

1.06.03 - Química / Físico-química

CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ESPECTROSCÓPICA DE FILMES DE POLÍMEROS CONJUGADOS

Jonathan C. C. Pimentel^{1*}, Adriana S. Ribeiro².

1. Estudante do PIBIT do Instituto de Química e Biotecnologia da UFAL

2. Pesquisadora do Instituto de Química e Biotecnologia da UFAL

Resumo:

Os polímeros conjugados possuem as mais diversas aplicações por apresentarem características que os tornam bastante atraentes para o mercado. Pode-se destacar as aplicações em janelas inteligentes, diodos emissores de luz (OLEDs), circuitos integrados, *displays* eletroluminescentes, entre outras.

A busca por polímeros conjugados com melhores propriedades faz com que novos materiais sejam produzidos e outros modificados. O poli (3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT), é um exemplo desses materiais que foram aperfeiçoados, visto que foi produzido a partir da modificação estrutural do tiofeno. O PEDOT possui propriedades vantajosas como alta transparência na região do visível e excelente estabilidade térmica. Este trabalho descreve a eletrodeposição do PEDOT pelo método galvanostático utilizando-se cargas de deposição de 30, 45 e 60 mC cm⁻², a caracterização espectroeletroquímica de tais filmes e a aquisição de parâmetros eletrocromáticos como: contraste cromático, eficiência coulômbica, eficiência eletrocromática e tempo de reposta. Obteve-se as melhores propriedades eletrocromáticas para o filme polimérico com carga de deposição de 60 mC cm⁻², tornando-se um material promissor a ser aplicado como eletrodo secundário na montagem de dispositivos eletrocromáticos.

Palavras-chave: PEDOT, polimerização eletroquímica, dispositivos eletrocromáticos.

Trabalho selecionado para a JNIC pela instituição: UFAL

Introdução:

O eletrocromismo é o fenômeno que consiste na mudança reversível das propriedades ópticas de um material após a aplicação de um estímulo elétrico. Durante esse fenômeno observa-se a mudança na coloração do material, ocasionada por uma reação de oxi-redução. A mudança na coloração pode ocorrer entre transparente e colorido, ou mesmo a mudança entre cores. Os materiais que possuem essa propriedade são denominados de eletrocromáticos (RIOS *et al*, 2010).

Para os polímeros conjugados o eletrocromismo está relacionado com a modificação da sua estrutura devido aos processos de dopagem e desdopagem, gerando assim novos estados eletrônicos no *gap* de energia, com conseqüente mudança de coloração (WANG *et al*, 2011).

As aplicações comerciais dos materiais eletrocromáticos são muitas e tendem a aumentar com o passar do tempo como resultado do avanço científico ocasionado pelas pesquisas. Pode-se destacar suas aplicações em: espelhos retrovisores de carros antiofuscante, óculos de sol eletrocromáticos, janelas inteligentes (modulam a radiação solar transmitida e/ou refletida) e controle térmico de nave espacial (MORTIMER; DYER; REYNOLDS, 2005).

A busca por polímeros conjugados com melhores propriedades fez com que novos materiais fossem produzidos e outros modificados. O PEDOT, poli (3,4-etilenodioxitiofeno), é um exemplo desses materiais que foram aperfeiçoados, visto que foi produzido a partir da modificação estrutural do tiofeno. Pode-se dizer que dentre os politiofenos, o PEDOT é o representante mais utilizado e tem sido bastante estudado nos últimos anos (QUINTANILHA *et al*, 2014). Esse interesse comercial e científico sobre o PEDOT se deve ao fato de que ele possui propriedades vantajosas, como alta condutividade, interessantes propriedades elétricas e espectroeletroquímicas relacionadas com o baixo *gap* de energia, bem como propriedades eletrocromáticas e antiestáticas, que já possuem aplicações práticas (ZYKWINSKA *et al*, 2003). Estas propriedades resultam principalmente da alta regularidade do esqueleto do polímero que é puramente acoplado α - α' devido à presença do substituínte cíclico 3,4-dioxi.

O presente trabalho tem como objetivo geral preparar os filmes de PEDOT utilizando o método de deposição galvanostático com três cargas de deposição diferentes e caracterizar espectroeletricamente os filmes obtidos para utiliza-los como eletrodo secundário na montagem de dispositivos eletrocrômicos.

Metodologia:

O eletrodo Ag/Ag⁺ em CH₃CN (+ 0,404 V vs. NHE) (construído no laboratório) foi utilizado como eletrodo de referência e o ITO (*Indium Tin Oxide*, vidro recoberto com uma camada de óxido de índio dopado com estanho, Delta Technologies, Rs ~ 10 Ω cm⁻²) foi utilizado como eletrodo de trabalho, com área ativa de 1,0 cm². O contra-eletrodo utilizado para a eletrodeposição foi uma placa de platina e para a caracterização espectroeletrônica foi utilizado um fio de platina.

Os filmes poliméricos foram depositados usando um Potenciostato/Galvanostato Autolab PGSTAT30, acoplado a um computador e os espectros na região UV/visível/infravermelho próximo foram registrados em um espectrofotômetro de arranjo de diodos Hewlett Packard 8453 acoplado a um computador.

Uma cubeta de vidro óptico com uma tampa de teflon e com dimensões de 1,0 x 3,0 cm foi utilizada como cela eletroquímica nos experimentos de eletrodeposição e nos experimentos espectroeletrônicos.

Para os experimentos de eletrodeposição dos filmes de PEDOT foi utilizada uma solução contendo o monômero EDOT (0,01 mol L⁻¹) em CH₃CN e 0,10 mol L⁻¹ de (C₄H₉)₄NBF₄ como eletrólito de suporte.

Os filmes de PEDOT foram depositados em ITO através do método galvanostático ($j = 1,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $30 \leq t \leq 60 \text{ s}$). Os filmes obtidos foram imersos em CH₃CN por cerca de 5 minutos para remover excessos de eletrólito.

Para a caracterização espectroeletrônica foram utilizados os filmes de PEDOT depositados pelo método galvanostático com cargas de 30, 45 e 60 mC cm⁻² como eletrodo de trabalho, um fio de platina como contra-eletrodo e Ag/Ag⁺ em CH₃CN como eletrodo de referência.

Para iniciar o procedimento, a cela eletroquímica foi posicionada de modo que o feixe de luz emitido pelo espectrofotômetro incidisse apenas no eletrodo de trabalho. O fio de platina foi posicionado à frente do eletrodo de trabalho e os eletrodos foram conectados ao potenciostato para a aplicação do potencial e verificação dos espectros de forma simultânea. Para obtenção dos espectros em toda região do UV/visível/infravermelho próximo ($300 \leq \lambda \leq 1100 \text{ nm}$), o espectrofotômetro foi programado para registrar um espectro a cada 5 segundos durante o aumento e redução do potencial aplicado.

Após a aquisição dos espectros, sendo possível observar os comprimentos de onda de maior absorção nos estados reduzido e oxidado, foi realizada a cronoamperometria de duplo salto de potencial com o objetivo de acompanhar o comportamento cromático em toda a variação de potencial nessas determinadas regiões. Os potenciais aplicados variaram de $E_1 = -0,8 \text{ V}$ para $E_2 = 0,8 \text{ V}$, com tempo de salto entre eles de 20 segundos. O conjunto ITO + solução de eletrólito + cubeta de vidro com caminho óptico de 1,0 cm foi usado como "branco".

Resultados e Discussão:

A partir da transmitância foi obtido o parâmetro de contraste cromático ($\Delta\%T$) para os filmes de PEDOT eletrodepositados com carga de deposição de 30, 45 e 60 mC cm⁻² em $\lambda = 582, 594$ e 596 nm , respectivamente. O valor de $\Delta\%T$ no primeiro ciclo foi maior para o filme de PEDOT eletrodepositado com 45 mC cm⁻². Entretanto, embora o filme de PEDOT eletrodepositado com 60 mC.cm⁻² não tenha iniciado com o maior contraste cromático, ele apresentou no último ciclo um contraste cromático de aproximadamente 29%, enquanto que os outros dois filmes de PEDOT com Q_{dep} de 30 e 45 mC.cm⁻² apresentaram $\Delta\%T$ de 7% e 13%, respectivamente, no 300º ciclo.

Para a aplicação em janelas inteligentes, o filme polimérico deve apresentar um contraste cromático de 30%. No início dos ciclos de carga e descarga, o filme de PEDOT com Q_{dep} de 30 mC.cm⁻² já apresenta contraste cromático abaixo de 30%, sendo considerado de acordo com a literatura impróprio para a aplicação em janelas inteligentes.

Para um processo totalmente reversível, os valores da Eficiência Coulômbica (EC) devem ser próximos de 100%, pois as cargas de oxidação e redução devem ser praticamente iguais. O filme de PEDOT eletrodepositado com Q_{dep} de 60 mC cm⁻² apresentou o melhor resultado, com EC de 98,74% para o 1º ciclo e 88,47% para o 300º ciclo. Além disso, esses filmes mostraram ser mais estáveis a repetidos ciclos de carga/descarga, pois a variação na EC foi menor em comparação com os outros filmes.

Em relação à eficiência eletrocrômica, o filme com carga de deposição de 30 mC cm⁻² começou e terminou os ciclos com uma eficiência eletrocrômica baixa quando comparado aos outros dois filmes. O filme de 60 mC cm⁻² conseguiu manter uma melhor eficiência eletrocrômica, começando respectivamente com η_{red} e η_{oxi} próximos de 140 e 110 C.cm² e terminando com η_{red} e η_{oxi} próximos de 80 e 95 C.cm². Quando se trata do filme de 45 mC cm⁻², o mesmo inicia com valores altos na sua eficiência eletrocrômica, semelhantes ao filme de 60 mC cm⁻², mas ao final dos ciclos a sua eficiência decai para valores relativamente baixos.

Conclusões:

Os resultados obtidos mostraram que as cargas de deposição utilizadas em cada filme influenciaram nas suas respectivas propriedades, podendo-se afirmar que a carga de deposição possui papel fundamental para se obter filmes com melhores propriedades.

Dentre os filmes estudados, o filme de PEDOT com carga de deposição de 60 mC.cm^{-2} mostrou ser o mais adequado por exibir melhores propriedades eletrocromicas, pois o filme de PEDOT com Q_{dep} de 60 mC.cm^{-2} apresentou maior estabilidade e durabilidade, visto que o mesmo ainda poderia ser submetido a vários ciclos redox, mantendo em parte a qualidade dos filmes.

Portanto, conclui-se que o filme de PEDOT com Q_{dep} de 60 mC.cm^{-2} é o mais indicado para ser aplicado como eletrodo secundário em dispositivos eletrocromicos.

Referências bibliográficas

ALSALHI, M. et al. Recent Advances in Conjugated Polymers for Light Emitting Devices. *International Journal of Molecular Sciences*. v. 12, p. 2036-2054, 2011.

ARSLAN, A. et al. Electrochromic properties of a soluble conducting polymer: Poly(1-(4-fluorophenyl)-2,5-di(thiophen-2-yl)-1H-pyrrole). *Materials Chemistry and Physics*, v. 104, p. 410, 2007.

BAMFIELD, P. **Chromic phenomena: technological applications of colour chemistry**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2001.

BRUTTING, W. **Physics of organic semiconductors**. Weinheim: Wiley-VCH, 2005.

CHIANG, C. K. et al. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Physical Review Letters*, v. 39, ed. 17, Out. 24, p.1098-1101, 1977.

DA ROCHA, A. S. et al. Respostas óticas de filmes eletrocromicos de oxido de tungstênio, depositados da solução precursora HWO_3 . *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, São Carlos, v. 19, n. 2, 2000

DE PAOLI, M-A.; GAZOTTI, W. A. Electrochemistry, polymers and opto-Electronic Devices: A combination with a future. *Journal of Brazilian Chemistry Society*, Campinas, v. 13, p. 410, 2002.

DE PAOLI, M-A.; MANESCAL, R. K. Polímeros orgânicos condutores de corrente elétrica: uma revisão. *Química Nova*, São Paulo, v. 9, p. 133, 1986.

LU, X. et al. One-dimensional conducting polymer nanocomposites: Synthesis, properties and applications. *Progress in Polymer Science*, v. 36, p. 671, 2011.

MASTRAGOSTINO, M. Electrochromic devices in applications of electroactive polymers. In: SCROSATI, B. (Ed.). **Applications of electroactive polymers**. New York: Chapman & Hall, 1993. p. 223.

MORTIMER, R. J.; DYER, A. L.; REYNOLDS, J. R. Electrochromic organic and polymeric materials for display applications. *Displays*, v. 27, p. 2, 2006.

PRON, A.; RONNOU, P. Processible conjugates polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors. *Progress in polymer science*. v. 27, p. 135, 2002

QUINTANILHA, R. et al. Eletrocromismo: Fundamentos e a aplicação de nanomateriais no desenvolvimento de eletrodos de alto desempenho. *Química nova*, v. 37, n. 4, p. 677-688, 2014.

ROTH, S.; GRAUPNER, W.; MCNEILLIS, P. Survey of industrial applications of conducting polymers. v. 87, n. 4-5. p. 699-711, 1994.

RIBEIRO, A. S. et al. Electrochromism of dinitrobenzoyl-derivatised polypyrrole films deposited on ITO/glass electrodes. **Electrochimica Acta**. v. 51, p. 4892, 2006.

SILVA, A. J. C. **Preparação e caracterização de um copolímero multieletrocromico para aplicação em dispositivos ópticos**. 2012. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química e Biotecnologia – IQB, Maceió, 2012.

SKOTHERM, T. A.; REYNOLDS, J. R.; ELSEN, R. L. **Handbook of conducting polymer**. Ed. Marcel Dekker. 2a ed. p. 277, 531, 1998.

SOMANI P. R.; RASHAKRISHNAN S. Electrochromic materials and devices: present and future. **Materials Chemistry and Physics**. v. 77, p. 117, 2002.