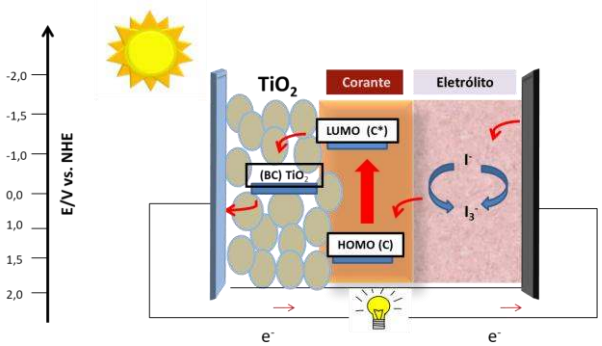
Dessa forma, há uma grande busca pelo desenvolvimento de fontes de energia limpas e renováveis. Considerando que a incidência de radiação solar sobre a superfície terrestre é em torno de 120000 TW, essa potência é mais do que suficiente para atender a demanda de energia, se tecnologias eficientes forem desenvolvidas para o seu aproveitamento (CANESTRARO, 2010). Nesse contexto, surgem as células fotovoltaicas (células solares), capazes de transformar energia solar em energia elétrica.

As primeiras células fotovoltaicas desenvolvidas e as mais comercializadas atualmente são à base de silício cristalino. O seu funcionamento é baseado no conceito de separação de carga em uma interface de dois materiais de diferentes mecanismos de condução que geram corrente elétrica sob iluminação. Esse processo ocorre devido à formação de um campo elétrico na interface, que é denominada de junção *p-n*. Apesar de sua boa eficiência (cerca de 24%), quando comparado a outros materiais, esse dispositivo apresenta um alto custo de produção. Seu bom funcionamento depende dos pares elétrons-buracos fotoinduzidos, que estão correlacionados ao uso de materiais de alta pureza, o que encarece o produto (MUNIZ, 2011; ZIN, 2017).

Nesse contexto surgem as Células Solares Sensibilizadas com Corantes (DSSC do inglês: *Dye Sensitized Solar Cells*), que diferem dos dispositivos semicondutores convencionais, onde o material responsável por absorver energia está separado dos transportadores de cargas (WEI, 2010; El ALAMY *et al.*, 2017). Algumas das vantagens dessas células em relação às células fotovoltaicas a base de silício são: indiferença aos defeitos dos semicondutores; produção de forma fácil e rentável; e transferência direta de energia de fótons em energia química (WEI, 2010).

A estrutura básica deste dispositivo apresenta um foto-eletrodo, um contra eletrodo e comumente há um eletrólito líquido ou gel contendo um mediador redox, que se localiza entre os dois eletrodos (WEI, 2010). Normalmente o foto-eletrodo é preparado a partir da deposição de uma camada de TiO_2 sobre um substrato de vidro transparente condutor (SARKER *et al.*, 2013). Posteriormente o foto-eletrodo é sensibilizado com um corante fotossensível. O contra eletrodo pode ser preparado através da deposição de uma fina camada de platina na superfície de outro substrato de vidro condutor (SONAI *et al.*, 2015).

Figura 1: Representação esquemática de uma célula DSSC clássica e seu mecanismo de funcionamento. BC = banda de condução do óxido semicondutor.



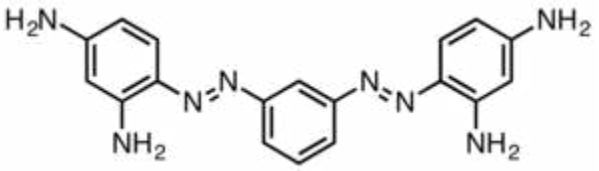
Na célula DSSC (representada na Figura 1) a camada fotossensível do dispositivo absorve a luz incidida, resultando na foto-excitação dos elétrons do orbital HOMO para o orbital LUMO, ocorrendo a oxidação do corante. O corante é restaurado ao seu estado fundamental pela transferência de elétrons dos íons iodeto (I^-)

que juntamente com os íons triiodeto (I_3^-) formam a solução do eletrólito (HAGFELDT *et al.*, 2010). Os elétrons que foram foto-gerados são injetados na banda de condução (BC) do TiO_2 e então fluem por difusão para o circuito externo, onde realizam trabalho. No contra eletrodo os íons triiodetos recebem os elétrons do circuito externo e são reduzidos a iodeto em sua interface, completando o ciclo regenerativo, tratando-se de um sistema autossustentável (HAGFELDT *et al.*, 2010; SONAI *et al.*, 2015).

Desde o trabalho publicado por Grätzel e O'Regan sobre a eficiência das DSSC em 1991, vários tipos de corantes tem sido explorados para melhorar o desempenho desses dispositivos fotovoltaicos (GRÄTZEL *et al.*, 1991). Nesse sentido, os corantes do tipo azobenzeno e seus derivados, chamam a atenção como materiais para aplicações eletroquímicas e fotovoltaicas, devido as suas propriedades optoeletrônicas, fotocrômica e de absorção (TONG *et al.*, 2008; WEI *et al.*, 2014)

Os corantes do tipo azobenzeno são constituído por um grupo azo cromóforo com ligações duplas entre nitrogênios, formando um sistema Pi-conjugado com um ou mais anéis aromáticos (YAGER; BARRETT, 2006; KIBENA *et al.*, 2012). O corante Bismark Brown R pertence a esta classe de grupo azo e sua estrutura está representada na Figura 2. O grupo azo apresenta ocorrência de duas transições na região do UV-Vis, a transição n-π* na qual os elétrons não ligados do átomo de nitrogênio (elétrons n) passam para orbital π* e a transição π-π* que representa a transição dos elétrons das duplas ligações conjugadas para orbitais π antiligantes. (BONI, 2004; PAVINATTO, 2010). Quando há a presença de grupos doadores de densidade eletrônica, como grupos aminos, pode-se observar a sobreposição das duas bandas características dessas transições (n-π* e π-π*) no espectro de absorção do material (PAVINATTO, 2010). Os filmes poliméricos contendo grupos azobenzeno vêm recebendo grande atenção devido as suas propriedades de foto-resposta, resultado da foto-isomerização *trans-cis-trans* do grupo azo, que ocorre reversivelmente em múltiplos ciclos, sem a degradação química de ambas conformações. As duas isomerizações exibem diferentes propriedades físicas-químicas, e podem se interconverterem reversivelmente sob irradiação da luz (WEI-GUANG, 2004; YAGER; BARRETT, 2006; HUANG *et al.*, 2012; LEROUX; HAPIOT, 2013; GAN *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2016).

Figura 2: Estrutura molecular do azo corante Bismarck Brown R.



No presente manuscrito, investigou-se as propriedades físico-químicas de filmes poliméricos do corante Bismarck Brown R depositados por eletropolimerização sob substrato de vidro condutor para possível aplicação em células solares.

2. METODOLOGIA

2.1 Deposição eletroquímica do corante Bismarck Brown R em eletrodo de FTO

O processo de eletropolimerização do monômero Bismarck Brown R (BBR) foi conduzido sob superfície de um substrato condutor de FTO de 1 cm^2 de área geométrica. A eletropolimerização foi realizada em uma célula eletroquímica convencional contendo três eletrodos: FTO como eletrodo de trabalho para recobrimento com filme polimérico, o eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência e o eletrodo de fio de platina como eletrodo auxiliar. Todos os eletrodos conectados a um potenciostato *μ-Autolab type III (Eco Chimie*) e gerenciados pelo *software* NOVA 2.1.

A eletrossíntese do filme polimérico foi realizada por técnica de voltametria cíclica. O filme em condição otimizada foi obtido em solução contendo 10,0 mmol L^{-1} de BBR em 1,0 mol L^{-1} de HCl. Sob velocidade

de varredura de 50 mVs^{-1}, foram feitas 100 ciclagens de potenciais em um intervalo de potencial de -0,3 a +1,0 V *vs.* ECS. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente sob atmosfera de N_2.

2.2 Estudo eletroquímico do eletrodo modificado

A análise do comportamento eletroquímico do filme de poli(azo-Bismarck R) sobre FTO, foi realizada em solução aquosa de KCl 0,5 mol L^{-1} (pH = 2,0) sob atmosfera de N_2, por técnica de voltametria cíclica. Aplicação da voltametria cíclica desse estudo foi realizada em uma célula eletroquímica convencional.

2.3 Estudo eletroquímico do eletrodo modificado variando-se o pH

O estudo do efeito do pH do meio também foi realizado em solução de KCl 0,5 mol L^{-1}, variando-se o pH de 1 a 5. Foi utilizada uma velocidade de varredura de 5 mVs^{-1} e janela de potencial de -0,3 a +0,6 V vs. ECS. Os pH das soluções de KCl foram ajustados em um pHmetro usando ácido clorídrico e hidróxidos de sódio para alcançar os pH desejados.

2.4 Efeito da presença de oxigênio no meio

Foi investigado a influência da presença de oxigênio no meio através da técnica de voltametria cíclica em solução de KCl 0,5 mol L^{-1} em pH otimizado. Foi utilizada uma velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} e uma janela de potencial de -0,3 a +0,6 V vs. ECS. Inicialmente realizou-se a medida em atmosfera ambiente e posteriormente foi borbulhado gás nitrogênio na solução, a fim de obter uma atmosfera inerte de nitrogênio e comparar os resultados obtidos.

2.4 Caracterização físico-química espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível

Com a finalidade de analisar o comprimento de onda de absorção de luz característico do filme polimérico de Bismarck Brown R em FTO, foram realizadas medidas de espectroscopia de absorção no UV-Vis. A caracterização foi efetuada em um Espectrofotômetro UV-Visível (PerkinElmer Modelo 25 lambda), com intervalo espectral de 200 a 650 nm

2.5 Efeito da luz pulsada no filme polimérico de Bismarck Brown R

Foi investigado o efeito da luz pulsada sobre a resposta eletroquímica do filme polimérico pela técnica de voltametria cíclica com velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} em solução de KCl 0,5 mol L^{-1} (pH 2) e janela de potencial de -0,3 a 0,6 V vs. ECS, sob atmosfera inerte de nitrogênio.

Foram realizadas medidas de cronoamperometria com incidência de luz pulsada seguindo os mesmos parâmetros descritos anteriormente, com potencial fixo de 0,2V e 0,4V respectivamente.

Para a investigação através de Espectroscopia de impedância eletroquímica, foi utilizado um potenciostato PalmSens3, gerenciado pelo *software* PStrace 5.3. O filme foi imerso também em solução de KCl 0,5 mol L^{-1} (pH = 2,0) sob atmosfera inerte de N_2. O eletrodo foi submetido a uma varredura de frequência de 50 kHz a 0,1 Hz, com aplicação de potencial de polarização de 0,2 e 0,5 V, amplitude de sinal senoidal de 10 mV e a 10 passos de frequência por década. As medidas foram realizadas na presença e na ausência de luz.

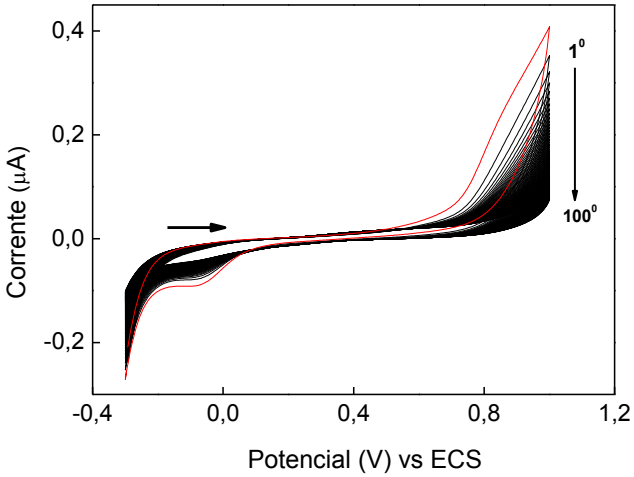
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Deposição eletroquímica do corante Bismarck Brown R em eletrodo de FTO

A formação de filmes poliméricos através de eletrossíntese para recobrimento de substratos condutores oferece vantagens sobre outros métodos convencionais de síntese (MAIA *et al.*, 2000). Uma das vantagens é a possibilidade de controle da formação da estrutura morfológica do filme (STANKOVIĆ *et al.*, 1997). Nesse sentido, foi realizada a eletropolimerização do monômero azo Bismarck Brown R pela técnica de voltametria cíclica. O HCl foi usado como eletrólito suporte em uma

concentração superior ao do BBR, para a minimização do fenômeno de migração dos íons eletroativos, causada pelo campo elétrico, além de participar do mecanismo de polimerização (ANDRÉ-BARRÈS *et al.*, 2012). O voltamograma cíclico da etapa de eletropolimerização do filme de poli(azo-Bismarck R) sobre o eletrodo de FTO está apresentado na Figura 3.

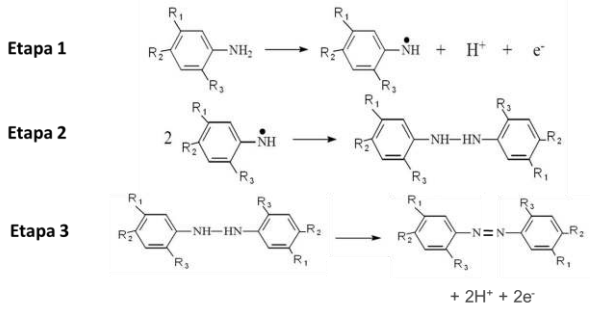
Figura 3: Voltamograma cíclico da eletropolimerização de 10 mmol L^{-1} de BBR em HCl 1,0 mol L^{-1} em superfície de FTO, com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} para 100 ciclos de potencial. Primeiro ciclo de potencial está destacado pela cor vermelha.



O mecanismo de polimerização do filme é baseado no mecanismo nitrogênio-nitrogênio (acoplamento *head-to-head*), tendo na primeira etapa a eletrooxidação do grupo amina da molécula de BBR, formando um cátion radical, ou um dicátion em meio ácido (TEIXEIRA *et al.*, 2016). A Figura 4 ilustra, o mecanismo de formação de radical (etapa 1), seguido do acoplamento *head-to-head,* gerando um hidrazobenzeno (etapa 2), podendo este ser oxidado para formar uma nova espécie de azobenzeno (etapa 3).

Para que ocorra a primeira etapa do mecanismo de eletropolimerização é necessário um potencial positivo de 1,0 V (vs ECS) para a formação do cátion radical dando início ao processo de polimerização. O pico de oxidação em aproximadamente 0,8 V, é típico das aminas aromáticas primárias, sendo o grupo funcional formador de cátions radicais na molécula de Bismarck Brown (VOLKOV *et al.*, 1980; GENIES; TSINTAVIS, 1985; EL-RAHMAN *et al.*, 1991). Durante a etapa de eletropolimerização, foi observada uma diminuição dos valores de corrente de pico anódico em torno de 0,8 V vs. ECS (ver Figura 3). A diminuição da magnitude de corrente pode ser associada ao consumo do cátion radical formado no primeiro ciclo de potencial e subsequente formação do filme polimérico pouco condutor. (REHAN, 2000).

Figura 4: Mecanismo de formação do filme polimérico. Etapa 1 = oxidação do grupo amina com formação do cátion radical. Etapa 2 = acoplamento de cátions radicais com formação de um dímero. Etapa 3 = oxidação do hidrazobenzeno, formando uma nova espécie de azobenzeno.



Fonte: Próprio autor.

3.2 Caracterização físico-química espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível

O espectro de absorção UV-Vis (Figura 5) do poli(Bismarck R) mostra duas bandas de absorção características, uma entre 310-320 nm e outra entre 480-490 nm. A primeira banda está relacionada com a conformação *trans* (ver Figura 6(a) e (c)) do polímero, enquanto a segunda banda está relacionada com a conformação *cis* (Figura 6(b) e (d)) (BONI, 2004; PAVINATTO, 2010). É amplamente aceito que o fotossensibilizador empregado em células solares sensíveis possa absorver a luz de forma eficiente na região do visível e próximo do infravermelho do espectro solar, para que apresente boa aplicação em dispositivos fotovoltaicos (BAROZZINO CONSIGLIO *et al.*, 2013). Dessa forma, o Bismarck Brown R se apresenta

como potencial material fotossensibilizador, visto que apresenta uma banda de absorção, relacionada a conformação *cis* na região do visível.

Figura 5: Espectro de absorção UV-Vis do filme polimérico do BBR sobre FTO.

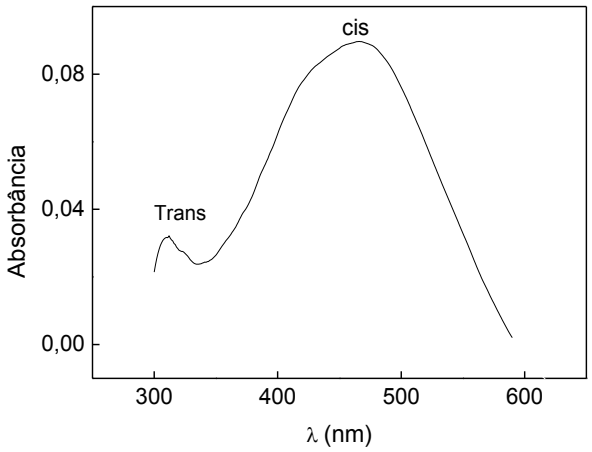
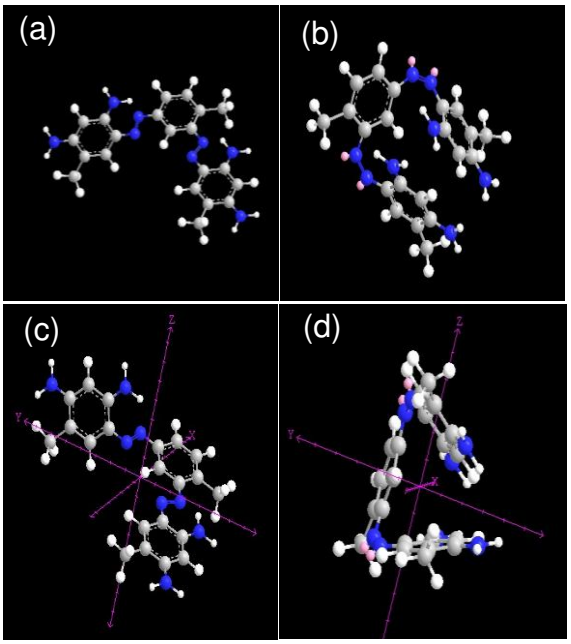


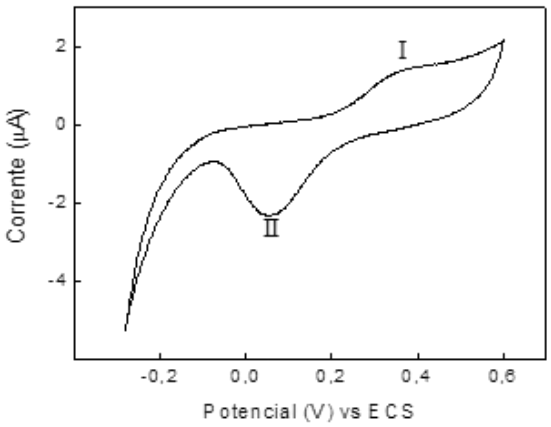
Figura 6: Representação espacial do monômero Bismarck Brown R em sua forma *trans* (a e c) e *cis* (b e d). Imagem feita utilizando o *softwere* ChemDraw 12.



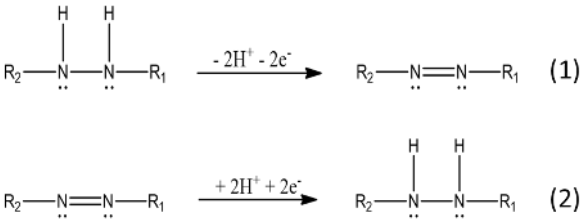
3.3 Estudo eletroquímico do eletrodo modificado

O comportamento eletroquímico do poli(BBR), depositado sobre o FTO, foi estudado por voltametria cíclica em solução de KCl 0,5 molL^{-1} em pH 2. O voltamograma cíclico apresentado na Figura 7 mostra a quase reversibilidade do par redox, sendo o potencial de pico anódico E_{pa} = 0,38 V (I) e o potencial de pico catódico E_{pc} = 0,06 V (II) vs. ECS. Esses potenciais são atribuídos à oxidação e a redução do grupo azo do polímero e são similares aos valores reportados na literatura para a resposta eletroquímica do par redox de compostos azo em eletrodos sólidos (ERIKSSON; NYHOLM, 1999; YAO *et al.*, 2007).

Figura 7: Voltamograma cíclico do eletrodo de FTO modificado com poli(azo-Bismarck R) em KCl 0,5 mol L^{-1} (pH 2), v = 5 mV s^{-1}.



O comportamento redox quasi-reversível do filme polimérico, pode ser descrito pelas Equações 1 e 2. O hidrazobenzeno é oxidado a azobenzeno (Eq. 1) na varredura anódica (pico I), ocorrendo a liberação de H^+ e elétrons. Na varredura catódica há a redução do filme (pico II), de forma que o azobenzeno é reduzido a hidrazobenzeno (Eq. 2).



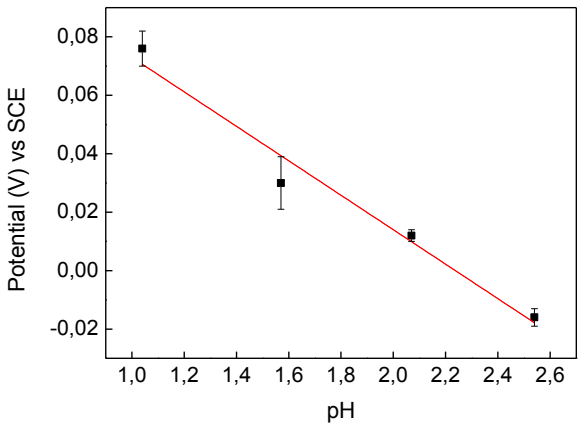
De acordo com as equações apresentadas, há uma dependência do comportamento redox do grupo diazo em função da concentração de íons H^+ em solução. A baixa concentração de íons H^+ pode dificultar a formação da espécie

reduzida, o que levaria ao deslocamento do potencial catódico para valores mais negativos, tornando o processo irreversível. Diante disso, investigou-se o comportamento eletroquímico do eletrodo recoberto com o filme polimérico em função da variação de pH.

3.4 Estudo eletroquímico do eletrodo modificado em função da variação do pH

A dependência do potencial de pico catódico em função do pH da solução foi investigada (Figura 8) variando-se o pH da solução eletrolítica (KCl 0,5 mol L^{-1}) de 1,04 a 2,54. A existência de uma linearidade entre o potencial de pico catódico e o pH da solução indica que a redução do grupo azo envolve íons H^+ (Eq. 1) e que, consequentemente, o processo é dependente do pH da solução. O valor do coeficiente angular obtido na curva de potencial de pico catódico versus pH, foi de 59,0 mV pH^{-1}. Esse valor obtido está muito próximo do valor teórico (59,2 mV pH^{-1}) esperado para uma meia reação eletroquímica, envolvendo o mesmo número de prótons e elétrons (Walczak *et al.*, 1997). O que confirma o processo redox do grupo azo apresentado nas Eqs. 1 e 2.

Figura 8: Potencial de pico catódico em função da variação de pH do meio. N = 3

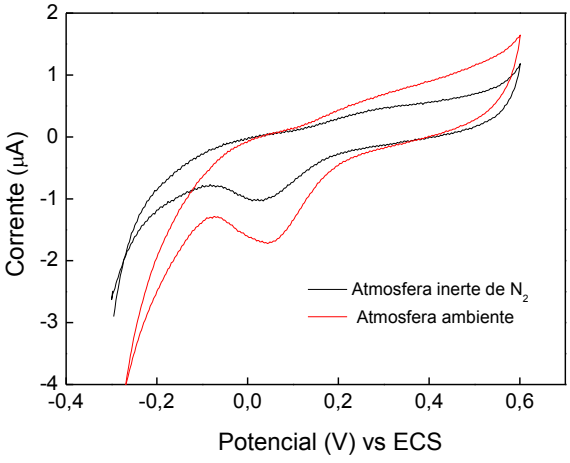


3.5 Efeito da presença de oxigênio sobre a resposta do eletrodo modificado

A fim de analisar o efeito da presença de oxigênio no meio, foram realizadas medidas de voltametria cíclica em solução de KCl 0,5 mol L^{-1}, pH 2. Na Figura 9 é possível observar a resposta do filme na presença de oxigênio (cor vermelha) e em atmosfera inerte de nitrogênio (cor preta). Apresentando uma diferença de resposta no potencial de redução do filme, isso devido à redução do oxigênio do meio catalisada pelo filme polimérico.

Um comportamento equivalente foi estudado pelo grupo de pesquisa para o filme polimérico do corante Bismarck Brown Y (OLEAN-OLIVEIRA; TEIXEIRA, 2018). Nesse estudo foi observada uma diminuição da resistência frente ao aumento da concentração do oxigênio. Tornando crucial a retirada do oxigênio do meio durante o estudo para preservar a resposta somente do polímero.

Figura 9: Resposta voltamétrica do filme polimérico de BBR sobre FTO em presença e ausência de oxigênio dissolvidos em solução de KCl 0,5 mol L^{-1} (pH 2)**.**



3.6 Estudo da influência da luz pulsada no comportamento eletroquímico do poli(azo-Bismarck Brown R)

A isomerização reversível das ligações duplas N=N, ocorre prontamente em uma escala de pico segundos, na presença de uma fonte de luz. Como uma ligação dupla C=C, os azobenzenos possuem duas conjugações (Z/E) em torno da ligação dupla N=N, o isômero *trans* (E) é aproximadamente 12 kcal mol^{-1} mais estável do que o isômero *cis* (Z). A barreira de energia do estado fotoexcitado é

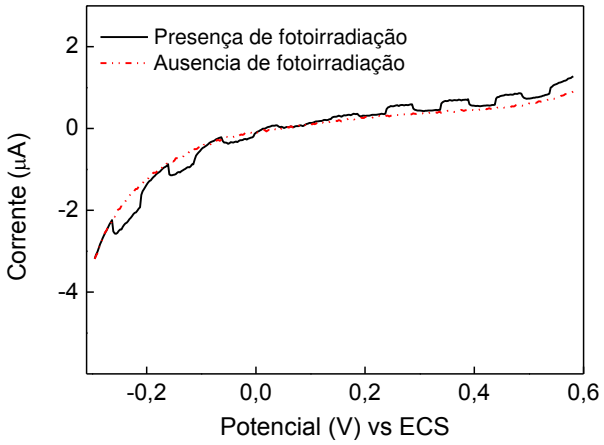
aproximadamente 23 kcal mol^{-1}, dessa forma o isômero *trans* é a forma predominante no escuro à temperatura ambiente. (YAGER; BARRETT, 2006; MERINO; RIBAGORDA, 2012).

A fotoisomerização é uma das propriedades peculiares dos azos corantes, a luz UV-Vis incidente leva a uma mudança notável em suas propriedades físicas, como a geometria molecular, o momento do dipolo ou o espectro de absorção (Gan *et al.*, 2015). A fotoisomerização geralmente varia com a estrutura, diferentes grupos funcionais e espaçadores. A conformação *trans* energeticamente mais estável é transformada em configuração *cis* quando a luz é incidida no sistema e a reversão para a configuração original é provocada por mantê-lo no escuro ou por iluminação com luz branca de maior comprimento de onda, esse processo é ilustrado na Figura 13 (YUVARAj *et al.*, 2014).

Com intuido de obsevar o comportamento eletroquímico do filme polimérico do BBR frente à incidência de luz, a célula eletroquímica foi colocada em uma câmara escura, a qual continha uma lâmpada dicróica branca. Assim, incindiu-se a luz sobre o filme polimérico a cada 10 segundos durante o processo eletroquímico, observando-se a varição da corrente. A Figura 10 apresenta a varredura anódica para o eletrodo recoberto com poli(BBR) na presença de luz pulsada. Foi possível observar que para potenciais inferiores a 0,2 V, a incidência de luz aumenta os valores de corrente na direção negativa. Já para potenciais superiores a 0,2 V, pode ser observado um aumento dos valores de corrente com a incidência de luz no sentido positivo.

Em polímeros condutores, o fenômeno de geração de fotocorrente está associado à geração de éxcitons (par elétron–buraco) na cadeia polimérica pela incidência de luz. Esses éxcitons são difundidos até uma região de dissociação, formando cargas livres que são por fim coletadas pelos eletrodos, gerando a fotocorrente. A intensidade da corrente gerada também pode estar associada com o grau de dopagem eletroquímica do polímero, que se dá pela aplicação de potencial (CANESTRARO, 2010; YAMAMOTO, 2014)

Figura 10: Varredura linear do poli(BBR) na ausência (linha de traço vermelho) e presença (linha preta) de irradiação com luz. Pulso de luz = 10 s. Os dados foram obtidos em KCl 0,5 molL-1 pH 2 com uma velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} e uma faixa de potencial entre -0,3 e +0,6 V vs SCE.



Na sua forma oxidada (-N=N-), além do fenômeno descrito anteriormente, há também o processo de fotoisomeriação *cis-trans* do grupo azo. Segundo estudos, a forma *cis* dos azobenzenos favorece o transporte eletrônico por tunelamento, tanto longitudinalmente quanto transversalmente, devido a esta formação diminuir o distanciamento entre as cadeias π-conjugadas, o que justifica maiores valores de corrente. (LI *et al.*, 2017).

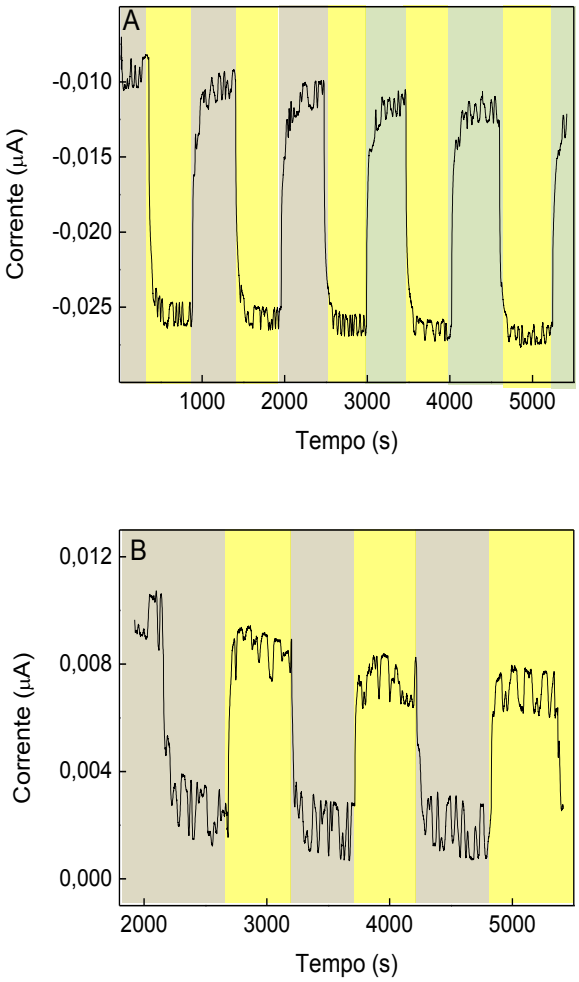
O comportamento fotoeletroquímico do filme polimérico também foi investigado pela técnica de cronoamperometria, com potencial fixo (Figura 11). Nesse estudo foram aplicados dois potenciais (0,2 e 0,4 V vs ECS) que correspondem a redução e oxidação eletroquímica do grupo azo do polímero. A região de cor amarela representa na Figura 11, o momento em que houve a incidência de luz sob o filme polimérico durante a realização da cronoamperometria, enquanto a cor cinza representa o momento

em que o filme permaneceu no escuro. O mesmo comportamento observado anteriormente (Figura 10) foi observado com o estudo da aplicação dos potenciais fixos. Apresentando um incremento da magnitude de corrente para valores positivos, quando aplicado o potencial de 0,2 V vs. ECS. O aumento da magnitude da corrente, para valores negativos foi observado quando aplicado um potencial de 0,4 V. O dispositivo apresentou uma inicialização rápida, além do curto tempo de reversão da resposta e a densidade de fotocorrente estável. Imediatamente após a incidência de luz observa-se a alteração no valor de corrente e esse comportamento se mantém múltiplas vezes, demonstrando ótima reversibilidade no processo de geração de fotocorrente. Como se pode observar na Figura 11, a magnitude da fotocorrente gerada pela incidência da luz é maior, quando aplicado potenciais menos positivos (0,2 V). Este fenômeno tem sido estudado pelo grupo e pode estar associado com o nível de dopagem eletroquímica do polímero causada pelo potencial aplicado.

As propriedades físicas e interfaciais do eletrodo de FTO recoberto com poli(BBBR), foram estudadas por medidas de impedância eletroquímica, a fim de investigar o comportamento eletroquímico do filme na presença e na ausência de luz. Foram usados os mesmos potenciais fixos usados na cronoamperometria, os espectros obtidos se encontram na Figura 12(a) para um potencial de polarização de 0,2 V vs ECS, e Figura 12(b) para potencial de 0,4 V vc ECS.

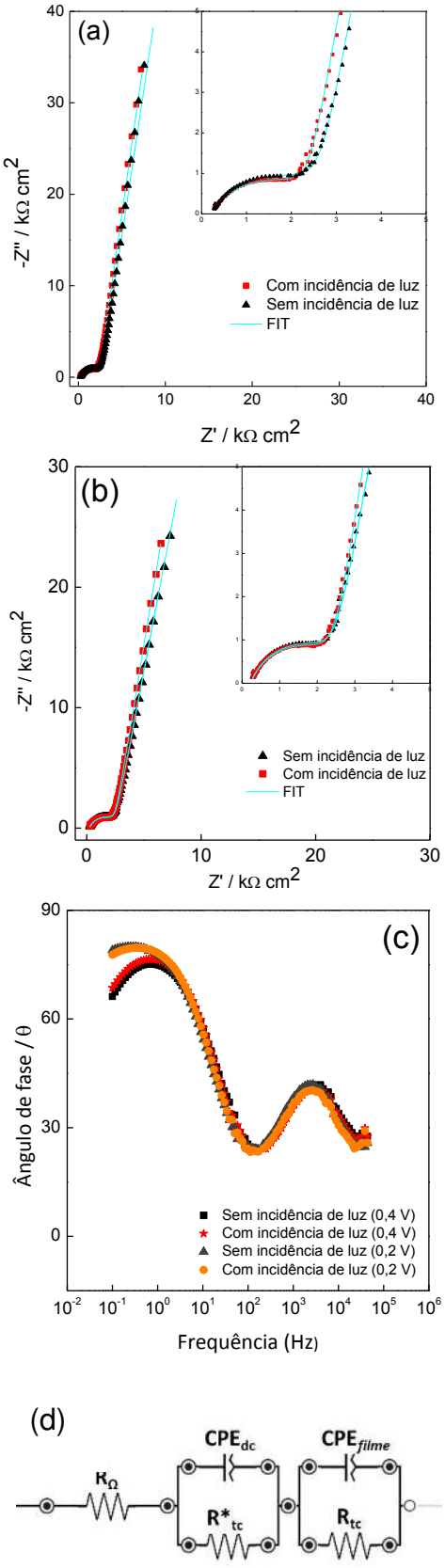
Para analisar as características dos espectros de impedância, um circuito equivalente (Fig. 12 (d)) composto de uma resistência (R_Ω), em série com duas combinações paralelas R CPE foi utilizado para ajustar os espectros. A resistência ôhmica é referente à resistência da solução, enquanto a primeira combinação CPE_{dc} e R^*_{tc} está associada à interface solução/poli(azo-Bismarck Brown R), enquanto a segunda combinação CPE_{filme} e R_{tc} é atribuída a interface FTO/poli(azo-Bimarck Brown R) e seus valores para diferentes potenciais com ou sem incidência de luz se encontram na Tabela 1.

Figura 11. Cronoamperometria do poli(azo–Bismarck R) na presença de luz pulsada em solução KCl 0,5 mol L^{-1} (pH 2) . A) Potencial fixo de 0,2 V B) Potencial fixo 0,4 V.



De acordo com a Tabela 1, foi possível observar nos resultados obtidos para os valores de $R^*_{tc,}$ uma diminuição da resistência com a incidência de luz tanto para o potencial de 0,2 V como para 0,4 V. Assim como na cronoamperometria, há uma diminuição mais acentuada da resistência quando o potencial aplicado é de 0,2V, ou seja, é obtida uma maior condutividade do filme. Como dito anteriormente, esse fenômeno pode estar associado com o grau de dopagem do polímero e está sendo estudado pelo grupo.

Figura 12: Espectros de impedância do plano complexo registrados para poliBBR sobre FTO em KCl 0,5 mmol L^{-1} (pH 2). Potenciais fixos (a) 0,2 V e (b) 0,4 V vs ECS. (c) Espectro de Bode para todos os filmes. (d) Circuito elétrico equivalente.



Na Figura 12 (c) é apresentado o espectro de Bode para as medidas de impedância realizadas nos dois potenciais, com e sem incidência de luz. A presença de dois picos é um indicativo da presença de dois CPE em paralelo com um elemento de resistência, conforme o circuito elétrico. Quando os valores do ângulo de fase se aproximam de 90°, há uma tendência da corrente fluir no sentido do elemento de capacitância, enquanto que quando os valores se aproximam de 0º há uma tendência da corrente passar pelo elemento de resistência do circuito

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Através dos estudos realizados foram obtidas interessantes respostas físico-químicas e fotoeletroquímicas do filme polimérico do corante Bismarck Brown R. Assim este se apresenta como um potencial material para aplicação em células fotovoltaicas.

AGRADECIMENTOS

A agência de fomento FAPESP pelo financiamento do projeto (2017/25944-2).

Tabela 1. Parâmetros ajustados dos espectros de impedância eletroquímica de eletrodos de FTO modificados com poli (BBR), para os potenciais de 0,2 e 0,4 V vs ECS na presença e ausência de luz.

E/V vs ECS	R_Ω $\Omega\ cm^2$	R^*_{tc} $K\Omega\ cm^2$	R_{tc} $k\Omega\ cm^2$	CPE_{dc} $\mu Fs^{\alpha-1}cm^2$	α_{dc}	CPE_{filme} $\mu Fs^{\alpha-1}cm^2$	α_{filme}
0,2 aceso	24	2,154	9800	1,139	0,732	5,142	0,909
0,2 apagado	25	2,394	10000	1,068	0,739	5,103	0,903
0,4 aceso	24	2,196	1000	0,939	0,740	4,638	0,894
0,4 apagado	24	2,225	1000	0,861	0,749	4,677	0,878

REFERÊNCIAS

ANDRÉ-BARRÈS, C. et al. Comparison of diffusivities data of streptocyanine dyes by electrochemical and NMR-DOSY methods. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 686, p. 54-57, 2012. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2012.09.030

BAROZZINO CONSIGLIO, G. *et al.* Assessment of new gem-silanediols as suitable sensitizers for dye-sensitized solar cells. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 723, p. 198-206, 2013. https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2012.10.012

BONI, L. D. **Não linearidade óptica em azocompostos.** 2004. Tese (Doutorado em Ciência: Física Básica) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos., 2004.

CANESTRARO, C. D. **Dispositivos fotovoltaicos orgânicos: estudo de camadas ativas e eletrodos**. 2010. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

EL ALAMY, A. *et al.* Optoelectronic properties of four azobenzene-based iminopyridine ligands for photovoltaic application. **Journal of Taibah University for Science**, 2017.

EL-RAHMAN, H. A. A. *et al.* Oxidative polymerization of p-aminoazobenzene in acetonitrile. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 315, n. 1, p. 161-174, 1991.

ELDARDIRY, H.; HABIB, E. Carbon capture and sequestration in power generation: review of impacts and opportunities for water sustainability. **Energy, Sustainability and Society,** Berlin/Heidelberg, v. 8, n. 1, p. 1-15, 2018. https://doi.org/10.1016/0022-0728(91)80067-Z

ERIKSSON, A.; NYHOLM, L. A comparison of the electrochemical properties of some azosalicylic acids at glassy carbon electrodes by cyclic and hydrodynamic voltammetry. **Electrochimica Acta,** v. 44, n. 23, p. 4029-4040, 1999. https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00170-X

GAN, S. M. *et al.* Polarity dependent photoisomerization of ether substituted azodyes: Synthesis and photoswitching behavior. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy,** v. 149, p. 875-880, 2015. https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.05.027

GENIES, E. M.; TSINTAVIS, C. Redox mechanism and electrochemical behaviour or polyaniline deposits. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial**

Electrochemistry, v. 195, n. 1, p. 109-128, 1985. https://doi.org/10.1016/0022-0728(85)80009-7

GRÄTZEL, M.; O'REGAN, B.; FITZMAURICE, D. Optical electrochemistry I: steady-state spectroscopy of conduction-band electrons in a metal oxide semiconductor electrode. **Chemical Physics Letters**, v. 183, n. 1, p. 89-93, 1991.

HAGFELDT, A. *et al.* Dye-sensitized solar cells.(Report). **Chemical Reviews,** v. 110, n. 11, p. 6595-6663, 2010. https://doi.org/10.1021/cr900356p

HUANG, H.-Y. *et al.* Effect of photoisomerization on the electroactivity and electrochromic behavior of aniline pentamer-based polymers with azo chromophore as reversibly switchable pendant group. **Polymer,** v. 53, n. 22, p. 4967-4976, 2012. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.09.003

KIBENA, E. *et al.* A study of glassy carbon electrodes modified with azobenzene derivatives. **Journal of Electroanalytical Chemistry,** v. 686, p. 46-53, 2012. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2012.09.017

LEROUX, Y. R.; HAPIOT, P. Photo-modulation of the permeation in azobenzene derivatives monolayer films electrografted on carbon substrates. **Electrochemistry Communications,** v. 33, p. 107-110, 2013. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2013.04.032

LI, S. *et al.* The light-switching conductance of an anisotropic azobenzene-based polymer close-packed on horizontally aligned carbon nanotubes. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 5, n. 21, p. 5068-5075, 2017. https://doi.org/10.1039/C7TC00142H

MAIA, D. et al. Conductive polymer synthesis in solid host matrices. **Quim. Nova**, v. 23: p. 204-215 2000.

MERINO, E.; RIBAGORDA, M. Control over molecular motion using the cis-trans photoisomerization of the azo group. **Beilstein J. Org. Chem**., v. 8, p. 1071-1090, 2012.

MUNIZ, E. C. **Preparação e caracterização estrutural e elétrica de células solares sensibilizadas por corantes empregando anodos nanoestruturados à base de TiO2.** - 2011. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2011.

OLEAN-OLIVEIRA, A.; TEIXEIRA, M. F. S. Development of a nanocomposite chemiresistor sensor based on π-conjugated azo polymer and graphene blend for detection of dissolved oxygen. Sensors and Actuators B: **Chemical,** v. 271, p. 353-357, 2018. https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.05.128

PAVINATTO, F. J. **Filmes de Lagmuir e Langmuir-Blodgett (LB) de azopolímeros com controle do tamanho da cadeia e posição dos cromóforos**. 2010. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais)- Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

REHAN, H. Electrosynthesis of conducting polymer films from the azo dye methoxy red. **Journal of Applied Electrochemistry, Dordrecht**, v. 30, n. 8, p. 945-951, 2000. https://doi.org/10.1023/A:1004089413266

SARKER, S.; SEO, H. W.; KIM, D. M. Electrochemical impedance spectroscopy of dye-sensitized solar cells with thermally degraded N719 loaded TiO2. **Chemical Physics Letters,** v. 585, p. 193-197, 2013. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2013.08.101

SONAI, G. G. *et al.* Células solares sensibilizadas por corantes naturais: um experimento introdutório sobre energia renovável para alunos de graduação: **Química Nova**, v38, p. 1357-1365, 2015.

STANKOVIĆ, S. *et al.* Some aspects of the electrochemical synthesis of polypyrrole. **Reactive and Functional Polymers,** v. 35, n. 3, p. 145-151, 1997. https://doi.org/10.1016/S1381-5148(97)00090-4

TEIXEIRA, M. F. S.; BARSAN, M. M.; BRETT, C. M. A. Molecular engineering of a -conjugated polymer film of the azo dye Bismarck Brown Y. **RSC Advances**, v. 6, n. 103, p. 101318-101322, 2016. https://doi.org/10.1039/C6RA20335C

TONG, X. *et al.* Fast Cis–Trans Isomerization of an Azobenzene Derivative in Liquids and Liquid Crystals under a Low Electric Field. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 47, n. 19, p. 3596-3599, 2008. https://doi.org/10.1002/anie.200705699

VOLKOV, A. *et al.* Electrochemical polymerization of aromatic amines. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry,** v. 115, n. 2, p. 279-291, 1980. https://doi.org/10.1016/S0022-0728(80)80332-9

WALCZAK, M. M. *et al.* pH Dependent Redox Couple: An Illustration of the Nernst Equation. **Journal of Chemical Education**, v. 74, n. 10, p. 1195, 1997. https://doi.org/10.1021/ed074p1195

WANG, Y.-P. *et al.* Theoretical study on thermal cis-to-trans isomerization of BF2-coordinated azo compounds of the para-substitution with electron donating groups. **Dyes and Pigments,** v. 129, p. 100-108, 2016. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2016.02.025

WEI, D. Dye Sensitized Solar Cells: **International Journal of Molecular Sciences**. v. 11, p. 1103-1113, 2010.

WEI, J. *et al.* Azobenzene-Derived Surfactants as Phototriggered Recyclable Templates for the Synthesis of Ordered Mesoporous Silica Nanospheres. **Advanced Materials**, v. 26, n. 11, p. 1782-1787, 2014. https://doi.org/10.1002/adma.201305104

WEI-GUANG, D. A New Trans-to-Cis Photoisomerization Mechanism of Azobenzene on the S(n,π*) Surface. **Journal of Physical Chemistry A,** v. 108, n. 6, p. 950-957, 2004. https://doi.org/10.1021/jp031149a

YAGER, K. G.; BARRETT, C. J. Novel photo-switching using azobenzene functional materials. **Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry**, v. 182, n. 3, p. 250-261, 2006. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2006.04.021

YAMAMOTO, N. A. D. **Células solares orgânicas baseadas nas estruturas heterojunção em bicamada e heterojunção de volume.** Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2014.

YAO, H. *et al.* Electrochemical characterization of poly(eriochrome black T) modified glassy carbon electrode and its application to simultaneous determination of dopamine, ascorbic acid and uric acid. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 20, p. 6165-6171, 2007/06/10/ 2007.

YUVARAJ, A. R. *et al.* Aliphatic/aromatic spacers based azo dye dimers: synthesis and application for optical storage devices. **RSC Advances,** v. 4, n. 92, p. 50811-50818, 2014. https://doi.org/10.1039/C4RA08219B

ZIN, N. Recombination-free reactive ion etch for high efficiency silicon solar cells. Solar

E**nergy Materials and Solar Cells,** v. 172, p. 55-58, 2017/12/01/ 2017.