

Universidade Federal de Minas Gerais

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Química

LUIZA DE LAZARI FERREIRA

**ESTUDO ESPECTROELETROQUÍMICO DE POLITIOFENOS  
SUBSTITUÍDOS PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS  
ELETROCRÔMICOS**

BELO HORIZONTE

2015

UFMG/ICEx/DQ1059<sup>a</sup>

D. 579<sup>a</sup>

LUIZA DE LAZARI FERREIRA

**ESTUDO ESPECTROELETROQUÍMICO DE POLITIOFENOS  
SUBSTITUÍDOS PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS  
ELETROCRÔMICOS**

Dissertação apresentada ao  
Departamento de Química  
do Instituto de Ciências  
Exatas da Universidade  
Federal de Minas Gerais  
como requisito parcial  
para a obtenção do grau de  
Mestre em Química –  
Físico-Química.

BELO HORIZONTE

2015

F383e Ferreira, Luiza De Lazari  
2015 Estudo espectroeletroquímico de politiofenos  
D substituídos para aplicação em dispositivos  
eletrocromáticos [manuscrito] / Luiza De Lazari  
Ferreira. 2015.  
[viii], 76 f. : il.

Orientador: Hállen Daniel Rezende Calado.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de  
Minas Gerais - Departamento de Química.  
Inclui bibliografia.

1. Físico-química - Teses 2. Eletroquímica - Teses  
3. Polímeros condutores - Teses 4. Tiofenos - Teses 4.  
Polímeros conjugados - Teses I. Calado, Hállen Daniel  
Rezende, Orientadora II. Título.

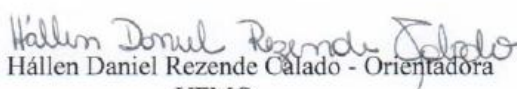
CDU 043

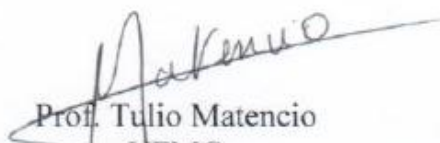


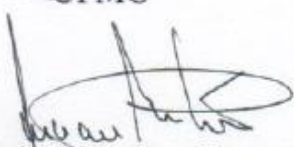
**"Estudo Espectroeletróquímico de Politiofenos Substituídos para Aplicação em Dispositivos Eletrocrômicos"**

**Luiza De Lazari Ferreira**

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

  
Prof. Hállen Daniel Rezende Calado - Orientadora  
UFMG

  
Prof. Tulio Matencio  
UFMG

  
Prof. Luciano Andrey Montoro  
UFMG

Belo Horizonte, 24 de fevereiro de 2015.

À minha grande Mãe, que sempre acreditou  
e me apoiou por toda a caminhada.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, luz que rege minha vida e me faz acreditar que sou capaz do que quiser.

O apoio, compreensão, confiança e amor dedicado por minha família me impulsionaram a esta conquista. Obrigada mamãe Ana Célia, exemplo de determinação e coragem no qual me espelho. Obrigada pai, Paulo, por se fazer presente e completar nossos dias. Meus irmãos, Li e João, pra sempre minhas melhores companhias. Amo vocês.

À tia Isa, vó Iracema e tia Maria pelas orações e torcida para meu sucesso.

Ao Lucas, pela atenção, compreensão, incentivo e carinho. Não importa o tempo que participou dessa trajetória, mas a intensidade com que contribuiu.

À professora Hállen D. Rezende Calado pela orientação e por acreditar em mim. O carinho, dedicação, entendimento e ensinamentos foram essenciais para a consolidação deste trabalho.

Ao professor Marcos Roberto de Abreu pela atenção, comprometimento e por contribuir para o meu aprendizado durante este trabalho.

Ao professor Rodrigo Lavall pelos momentos de descontração e pela prontidão em sempre ajudar.

Ao professor Cláudio Luis Donicci pela amizade e contribuições científicas.

Ao professor Claudinei Rezende Calado pela disponibilidade e boa vontade em contribuir com o trabalho.

Ao professor Túlio Matêncio pela atenção e disponibilidade em ajudar.

Às amigas Ana, Hana e Lorena, amigas de toda as horas. Vocês foram o ‘extraclasse’ fundamental para minha realização. Obrigada pela amizade de vocês.

Às amigas Ana Paula, Marina, Tati, Eufrásia por tornarem mais fáceis e alegres até os dias árdios. Compartilhar momentos de descontração e poder contar com contribuições científicas de vocês foi essencial para esta minha jornada.

Aos amigos do Laboratório 133 Glenda, Mayara, Sandra, Marcos, Jean, Humberto, Aline, Alessandra e Pollyanna, obrigada por dividir conversas, trabalhos e fazer de nós um grupo solícito e amigo.

A toda equipe do Laboratório 217 e 117 pela boa convivência e ajudas concedidas durante o tempo deste trabalho.

À todos do DQ-UFMG.

À CNPq pela concessão da bolsa de estudos.

“Você nunca sabe que resultados virão da sua ação. Mas se você não fizer nada, não existirão resultados.”

Mahatma Gandhi



## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	I
LISTA DE TABELAS.....	IV
ABREVIACÕES .....	V
RESUMO.....	VII
ABSTRACT .....	VIII
INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	5
1.1.    Polímeros conjugados.....	5
1.2.    Fotofísica dos polímeros conjugados .....	14
1.3.    Síntese de polímeros conjugados.....	19
1.3.1.    Métodos sintéticos químicos.....	20
1.3.2.    Métodos sintéticos eletroquímicos.....	22
1.4.    Dispositivos orgânicos emissores de luz .....	24
OBJETIVOS .....	29
CAPÍTULO 2 - PARTE EXPERIMENTAL .....	30
2.1.    Síntese e caracterização eletroquímica dos polímeros .....	30
2.1.1.    Síntese e caracterização eletroquímica da polianilina.....	31
2.2.    Caracterização físico-química dos polímeros.....	31
2.2.1.    Espectroscopia na região do Infravermelho.....	31
2.2.2.    Análise termogravimétrica do eletrólito sólido à base de amido ...	32
2.2.3.    Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	32
2.2.4.    Espectroscopia de fluorescência dos polímeros em solução.....	33
2.3.    Espectroeletroquímica na região do visível.....	33
2.3.1.    Medidas espectroeletroquímica.....	34
2.3.2.    Cronoabsorimetria.....	35
2.4.    Construção dos dispositivos electrocrômicos.....	36
2.4.1.    Síntese eletroquímica dos filmes poliméricos em ITO flexível....	36
2.4.2.    Eletrólito Suporte .....	37

2.4.3. Construção do dispositivo eletrocromico.....	38
CAPÍTULO 3 - CARACTERIZAÇÕES GERAIS.....	41
3.1. Espectroscopia na regia do Infravermelho (IV-ATR).....	41
3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	45
3.3. Caracterização por espectroscopia de fluorescência.....	48
CAPÍTULO 4 - CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS.....	54
4.1. Eletropolimerizações.....	54
4.2. Estudo do comportamento eletroquímico.....	55
4.3. Perfil de perda de carga sob ciclagem eletroquímica.....	60
CAPÍTULO 5 - CARACTERIZAÇÕES ESPECTROELETROQUÍMICAS.....	62
5.1. Determinação do espectro de cores sob condicionamento.....	63
5.2. Cronoabsorimetria.....	65
CAPÍTULO 6 - DISPOSITIVOS ELETROCRÔMICOS.....	68
6.1. Dispositivos a base de eletrólito etilenoglicol.....	68
6.2. Dispositivos a base de eletrólito amido.....	70
CONCLUSÃO.....	73

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Investimentos em dispositivos emissores de luz na última década. ....	2
<b>Figura 2:</b> Aplicações de polímeros condutores em dispositivos ópticos flexíveis. ....	3
<b>Figura 3:</b> Representação dos orbitais moleculares $\pi$ e $\sigma$ formados entre o carbono $sp^2$ da molécula do eteno (adaptado). ....	7
<b>Figura 4:</b> Representação do desdobramento de um nível de energia para um sistema de seis átomos em função da separação R entre átomos adjacentes. ....	7
<b>Figura 5:</b> Distribuição de energia em orbitais moleculares entre dois átomos de carbono $sp^2$ . ....	8
<b>Figura 6:</b> Diagrama de energia de bandas em um sólido (a) isolante, (b) semicondutor e (c) condutor. ....	9
<b>Figura 7:</b> Evolução da distância energética dos estados HOMO / LUMO em dímeros de oligotiofenos separados por 3.5 Å em função do número de anéis tiofeno na cadeia polimérica. ....	10
<b>Figura 8:</b> Estados energéticos de banda de valência e banda de condução (BC) do polímero (a) não dopado, (b) parcialmente dopado e (c) altamente dopado. ....	11
<b>Figura 9:</b> Oxidações do polipirrol e seus estados polaron e bipolaron. ....	12
<b>Figura 10:</b> Estrutura química do tiofeno. ....	12
<b>Figura 11:</b> Estrutura da polianilina em diversos estados de oxidação. ....	13
<b>Figura 12:</b> Níveis eletrônicos (linhas sólidas) e os modos vibracionais (linhas pontilhadas) representados no Diagrama de Jablonski. ....	15
<b>Figura 13:</b> Alguns heterocíclicos e seus respectivos orbitais moleculares não ligantes <sup>19</sup> . ....	17
<b>Figura 14:</b> Diagrama de Franck-Condon: transições permitidas entre estados vibracionais fundamental e excitado. ....	18
<b>Figura 15:</b> Esquema de migração de energia entre segmentos conjugados ao longo de uma cadeia polimérica conjugada. ....	19
<b>Figura 16:</b> Síntese do poli(p-fenilenovinileno) (PPV) via reação de Wittig. ....	21
<b>Figura 17:</b> Esquema da polimerização do tiofeno via acoplamento de Grignard. ....	21
<b>Figura 18:</b> Mecanismo de eletropolimerização para politiofenos. ....	23
<b>Figura 19:</b> Representação esquemática de um dispositivo eletrocromico. ....	27
<b>Figura 20:</b> Estruturas químicas dos monômeros tiofenos e da anilina estudados. ....	29

<b>Figura 21:</b> (a) Filmes obtidos sobre ITO posicionados no porta-amostras; (b) Equipamento utilizado nas análises MEV.....	32
<b>Figura 22:</b> Esquema dos equipamentos utilizados nas medidas espectroeletróquímicas. ....	35
<b>Figura 23:</b> (a) Preparação da solução de amido; (b) filme de amido obtido.....	38
<b>Figura 24:</b> Esquema da montagem do dispositivo eletrocromico com eletrólito EG/NaClO <sub>4</sub> .....	39
<b>Figura 25:</b> Imagem do filme de PMOT eletrodepositado sobre ITO/PET.....	39
<b>Figura 26:</b> Esquema da montagem do dispositivo eletrocromico com eletrólito sólido amido/NaClO <sub>4</sub> . ....	40
<b>Figura 27:</b> Espectros na região do infravermelho para os poli(alcóxitiofenos) (a) PMOT, (b) PEDOT e (c) PDMOT. Amostragem ATR.....	42
<b>Figura 28:</b> Espectros na região do infravermelho para os poli(3-alquiltiofenos) (a) PHT e (b) PDDT. Amostragem ATR.....	43
<b>Figura 29:</b> Espectro na região do infravermelho para a PANI. Amostragem ATR. ....	45
<b>Figura 30:</b> Imagens de MEV obtidas para os polímeros em estudo.....	47
<b>Figura 31:</b> Dispersão dos polímeros em THF para análise de PL.....	49
<b>Figura 32:</b> Espectros de absorção e emissão obtidos por espectroscopia de fluorescência para (a) PMOT- excitação 450 nm, (b) PHT – excitação 413 nm e (c) PDDT - excitação 415 nm. ....	50
<b>Figura 33:</b> (a) Torção da cadeia tiofênica; (b) Emissão com redução do sinal de fluorescência e deslocamento para o vermelho; (c) Emissão para cadeia planar; (d) Emissão para torção da cadeia e deslocamento para o azul. ....	53
<b>Figura 34:</b> Voltamogramas obtidos durante a eletropolimerização do (a) PMOT, (b) PDMOT, (c) PEDOT, (d) PANI, (e) PHT e (f) PDDT. 20 ciclos a 50mV s <sup>-1</sup> . ER: Ag/Ag <sup>+</sup> .....	55
<b>Figura 35:</b> Voltamogramas cíclicos para (a) PMOT, (b) PDMOT, (c) PEDOT, (d) PANI, (e) PHT e (f) PDDT em diferentes velocidades de varredura.....	57
<b>Figura 36:</b> Variação do potencial de pico anódico (E <sub>pa</sub> ) em função da velocidade de varredura para (a) poli(alcóxitiofenos) e (b) poli(alquiltiofenos).....	59
<b>Figura 37:</b> Variação da corrente de pico anódica (I <sub>pa</sub> ) em função da velocidade de varredura para os polímeros (a) poli(alcóxitiofenos) e (b) poli(alquiltiofenos).....	59
<b>Figura 38:</b> Curvas da variação da corrente de pico anódica (I <sub>pa</sub> ) em função da raiz da velocidade de varredura para a polianilina.....	60

<b>Figura 39:</b> Evolução da carga em função do número de ciclos para os polímeros (a) PMOT, (b) PDMOT, (c) PEDOT, (d) PANI, (e) PHT e (f) PDDT ciclado 20 vezes..	61
<b>Figura 40:</b> Análises espectroeletróquímicas para os polímeros. Curvas de absorção óptica (AO) a cada salto potencial para os polímeros (a) PMOT, (b) PDMOT, (c) PEDOT, (d) PANI, (e) PHT e (f) PDDT.	64
<b>Figura 41:</b> Estudo de tempo resposta para os polímeros (a) PMOT; (b) PDMOT; (c) PEDOT; (d) PANI; (e) PHT e (f) PDDT.	67
<b>Figura 42:</b> Dispositivo baseado no eletrólito do tipo 1.	69
<b>Figura 43:</b> Espectros de IV - ATR para o filme à base de amido e do amido em pó....	70
<b>Figura 44:</b> Estrutura química das moléculas de (a) amido e (b) glicerol.	71
<b>Figura 45:</b> Curvas TGA / DTG para o filme eletrolítico de amido/glicerol.....	71
<b>Figura 46:</b> Filmes flexíveis de PMOT em ITO/PET.	72

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Estruturas químicas e lacuna de energia para alguns polímeros conjugados. .	8
<b>Tabela 2:</b> Tempo característico dos processos fotofísicos. ....	16
<b>Tabela 3:</b> Algumas aplicações para polímeros condutores <sup>35</sup> .....	25
<b>Tabela 4:</b> Tempo empregado nas eletropolimerizações por cronoamperometria.....	34
<b>Tabela 5:</b> Principais atribuições dos espectros de IV-ATR para os poli(alcóxitiofenos). .....	42
<b>Tabela 6:</b> Principais atribuições dos espectros de IV-ATR para os poli(3-alcóxitiofenos). .....	44
<b>Tabela 7:</b> Principais atribuições dos espectros de IV-ATR para a polianilina. ....	45
<b>Tabela 8:</b> Larguras das bandas de absorção e emissão na região do visível para as amostras PMOT, PHT e PDDT. ....	51
<b>Tabela 9:</b> Resumo dos dados voltamétricos para as curvas obtidas a 20 mV s <sup>-1</sup> .....	58
<b>Tabela 10:</b> Resumo dos dados espectroeletróquímicos para os polímeros. ....	65

## ABREVIACÕES

ACN	acetonitrila
AO	absorção óptica
B	anel benzenóide
BC	banda de condução
Bu <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub>	tetrafluoroborato de tetrabutílamônio
BV	banda de valência
CE	contra eletrodo
CI	condutor iônico (eletrólito)
CT	condutor transparente
DDT	3-dodeciltiofeno
DMOT	dimetóxitiofeno
EDOT	3,4-etilenodióxitiofeno
E <sub>g</sub>	energia de <i>gap</i>
EG	etilenoglicol
E <sub>pa</sub>	potencial de pico anódico
E <sub>pc</sub>	potencial de pico catódico
ET	eletrodo de trabalho
ER	eletrodo de referência
FE	filme eletrocromico
FTO	óxido de estanho dopado com flúor
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
HT	3-hexiltiofeno
I <sub>pa</sub>	corrente de pico anódico
I <sub>pc</sub>	corrente de pico catódico
ITO	óxido de índio dopado com estanho
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
IV	espectroscopia na região do infravermelho
LUMO	<i>(Lowest Unoccupied Molecular Orbital)</i>
MEV	microscopia eletrônica de varredura
MOT	3-metóxitiofeno
NaClO <sub>4</sub>	perclorato de sódio
ØNO <sub>2</sub>	nitrobenzeno

PA	poli(acetileno)
PANI	polianilina
PC	polímeros conjugados
PCEx	polímeros conjugados extrínsecos
PCIn	polímeros conjugados intrínsecos
PDDT	poli(3-dodeciltiofeno)
PDMOT	poli(3,4-dimetóxitiofeno)
PEDOT	poli(3,4-etilenodióxitiofeno)
PET	politereftalato de etileno
PHT	poli(3-hexiltiofeno)
PMOT	poli(3-metóxitiofeno)
PT	politiofenos
Q	anel quinóide
RGB	red, green and blue
THF	tetrahidrofurano
UV-Vis	ultravioleta-visível
VC	voltametria cíclica
WO <sub>3</sub>	óxido de tungstênio



## RESUMO

Este trabalho apresenta a síntese e caracterização de polímeros conjugados (PC) com aplicação potencial em dispositivos eletrocromicos. Foram estudados politiofenos (PT) substituídos na posição  $\beta$  e a polianilina (PANI). Da classe dos PT foram avaliadas as propriedades de dois grupos de substituintes distintos: (i) alcóxitiofenos, dentre estes o poli(3-metóxitiofeno) – (PMOT), o poli(3,4-etilenodióxitiofeno) – (PEDOT) e o poli(3,4-dimetóxiotiofeno) – (PDMOT); e (ii) alquiltiofenos, sendo eles o poli(3-hexiltiofeno) – (PHT) e o poli(3-dodeciltiofeno) – (PDDT). A síntese dos polímeros foi realizada eletroquimicamente empregando voltametria cíclica (VC) a partir de monômeros comerciais (Aldrich). Após a obtenção dos polímeros, estes foram caracterizados por técnica físico-química (espectroscopia no infravermelho – IV), ópticas (absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) e fluorescência), morfológica (MEV – microscopia eletrônica de varredura) e eletroquímicas.

Filmes finos obtidos sobre ITO tiveram suas propriedades eletrocromicas e o potencial para aplicação destes materiais em dispositivos eletrocromicos estudados empregando-se a espectroeletroquímica que associa uma técnica espectroscópica a uma técnica eletroquímica. Para estes filmes, foi possível determinar a variação de cor dos polímeros nos diferentes potenciais de sua faixa de eletroatividade sendo que, do estado reduzido para o oxidado, a variação de cor para PMOT, PDMOT foi do vermelho para o azul, para PEDOT foi do azul escuro para azul claro, PANI foi do verde para o azul e para PHT e PDDT foi do azul escuro para preto.

De cada classe de PT foi escolhido o polímero que apresentou as melhores propriedades eletrocromicas para serem usados como camada ativa nos dispositivos eletrocromicos preparados, sendo eles o PMOT e o PHT. A PANI também foi usada por apresentar boas propriedades eletrocromicas e por apresentar variação de cor nos estados redox diferente das observadas para os politiofenos. Dessa forma pôde-se aplicar o sistema RGB (red, green and blue) de combinação de cores, obtendo diferentes tonalidades. Para construção dos dispositivos, foram obtidos filmes sobre substrato flexível ITO/PET (óxido de índio dopado com estanho/politereftalato de etileno) visando a aplicabilidade futura deste material. Testes foram realizados com dispositivos utilizando adesivo epóxi e com dispositivos utilizando amido como eletrólito sólido, somente para o primeiro tipo foi observada reversibilidade da cor.

Palavras chave: polímero condutor, eletroquímica, dispositivo eletrocromico.

# ESPECTROELECTROCHEMICAL STUDY OF SUBSTITUTED POLYTHIOPHENES FOR APPLICATION IN ELECTROCHROMIC DEVICES

## ABSTRACT

This work presents the synthesis and characterization of conjugated polymers (CP) with potential application in electrochromic devices. It has been studied polythiophenes (PT) substituted in the  $\beta$ -position and polyaniline (PANI). In the class of  $\beta$ -substituted polythiophenes were evaluated properties of two distinct substituent groups: (i) poly(alcoxithiophenes), among these poly(3-methoxythiophene) (PMOT), poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) and poly(3,4-dimethoxythiophene) (PDMOT); and (ii) poly(alkylthiophene), with poly(3-hexylthiophene) (PHT) and poly(3-dodecylthiophene) (PDDT). The synthesis of the polymers was carried out electrochemically, using cyclic voltammetry (CV). After obtaining the polymers, these are characterized by physical-chemistry techniques (infrared spectroscopy – FTIR), optical (ultraviolet-visible region absorption (UV-Vis) and fluorescence), morphological (SEM – scanning electron microscopy) and electrochemical.

Electrochromical properties for thin films obtained on ITO were investigated and the potential applications of these materials in electrochromic devices was studied employing the spectroelectrochemical (combining an optical technique and an electrochemical technique). For these films it was possible to know the color variation of the different polymers potential in their electroactivity range, where, going from reduced to the oxidized state, the PMOT and PDMOT's color variation was from red to blue, in PEDOT was dark blue to light blue, PANI was green to blue, and, finally, PHT and PDDT were from dark blue to black.

Among each of the both groups previously mentioned, was chosen one polymer that showed the best electrochromic properties to be used as active layer in electrochromic devices: PMOT and PHT. The PANI was also used, because it presented good electrochromic properties and different color variation, in redox state, from those observed in the polythiophenes. Thus it was possible to apply the RGB (red, green and blue) color matching, obtaining different shades. For the devices construction, films were obtained on flexible substrate ITO/PET (ITO/polyethylene terephthalate), aiming future applicability of this material. Preliminary tests were performed with the built devices to verify their operation. Tests were performed with devices using epoxy adhesive and devices using starch as solid electrolyte, only the first type was observed reversibility of color.

Keywords: conductor polymers, electrochemistry, electrochromic devices

## INTRODUÇÃO

As exigências do mercado energético mundial são crescentes em relação à busca de novas tecnologias e materiais que aliem baixo custo, boa eficiência e reduzido impacto ambiental. O interesse por pesquisas relacionadas ao aproveitamento da energia solar tem se intensificado nos últimos anos e muitos esforços tem sido direcionados na busca de materiais e tecnologias capazes de promover o aproveitamento desta energia. Neste cenário destacam-se os materiais eletrocromicos, materiais opticamente ativos que possuem a capacidade de mudar de propriedade óptica reversivelmente em resposta às modificações do meio, chamado efeito cromógeno<sup>1</sup>.

Os primeiros relatos sobre eletrocromismo aconteceram em 1876 quando pesquisadores observaram a mudança de coloração (verde, violeta, azul) da anilina durante o processo de eletro-oxidação<sup>2</sup>. Deb foi o pesquisador pioneiro no estudo dos dispositivos eletrocromicos em 1969 quando observou as propriedades ópticas de filmes finos de óxido de tungstênio ( $WO_3$ ) em eletrodos de quartzo<sup>3,4</sup>. Ao ser aplicado um potencial elevado, o filme adquiria coloração azul. Segundo seus estudos, a umidade do ambiente em consonância com a desordem das cadeias provocada pelo aumento de temperatura dos filmes de  $WO_3$  favorece a difusão dos íons no material e gera um balanço de cargas que desencadeia a mudança de coloração do filme<sup>5</sup>.

Eletrocromismo em polímeros conjugados (PC) foi estudado um pouco mais tarde, em meados da década de 80. Garnier e colaboradores foram um dos precursores nestes estudos, onde investigou uma série de polímeros condutores orgânicos heterocíclicos de cinco membros para prever o comportamento redox num meio eletrolítico, dentre eles o furano, pirrol e tiofeno<sup>6</sup>. Nestes estudos, ele pôde perceber a regularidade e reversibilidade do processo redox dos polímeros bem como a estabilidade sob ciclagem eletroquímica. Os politiofenos foram eletropolimerizados no trabalho destes pesquisadores e as propriedades redox foram investigadas revelando a

---

<sup>1</sup> LAMPERT, C. M.; GRANDQVIST, C. G.; Large-Área Chromogenics: Materials and Devices for Transmittance Control; SPIE IS4, Bellingham, Washington, USA, 1990.

<sup>2</sup> GOPPELSRÖDER, M. F.; Comptes rendus de l'Académie des sciences 82, (1876) 1199.

<sup>3</sup> DEB, S. K.; Appl. Opt. Suppl. 3, (1969) 192; DEB, S. K.; Sol. Energy Mater. Solar Cells 39, (1995) 191.

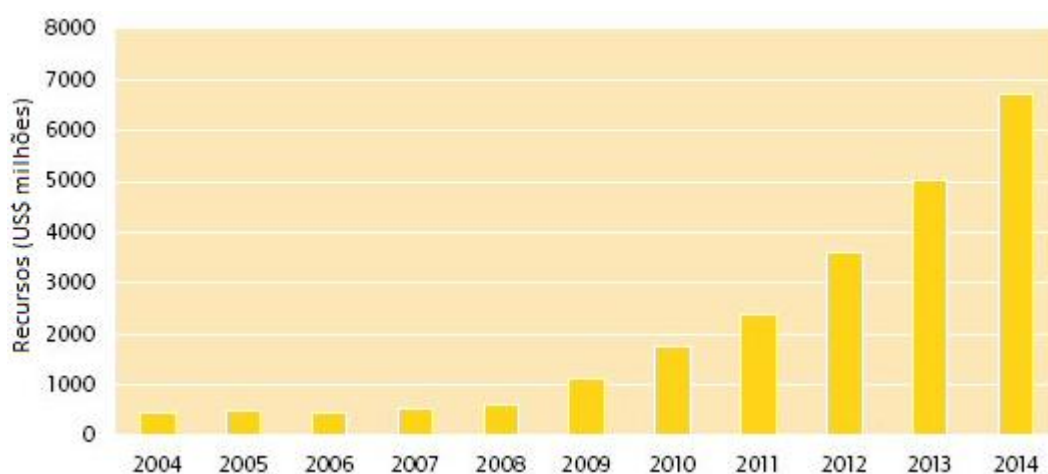
<sup>4</sup> DAUTREMONTSMITH, W. C. Displays 3 (1982), 3-22.

<sup>5</sup> QUINTANILHA, R. C. *et al*; Quim. Nova, Vol. 37, 4, (2014) 677-688.

<sup>6</sup> GARNIER, F.; TOURILLON, G.. J. Electroanal. Chem., 148 (1983) 299-303.

transição do vermelho para o azul no correspondente estado de dopagem p e a perda de cor da transição  $\pi$ - $\pi^*$  no visível<sup>7</sup>.

Nas últimas três décadas, os polímeros conjugados (PC) têm sido alvos de intensas pesquisas para aplicação em dispositivos eletrocromáticos<sup>8</sup> por apresentarem características mais inovadoras para o mercado comparado aos materiais inorgânicos. A Figura 1 mostra o investimento nestes dispositivos na última década, sendo que o mercado mundial atual investe cerca de 2 US\$ bilhões/ano em pesquisa e produção.



**Figura 1:** Investimentos em dispositivos emissores de luz na última década<sup>9</sup>.

Os PC combinam flexibilidade mecânica, lacuna energética e coloração variáveis pelo controle estrutural, baixo custo de escalabilidade e processabilidade, além do atrativo de aplicação em dispositivos flexíveis<sup>7</sup>, como ilustrado na Figura 2. Combinado a essas características, os PC tem alto contraste óptico em um tempo de resposta curto, alta estabilidade redox e um ciclo de vida longo em condições ambientais, sendo considerados como um dos materiais eletrocromáticos mais aplicáveis por seus estados multicoloridos em resposta a um potencial aplicado<sup>10,11</sup>.

<sup>7</sup> BEAUJUGE, P. M.; REYNOLDS, J. R. *Chem. Rev.* 110 (2010), 268–320.

<sup>8</sup> GUNBAS, G.; TOPPARE, L. *Chem. Commun.*, 48, (2012), 1083–1101.

<sup>9</sup> Disponível em <[www.pira-international.com](http://www.pira-international.com)> Acessado em 29/11/2014.

<sup>10</sup> ALGI, M. P. *et al.* *Organic Electronics* 14 (2013) 1094–1102.

<sup>11</sup> SOMANI, P.R., RADHAKRISHNAN, S. *Mat. Chem. and Phys.* 77 (2002), 117–133.



**Figura 2:** Aplicações de polímeros condutores em dispositivos ópticos flexíveis<sup>12,13,14</sup>.

Baseado nestes conceitos e ideias, este trabalho buscou a construção de dispositivos eletrocromáticos flexíveis empregando PC. Foram estudados politiofenos  $\beta$ -substituídos contendo dois diferentes grupos de substituintes: (i) poli(alcóxitiofenos) e (ii) poli(alquiltiofenos). À série de tiofenos em estudo, foi incluída a anilina. As propriedades eletroquímicas e eletrocromáticas dos polímeros foram avaliadas a fim de se escolher um representante de cada grupo de politiofenos, juntamente com a PANI, para montagem do dispositivo optoeletrônico baseado no sistema RGB (red, green and blue) que permite a obtenção de novas tonalidades pela combinação das diversas cores geradas pelos polímeros nos diferentes potenciais aplicados.

Todas as polimerizações foram conduzidas por via eletroquímica utilizando técnicas potenciostáticas (cronopotenciometria) e potenciodinâmicas (voltametria cíclica). Trabalhou-se em uma célula típica de três eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho igual à platina ou ITO (dependendo do estudo realizado), o eletrodo auxiliar, ou contra eletrodo, um fio de platina e o eletrodo de referência um fio de prata ( $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ) (considerado eletrodo de quase-referência devido a possibilidade de formação de óxido de prata). Trabalhou-se com volume reduzido ( $\sim 2$  mL), a temperatura ambiente, com soluções desgaseificadas. Como eletrólito empregou-se o  $\text{NaClO}_4$  (perclorato de sódio) em acetonitrila (ACN) ou  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  (tetrafluoroborato de tetrabutilamônio) em nitrobenzeno ( $\text{O}_2$ ). Inicialmente foi determinado o potencial de oxidação de cada monômero à baixa concentração ( $0,02 \text{ mmol L}^{-1}$ ) para impedir a formação de polímero. Os filmes foram obtidos por acoplamento oxidativo, levando à formação de cátions radical que após a perda de um próton e rearranjo levou à formação do polímero diretamente sobre o eletrodo de trabalho. Estes filmes foram lavados com acetonitrila (ACN) e estudados em solução livre de monômero, sendo determinada a faixa de

<sup>12</sup> Disponível em: <http://qnint.s bq.org.br/novo/index.php?hash=tema.13> Acesso em 11/2014.

<sup>13</sup> Disponível em: < <http://www.revolucaodigital.net/2013/11/29/ecras-flexiveis-invadir-nossas-vidas/>> Acesso em 11/2014.

<sup>14</sup> Disponível em: < <http://tecnogeek.com.br/tag/iwatch/>> Acesso em 11/2014.

eletroatividade e o comportamento de cada material preparado com a variação da velocidade de varredura e com ciclagem eletroquímica.

Uma célula eletroquímica foi montada em uma cubeta de quartzo e esta foi inserida em espectrofotômetro de UV-Vis de modo a realizar medidas *in situ*. Filmes finos dos polímeros foram obtidos sobre eletrodos ITO/vidro e a evolução das cores de cada polímero foi acompanhada em função do potencial de condicionamento. Parâmetros eletrocromáticos dos polímeros como contraste óptico, eficiência eletrocromática e tempo memória foram determinados. A partir da análise destes resultados fez-se a escolha dos polímeros com as melhores propriedades necessárias para a construção dos dispositivos eletrocromáticos.

Foram obtidos filmes poliméricos sobre ITO/PET e estes foram utilizados na obtenção de dispositivos finos, leves e flexíveis, visando atender a demanda do mercado mundial.

O trabalho apresentado foi dividido em 6 capítulos. O Capítulo 1 apresenta uma breve revisão de conceitos importantes para o entendimento deste trabalho, sendo os objetivos tratados logo em seguida. O Capítulo 2 foi dedicado a todos os procedimentos experimentais realizados, sejam eles relativos à obtenção e ao estudo dos polímeros bem como a construção do dispositivo eletrocromático. No terceiro capítulo, as caracterizações físico-química, ópticas e morfológicas são apresentadas e discutidas. As caracterizações eletroquímicas são retratadas no Capítulo 4 enquanto as espectroeletroquímicas no Capítulo 5. A caracterização do dispositivo eletrocromático construído está apresentada no Capítulo 6. Por fim são apresentadas as conclusões obtidas dos estudos e as perspectivas para os próximos trabalhos a serem realizados visando a otimização e criação de novos dispositivos.

---

**CAPÍTULO 1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA****1.1. Polímeros conjugados**

Os polímeros estão inseridos no nosso cotidiano desde tempos pré-históricos, na forma de amido e celulose. De maneira geral, o termo polímero foi criado pelo sueco *J. Berzelius*, para referir-se às macromoléculas de origem natural ou sintética, formadas a partir de várias unidades monoméricas, ligadas por ligações covalentes, que se repetem de acordo com o grau de polimerização específico<sup>15</sup>.

Uma das propriedades mais importantes dos polímeros convencionais está relacionada com sua capacidade de se comportar como isolante elétrico tanto para altas frequências<sup>16</sup> ( $10^6$  -  $10^9$  Hz) quanto para altas voltagens, o que confere a eles uma grande aplicabilidade. Até a década de 70 os polímeros eram considerados materiais isolantes e foi a partir de então que os polímeros condutores (PC), polímeros com sistemas  $\pi$  estendidos em sua estrutura, ficaram conhecidos por apresentarem propriedades semicondutoras, ou seja, capacidade de conduzir eletricidade. Inicialmente eles não despertaram interesse científico, uma vez que muitos deles eram opacos, insolúveis e infusíveis, fatores que dificultavam seu processamento.

O primeiro polímero orgânico sintetizado foi o poliacetileno (PA), em 1958, por pesquisadores do Instituto de Tecnologia de Tóquio. Quase 20 anos mais tarde, o PA teve suas propriedades elétricas exploradas por um grupo de pesquisadores, Shirakawa, Heeger e McDiarmid, na Universidade da Pensilvânia<sup>17,18</sup>. Nos estudos realizados por este grupo, PA foi dopado quimicamente com iodo, tendo sua condutividade alterada de valores inferiores a  $10^{-5}$  S  $\text{cm}^{-1}$  para valores superiores<sup>19</sup> a 500 S  $\text{cm}^{-1}$ . Esta descoberta rendeu Prêmio Nobel a estes pesquisadores em 2000.

Os estudos na área de polímeros condutores orgânicos impulsionaram novas descobertas e revelaram o potencial de aplicação tecnológica destes polímeros por aliar propriedades dos polímeros convencionais, como flexibilidade, com propriedades elétricas, magnéticas e ópticas dos metais e semicondutores.

---

<sup>15</sup> HAGE, E.; Rev. Pol. 8, 2, (1998) 6-9.

<sup>16</sup> SINGH, R. *et al.* Synth. Met., 104, (1999) 137.

<sup>17</sup> SKOTHEIN, T. A. Handbook of conducting polymers. Mey York, Marcel Dekker Inc., v. 1, 1986.

<sup>18</sup> NALWA, H. S. Organic conductive molecules and polymers. New Jersey: John Wiley & Sons, 1997.

<sup>19</sup> CHIANG, C. K., *et al.* Phys. Rev. Letters, 39, (1977), 1098.

Os polímeros conjugados podem ser classificados em duas categorias quanto a natureza do processo elétrico: (i) polímeros conjugados extrínsecos (PCEx) e (ii) polímeros conjugados intrínsecos (PCIn). Os PCEx são compósitos em que partículas condutoras são adicionadas na vizinhança da estrutura polimérica, variando o teor de 5 a 30 % da massa total do composto<sup>20</sup>. Estas partículas geram defeitos carregados e localizados no polímero, aumentando sua condutividade. A quantidade e o tipo de dopante possibilita o controle da condutividade do compósito preparado. Os PCIn são polímeros que conduzem corrente elétrica sem a incorporação de cargas condutoras, também sendo conhecidos como metais sintéticos<sup>21</sup>. A condutividade nestes polímeros é devido à sobreposição do orbital  $p_z$  com os orbitais  $p_z$  dos átomos de carbono vizinhos ao longo da cadeia polimérica insaturada.

O caráter da ligação química nos polímeros conjugados é diferenciado entre ligação  $\sigma$  e ligação  $\pi$ . Na primeira, forma-se ligação mais forte entre os átomos de carbono, do tipo covalente. Já na ligação  $\pi$ , há uma deslocalização eletrônica ao longo da cadeia polimérica implicando em uma ligação mais fraca entre os elétrons<sup>22</sup>. Em se tratando de orbitais moleculares, a ligação entre os átomos de carbono acontece segundo representado na Figura 3. Dos três orbitais  $p$ , apenas dois interagem com o orbital  $2s$  para formar orbitais híbridos  $sp^2$ . Os orbitais  $p_z$ , localizados num plano perpendicular aos orbitais  $sp^2$ , interagem entre si para formar dois orbitais moleculares  $\pi$  deslocalizados ao longo de toda cadeia polimérica, característica tal que aponta estes materiais como potencial para aplicação em dispositivos optoeletrônicos<sup>23</sup>. Os orbitais  $sp^2$  se sobrepõem formando a ligação  $\sigma$ , que são ligações covalentes e rígidas<sup>24</sup>.

Nos princípios da Mecânica Quântica, um átomo isolado possui níveis discretos de energia. Porém, quando há superposição de funções de onda, há um desdobramento dos níveis energéticos<sup>25</sup> (Figura 4). Quando o número de átomos ou moléculas envolvidos no desdobramento é muito grande, é observada a formação de uma banda contínua de energia<sup>26</sup>. Cada banda representa uma enorme quantidade de estados eletrônicos envolvidos, sendo que os níveis mais altos ocupados - HOMO (*Highest*

<sup>20</sup> KUMAR, D., SHARMA, R.C., Advances in conductive polymers, European Polymer. Journal. 34, (1998), 1053-1060.

<sup>21</sup> FAEZ, R. *et al.* Quim. Nova. 11, (2000), 13-17.

<sup>22</sup> LU, Y. Solitons and Polarons in conducting polymers. World Scientific, Singapura, 1987.

<sup>23</sup> HUMMELGEN, I. A. *et al.* Polímeros. 8, (1998).

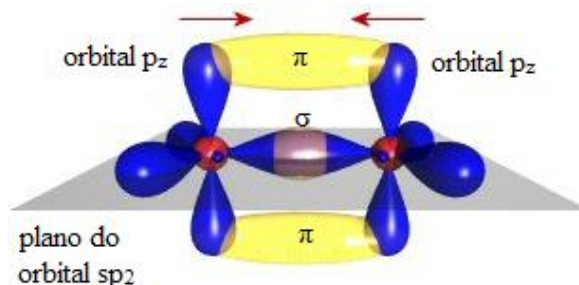
<sup>24</sup> CAREY, F. A. Organic Chemistry. 4° ed. 2001: McGraw-Hill.

<sup>25</sup> EISBERG, R.; RESNICK, R.. Física Quântica. Rio de Janeiro: Ed. Campus. p. 563-599, 1994.

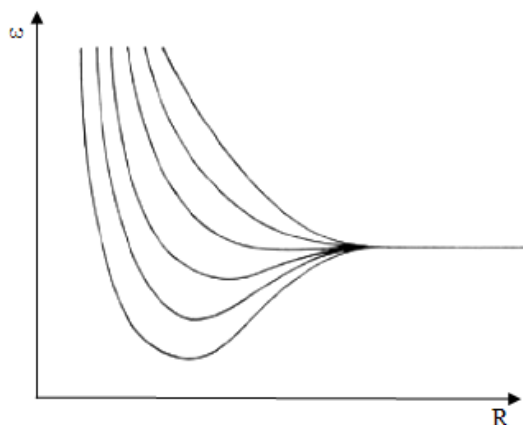
<sup>26</sup> SKOTHEIM, T. A.; REYNOLDS, J. R. Handbook os conductind polymers. 3°ed. 2007.



*Occupied Molecular Orbital*) são chamados bandas de valência (BV) enquanto os orbitais mais baixos desocupados - LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) são chamados de bandas de condução (BC)<sup>27,28</sup>.



**Figura 3:** Representação dos orbitais moleculares  $\pi$  e  $\sigma$  formados entre o carbono  $sp^2$  da molécula do eteno<sup>29</sup> (adaptado).



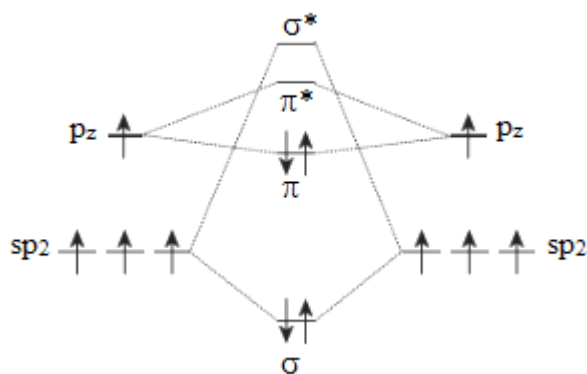
**Figura 4:** Representação do desdobramento de um nível de energia para um sistema de seis átomos em função da separação  $R$  entre átomos adjacentes.

A Figura 5 mostra como ocorre a distribuição eletrônica dos orbitais moleculares entre dois átomos de carbono  $sp^2$ . A diferença entre HOMO e LUMO é uma região proibida aos elétrons, chamada de banda ou lacuna energética, no inglês chamado de *band gap* ( $E_g$ ). Na Tabela 1 estão representados os valores de *gap* de energia para alguns polímeros.

<sup>27</sup> BORGES, C. A. A. Processos radiativos e não radiativos em polímeros conjugados emissores de luz. Instituto de Física de São Carlos, São Carlos, SP, 2001.

<sup>28</sup> MALLIARAS, G., FRIEND, R. *Physics Today*, 58, 53 (2005).

<sup>29</sup> Organic semiconductors: The basics. 2014. Disponível em < <http://www.orgworld.de> > Acesso em 29/10/2014.



**Figura 5:** Distribuição de energia em orbitais moleculares entre dois átomos de carbono  $sp^2$ .

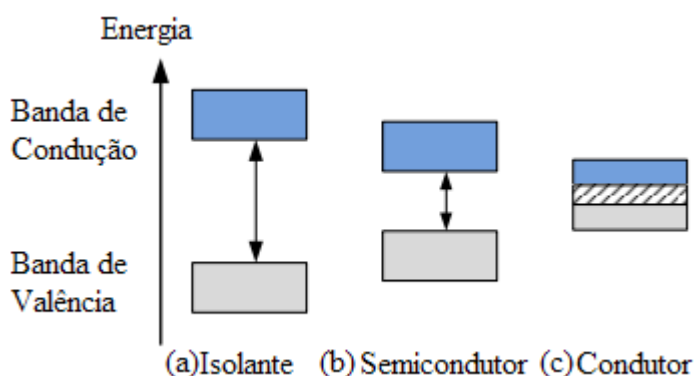
**Tabela 1:** Estruturas químicas e lacuna de energia para alguns polímeros conjugados<sup>30</sup>.

Nome	Estrutura química	Lacuna Energética /eV
<b>Trans- poliacetileno</b>		1.5
<b>Poli (2,5-tiofenovinileno)</b>		1.8
<b>Politiofeno</b>		2.0
<b>Poli (para-fenileno vinileno)</b>		2.5
<b>Poli (para-fenileno)</b>		3.0
<b>Polianilina</b>		3.2

De acordo com a ocupação eletrônica associada à lacuna energética, o sólido pode ser classificado como isolante, semicondutor ou condutor (Figura 6). Os materiais isolantes possuem uma alta energia  $E_g$  ( $>3$  eV). Os semicondutores possuem  $E_g$  de no

<sup>30</sup> FALEIROS, M. M. Fotoluminescência excitada no ultravioleta em polímeros conjugados. Instituto de Física, USP, São Carlos-SP, 2007.

máximo 3 eV. Quando não há separação entre as bandas de valência e de condução os materiais são ditos condutores<sup>31</sup>.



**Figura 6:** Diagrama de energia de bandas em um sólido (a) isolante, (b) semicondutor e (c) condutor.

Para polímeros, a diferença de energia dos orbitais HOMO/LUMO<sup>32</sup> é bem maior para orbitais  $\sigma\text{-}\sigma^*$ , devido a maior sobreposição destes orbitais no plano  $sp^2$  formando ligação mais forte (ligação covalente). Desta forma, a condução nestes materiais acontece por meio dos orbitais  $\pi\text{-}\pi^*$ <sup>33</sup>, na qual concentraremos a atenção daqui pra frente. A diferença de energia HOMO/LUMO dos polímeros conjugados é da ordem de 2 a 3 eV, correspondendo a região do visível do espectro eletromagnético, o que explica o potencial destes materiais para aplicação desses polímeros em dispositivos optoeletrônicos<sup>34</sup>.

Um parâmetro associado ao grau ou tamanho de deslocalização da nuvem eletrônica dos orbitais  $\pi\text{-}\pi^*$  é o número de unidades monoméricas presentes na cadeia polimérica até que haja uma ruptura da conjugação. A quebra da conjugação pode acontecer por torções em torno de ligações simples, pela adição de grupos laterais grandes que levem a impedimento estérico ou mesmo pela presença de impurezas. Desta forma, um sistema polimérico pode ser composto de cadeias conjugadas com

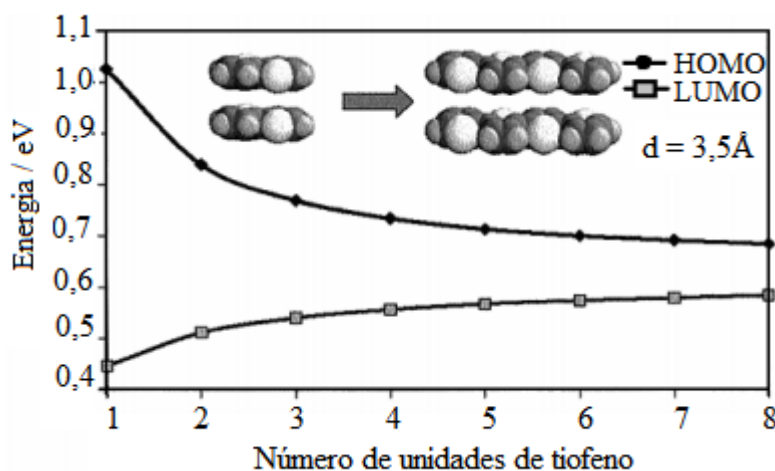
<sup>31</sup> PEREIRA, M. V. M. Propriedades ópticas de blendas e bicamadas de polímeros semicondutores e aplicações em dispositivos emissores de luz. Tese de Doutorado. UFMG, Belo Horizonte-MG, 2008.

<sup>32</sup> HISSLER, M. *et al.* Coordination Chemistry Reviews. 244, (2003), 1-44.

<sup>33</sup> KLAERNER, G.; MILLER, R. D. Macromolecules, 31(1998) 2007-2009.

<sup>34</sup> VALADARES, M. M. Estudo de propriedades ópticas de filmes finos de polímeros conjugados e bicamada polimérica. Tese de Doutorado. Departamento de Física, UFMG, Belo Horizonte, 2008.

diferentes comprimentos de conjugação<sup>35</sup>. A condução nos polímeros conjugados é fortemente influenciada pelo comprimento da conjugação, sendo que quanto maior a extensão da conjugação, maior é a mobilidade dos portadores de carga. A organização da molécula também é um fator preponderante em relação à condutividade destes materiais, pois quanto mais plana as cadeias estiverem, maior será a sobreposição dos orbitais  $\pi$  e menor será a lacuna energética HOMO/LUMO<sup>16,36</sup>. A Figura 7 apresenta um exemplo da evolução da separação energética entre os orbitais HOMO/LUMO à medida que aumenta o grau de conjugação (n) para oligotiofenos<sup>37</sup>.



**Figura 7:** Evolução da distância energética dos estados HOMO / LUMO em dímeros de oligotiofenos separados por 3.5 Å em função do número de anéis tiofeno na cadeia polimérica (adaptada)<sup>37</sup>.

Heteroátomos como oxigênio, nitrogênio ou enxofre, presentes em polímeros conjugados, contribuem com elétrons para as transições eletrônicas através seus pares de elétrons não ligantes em seus orbitais moleculares  $n$ . A transição de um elétron não ligante para orbitais antiligantes é representada por  $n \rightarrow \pi^*$ <sup>38</sup>. Este estado excitado também possui caráter de transferência de carga visto o aumento do momento dipolar da molécula.

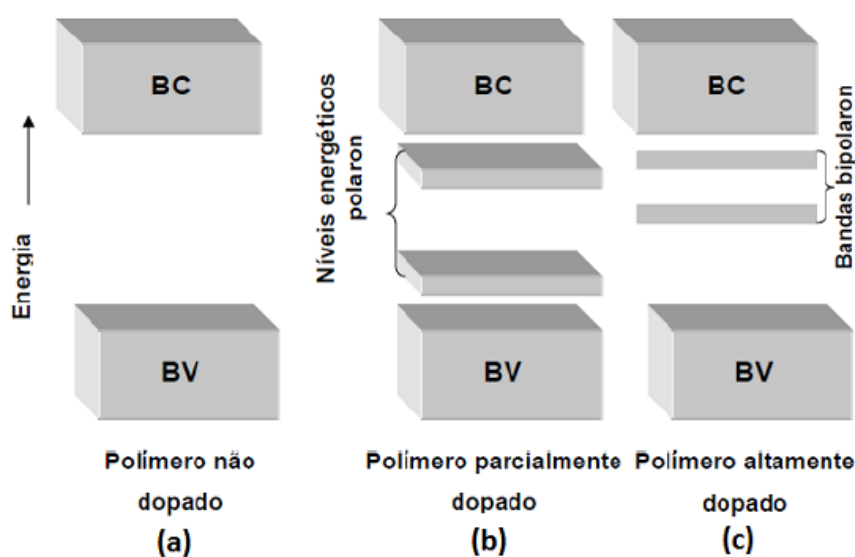
<sup>35</sup> ARAÚJO, K. A. S.. Estudo de propriedades ópticas de filmes finos de polímeros conjugados e bicamada polimérica. Dissertação de mestrado. Departamento de Física, UFMG, Belo Horizonte-MG, 2013.

<sup>36</sup> HEEGER, A. J.; MACDIARMID, A. G.; SHIRAKAWA, H. The Nobel Prize in Chemistry, 2000: Conductive polymer.

<sup>37</sup> BREDÁS, J. L. *et al.* PNAS. 99, 9, (2002), 5804-5809.

<sup>38</sup> VALEUR B. Molecular Fluorescence Principles and Application, Wiley VCH, 2001.

Visto que a maioria dos polímeros conjugados não apresentam portadores de carga intrínseca, faz-se necessário a introdução de agentes externos à sua estrutura para que possam conduzir, chamados dopantes<sup>39</sup>. Quando dopados, a geração de corrente elétrica é favorecida pela mobilidade dos elétrons na cadeia polimérica devido a formação de um íon na estrutura, além contribuição da extensão da conjugação. A dopagem pode ser feita por agentes oxidantes, chamado de dopagem do tipo p, ou por agentes redutores, chamado de dopagem do tipo n. Os defeitos estruturais causados na cadeia polimérica propiciam a formação de novos estados de energia dentro da lacuna energética, chamados de polárons e bipolarons<sup>40</sup> (Figura 8).



**Figura 8:** Estados energéticos de banda de valência e banda de condução (BC) do polímero (a) não dopado, (b) parcialmente dopado e (c) altamente dopado<sup>41</sup>.

Um polaron pode ser definido como um radical de spin  $1/2$  associado a uma distorção em sua estrutura e à presença de dois estados eletrônicos discretos<sup>42</sup>. Ele é formado pela remoção de um elétron da BV, formando um cátion radical. O nível de energia associado a este radical cátion está localizado no *band gap* acima do topo da BV. A remoção do segundo elétron dá origem ao estado bipolaron da molécula,

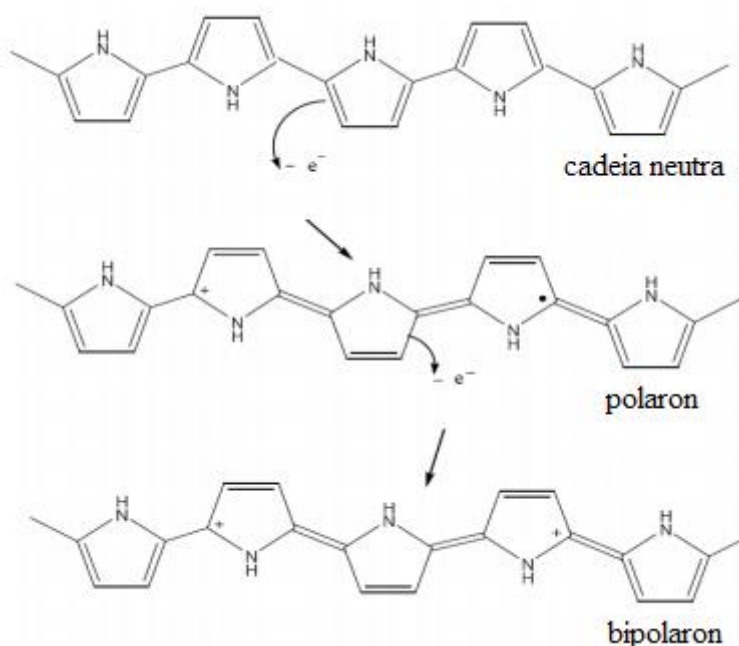
<sup>39</sup> ROCHA-FILHO, R. C. Química Nova na Escola. 12 (2000).

<sup>40</sup> FRIEND, R. Electronic properties of conjugates polymers. Phys. and chem. Of electrons and ions in condensed matter. D. Reidel publishing Company.

<sup>41</sup> RODRIGUES, F.O., Caracterização de filmes finos de nanocompósitos de poli(anilina) e nanotubo de carbono através da técnica de dessorção iônica. Dissertação de Mestrado, UFRJ/Instituto de Química, Rio de Janeiro, 2012.

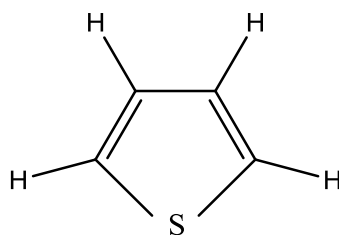
<sup>42</sup> SHIRAKAWA, H. *et al.* J. C. S. Chem. Com. (1977) 578.

definido como um par de cargas associada a uma grande distorção na rede. Estes também formam duas bandas, mas ambas ficam vazias. Estudos teóricos apontam que os estados bipolarons são mais estáveis que dois polarons, justificado pela repulsão eletrônica entre cargas semelhantes no mesmo sítio. As duas cargas dos bipolarons ficam deslocalizadas na estrutura, em diferentes sítios da cadeia polimérica. Na Figura 9 está representada a formação dos estados energéticos polarons e bipolarons para o polipirrol através da oxidação da cadeia polimérica.



**Figura 9:** Oxidações do polipirrol e seus estados polaron e bipolaron<sup>43</sup>.

Tiofeno é um composto heterocíclico aromático planar de quatro carbonos de hibridação  $sp^2$  e um átomo de enxofre, formando um anel de cinco membros (Figura 10). Comercialmente é um líquido incolor, inflamável, de toxicidade aguçada causando irritação nos olhos.



**Figura 10:** Estrutura química do tiofeno.

<sup>43</sup> BERTON, A. N. B. Eletropolimerização de o-aminofenol e caracterização dos filmes formados. Tese de doutorado. Universidade Federal do Paraná Curitiba-PR, 2005.

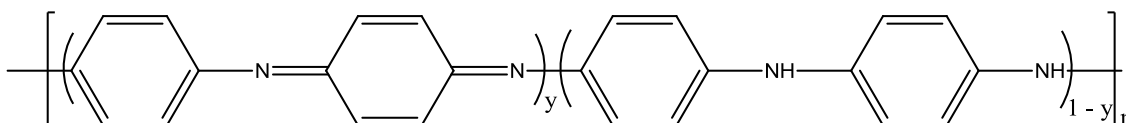
Os politiofenos estão entre os polímeros conjugados com potencial para aplicação em dispositivos eletrônicos orgânicos. São materiais que possuem boa estabilidade térmica e ambiental e podem ser usados como condutores elétricos, diodos emissores de luz, células fotovoltaicas dentre outras aplicações<sup>44</sup>.

A relativa facilidade de modificação das estruturas dos tiofenos por meio de funcionalizações tornam estes polímeros mais atrativos visto a possibilidade de ajuste das propriedades de interesse dos polímeros através de modificações<sup>45</sup>. Os derivados de politiofeno são exemplos de polímeros condutores intrínsecos de grande aplicação tecnológica devido à reunião de características como estabilidade térmica, possibilidade de processamento e condutividade elétrica. Associado a elas soma-se o custo relativamente baixo do monômero, baixa densidade e estabilidade ambiental<sup>46</sup>.

A polianilina (PANI) é um polímero condutor com estrutura conforme a representada na Figura 11. Dependendo do valor de ‘y’, a PANI pode apresentar os estados de oxidação:

- (i) Leucoesmeraldina;  $y = 0$  (isolante)
- (ii) Esmeraldina;  $y = 0,5$  (condutor)
- (iii) Pernigranilina;  $y = 1$  (isolante)

Características como condutividade elétrica ( $\sim 10 \text{ S cm}^{-1}$ ), alta estabilidade química na forma oxidada e protonada, facilidade de síntese, eletrocromismo (quando se varia o pH ou o potencial elétrico), baixo custo do monômero, rota sintética simples e alto rendimento de síntese<sup>47</sup> impulsionam a aplicação tecnológica da PANI no mercado.



**Figura 11:** Estrutura da polianilina em diversos estados de oxidação.

A PANI, assim como a maioria dos polímeros conjugados, é um material de difícil processabilidade (insufúveis e apresentam baixa solubilidade nos solventes convencionais). Esta característica limita a aplicação destes polímeros. Estratégias têm

<sup>44</sup> LI, F. & ALBERY, W. J. Journal of Electroanalytical Chemistry. 302, (1991) 279-284

<sup>45</sup> PANG, Y., LI, X., DING, H., SHI, G. & JIN, L. Electrochimica acta, 52, (2007), 6172–6177.

<sup>46</sup> BHADRA, Sambhu; KHASTGIR, Dipak. Synthetic Metals. 159, (2009).

<sup>47</sup> HEEGER, A. J. J. Phys. Chem. B, 105 (2001), 8475-8491.

sido utilizadas para melhorar a processabilidade da PANI, como a utilização de derivados substituídos da anilina<sup>48</sup>, a mistura de outros polímeros formando blends<sup>49,50,51</sup> e a dopagem feita com ácidos protônicos funcionalizados com grupos orgânicos, melhorando a solubilidade da PANI em solventes polares<sup>52</sup>. Com esta perspectiva de uso de ácidos funcionalizados para melhorar as propriedades de mistura da polianilina, é interessante pensar em um ácido que carregue outro grupamento polar ionizável de forma a propiciar uma melhor compatibilidade entre a PANI e matrizes poliméricas polares bem como melhorar a sua solubilidade em solventes polares e que apresentem menor toxicidade do que os solventes orgânicos tradicionais.

## 1.2. Fotofísica dos polímeros conjugados

Em condições padrões, as moléculas encontram-se no estado vibracional de menor energia (estado fundamental). Ao receber um fóton, as moléculas são promovidas para um estado energético de mais alta energia, chamado estado excitado, e para diversos níveis vibracionais e rotacionais deste estado eletrônico. Para os polímeros, vimos que este processo será resultado da transição  $\pi \rightarrow \pi^*$ . A relaxação energética de uma molécula pode ocorrer por via intramolecular ou intermolecular. Estes processos podem ser radiativos ou não-radiativos.

As transições nos polímeros conjugados ocorrem entre níveis rotacionais muito próximos, logo apresentam uma banda larga para os níveis vibracionais do primeiro estado eletrônico excitado<sup>33</sup>. No diagrama de Perri-Jablonski, Figura 12, estão representadas as transições dos possíveis estados excitados. Neste diagrama,  $S_n$  refere-se aos estados singletos enquanto  $T_n$  aos estados tripletos. O estado singlete  $S_0$  é o estado fundamental das moléculas<sup>53</sup>. Do nível de menor energia, uma molécula pode emitir fluorescência ao retornar a um dos níveis vibracionais ou rotacionais do estado fundamental de mesma multiplicidade tanto por processos unimoleculares quanto bimoleculares. Para os processos unimoleculares, o decaimento acontece via processo

<sup>48</sup> GAZOTTI, W. A. Jr; DE PAOLI, M. *Synth. Met.*, 80 (1996), 263-269.

<sup>49</sup> WANG, P. *et al* *Applied Surface Science*, 193 (2002), 36-45.

<sup>50</sup> BAE, W. J. *et al* *Synth. Met.*, 13, (2003), 239-244.

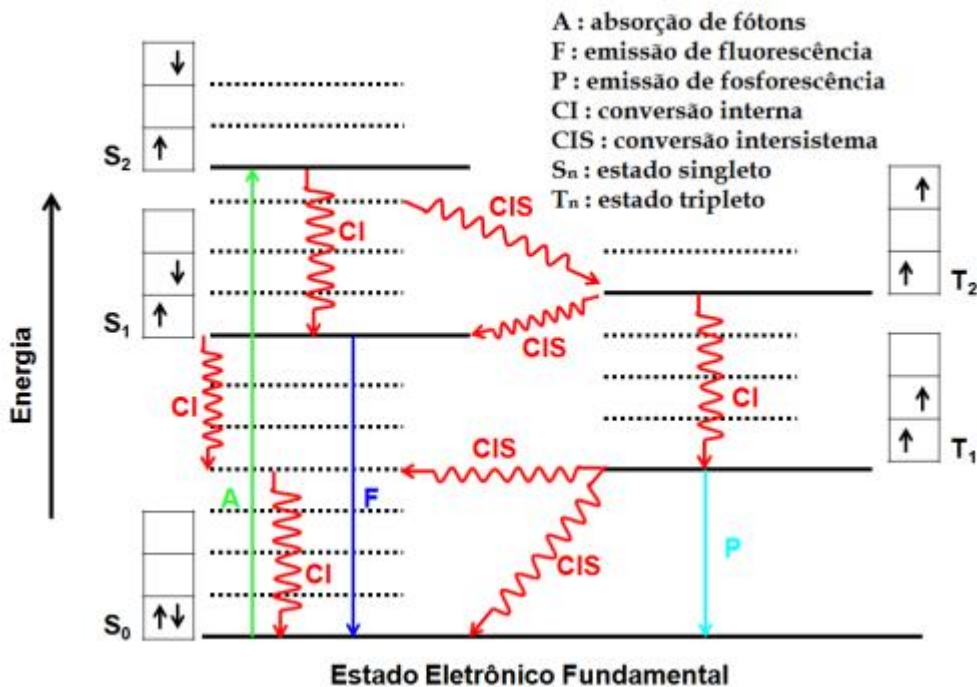
<sup>51</sup> CHWANG, C. P. *et al* *Synth. Met.*, 142(2004), 275-281.

<sup>52</sup> CAO, Y.; Smith, P.; HEEGER, A. J. *Synth. Met.*, 48, (1992), 91-97.

<sup>53</sup> BARFORD, W.. *Electronic and Optical Properties of Conjugated Polymers*, Oxford Science Publications, cap. 8, 2005.



radiativo. Já para os bimoleculares, o decaimento acontece para espécies agregadas formadas no estado excitado, como excímeros (associação de moléculas iguais) ou exciplexes (associação de moléculas diferentes)<sup>33,54</sup>.



**Figura 12:** Níveis eletrônicos (linhas sólidas) e os modos vibracionais (linhas pontilhadas) representados no Diagrama de Jablonski.

Moléculas eletronicamente excitadas normalmente retornam ao seu estado excitado mais baixo por relaxação vibracional rápida ou por conversões internas, que não produzem emissão de radiação. Desta forma, a fluorescência é proveniente da transição de um estado vibracional mais baixo do primeiro estado eletrônico excitado para um dos níveis vibracionais do seu estado eletrônico fundamental. Fluorescência ocorre por ocorrência de transições  $\pi^* \rightarrow n$  ou  $\pi^* \rightarrow \pi$ , sendo favorecida aquela que for menos energética<sup>55</sup>.

Cada transição representada no Diagrama de Jablonski está associada a um tempo de decaimento característico, como mostrado na Tabela 2. A velocidade com que estes eventos acontecem está relacionada com a escala temporal, sendo que a emissão por fluorescência ocorre numa escala de nanosegundos ( $10^{-9}$ ), enquanto a fosforescência numa escala bem maior, milissegundos (pode variar de  $10^{-3}$  a 10 s ou mais). Essa

<sup>54</sup> PARKER, C.A. Photoluminescence of Solutions. Amsterdam: American Elsevier, 1968.

<sup>55</sup> HOLLER, F. J. *et al.* Princípios de análise instrumental. 6ª Ed. Bookman.: São Paulo, 414-419, 2009.

diferença temporal pode ser justificada pelo fato da fosforescência ser uma transição proibida, enquanto a fluorescência ocorre por multiplicidade de spins. Após o cruzamento intersistema para o estado tripleto, as desativações podem ocorrer por conversão interna ou por fosforescência. A transição tripleto→tripleto que caracteriza a fosforescência é muito menos provável do que a transição singleto→singleto visto que aquela envolve a mudança de multiplicidade, logo uma menor probabilidade de acontecer, chamada transição proibida<sup>36,56</sup>.

**Tabela 2:** Tempo característico dos processos fotofísicos.

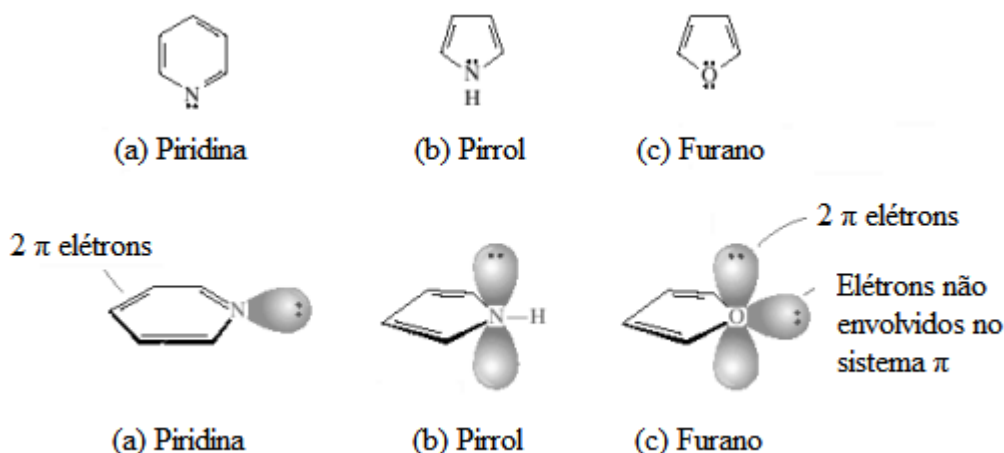
Processo fotofísico	Tempo / s
Absorção	$10^{-15}$
Relaxações vibracionais	$10^{-12} - 10^{-10}$
Tempo de vida do estado excitado / $S_1$	$10^{-10} - 10^{-7}$
Cruzamento intersistema	$10^{-10} - 10^{-8}$
Conversão interna	$10^{-11} - 10^{-9}$
Tempo de vida do estado excitado / $T_1$	$10^{-16} - 1$

A maioria dos hidrocarbonetos aromáticos não substituídos fluorescem em solução sendo que quanto maior o número de anéis e seu grau de condensação, maior a eficiência quântica de fluorescência. Heterocíclicos simples como a piridina, furano, tiofeno e pirrol não apresentam fluorescência<sup>36</sup>. No caso da piridina (Figura 13-a), ocorrem transições  $n \rightarrow \pi^*$ , o que explica o baixo rendimento de fluorescência desses materiais. A influência do solvente é um fator determinante para este rendimento visto que em solventes próticos surgem ligações de hidrogênio que afetam na energia de ligação atômica e por consequência possível inversão na energia de seus orbitais. As transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  presentes nesses solventes possuem menor energia, logo o rendimento quântico de fluorescência dessas transições é muito superior comparado a solventes derivados de hidrocarbonetos.

Em moléculas onde o nitrogênio encontra-se ligado ao anel (carbazol, indol e pirrol - Figura 13-b), os elétrons não ligantes atuam de forma similar às transições  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Como os orbitais não ligantes são perpendiculares ao plano do anel, é possível a interação destes orbitais com os orbitais  $\pi$  dos carbonos adjacentes. Desta forma, estas

<sup>56</sup> LEVINE, I. N. Físico- Química. 6ª Ed. LTC. v. 2, Rio de Janeiro. 267-268, 2012.

estruturas possuem um alto rendimento quântico, do mesmo modo como os heterocíclicos contendo o oxigênio (furano - Figura 13-c) e enxofre.

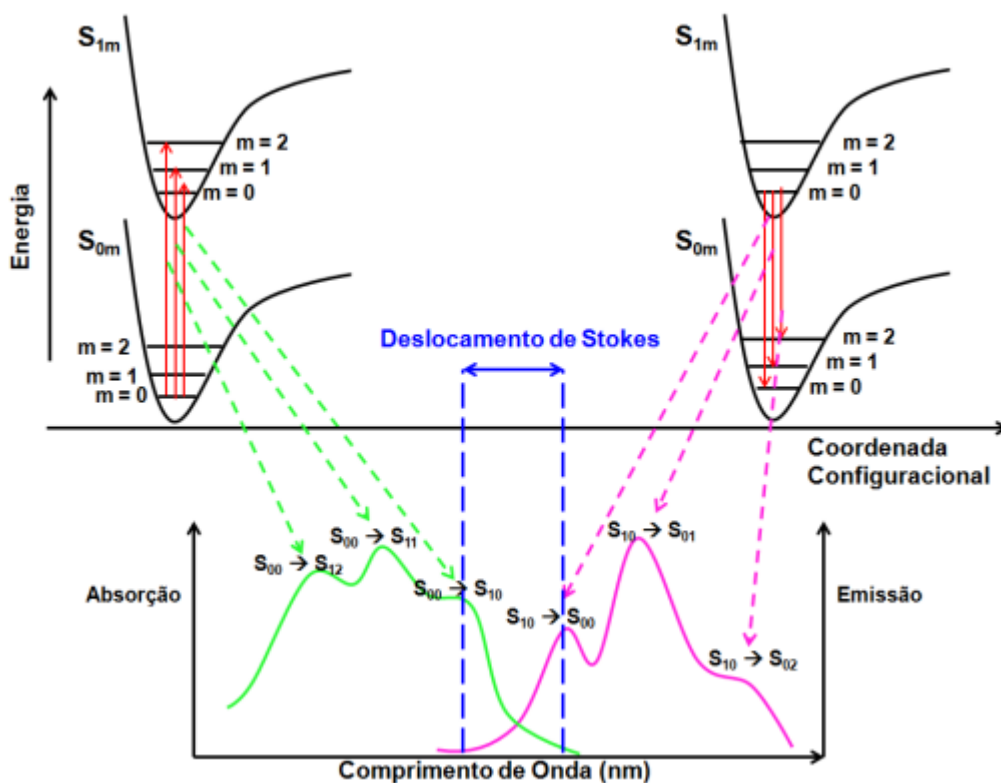


**Figura 13:** Alguns heterocíclicos e seus respectivos orbitais moleculares não ligantes<sup>19</sup>.

O modo vibracional das moléculas está diretamente relacionado com as possíveis transições eletrônicas entre os níveis energéticos das moléculas, sendo possível representar os processos de absorção e de emissão através do diagrama de Franck-Condon<sup>35,57</sup>. O princípio que rege este diagrama, chamado princípio de Franck-Condon, estabelece que a transição vibrônica mais provável de acontecer em dado processo fotofísico é aquela na qual as configurações nucleares do estado excitado e do estado fundamental devem ser iguais<sup>36</sup>.

Na Figura 14 está representado o estado fundamental,  $S_{0m}$ , e o estado excitado,  $S_{1m}$  de uma molécula em função da coordenada de configuração. Os modos vibracionais estão indicados pelo índice  $m$ . As transições ópticas entre os dois estados são indicadas pelas linhas sólidas verticais e se baseiam no fato de que algumas moléculas no estado fundamental, tendo maior quantidade de energia que outras, possuem núcleos mais afastados, favorecendo esta transição conhecida como transição de Franck-Condon.

<sup>57</sup> BREDÁS, J. L. *et al.* Adv. Mat. 8, (1996), 447.

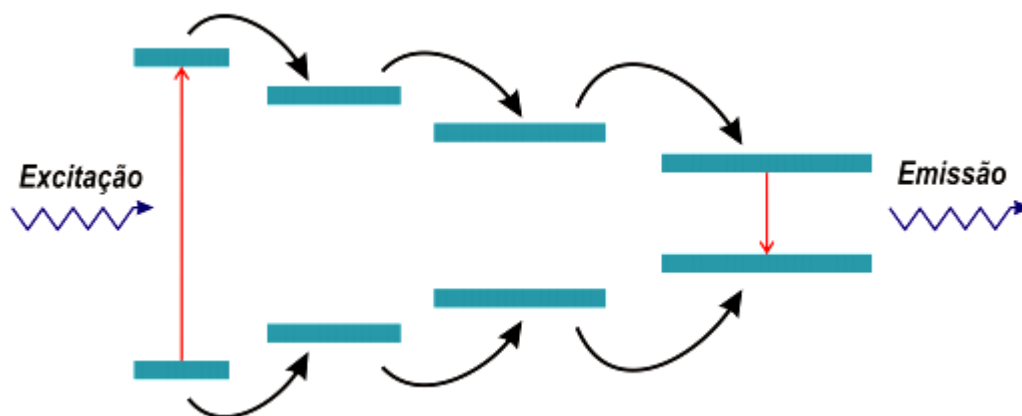


**Figura 14:** Diagrama de Franck-Condon: transições permitidas entre estados vibracionais fundamental e excitado. À esquerda o processo de absorção e à direita de emissão de uma molécula. Abaixo os espectros associados.

A diferença de energia observada entre os espectros de absorção é conhecida como deslocamento de Stokes. Este deslocamento é consequência da rápida relaxação da espécie excitada para níveis vibracionais mais baixos. Somado a este efeito têm-se a influência das interações específicas molécula-solvente, formação de complexos e transferência de energia que também contribuem para este deslocamento<sup>58</sup>. Reunidos, estes fatores justificam a não sobreposição total dos espectros de absorção e emissão.

A Figura 15 ilustra o processo de migração de energia de segmentos conjugados ao longo de uma cadeia polimérica. Neste processo, uma molécula ao absorver um fóton, passando para seu estado excitado, possui a opção de transferir essa energia para um segmento de mais baixa energia. Este processo pode acontecer em cadeia de forma que a migração de energia perpetue por um grande número de grupos equivalentes, chamado difusão espectral.

<sup>58</sup> GILBERT, A.; BAGGOTT, J. In *Essentials of Molecular Photochemistry*, Blackwell Scientific Publications, Oxford. 1991.



**Figura 15:** Esquema de migração de energia entre segmentos conjugados ao longo de uma cadeia polimérica conjugada.

O fenômeno de migração de energia pode ser comparado ao efeito antena. A estrutura molecular é crucial para a eficiência da transferência de energia entre os segmentos conjugados. A interação dipolo-dipolo presente nestes segmentos origina o mecanismo de transferência ressonante de Förster, não-radiativo rápido, e é dependente da posição, orientação relativa e da superposição entre seus estados energéticos<sup>59</sup>.

### 1.3. Síntese de polímeros conjugados

A aplicação de polímeros conjugados (PC) na construção de dispositivos emissores de luz requer a atenção a diversas características. As propriedades eletro-ópticas são fortemente dependentes de sua microestrutura e da morfologia, fatores relacionados com a presença de defeitos, reticulações, dentre outros. Neste contexto, frente às exigências estruturais requeridas para aplicação tecnológica dos PC, duas vias foram propostas para síntese destes materiais: (i) química e (ii) eletroquímica<sup>60</sup>. A obtenção de polímeros via síntese possibilita o favorecimento de estruturas com propriedades ópticas e elétricas melhoradas.

<sup>59</sup> GUILLET, J. Polymer photophysics and photochemistry. Cambridge University press. Cambridge, 1987.

<sup>60</sup> PUD, A. *et al.* Progress in polymer science. 28, 12, (2003), 1701-1753.

---

### 1.3.1. Métodos sintéticos químicos

Dentre os métodos de polimerização propostos para polímeros conjugados, a síntese via química<sup>61</sup> é a mais utilizada e a mais vantajosa industrialmente devido a possibilidade de produção em larga escala para muitas rotas de síntese e flexibilidade de adaptação das rotas para escala piloto ou escala industrial.

Dois tipos de rotas sintéticas são utilizados para o acoplamento C-C para produção de polímeros conjugados, sendo divididos de acordo com o tipo de acoplamento gerado. Uma dessas rotas acontece segundo as reações de acoplamento de Suzuki<sup>62,63,64</sup> e de Yamamoto<sup>65</sup>. A polimerização nestes casos acontece por acoplamento de aromáticos através de ligação simples  $\sigma$ , do tipo covalente, entre carbonos aromáticos na presença de catalisador.

A reação de acoplamento de Suzuki acontece entre uma arila boronada e um grupo arila halogenado na presença de catalisador de paládio. Esta reação representa um dos métodos mais utilizados em síntese orgânica por apresentar diversas vantagens, dentre elas não ser afetada pela presença de água (na maioria dos casos), possuir ampla faixa de tolerância a grupos funcionais e apresentar régio e estereoseletividade. Além disso, os subprodutos inorgânicos gerados na reação não são tóxicos e são facilmente removidos<sup>63</sup>.

O acoplamento de Yamamoto acontece entre duas arilas halogenadas utilizando complexos de níquel como catalisador<sup>66</sup>.

Outro tipo de rota sintética aplicado a polímeros conjugados acontece através das reações de acoplamento de Wittig<sup>67</sup>, Horner, Gilch e Knoevenagel<sup>68</sup>. Nestas reações forma-se unidade de vinileno entre carbonos aromáticos. Estas reações possibilitam o acoplamento C-C por meio de duplas ligações.

A reação de Wittig acontece entre um aldeído e uma cetona utilizando ileto de fósforo, formando um alceno. Um exemplo desta reação está apresentado na Figura 16.

---

<sup>61</sup> NALWA, H. S. Ed.; Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers; John Wiley & Sons, Chichester, 1997.

<sup>62</sup> MIYAURA, N. ; SUZUKI, A. Chem. Rev, 95, (1995), 2457-2483.

<sup>63</sup> SUZUKI, A. Journal of Organometallic Chemistry, 576, (1999), 147-168.

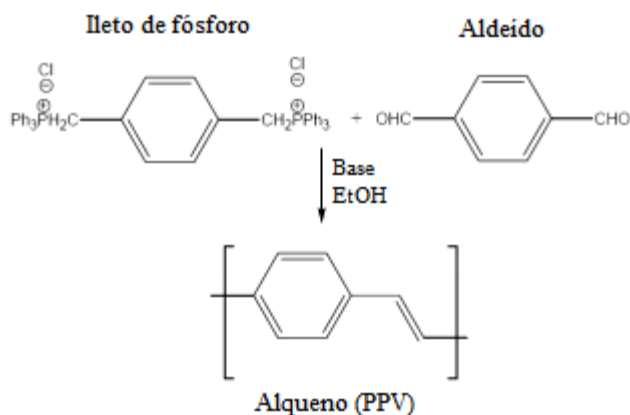
<sup>64</sup> KHOTA, S. *et al.* Tetrahedron, 58, (2002), 9633-9695.

<sup>65</sup> YAMAMOTO, T. *et al.* Macromolecules, 25, (1992), 1214-1223.

<sup>66</sup> OLIVIERA, P. M. *et al.* Química Nova, 29, (2006), 277-286.

<sup>67</sup> ACKERMANN, M.; BERGER, S. Tetrahedron, 61, (2005), 6764-6771.

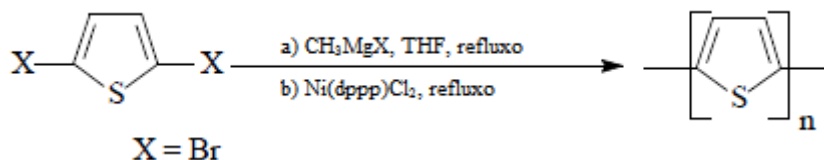
<sup>68</sup> MORATTI, S. C *et al.* Synthetic Metals, 71, (1995), 2117-2120.



**Figura 16:** Síntese do poli(p-fenilenovinileno) (PPV) via reação de Wittig.

O método de poliadição também é comumente utilizado, baseando-se na oxidação do monômero através de um agente oxidante, levando à formação de íons-radicaís e posterior acoplamento destes monômeros<sup>69</sup>.

Reações de polimerização via acoplamento de Grignard (Figura 17), possibilitam a formação de polímeros com alta regioregularidade. Esta reação ocorre através da formação intermediária de organo-lítio seguido de uma transmetalção com um organomagnésio de Grignard, catalisado por cloreto de difenilfosfino níquel  $\text{Ni(dppp)Cl}_2$ <sup>70</sup>.



**Figura 17:** Esquema da polimerização do tiofeno via acoplamento de Grignard.

Inconvenientes são encontrados em relação a algumas rotas quando se faz necessário a isenção de umidade para efetivação das reações sintéticas. A purificação pode ser um inconveniente da síntese via química, pois pode ser trabalhosa e ter alto gasto com solventes, além de maior custo.

<sup>69</sup> RONCALI, J. Chemical Reviews. 92, (1992), 711-738.

<sup>70</sup> MCCULLOUGH, R. D.; LOWE, R. D. Chemical Communications, (1992), 70-72.

---

### 1.3.2. Métodos sintéticos eletroquímicos

Outra rota utilizada para obtenção de PC é por via eletroquímica, as chamadas eletrodeposições. Por este método filmes poliméricos são formados sobre eletrodos metálicos ou semicondutores. A célula eletroquímica usual consiste num sistema com 3 eletrodos sendo eles: (i) eletrodo de trabalho - ET, onde o polímero será depositado; (ii) contra-eletrodo - CE e (iii) eletrodo de referência - ER. Estes eletrodos são imersos em uma solução monomérica em meio eletrolítico onde o potenciostato é o encarregado de aplicar diferença de potencial ou corrente na célula para que decorra a eletropolimerização. Os filmes formados possuem dimensões limitadas de acordo com o eletrodo e com a carga utilizados na síntese. Fatores como concentração do monômero e dos sais eletrolíticos e a densidade de carga influenciam diretamente na possibilidade de produção contínua de polímeros conjugados por este método.

A eletropolimerização tem estequiometria eletroquímica entre 2,2 e 2,6 F mol<sup>-1</sup>, dependendo do polímero e das condições de síntese. Durante a polimerização são consumidos 2,0 F mol<sup>-1</sup>, sendo a carga excedente utilizada no processo de dopagem dos polímeros que ocorre simultaneamente à síntese<sup>71</sup>.

Na Figura 18 pode ser vista a representação do mecanismo geral de polimerização de compostos heterocíclicos aromáticos. Inicialmente o monômero é oxidado formando um cátion radical. A união de dois cátions radicais origina uma estrutura bicátion que, após ter suas cargas estabilizadas, novamente é oxidada. A cadeia polimérica cresce progressivamente pela união dos cátions radicais formados no meio. O polímero atua como um eletrófilo e reage com o monômero numa reação de substituição aromática.

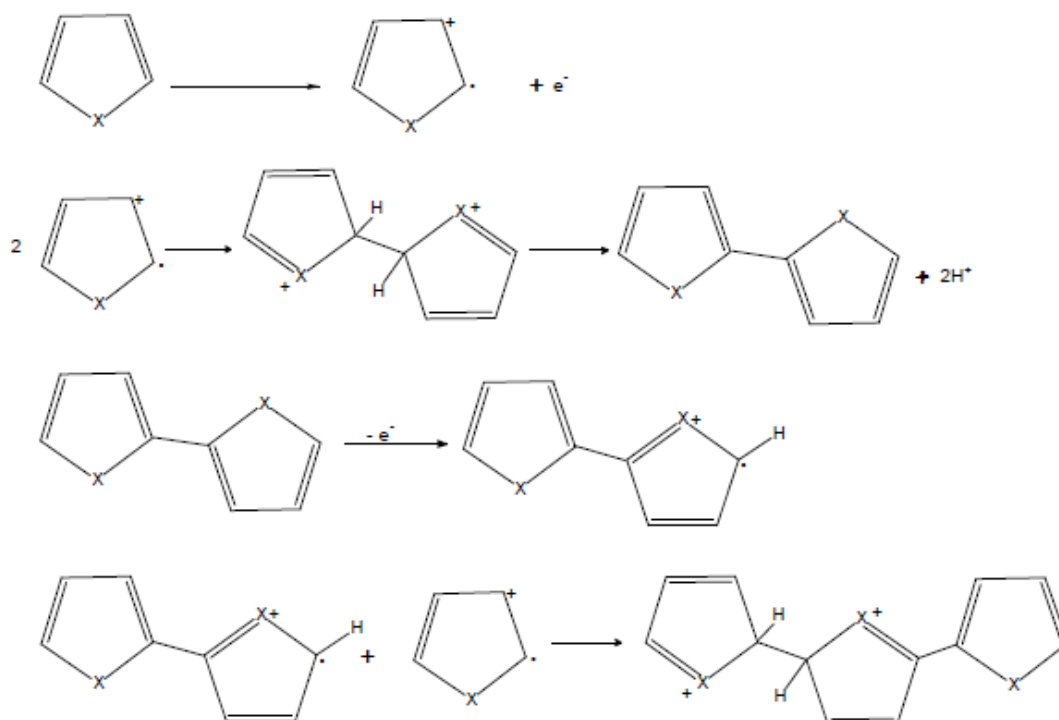
A polimerização por via eletroquímica oferece vantagem em relação à polimerização química por ser mais rápida e por produzir diretamente o polímero, dispensando as etapas de purificação. Para isso, faz-se necessário um rigoroso controle das condições aplicadas ao meio reacional e da concentração das soluções utilizadas durante o procedimento de eletrosíntese<sup>72</sup>.

---

<sup>71</sup> ZOPPI, R. A.; DE PAOLI, M. -A.; Quím. Nova 16, (1993) 560.

<sup>72</sup> MAIA, D. J. *et al.* Química Nova, 23, 2, (2000), 204-215.





**Figura 18:** Mecanismo geral de eletropolimerização para heterocíclicos aromáticos.

O grau de conjugação está diretamente ligado à estabilidade do cátion radical do monômero. Quando o cátion-radical é muito estável, ele pode difundir-se do eletrodo de trabalho para o meio reacional na forma de oligômeros, podendo ser solúvel no meio ou apresentar-se na forma de precipitado. Já os cátions-radicais muito reativos podem sofrer reações não preferenciais no estudo. As condições de síntese influenciam fortemente as propriedades elétricas e físico-químicas dos materiais eletrossintetizados, sendo essas condições: concentração do monômero, natureza do meio eletrolítico, temperatura, solvente, dentre outros<sup>73,74,75</sup>.

Apesar da desvantagem da eletropolimerização produzir uma menor quantidade de material, este método mostra-se vantajoso por dispensar do tratamento de purificação após a síntese como requerido na síntese química. Outra vantagem da eletropolimerização é a capacidade de controle da espessura do filme visto ser este parâmetro correlacionado com densidade de carga e/ou tempo de síntese, ambos estabelecidos previamente pelas condições de deposição. Em se tratando de eletrodos

<sup>73</sup> SKOTHEIM T. A.; Handbook of Conducting Polymers, Marcel Dekker, Nova Iorque, 1986.

<sup>74</sup> WAN, M.; Synth. Met. (1989), 31, 51.

<sup>75</sup> TAN, K. L.; *et al.* J. Phys. Chem. Solids. 52, (1991), 673.

modificados, a eletropolimerização também mostra-se promissora já que o polímero condutor será produzido diretamente aderido à superfície<sup>76</sup>.

Dentre os métodos de eletropolimerização, podemos citar os métodos potenciostáticos (cronopotenciometria) e potenciodinâmicos (voltametria cíclica).

A voltametria é uma técnica eletroanalítica baseada nos fenômenos que ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e a solução adjacente. As informações sobre o analito são obtidas através da corrente elétrica gerada entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo ao ser aplicada uma diferença de potencial<sup>77</sup>. A partir da corrente gerada é possível extrair informações dos eletrodos, das espécies eletroativas contidas no eletrólito e informações referentes às condições de funcionamento da célula eletroquímica.

A voltametria cíclica, dentre as voltametrias, é a técnica eletroanalítica mais comumente usada para obtenção de parâmetros eletroquímicos qualitativamente. É uma técnica vantajosa por apresentar rápido processamento e por fornecer informações sobre a termodinâmica do processo de oxidação-redução, a cinética das reações, os processos de transferência de carga e massa e sobre os processos adsorptivos.

Em cronopotenciometria, uma corrente externa fixa é aplicada num eletrodo de trabalho e é coletado o registro do potencial que flui na célula em função do tempo. Esta técnica permite controlar parâmetros como a carga eletrodepositada e por consequência a espessura formada, além da cinética da reação. Uma análise detalhada permite a observação do processo de nucleação do analito<sup>78</sup>.

#### 1.4. Dispositivos orgânicos emissores de luz

O cenário tecnológico e de pesquisa em ciência aponta uma promissora participação dos polímeros conjugados na construção de dispositivos optoeletrônicos<sup>79,80,81</sup>. Os dispositivos orgânicos emissores de luz, também chamados de OLEDs (*Organic light-emitting diodes*), mostram que filmes finos de polímeros

<sup>76</sup> COROPCEANU, V. *et al.* Chem. Rev. 107, (2007), 926-925.

<sup>77</sup> SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A.; Princípios de análise instrumental, 5a. ed. Bookman: Porto Alegre, 2002.

<sup>78</sup> TANG, H. *et al.* Thin Solid Films. 515, (2006) 2447-2451.

<sup>79</sup> CHO, A. R. *et al.* Synth. Met. 193, (2014), 77-80.

<sup>80</sup> PRASAD, S. Organic light-emitting diodes. Materials, devices and applications. 548-571, 572, 2013.

<sup>81</sup> MEYER, J. GÖRN, P. RIEDL, T. Materials, devices and applications. (2013), 512-547, 548e.

conjugados podem ser uma alternativa viável para construção desses sistemas ópticos e eletrônicos.

Os dispositivos orgânicos emissores de luz podem ser formados tanto por moléculas orgânicas de baixo peso molecular quanto de alto peso molecular. Os OLEDs construídos a partir de polímeros, portanto de moléculas orgânicas de alto peso molecular, possuem a vantagem de não formarem estados cristalinos ao formar os filmes poliméricos, o que prejudicaria o contato eletrodo/polímero. As moléculas de baixo peso molecular aplicada aos dispositivos são favoráveis devido à pureza do material depositado no eletrodo por terem estrutura química muito bem definida<sup>82</sup>.

A eficiência global de dispositivos à base de semicondutores orgânicos  $\pi$ -conjugados está diretamente relacionada ao transporte de carga e, portanto, ao acoplamento eletrônico na estrutura dos materiais<sup>83</sup>. A aplicação dos polímeros condutores em diferentes dispositivos está relacionada com as propriedades intrínsecas de cada um, conforme representado na Tabela 3.

**Tabela 3:** Algumas aplicações para polímeros condutores<sup>35</sup>.

<b>Aplicação</b>	<b>Fenômeno</b>	<b>Uso</b>
<b>Eletrodos</b>	Transferência de carga	Baterias recarregáveis, sensores e capacitores
<b>Dispositivos electrocrômicos</b>	Variação de com aplicação de potencial	Janelas inteligentes
<b>Músculos artificiais</b>	Movimentação mecânica de um filme pela aplicação de potencial	Transdutor mecânico para robótica
<b>LEDs</b>	Emissão de luz	Monitores e mostradores
<b>Protetor antiestático</b>	Eliminação de carga estática	Microeletrônica
<b>Anticorrosivos</b>	Proteção contra corrosão	Tintas
<b>Células solares</b>	Transformação de energia luminosa em energia elétrica	Fonte alternativa de energia
<b>Blindagem eletromagnética</b>	Absorção de radiação (diminui interferência nos equipamentos eletrônicos)	Marinha, aeronáutica e telecomunicação

<sup>82</sup> AKCELRUD, L. Progress in Polymer Science. 28, 6, (2003), 865-972.; KIM, D.Y. *et al.* Progress in Polymer Science 25, (2000), 1089.

<sup>83</sup> COROPCEANU, V. *et al.* Chem. Rev. 107, (2007), 926-925.

Hoje os dispositivos baseados no silício (Si) possuem tecnologia bem estabelecida e eficiência da ordem de 25%. Contudo, para a geração de eletricidade em escala comercial o principal obstáculo enfrentado por este tipo de dispositivo ainda reside no custo considerado elevado<sup>84</sup>. A baixa eficiência das OLEDs em comparação às fotocélulas de Si pode ser compensada pela utilização de dispositivos com maiores áreas o que é possível uma vez que os polímeros utilizados podem ser processados como filmes finos.

As propriedades ópticas dos dispositivos orgânicos são o resultado das modificações nos estados eletrônicos dos PCs. Assim, ao modular o estado eletrônico do polímero, podem-se obter materiais com aplicações específicas que estão relacionadas com suas propriedades eletrônicas/ópticas, sendo ponto de partida para construção de dispositivos optoeletrônicos<sup>85</sup>. O eletrocromismo é o resultado da geração de diferentes bandas de absorção eletrônicas na região do visível devido às mudanças nos estados redox de um material, podendo ocorrer mudança entre um estado transparente e um colorido ou entre dois estados coloridos, ou seja, mudam suas propriedades ópticas sob inserção/extração de carga.

Dispositivos eletrocromicos é um exemplo de aplicação prática do eletrocromismo. Estes dispositivos vêm sendo estudados por apresentarem diversas vantagens frente às janelas e visores de cristais líquidos, como alto contraste óptico com contínua variação de transmitância, independência em relação ao ângulo de visão, memória óptica, estabilidade aos raios ultravioletas, além de ampla operação em variadas faixas de temperatura<sup>85</sup>.

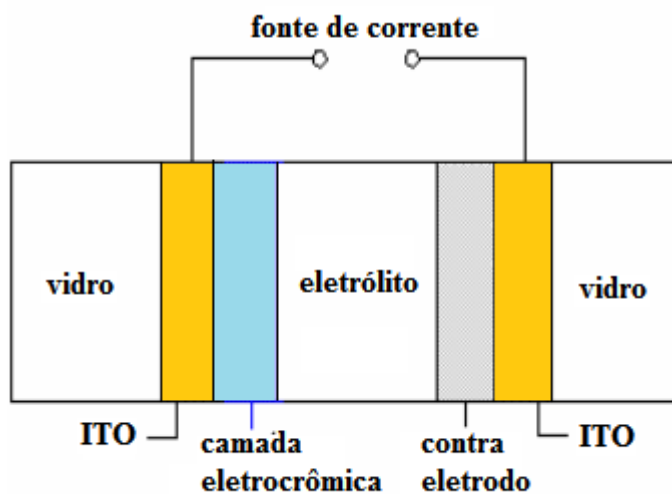
Podem ser citadas quatro principais aplicações de dispositivos eletrocromicos:

- (i) Janelas eletrocromicas: controle da transmissão em ambientes internos de comprimentos de ondas do ultravioleta ao infravermelho próximo;
- (ii) Displays;
- (iii) Retrovisores com reflexão variável para aplicação em veículos;
- (iv) Superfícies com emissão térmica variável para refletir no infravermelho.

<sup>84</sup> ANEEL. Atlas de energia elétrica do Brasil. Brasília: ANEEL, 2005.

<sup>85</sup> LEE, H. J. & PARK, S. Journal of Physical Chemistry B. 108, (2004), 16365-16371.

A montagem convencional para dispositivos electrocrômicos está apresentada na Figura 19. O dispositivo é constituído de cinco camadas, sendo elas: vidro/CT/CEL/EL/CE/CT/vidro, onde CT – condutor transparente, geralmente ITO (óxido de estanho dopado com índio) ou FTO (óxido de estanho dopado com flúor), CEL – camada electrocrômica, EL – eletrólito e CE – contra eletrodo. Uma mudança de coloração persistente e reversível é observada ao ser aplicada uma diferença de potencial nestes dispositivos, atribuída a uma reação de oxidação/redução característica dos materiais<sup>86</sup>.



**Figura 19:** Representação esquemática de um dispositivo electrocrômico.

O óxido de índio e estanho (ITO) é muito usado como ânodo em dispositivos por diversas características como: transparente à luz visível, alta função trabalho (4,5-5,0 eV)<sup>87</sup>, resistividade que pode chegar a  $1-3 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ , transmissão óptica entre 80 - 90% na região do visível e fácil preparo para grandes superfícies<sup>88,89,90</sup>.

Os materiais electrocrômicos podem ser separados em duas grandes classes: inorgânicos ou orgânicos, dentro destas ainda podem ser subdivididos como óxidos de metais de transição, sais de bipyridina e polímeros condutores.

<sup>86</sup> OLIVEIRA, S. C.; TORRESI, R. M. *Química Nova*, 23, 1 (2000) 79-87.

<sup>87</sup> YILMAZ, O.F.; CHAUDHARY, S.; OZLAN, M. *Nanotechnology*, 17, (2006), 3662-3667.

<sup>88</sup> QI, W. et al. *Materials letters*, 107, 15 (2013), 60-63.

<sup>89</sup> YUN, J.; KIM, J. *Materials letter*, 70, 1 (2012), 4-6.

<sup>90</sup> LIN, H.; LI, C.; LIU, S. *Optics and lasers in engineering*, 48, 10, (2010), 1008-1011.

Grande parte dos polímeros condutores possui propriedades eletrocromicas. Polímeros que apresentam a energia de gap ( $E_g$ )  $\geq 3,0$  eV são opticamente transparentes ou fracamente coloridos quando desdopados (não dopados) e fortemente coloridos no seu estado dopado, exibindo assim bom contraste óptico e razoável tempo de resposta na mudança de cor. Ao contrário, os polímeros com  $1,5 \leq E_g \leq 2,0$  eV são fortemente coloridos quando desdopados e fracamente coloridos no estado dopado<sup>91</sup>. Em sua forma oxidada, eles são dopados com contra-íons (dopagem p) e apresentam elétrons  $\pi$  delocalizados, para os quais a  $E_g$  determina as propriedades ópticas desses materiais. Modificações nas unidades monoméricas podem alterar suas propriedades espectrais.

Dentro da classe dos polímeros condutores “clássicos”, as propriedades eletrocromicas do polipirrol, polianilina, politiofenos e seus oligômeros são amplamente reportadas<sup>92</sup>. O eletrocromismo da polianilina foi primeiramente observado em 1876 por Goppelsröder, sendo suas propriedades elétricas e eletrocromicas dependentes não apenas do seu estado de oxidação, mas também de sua protonação, podendo apresentar diversas colorações como violeta, verde e amarelo. O poli(3,4-etilenodioxítiofeno) - PEDOT destaca-se dentre os politiofenos por apresentar propriedades de interesse para aplicação em dispositivos, como alta transparência na região do visível e boa estabilidade térmica, sendo alvo de várias pesquisas e interesse comercial<sup>93</sup>.

---

<sup>91</sup> NEVES, S. Thin Solid Films. 460, (2004), 300.

<sup>92</sup> ARGUN, A. *et al.* Adv. Mater. 14, (2002), 717.

<sup>93</sup> GROENENDAAL, L.; *et al.* Adv. Mater. 12, (2003), 481.

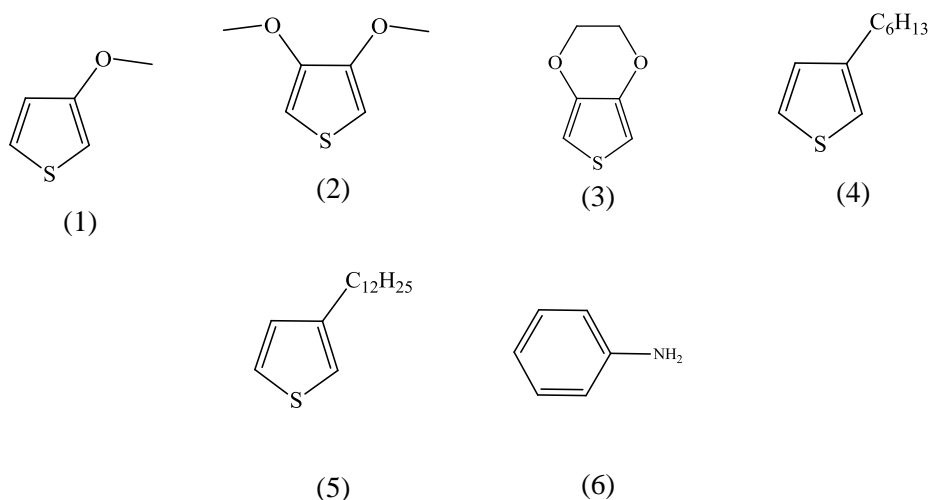
---

**OBJETIVOS**

O objetivo principal deste trabalho consistiu na obtenção de polímeros derivados de tiofenos  $\beta$ -substituídos e da anilina por via eletroquímica e posterior caracterização físico-química, óptica e morfológica dos polímeros. Foram analisadas as propriedades eletroquímicas e electrocromáticas dos materiais propostos para avaliação do potencial de aplicação destes materiais em dispositivos electrocromáticos.

Dentre os objetivos específicos propostos neste projeto, pode-se citar:

1. A síntese eletroquímica de polímeros derivados do tiofeno substituídos na posição 3 e da anilina. Os monômeros utilizados neste trabalho foram: 3-metóxitiofeno – (MOT) (1), 3,4-dimetóxitiofeno – (DMOT) (2), 3,4-etilenedióxitiofeno – (EDOT) (3), 3-hexiltiofeno – (HT) (4), 3-dodeciltiofeno – (DDT) (5) e anilina – (ANI) (6) (Figura 20).



**Figura 20:** Estruturas químicas dos monômeros tiofenos e da anilina estudados.

2. A caracterização físico-química, óptica, morfológica, eletroquímica e espectroeletroquímica dos polímeros preparados.
3. A seleção dos polímeros com melhores respostas para construção de um dispositivo electrocromático orgânico flexível.

---

## CAPÍTULO 2 - PARTE EXPERIMENTAL

Os experimentos eletroquímicos foram realizados utilizando-se o potenciostato Palm Sens, seguindo uma configuração de três eletrodos. Todas as medidas foram realizadas em atmosfera inerte de nitrogênio (N<sub>2</sub>). As soluções dos monômeros, após serem preparadas, permaneceram em ultrassom de banho por 30 min.

### 2.1. Síntese e caracterização eletroquímica dos polímeros

Os monômeros estudados foram: 3-metóxitiofeno (MOT), 3-dimetóxitiofeno (DMOT), 3,4-etilenodióxitiofeno (EDOT), 3-hexiltiofeno (HT) e 3-dodeciltiofeno (DDT) (Aldrich, 97%). A anilina (ANI, Aldrich) foi previamente destilada à pressão reduzida.

Utilizou-se uma célula eletroquímica de um compartimento com uma configuração de três eletrodos, sendo eles: eletrodo de trabalho (ET) de platina (área = 0,0113 cm<sup>2</sup>), contra eletrodo (CE) de platina (área = 5,25 cm<sup>2</sup>) e eletrodo de referência (ER) um fio de prata (Ag/Ag<sup>+</sup>).

Para os monômeros MOT e DMOT, o eletrólito consistiu de 0,1 mol L<sup>-1</sup> de NaClO<sub>4</sub> em 3:1 H<sub>2</sub>O/ACN, enquanto para os demais monômeros foi utilizada solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de NaClO<sub>4</sub> em ACN anidra<sup>94</sup>.

Os estudos iniciais envolveram soluções diluídas de 0,002 mol L<sup>-1</sup> dos monômeros nos eletrólitos citados anteriormente. O potencial de oxidação dos monômeros foi determinado por voltametria cíclica entre 0 e 2V a uma velocidade de varredura de 50 mV s<sup>-1</sup>.

Para as eletropolimerizações, empregou-se 35 mmol L<sup>-1</sup> dos monômeros alcóxitiofenos, MOT, EDOT e DMOT, concentração pré-estabelecida em outros trabalhos do grupo<sup>95</sup>. Para a obtenção dos poli(3-alciltiofenos) empregou-se uma concentração de 50 mmol L<sup>-1</sup> do DDT e 0,1 mol L<sup>-1</sup> do HT. Todas as soluções dos monômeros foram preparadas utilizando as soluções de eletrólito.

---

<sup>94</sup> WILLIAMS, D. B. G; LAWTON, M. *Joc Article*. 12, (2010) 8351-8354.

<sup>95</sup> ALVES, M. R. A. *et al. Synt. Met.* 160, (2010) 22-27.



Os polímeros foram obtidos por técnica potenciodinâmica (VC) a temperatura ambiente, empregando de 20 ciclos e velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Após as polimerizações, o eletrodo de trabalho contendo o polímero foi lavado com água destilada ou ACN e transferido para outra célula de medida contendo o eletrólito livre de monômero. Estes filmes foram submetidos a caracterizações eletroquímicas por VC, variando-se a velocidade de varredura entre 10 e  $150 \text{ mV s}^{-1}$ .

### 2.1.1. Síntese e caracterização eletroquímica da polianilina

Como eletrólito suporte empregou-se  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  HCl/água deionizada. A polianilina (PANI) foi obtida através da voltametria cíclica (VC), 20 ciclos à velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Após a eletropolimerização, o eletrodo de trabalho foi lavado com água deionizada e inserido em uma célula contendo solução aquosa  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  HCl, onde a PANI foi estudada em diferentes velocidades de varredura entre 10 e  $150 \text{ mV s}^{-1}$ .

## 2.2. Caracterização físico-química dos polímeros

Para obtenção dos polímeros em quantidade suficiente para proceder com as caracterizações, sucessivas eletropolimerizações seguindo os procedimentos descritos anteriormente foram realizadas. Os polímeros obtidos foram removidos da superfície do ET com auxílio de uma espátula, armazenados em frascos âmbar e colocados em dessecador sob vácuo durante 48 horas.

### 2.2.1. Espectroscopia na região do Infravermelho

As análises na região do infravermelho (IV) foram utilizadas para verificar a obtenção dos polímeros. Para isso utilizou-se um espectrômetro na região do infravermelho Thermo Scientific Nicolet 380 FT-IR pertencente NIEAMBAV / DQ-UFMG por ATR (Refletância Total Atenuada - cristal de ZnSe). As análises foram realizadas com amostras dos polímeros na forma de pó visto que a análise por ATR dispensa preparo de amostra.

### 2.2.2. Análise termogravimétrica

Na termogravimetria, determina-se a variação da massa da amostra em função da temperatura e/ou tempo à medida que esta é submetida a uma programação controlada de temperatura. A TGA foi realizada no equipamento TA Instruments TGA Q5000 do Grupo de Materiais Poliméricos Multicomponentes do Departamento de Química – UFMG.

O procedimento seguiu o seguinte protocolo: 10 °C/mim de 0°C até 1000 °C, atmosfera de N<sub>2</sub>.

### 2.2.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para conhecer a morfologia dos filmes obtidos, amostras obtidas sobre ITO foram caracterizadas por MEV. Cabe ressaltar que as lâminas de ITO, foram cuidadosamente limpas com sabão neutro e secas com N<sub>2</sub> para garantir a obtenção de filmes homogêneos e a ausência de contaminações/impurezas nas imagens obtidas.

As medidas foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura Superscan Shimadzu SSX-550 pertencente ao CEFET-MG em colaboração com o professor Claudinei Rezende Calado. Na Figura 21-a podem ser visualizados os filmes recém-preparados colocados no porta-amostras. O contato elétrico das lâminas de ITO com o porta-amostras foi realizado por um fio de cobre.



**Figura 21:** (a) Filmes obtidos sobre ITO posicionados no porta-amostra; (b) Equipamento utilizado nas análises MEV.

---

#### 2.2.4. Espectroscopia de fluorescência dos polímeros em solução

Utilizando um equipamento Varian Cary Eclipse e uma cubeta de quartzo (1x1 cm), amostras dos polímeros em estudo tiveram os perfis de absorção e emissão determinados. As amostras foram medidas em solução (1 mg : 5 mL), empregando tetrahidrofurano (THF) como solvente. Para garantir a total solubilização das amostras, as soluções foram mantidas em banho de ultrassom por 2 horas.

Inicialmente foram registrados os espectros de absorção para cada amostra de forma a determinar o comprimento de onda referente ao máximo de absorção da amostra e, em seguida a amostra foi excitada neste valor de absorção, pelo posicionamento do monocromador no comprimento de onda especificado, fornecendo como resposta seu espectro de emissão.

### 2.3. Espectroeletróquímica na região do visível

Seletividade, rapidez e sensibilidade com baixo custo são características que tornam as técnicas eletroanalíticas de grande interesse no estudo de processos que ocorrem em sistemas eletroquímicos. Porém quanto à elucidação de processos que ocorrem na superfície dos eletrodos as medidas eletroquímicas sozinhas nem sempre são tão eficientes. Nesse contexto, as medidas espectroeletróquímicas (uma combinação de uma técnica espectroscópica com uma técnica eletroquímica) mostram-se de grande valia<sup>96</sup>.

Filmes finos poliméricos foram depositados sobre ITO (Delta Technologies; (7 x 50 x 0,7 mm), resistência 8-12  $\Omega$ ), empregando a cronopotenciometria (2 mA cm<sup>-2</sup>). A voltametria cíclica foi previamente testada para obtenção dos filmes, porém não foi obtido sucesso devido à maior resistência do ITO frente ao eletrodo de platina, dificultando a formação de filmes nas concentrações utilizadas neste trabalho. A pequena formação de polímero por VC ocorria de forma pontual sobre a superfície da lâmina de vidro contendo ITO.

Os tempos de deposições foram distintos entre os diferentes monômeros (Tabela 4). Estas variações ocorreram devido aos diferentes tempos necessários para que cada

---

<sup>96</sup> BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. *Electrochemical Methods, Fundamentals and applications*, J. Wiley & Sons, New York, 2ed. 2001.

monômero levasse à obtenção de um filme homogêneo e que apresentasse leituras reproduzíveis nas medidas de absorção óptica.

**Tabela 4:** Tempo empregado nas eletropolimerizações por cronopotenciometria.

	MOT	EDOT	DMOT	ANI	HT	DDT
<b>Tempo / s</b>	20	20	40	20	50	50

Baseado nos tempos de eletrodeposição e utilizando a densidade de carga ( $Q_p$ ) e o fator de proporcionalidade (F) igual a  $2 \times 10^{-4}$  (para os politiofenos<sup>97</sup>), foi determinada matematicamente a espessura teórica (L) dos filmes em estudo segundo a equação:

$$L = Q_p \text{ (mC cm}^{-2}\text{)} \cdot F$$

Para o PMOT e PEDOT a espessura encontrada foi de 21  $\mu\text{m}$  e para o DMOT de 10,5  $\mu\text{m}$ . Para os poli(alquítiofenos) a espessura utilizada foi de 8,4  $\mu\text{m}$ .

Os sais empregados como eletrólitos bem como as concentrações para as soluções dos poli(alcóxitiofenos) e para a polianilina foram os mesmos descritos nos estudos eletroquímicos iniciais. Contudo, as soluções de monômero para os poli(3-alquítiofenos) foram preparadas em solvente nitrobenzeno ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ ) utilizando 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  de tetrafluoroborato de tetrabutílamônio ( $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ ) como eletrólito. Os experimentos foram realizados a baixas temperaturas ( $\sim 5^\circ\text{C}$ ) a fim de se otimizar parâmetros cinéticos para favorecer a difusão das cadeias no meio reacional, formando filmes mais homogêneos. As condições experimentais para estas análises foram determinadas após exaustivos estudos para conseguir um melhor controle cinético da eletropolimerização sobre o eletrodo de ITO.

### 2.3.1. Medidas espectroeletroquímica

Os filmes eletrodepositados sobre ITO foram inseridos em uma cubeta de quartzo (1 x 1cm) contendo a solução do eletrólito referente a cada polímeros (0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{NaClO}_4$  em 3:1  $\text{H}_2\text{O}/\text{ACN}$  para PMOT e PDMOT; 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{NaClO}_4$  em ACN anidra para PEDOT, solução de HCl 1,0 mol  $\text{L}^{-1}$  para PANI e 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  em ACN anidra para PHT e PDDT) . Na mesma cubeta foram adaptados um eletrodo auxiliar de platina e um fio de prata como eletrodo de referência ( $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ), constituindo-se assim uma célula eletroquímica. Esta célula foi inserida em um

<sup>97</sup> SOARES, L. C., Estudo eletroquímico da transferência de carga em polímeros conjugados, Dissertação de Mestrado, UFMG, Departamento de Química, 1997.

espectrofotômetro Perkin Elmer modelo Lambda 25 e foi conectada no potenciostato Palm Sens.

Antes de cada medida de absorção no visível a amostra em estudo foi condicionada por 60 segundos em um potencial fixo, sendo que os valores do potencial foram variados com incrementos de 0,1 V. Após o condicionamento, os filmes foram submetidos a medidas de absorção óptica na região do visível. Uma placa de ITO imersa em solução de eletrólito numa cubeta foi colocada no compartimento de referência do equipamento a fim de descontar a influência do substrato e do eletrólito na medida realizada.

A evolução da coloração dentro da faixa de eletroatividade do filme polimérico foi acompanhado por fotos a fim tornar visível neste trabalho a mudança observada.

### 2.3.2. Cronoabsorimetria

Para estas medidas empregou-se um espectrômetro UV-Visível modelo Cary 100 Bio / DQ - UFMG, e um potenciostato Autolab Potenciostato / Galvanostato modelo PGSTAT204 pertencente ao Laboratório de Materiais e Pilhas a Combustível (LAMPAC / DQ-UFMG) (Figura 22).

Estas medidas foram realizadas nestes equipamentos pelo fato do espectrofotômetro utilizado nas análises iniciais ter apresentado problemas técnicos e o Palm Sens não apresentou sensibilidade em corrente adequada para as medidas pretendidas.

Uma montagem de célula eletroquímica em cubeta de quartzo semelhante à descrita anteriormente foi utilizada. Nessa série de experimentos mediu-se simultaneamente a variação das propriedades ópticas de cada filme em estudo enquanto as amostras eram submetidas a saltos potenciais pela técnica de cronoamperometria.



**Figura 22:** Esquema dos equipamentos utilizados nas medidas espectroeletrônicas.

## 2.4. Construção dos dispositivos electrocrômicos

Para a construção dos dispositivos electrocrômicos propostos foram escolhidos os três polímeros que apresentaram melhores propriedades electrocrômicas durante as caracterizações realizadas, sendo eles um poli(alcóxitiofeno), o PMOT, a polianilina (PANI) e um poli(alquiltiofeno), o PHT.

O substrato utilizado nesta etapa foi o ITO flexível (Sigma Aldrich, resistência =  $60\Omega$ ), que consiste de uma folha de politereftalato de etileno / PET recoberto por uma fina camada de ITO. A escolha deste substrato objetivou a obtenção de um dispositivo que fosse fino, leve e também flexível indo de encontro à demanda do mercado mundial.

A montagem do dispositivo constituiu-se de três partes:

- (i) síntese electroquímica do filme polimérico sobre o substrato ITO flexível;
- (ii) escolha do eletrólito adequado para montagem do dispositivo;
- (iii) montagem do dispositivo.

### 2.4.1. Síntese electroquímica dos filmes polimérico sobre substrato de ITO flexível

Trabalhou-se com eletrodos ITO/PET (1,5 x 7,0 cm) cuidadosamente cortados a partir de uma placa de tamanho A3. Cada eletrodo foi submetido a um processo de limpeza<sup>98</sup> inicialmente com sabão neutro 5% e depois imersos primeiro em solução de acetona e em seguida em solução de álcool isopropílico, permanecendo durante 20min em banho de ultrassom em cada solução. Posteriormente os eletrodos foram secos a temperatura ambiente.

Após os substratos/eletrodos de trabalho serem limpos, o processo de eletropolimerização foi conduzido em uma célula electroquímica de compartimento contendo uma placa de platina ( $a = 5,25 \text{ cm}^2$ ) utilizada como CE e um fio de prata como ER.

Filmes finos poliméricos foram depositados sobre ITO flexível empregando a cronopotenciometria ( $2 \text{ mA cm}^{-2}$ ). Os sais empregados como eletrólitos bem como as

<sup>98</sup> KIM *et al.* J. Applied Phys. 84, 12 (1998), 6859.

concentrações para as soluções e tempo empregado na deposição dos polímeros foram os mesmos descritos nos estudos espectroeletróquímicos.

Após as eletropolimerizações sobre ITO/PET, os filmes foram secos com N<sub>2</sub> e armazenados em dessecador fora do abrigo da luz até serem usados nas próximas etapas da montagem do dispositivo.

#### 2.4.2. *Eletrólito Suporte*

A escolha do melhor eletrólito na construção do dispositivo é de fundamental importância para seu bom funcionamento. Dois diferentes métodos de produção do eletrólito foram testados neste trabalho:

- (i) Eletrólito à base de etilenoglicol e sal de ânion perclorato (NaClO<sub>4</sub>);
- (ii) Eletrólito sólido à base de amido.

##### *Eletrólito à base de etilenoglicol e sal de ânion perclorado*

Etilenoglicol (EG) (Sigma Aldrich) foi utilizado como solvente para preparo da solução do sal perclorato de sódio (NaClO<sub>4</sub>) na concentração de 0,2 mol L<sup>-1</sup>.

##### *Eletrólito sólido à base de amido*

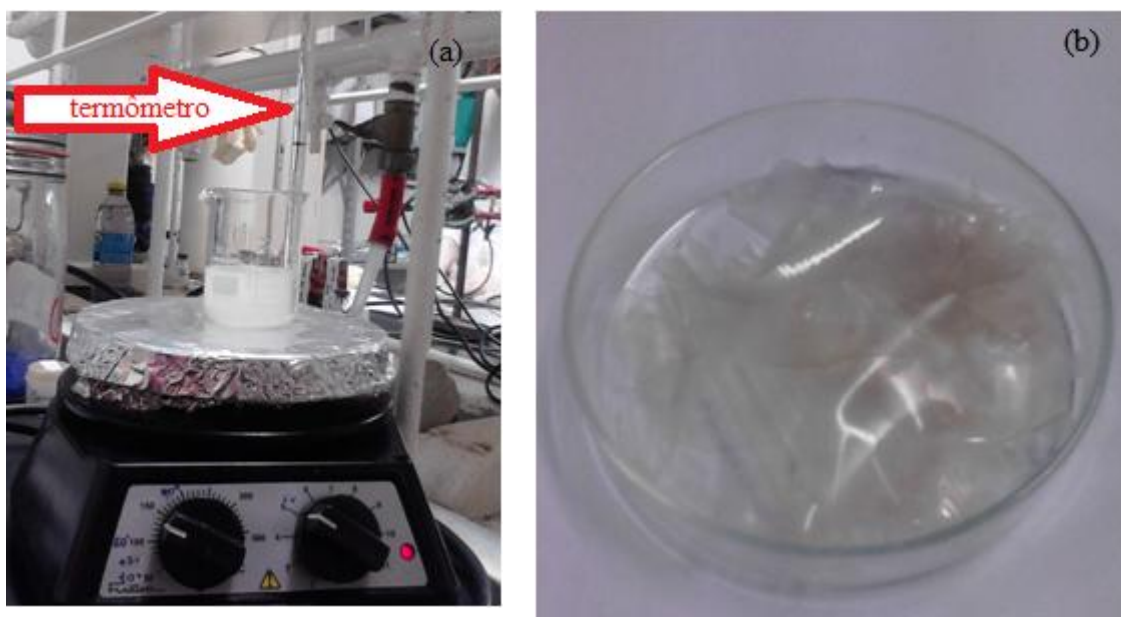
O uso do amido de milho na obtenção de um eletrólito sólido é muito interessante, pois possibilita a obtenção de um dispositivo flexível e “seco”, visto que o sistema amido/sal é um eletrólito sólido. Além disso, é um eletrólito “verde” uma vez que emprega um polímero natural em sua formulação, uma biomassa vegetal, biodegradável, que apresenta baixo custo se comparado com outras matérias primas comerciais.

O procedimento para a preparação deste eletrólito à base de amido foi adaptado de Paulicka<sup>99</sup>.

Amido solúvel P.A. (Synth) na proporção 2% (m/v) foi disperso em água deionizada e aquecido a 80 °C por 2 horas. Esta parte do procedimento é responsável pela quebra dos grânulos de amido. Posteriormente a solução foi removida do aquecimento, deixando-se resfriar a temperatura ambiente. Glicerina (Synth) foi adicionada na porcentagem de 30% em relação à massa de amido e a solução foi

<sup>99</sup> PAWLICKA, A. *et al.* NATO Science Series. 59, (2002), 255-258.

colocada em agitação magnética por 1 hora. Adicionou-se o sal perclorato de sódio na concentração de 10 mols de oxigênio por mols de sódio ( $[O]/[Na^+]$ ). A solução viscosa foi dispersa numa placa de teflon e seca por 48 horas a 40°C. O filme obtido pode ser visto em placa de vidro na Figura 23. Na construção dos dispositivos, a solução de amido foi gotejada diretamente no sistema montado e levado para a estufa nas mesmas condições citadas. O filme obtido foi caracterizado por análise térmica e espectroscopia na região do infravermelho – ATR.



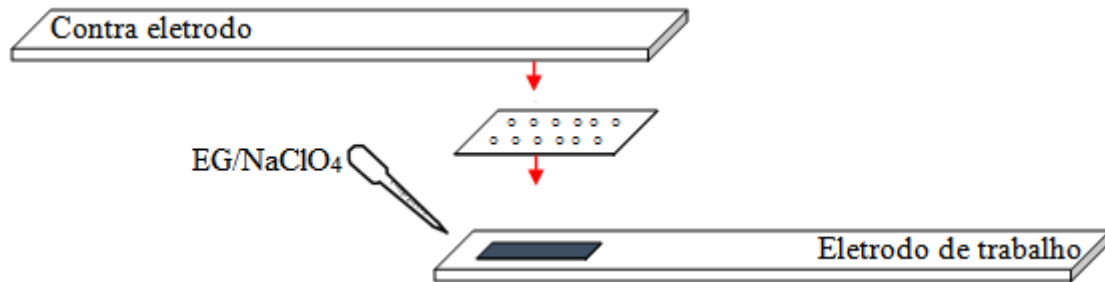
**Figura 23:** (a) Preparação da solução de amido; (b) filme de amido obtido.

#### 2.4.3. Construção do dispositivo eletrocromático

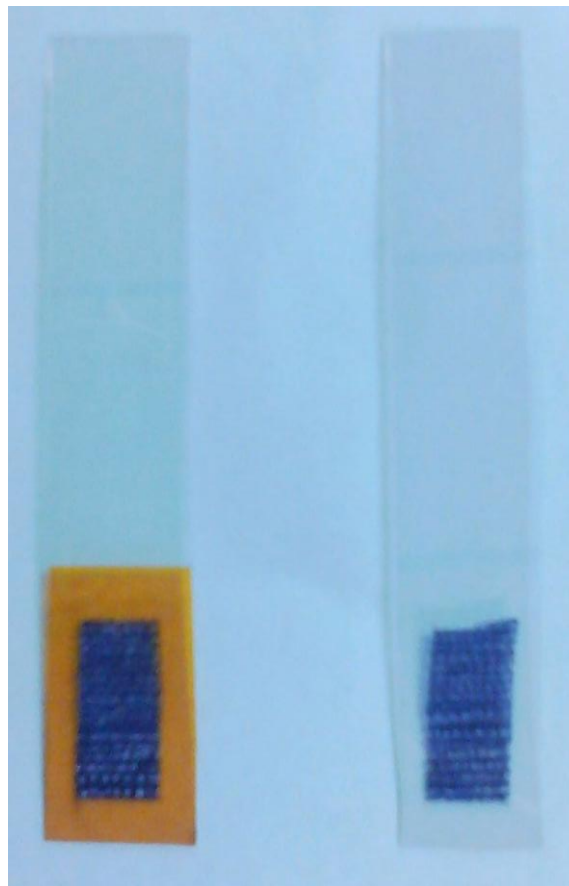
A montagem dos dispositivos eletrocromáticos aconteceu de forma similar para os dois eletrólitos a serem testados. Na Figura 24 está representada a montagem do dispositivo utilizando a solução EG/ $NaClO_4$  0,2 mol  $L^{-1}$ . Inicialmente o filme polimérico é depositado no eletrodo de trabalho de forma que nas bordas não se forme filme. Para isso, uma fita não condutora (Mylar, cor laranja), como mostrado na Figura 25), foi aderida no entorno da região a ser depositado o filme a fim de protegê-la. Após o filme formado, a fita foi removida da superfície do ITO. Com o auxílio de uma pipeta de Pasteur, a solução EG/ $NaClO_4$  foi gotejada sobre o filme. Antes que o outro substrato ITO/PET (que atua como CE no dispositivo) fosse colocado em contato com o eletrólito, uma placa de acetato com a mesma dimensão do filme e contendo furos



milimétricos (área = 2,27 mm<sup>2</sup>) foi posicionado sobre o filme eletrodepositado de forma que impedisse o contato entre os eletrodos. Para impermeabilizar as extremidades e evitar o vazamento do eletrólito foi utilizado adesivo bicomponente à base de resina epóxi (Araldite).



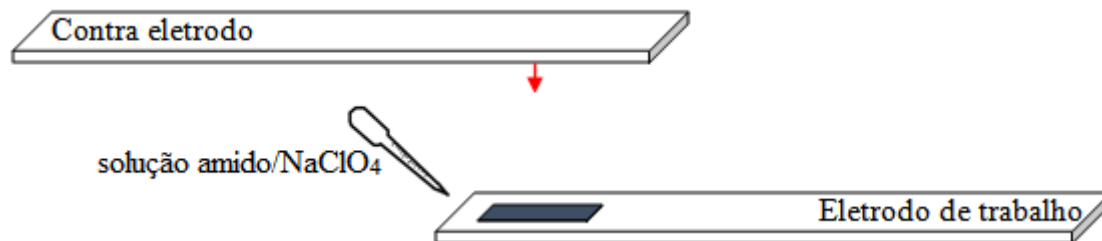
**Figura 24:** Esquema da montagem do dispositivo electrocrômico com eletrólito EG/NaClO<sub>4</sub>.



**Figura 25:** Imagem do filme de PMOT eletrodepositado sobre ITO/PET.

A montagem do dispositivo utilizando o eletrólito amido/NaClO<sub>4</sub>, representada na Figura 26, se assemelha em grande parte com a anterior. Diferem-se pelo fato do CE

ITO/PET ser colocado sobre o a solução do eletrólito logo após este ter sido gotejado e o sistema montado ser levado para a estufa a 40°C por 48 horas. Nessas condições, uma fina camada de eletrólito é formada entre os eletrodos impedindo o contato entre eles, dispensando a necessidade do acetato como camada separadora.



**Figura 26:** Esquema da montagem do dispositivo electrocrômico com eletrólito sólido amido/ $\text{NaClO}_4$ .

A conexão dos dispositivos montados com o potenciostato foi testada tanto diretamente sobre o substrato quanto por inserção de um fio de cobre.

---

## CAPÍTULO 3 - CARACTERIZAÇÕES

Os polímeros em estudo foram obtidos via eletrodeposição e procurou-se, através das caracterizações apresentadas neste capítulo, estudar as características e propriedades das amostras preparadas.

### 3.1. Espectroscopia na região do Infravermelho (IV-ATR)

Os espectros de IV - ATR obtidos foram agrupados pelas classes dos tiofenos, em poli(alcóxitiofenos) (Figura 27) e poli(3-alcóiltiofenos) (Figura 28). A Figura 29 mostra a polianilina representada separadamente. De maneira geral, todos os espectros obtidos apresentam as bandas referentes às estruturas esperadas para os polímeros preparados.

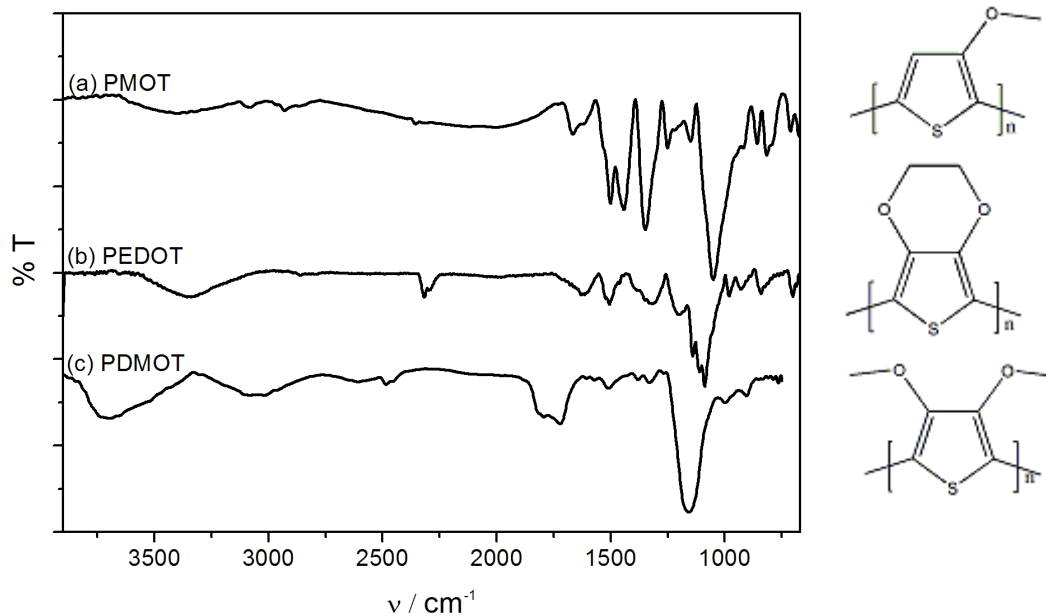
Na Tabela 5 estão relacionadas as principais atribuições para os poli(alcóxitiofenos). Para o PMOT, o pico forte e estreito em  $1508\text{ cm}^{-1}$  é atribuído ao estiramento C=C aromático. Os dobramentos do grupo  $\text{CH}_3$  estão relacionados aos picos  $1445$  e  $1357\text{ cm}^{-1}$ . Em  $1067\text{ cm}^{-1}$  aparece a banda de dobramento  $=\text{C}_\beta\text{-H}$ . As bandas fracas em  $1250$  e  $1152\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas a dobramento no plano de  $\text{C}_\alpha\text{-H}$ , sendo estas bandas mais intensas no espectro do MOT<sup>100</sup>. De acordo com a literatura<sup>100</sup>, o PMOT eletropolimerizado neste trabalho está no estado dopado visto o deslocamento das bandas atribuídas frente ao monômero 3-metóxitiofeno.

Os picos em regiões de alta frequência (acima  $3000\text{ cm}^{-1}$ ) para os polímeros estão relacionado ao estiramento  $\text{C}_\alpha\text{-H}$  do anel tiofênico para os monômeros, indicando a presença residual destes nos polímeros analisados<sup>101</sup>. Para o PDMOT este pico apareceu em  $3057\text{ cm}^{-1}$ . Grupos éter alifáticos foram atribuídos em  $1137$  e  $994\text{ cm}^{-1}$ . Em  $910\text{ cm}^{-1}$  apareceu o pico de estiramento C-S característico de politiofenos, evidenciando a formação do polímero visto que este pico não aparece para o 3,4-dimetóxitiofeno<sup>101</sup>.

---

<sup>100</sup> DONG, B. *et al.* J. of Electroanal. Chem. 628, (2009), 60-66.

<sup>101</sup> SKURLAT, A. *et al.* Electrochimica Acta. 48 (2003) 3665-3676.



**Figura 27:** Espectros na região do infravermelho para os poli(alcóxitiofenos) (a) PMOT, (b) PEDOT e (c) PDMOT. Amostragem ATR.

**Tabela 5:** Principais atribuições dos espectros de IV-ATR para os poli(alcóxitiofenos).

Polímeros	$\nu / \text{cm}^{-1}$	Atribuições
PMOT	3087	$\nu$ ( $=\text{C}\alpha\text{-H}$ )
	1508	$\nu$ ( $-\text{C}=\text{C}-$ ) aromático
	1445, 1357	$\delta$ $\text{CH}_3$
	1060	$\nu$ ( $=\text{C}\beta\text{-H}$ )
	859	$\delta$ fora do plano ( $-\text{C-H}$ ) aromático
	708	$\nu$ ( $=\text{C-S}$ )
PDMOT	3057	$\nu$ ( $=\text{C}\alpha\text{-H}$ )
	1803, 1712	$\nu_{\text{as}}$ ( $-\text{C}=\text{C}-$ ) aromático
	1508	$\delta$ $\text{CH}_3$
	1380	$\nu$ $\text{CH}_2$ , $\nu$ ( $\text{C}\beta\text{-C}\beta$ )
	1137, 994	$\nu$ ( $-\text{C-O-C}$ )
	900	$\nu$ ( $=\text{C-S}$ )
PEDOT	3343	$\nu$ ( $=\text{C}\alpha\text{-H}$ )
	1395, 1320	$\nu$ ( $-\text{C}=\text{C}-$ ), $\nu$ ( $\text{C-C}$ )
	1076	$\nu$ ( $-\text{C-O-C}$ ) éter aromático
	1084	$\nu$ ( $\text{C-C}$ ) no alquilenodioxí
	930	$\nu$ ( $=\text{C-S}$ )

$\nu$  - estiramento;  $\nu_{\text{as}}$  - estiramento assimétrica;  $\delta$  fora do plano - deformação angular fora do plano.

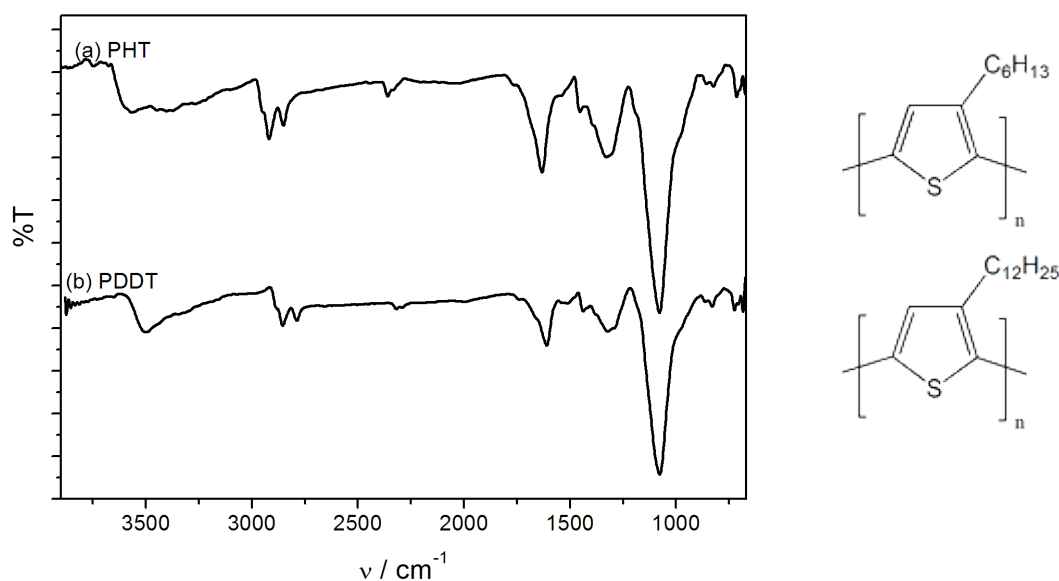
No espectro do PEDOT, as bandas em 1395, 1320 e 930  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas a estiramento C-C e C-S no anel tiofênico<sup>102,103</sup>. As bandas em 1076 e 1084  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas ao estiramento no grupo alquilenodioxí do PEDOT<sup>104,105</sup>.

<sup>102</sup> HERNANDEZ, V. *et al.* J. Chem. Phys. 100, (1994), 114.

<sup>103</sup> LOUARN, G. *et al.* Synth. Met., 61, (1993), 233.

Os poli(3-alkiltiofenos) (Figura 28, Tabela 6) apresentam espectros na região do infravermelho parecidos com as bandas aproximadamente nas mesmas frequências, mas com pequenas diferenças na intensidade ou na energia para um mesmo pico, o que está de acordo com a grande semelhança entre as estruturas que diferem apenas no tamanho da cadeia alquil do substituinte na posição  $\beta$ , tendo aumento de dois metilenos ( $-\text{CH}_2$ ) do PHT para o PDDT.

Para o PHT, os picos em  $2959$  e  $2921\text{ cm}^{-1}$  correspondem ao estiramento C-H do anel aromático e à vibração (estiramento assimétrico) da ligação  $\text{CH}_3$ . Em  $2852\text{ cm}^{-1}$  indica vibração  $\text{CH}_2$ . O dobramento  $\text{CH}_3$ <sup>106</sup> corresponde ao pico de  $1319\text{ cm}^{-1}$ , enquanto em  $820\text{ cm}^{-1}$  está o pico correspondente ao dobramento C-H<sup>107</sup> de anel aromático. O estiramento fora do plano da cadeia alquil ( $\text{CH}_2$ ) substituinte do tiofeno é referente ao pico de  $1077\text{ cm}^{-1}$ . Nas atribuições do PDDT foi ressaltado um pico em  $828\text{ cm}^{-1}$  devido ao estiramento  $=\text{C}_\beta\text{-H}$  fora do plano do plano de curvatura de um 2,3,5-trietileno, indicando um acoplamento predominantemente  $\alpha\text{-}\alpha$  (posição 2 e 5 do anel) mediante a polimerização<sup>108</sup>.



**Figura 28:** Espectros na região do infravermelho para os poli(3-alkiltiofenos) (a) PHT e (b) PDDT. Amostragem ATR.

<sup>104</sup> COLTHUP, N.B., L.H. DALY, S.E. Wiberley Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy. Academic Press, New York (1964), 276.

<sup>105</sup> DAMLIN, P. *et al.* Journal of Electroanalytical Chemistry. 570, 15, (2004), 113-122.

<sup>106</sup> KIM, H.J. *et al.* Journal of Applied Polymer Science 118, (2010), 1386.

<sup>107</sup> SONG, Y.J. *et al.*, Carbon 48, (2010), 389.

<sup>108</sup> ZHANG, J. *et al.* Journal of Physics and Chemistry of solids. 71,9, (2010), 1316-1323.

**Tabela 6:** Principais atribuições dos espectros de IV-ATR para os poli(3-alkiltiofenos).

Polímero	$\nu / \text{cm}^{-1}$	Atribuições
<b>PHT</b>	2959 e 2921	$\nu$ (-C-H) aromático, $\nu_{\text{as}}$ CH <sub>3</sub>
	2852	$\nu$ CH <sub>2</sub>
	1450	$\nu_{\text{as}}$ (C-C) de aromáticos
	1319 e 820	$\delta$ CH <sub>3</sub> , $\delta$ (C-H) do anel aromático
	1077	$\nu_{\text{fora do plano}}$ (CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>
<b>PDDT</b>	2900, 2855	$\nu_{\text{as}}$ CH <sub>3</sub> , $\nu$ CH <sub>2</sub>
	1524, 1440	$\nu_{\text{as}}$ (C-C) de aromáticos
	1319	$\delta$ CH <sub>3</sub>
	1077	$\nu_{\text{fora do plano}}$ (CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>
	828	$\nu$ (=C <sub><math>\beta</math></sub> -H)

$\nu$  - estiramento  $\nu_{\text{as}}$  – estiramento assimétrica;  $\delta$  – deformação angular .

Na Figura 29 está representado o espectro de IV-ATR para a polianilina bem como sua composição generalizada através da estrutura química mostrada, composta por anel benzenóide (B) e anel quinoides (Q)<sup>109,110</sup>. As bandas características em 1608  $\text{cm}^{-1}$  e 1550  $\text{cm}^{-1}$  decorrem principalmente a estiramento C=N e C=C da unidade de quinoide enquanto em 1463  $\text{cm}^{-1}$  é atribuído ao estiramento C=C de anel aromático<sup>111</sup>. O pico 3400  $\text{cm}^{-1}$  é atribuído ao estiramento NH. A grande intensidade da banda localizada em 1106  $\text{cm}^{-1}$  está relacionada ao modo vibracional de amins protonadas (Q=NH<sup>+</sup> -B ou B-NH<sup>+</sup>-B)<sup>112,113</sup>.

Segundo Pavia<sup>114</sup>, picos de estiramento na região de 700  $\text{cm}^{-1}$  confirma a dopagem da polianilina eletroquimicamente sintetizada em HCl.

<sup>109</sup> HUANG, W.S. *et al.* J. Chem.Soc. Faraday Trans. 82, (1986), 2385.

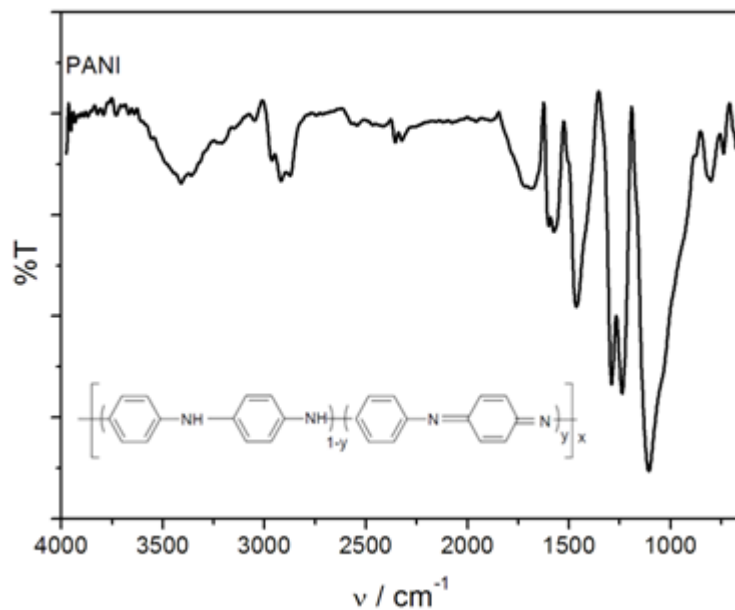
<sup>110</sup> CHIANG, J.C.; MACDIARMID, A.G. Synth. Met. 13, (1986), 193 .

<sup>111</sup> ABDIRYIM, T. *et al.* Mater. Chem. Phys. 90, (2005), 367 .

<sup>112</sup> TANG, J. *et al.* Synth. Met. 24, (1988), 231-238.

<sup>113</sup> HATCHETT, D. W. *et al.* J. Phys. Chem 103, (1999), 10992-10998.

<sup>114</sup> PAVIA D. L. *et al.* Introduction spectroscopy (Fort Worth: Harcourt College Publishers), 3ª ed, 2001.



**Figura 29:** Espectro na região do infravermelho para a PANI. Amostragem ATR.

**Tabela 7:** Principais atribuições dos espectros de IV-ATR para a polianilina.

Polímero	$\nu / \text{cm}^{-1}$	Atribuições
PANI	3400	$\nu_{\text{as}}$ (N-H)
	1608, 1550	$\nu$ (C=C)
	1463	$\delta$ (N-H)
	1299, 1240	$\nu$ (C-N) de aminas aromáticas
	1106	$\nu$ (C-H) de aromático 1,4 dissubst.(no plano)

$\nu$  - estiramento;  $\nu_{\text{as}}$  - estiramento assimétrica;  $\delta$  - deformação angular .

### 3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de MEV obtidas para os polímeros eletrodepositados sobre ITO podem ser visualizadas na Figura com duas diferentes escalas, 200 $\mu\text{m}$  e 20 $\mu\text{m}$ .

Os filmes dos polímeros PMOT e PDMOT (Figura -a e Figura 30-b) apresentam uma superfície suave com a presença de grânulos típicos<sup>100,115</sup>, que podem ser atribuídos à presença de aglomerados do polímero em algumas regiões do filme. Com uma maior

<sup>115</sup> HAGIWARA, T. *et al.* Synt. Met. 32, (1989), 367-379.

resolução (20 $\mu$ m, imagens à direita), observou-se uma morfologia globular, com a presença de microbolas distribuídas sobre toda a amostra.

É sabido que as condições de eletropolimerização têm forte influência na morfologia dos filmes obtidos, interferindo na forma como as cadeias se arranjam sobre o substrato<sup>116</sup>. O PEDOT apresenta condutividade que pode variar<sup>117</sup> de 1 a 500 S cm<sup>-1</sup>, sendo que os dois oxigênios ligados diretamente ao anel tiofeno conferem grande densidade eletrônica à sua estrutura, fazendo com que sua polimerização seja muito facilitada, levando rapidamente à obtenção do polímero. Nas condições de eletropolimerização utilizadas neste trabalho, observou-se visualmente que o filme deste polímero estava mais espesso que os demais. As imagens de MEV obtidas para o PEDOT (Figura -c) mostram a presença de glóbulos típicos de PEDOT crescidos na presença de ACN<sup>118,119</sup>. Estes glóbulos estão associados a diferentes regiões de nucleação durante o crescimento do polímero, podendo ser relacionados à presença de aglomerados de polímero. Como resultado da aplicação contínua de corrente ou potencial durante a eletrodeposição do PEDOT, sua estrutura cresce em 2D ou 3D<sup>120</sup>, levando à formação de elevações semelhantes a raízes ou uma rede interconectada; estas regiões onde o material cresce com maior espessura são induzidas pelo transporte de carga ou a transferência de massa.

É conhecido da literatura que a morfologia da PANI depende do pH e das condições eletroquímicas<sup>121</sup> em que sua deposição é realizada. A polianilina obtida com tempo de deposição curto forma filme fino em 2D fortemente aderido à superfície do ITO, conforme foi observado na Figura 30-d. As imagens obtidas mostraram a formação de aglomerados fibrilares, em forma dendrítica semelhantes a raízes.

Comparando as imagens de MEV do PHT e PDDT<sup>122</sup> (Figura 30-e e Figura 30-f) nota-se que, na maior ampliação, a deposição do filme PHT aconteceu de forma mais

<sup>116</sup> CASTAGNOLA, V. *et al.* Synth. Met. 189, (2014) 7-16.

<sup>117</sup> RANNOU, P., Nechtschein, M., Synthetic Metals, v.101, p.474, 1999.

<sup>118</sup> ARMSTRONG, N. R. *et al.* Thin Solid Films. 445, 2, (2003), 342-352.

<sup>119</sup> Lee, H. J., Lee, J., & Park, S.-M. Electrochemistry of conductive polymers. 45. nanoscale conductivity of PEDOT and PEDOT:PSS composite films studied by current-sensing AFM. The Journal of Physical Chemistry B, 114(8), (2010). 2660-2666.

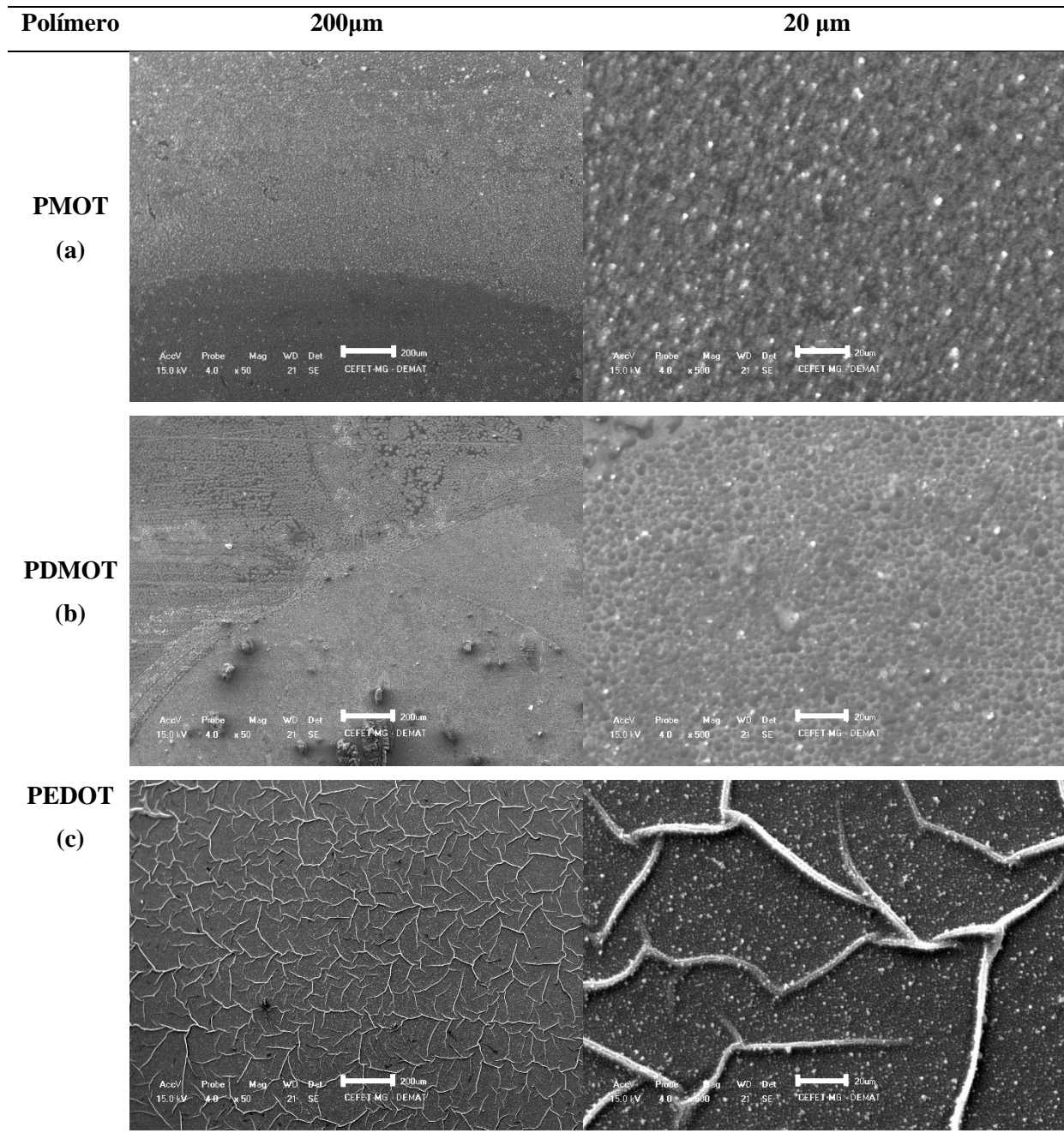
<sup>120</sup> CASTAGNOLA, V. *et al.* Morphology and conductivity of PEDOT layers produced by different electrochemical routes. Synth. Met, 189, (2014), 7-16.

<sup>121</sup> MOHD, Y. *et al.* Electrodeposition and characterization of Polyaniline films. IEEE Symposium on Humanities, Science and Engineering research, 2012.

<sup>122</sup> ZHANG, J. *et al.* J. Phys. And Chem. Of Solid. 71, 9 (2010), 1316-1323.

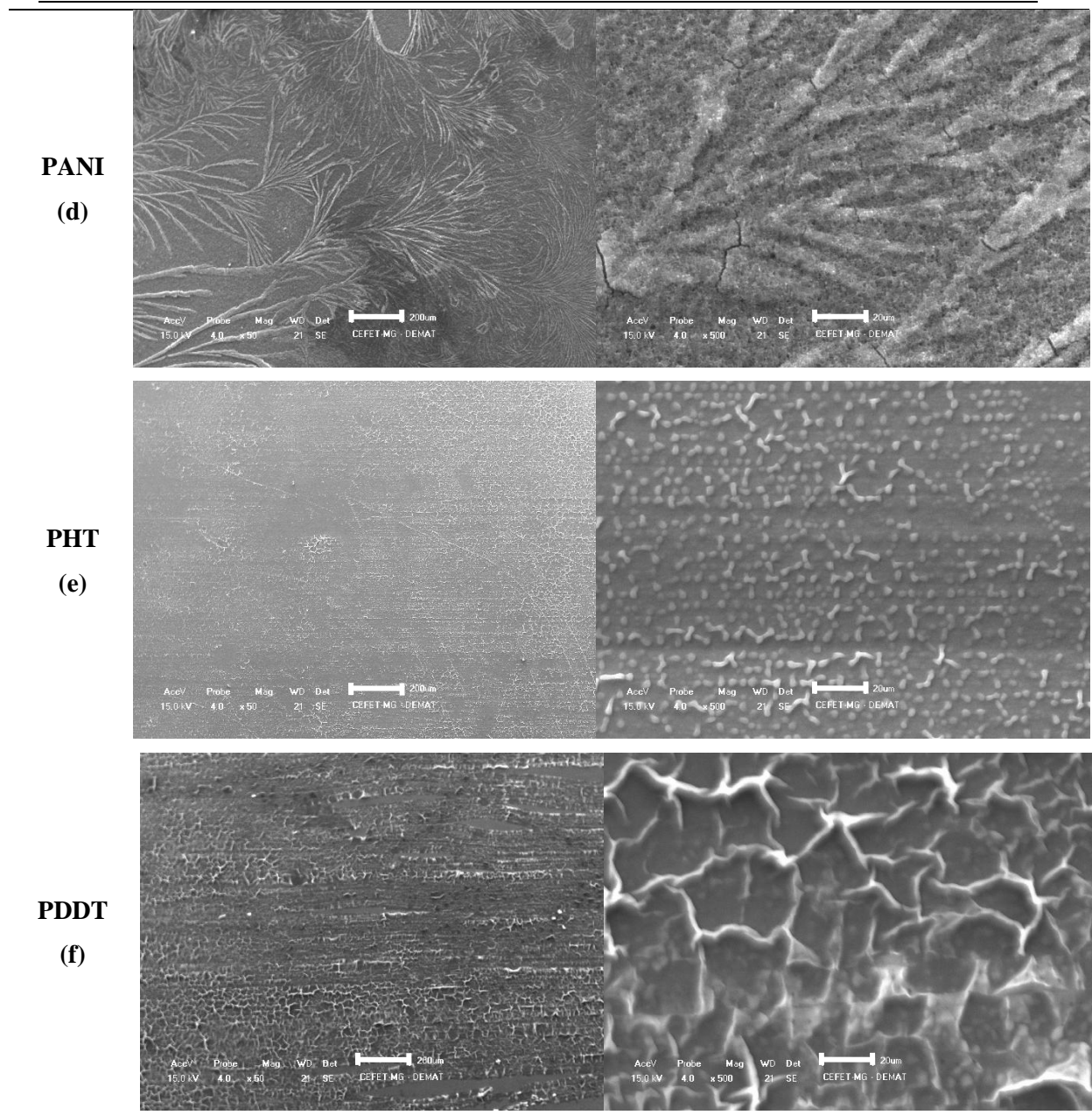


aderente à superfície e mais homogênea. A literatura<sup>123</sup> relata este comportamento para o PHT por formar uma superfície plana.



**Figura 30 (a-c):** Imagens de MEV obtidas para os polímeros em estudo.

<sup>123</sup> SINGH, R. K. *et al.* Sol. Ener.Mat. & Sol. Cells. 94, (2010), 2386-2394.

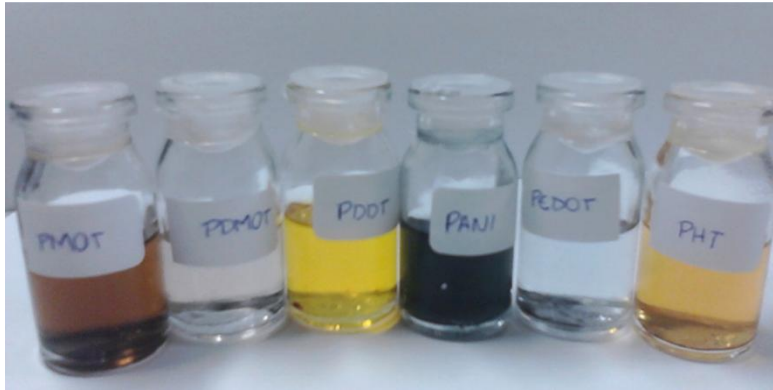


**Figura 30 (d-f):** Imagens de MEV obtidas para os polímeros em estudo.

### 3.3. Caracterização da absorção e da emissão óptica por espectroscopia de fluorescência

Amostras de poli(3-metóxitiofeno) (PMOT), poli(3,4-dimetóxitiofeno) (PDMOT), poli(3,4-etilenodióxitiofeno) (PEDOT), poli(3-hexiltiofeno) (PHT), poli(3-dodeciltiofeno) (PDDT) e polianilina (PANI) foram submetidas à análise pela técnica de fluorescência (absorção e emissão) em solução orgânica, à temperatura ambiente. Através destas análises verificamos os máximos de absorção e de emissão em solução, e

o 'onset' de transição entre a absorção e a emissão de cada amostra ( $E_{\pi-\pi^*}$ ). O solvente utilizado foi tetrahidrofurano (THF), e as soluções foram obtidas pela dissolução de pequena quantidade de cada polímero (~1 mg), em 5 mL de solvente, conforme descrito na parte experimental, Figura 31.



**Figura 31:** Dispersão dos polímeros em THF para análise de PL.

Espectros típicos obtidos para as amostras podem ser visualizados na Figura 32. O fóton absorvido quando o material é excitado, possui energia maior que da banda proibida do semiconductor, tendendo a entrar em equilíbrio energético com a solução para que seja atingida a energia mínima da banda de condução. Para isso, ocorre a emissão de fônons<sup>124</sup>. Observou-se que os espectros obtidos não apresentam, para nenhuma das amostras, resolução dos fônons ou estados vibracionais. Esta não resolução dos fônons pode ser devido às medidas terem sido realizadas em solução, o que reduz a planaridade das cadeias poliméricas permitindo interações entre elas e o solvente, induzindo uma redução da conjugação e por consequência uma menor resolução dos sinais detectados. Apesar da não detecção dos fônons, a literatura<sup>125</sup> cita a fluorescência como uma das técnicas adequadas e eficientes para identificar as regiões de absorção e de emissão de polímeros.

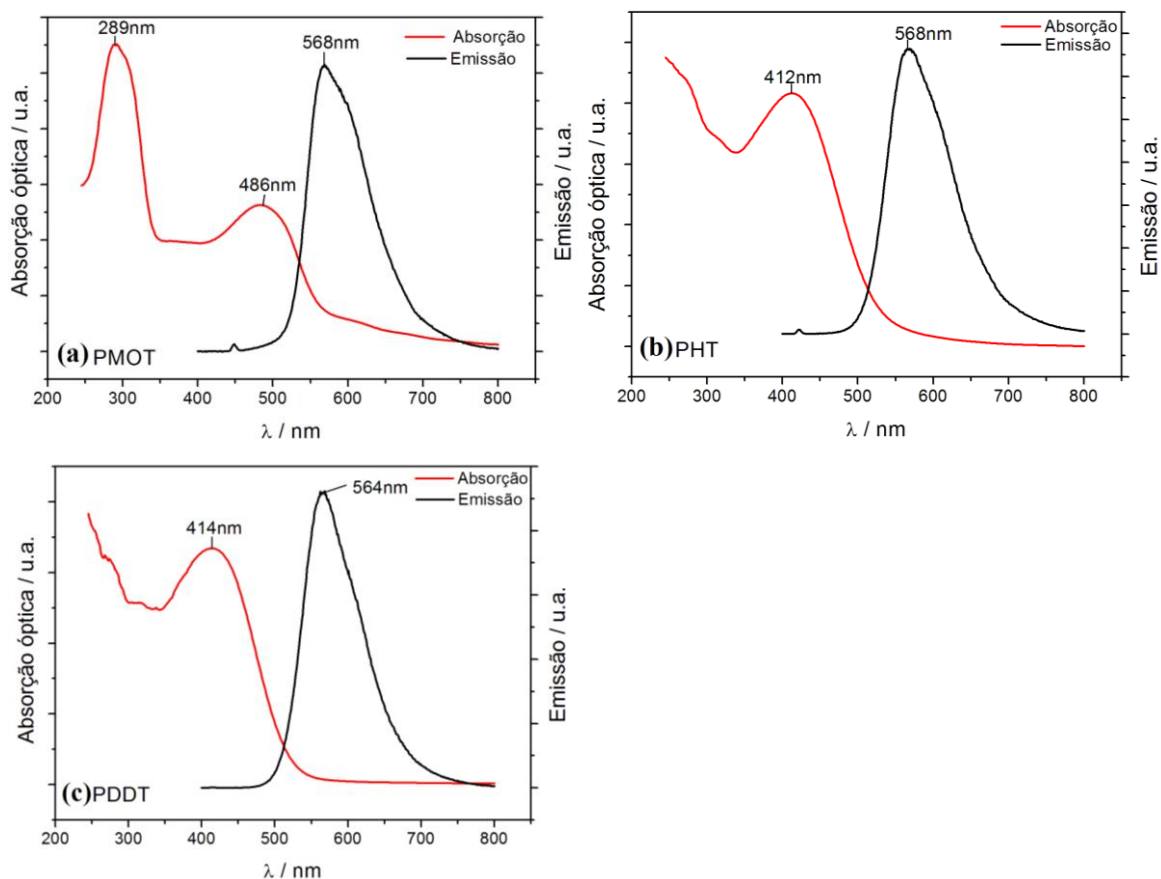
O PMOT (Figura 32-a) apresentou duas bandas de absorção nas cores violeta e azul, respectivamente em 289nm (4,29 eV) e em 486nm (2,55 eV) que podem ser atribuídas às transições  $n \rightarrow \pi^*$  associadas à presença do heteroátomo oxigênio em sua

<sup>124</sup> RODRIGUES, A. G. *et al.* Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. *Rev. Bras. Ensino Fis.*, 34 (2012).

<sup>125</sup> SAKURAI, K. *et al.* *Physical Review b.* 56, 15, (1997), 9552-9556.

estrutura e  $\pi \rightarrow \pi^*$  do anel tiofênico. Para esta amostra foi identificado um máximo de emissão no laranja em 568 nm (2,18 eV).

Os polímeros PHT (Figura 32-b) e PDDT (Figura 32-c) apresentaram espectros similares com absorções e emissões na mesma região, o que está associado à semelhança estruturas entre eles. Estas duas amostras apresentaram absorção no violeta com máximo em torno de 412 nm (3,01 eV) e emissão no laranja ~568 nm (2,18 eV). Esperava-se que para PDDT ocorresse um deslocamento batocrômico (deslocamento para maior comprimento de onda – região do vermelho do espectro eletromagnético) da emissão em relação ao PHT devido ao efeito indutivo referente ao aumento da cadeia polimérica, contudo este deslocamento não foi identificado.



**Figura 32:** Espectros de absorção e emissão obtidos por espectroscopia de fluorescência para (a) PMOT- excitação 450 nm, (b) PHT - excitação 413 nm e (c) PDDT - excitação 415 nm.

Apesar de apresentar características interessantes como alta condutividade ( $1-500 \text{ S cm}^{-1}$ )<sup>126</sup> e foto-estabilidade<sup>127</sup>, o PEDOT é um polímero insolúvel e apresenta

<sup>126</sup> RANNOU, P.; NECHTSCHHEIN, M. *Synth. Met.* 10, (1999), 474.

baixa processabilidade<sup>128</sup>, podendo ser dispersado apenas em pequenas concentrações em solução aquosa. Desta forma, a obtenção do espectro de fluorescência em THF puro ficou comprometida e por este motivo não foi aqui apresentada.

As medidas ópticas são bastante sensíveis à distribuição dos tamanhos de conjugação das cadeias presentes em um polímero. Quanto maior for a distribuição dos tamanhos de conjugação, mais largas serão as bandas de absorção e de emissão obtidas para este material. Para as amostras em estudo, as bandas de absorção foram sempre mais largas que as bandas de emissão o que é devido ao fato de que todas as cadeias presentes em solução participam do processo de absorção, enquanto no processo de emissão participam somente as maiores cadeias (Processo de Difusão Espectral). Para as amostras estudadas, os valores para largura das bandas a meia altura de absorção e emissão foram obtidas e estão resumidas na Tabela 8. De acordo com esta tabela, para o PHT e PDDT, quanto maior a cadeia alquil substituinte, menor é a largura das bandas de absorção e emissão. O PMOT apresentou largura da banda a meia altura para a absorção maior que a da emissão, conforme previsto nas descrições acima. As medidas de largura da banda a meia altura para a absorção dos polímeros foi realizada extrapolando-se a reta, segundo a inclinação do perfil obtido para absorção, sendo o mesmo procedimento realizado para a determinação da largura do pico a meia altura para os espectros de emissão.

**Tabela 8:** Larguras das bandas de absorção e emissão na região do visível para as amostras PMOT, PHT e PDDT.

Polímero	Largura da banda a meia altura / nm	
	Absorção	Emissão
<b>PMOT</b>	125,22	91,26
<b>PHT</b>	133,64	101,05
<b>PDDT</b>	123,38	88,00

O deslocamento entre o pico de absorção e emissão é denominado ‘deslocamento de Stokes’. Quanto maior o deslocamento de Stokes, menor a

<sup>127</sup> JONAS, F.; MORRISON, T. *Synth. Met.* 85, (1997), 1397.

<sup>128</sup> BAUERLE, P.; SCHEIB, S. *Adv. Mater.* 5, 11, (1993), 848-853.

interferência no espectro de emissão da luz incidida<sup>129</sup>. Os deslocamentos encontrados para os poli(3-alkiltiofenos) são similares, próximo a 150 nm, enquanto para o PMOT este valor foi menor, sendo da ordem de 82 nm, indicando que o PHT e PDDT sofrem maior influência da luz incidida no espectro de emissão comparado ao PMOT.

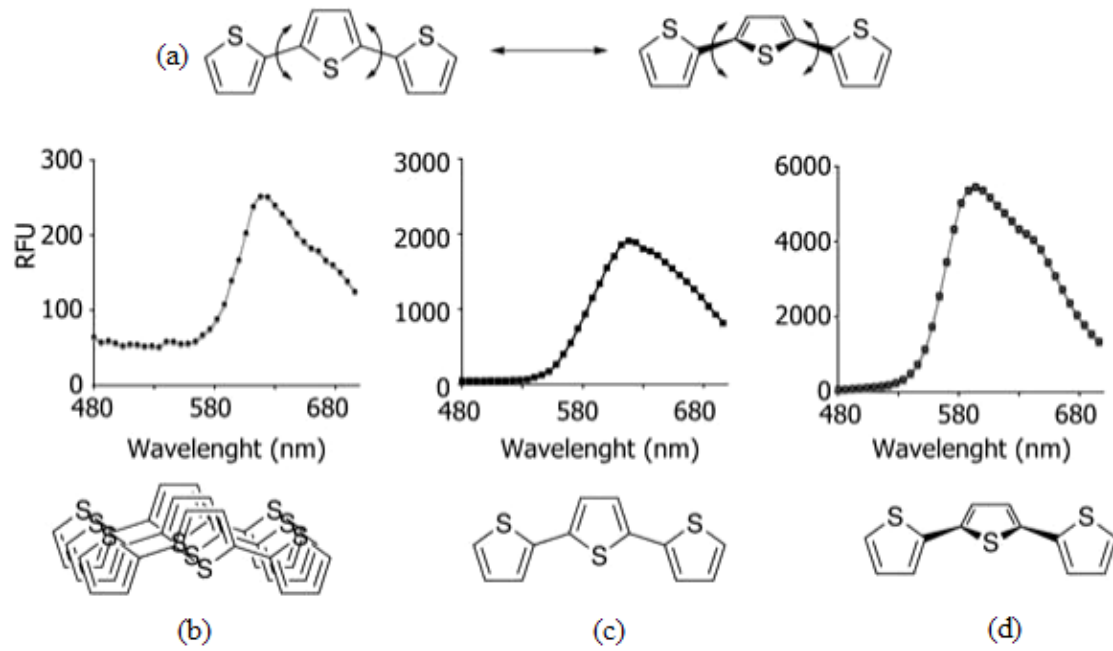
Os politiofenos apresentam a possibilidade de torção/rotação em torno das ligações simples existente entre as unidades da cadeia principal (Figura 33-a). Estas rotações podem ser consideradas defeitos, uma vez que interrompem a conjugação eletrônica na cadeia principal e por consequência influenciam na sobreposição dos orbitais. Estes fatores impactam diretamente na fluorescência observada para os polímeros. A agregação de cadeias dos tiofenos (Figura 33-b) gera perda de energia via relaxação não radiativa, gerando deslocamento para o vermelho (deslocamento batocrômico, *red shift*). Neste caso, há diminuição da eficiência quântica de fluorescência e redução na intensidade do sinal. Em arranjos planares da cadeia tiofênica, há um aumento da conjugação que resulta no desvio para o vermelho (Figura 33-c). A torção (Figura 33-d) presente no esqueleto resulta numa menor sobreposição dos orbitais e consequentemente num desvio do sinal para o azul (deslocamento hipsocrômico)<sup>129</sup>. As torções e agregações das cadeias poliméricas refletem na intensidade de luminescência dos tiofenos. A sobreposição das cadeias implica em baixa intensidade de fluorescência.

As medidas de fluorescência para os polímeros foram realizadas em solução, facilitando a agregação das cadeias poliméricas e a interação dessas cadeias com o solvente. As amostras de PDMOT e PEDOT não apresentaram sinal na medida de fluorescência, podendo ser atribuído ao empacotamento da cadeia e redução do sinal, não sendo detectado pelo limite de sensibilidade do equipamento. As análises realizadas para a PANI não apresentaram resultados, a causa não foi identificada, e não houve tempo hábil para propor outros tipos de amostragem por isto não foram apresentadas aqui.

Cabe citar que para todas as amostras foi também testado medir fluorescência dos filmes obtidos sobre eletrodo de ITO/vidro, contudo houve possível interferência do vidro na análise, comprometendo a obtenção dos resultados para os polímeros.

---

<sup>129</sup> ÅSLUND, A. Designing thiophene-based fluorescent probes for the study of neurodegenerative protein aggregation diseases from test tube to in vivo experiments. Linköping University, Institute of technology. Linköping, 2009.



**Figura 33:** (a) Torção da cadeia tiofênica; (b) Emissão com redução do sinal de fluorescência e deslocamento para o vermelho; (c) Emissão para cadeia planar; (d) Emissão para torção da cadeia e deslocamento para o azul.

## CAPÍTULO 4 - CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS DOS POLITIOFENOS E DA POLIANILINA

Esta parte do trabalho foi dedicada ao estudo comportamento redox dos polímeros obtidos. Conhecer este comportamento e determinar seus parâmetros termodinâmicos é de fundamental importância para a obtenção de bons dispositivos eletrocrômicos.

### 4.1. Eletropolimerizações

Polimerização dos tiofenos por via eletroquímica oferece vantagens em relação à polimerização química por ser mais rápida e permitir a produção direta do polímero, dispensando as etapas de purificação. Assim, faz-se necessário um rigoroso controle das condições aplicadas e da concentração da solução<sup>72</sup>.

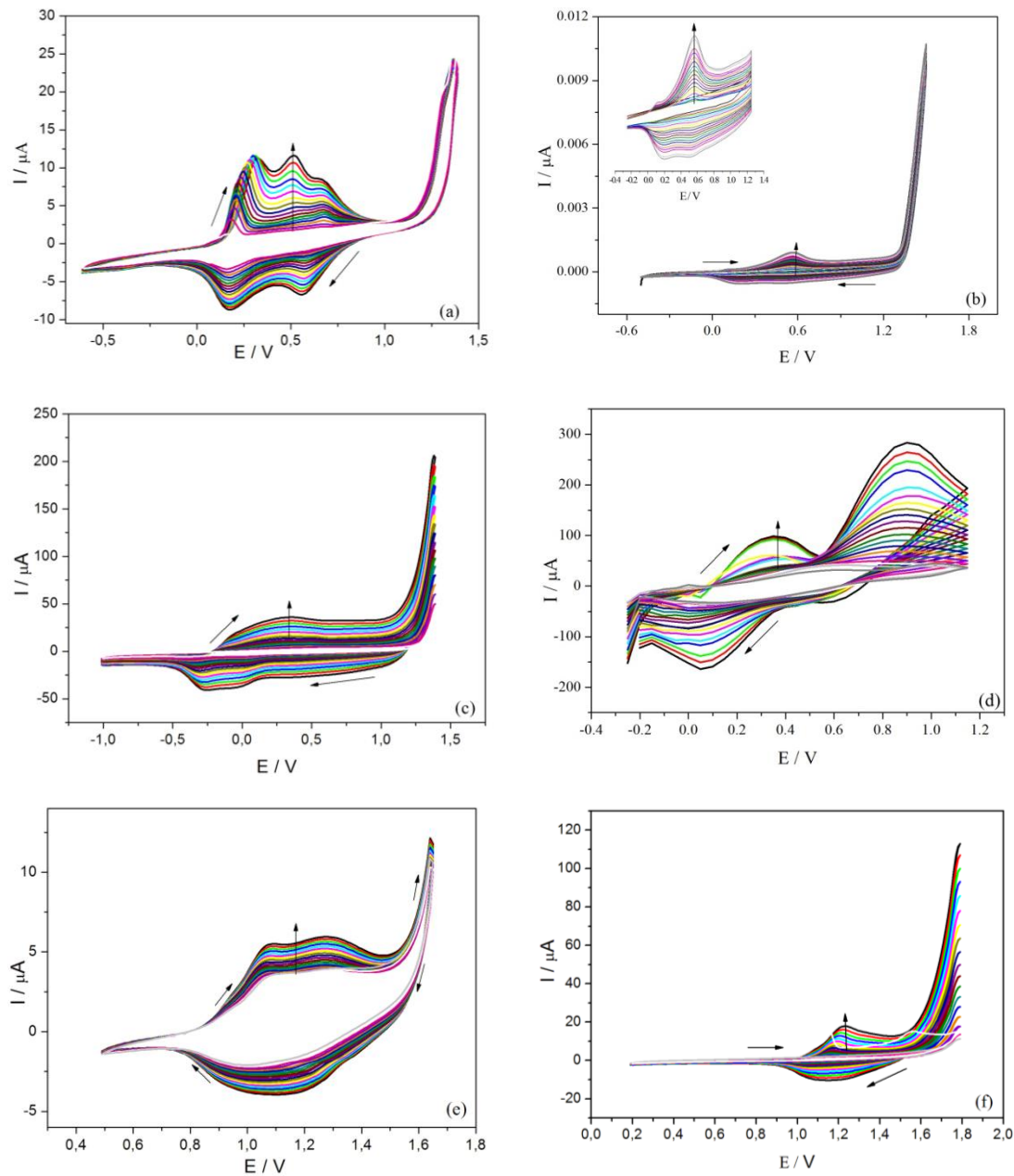
Os filmes em estudo foram obtidos por voltametria cíclica (VC) diretamente sobre o eletrodo de trabalho. Todas as eletrodeposições (Figura 34) foram acompanhadas pelo aumento da corrente com o aumento do acúmulo das varreduras.

Durante as eletropolimerizações, o PMOT (Figura 34-a) foi a amostra que apresentou menor formação de oligômeros na solução e a formação mais rápida dos filmes sobre o eletrodo. Oligômeros correspondem a cadeias de menor tamanho e que não se aderem à superfície do ET. À medida que os oligômeros são formados, estes se precipitam no meio eletrolítico juntamente com as espécies do contra-ânion, fazendo com que a eficiência da polimerização seja diminuída devido à perda de intermediários solúveis<sup>130</sup>.

Durante as eletropolimerizações, foi observada uma diminuição do potencial de oxidação do monômero a partir do primeiro ciclo. Duas explicações são aplicáveis para justificar: (i) o monômero pode ser oxidado mais facilmente na película de polímero formado do que durante o ciclo anterior na superfície da Pt e (ii) oligômeros são formados a partir do primeiro ciclo, podendo reduzir o potencial de oxidação do monômero uma vez que oligômeros possuem potencial de oxidação inferior ao monômero<sup>130</sup>.

<sup>130</sup> TANAKA, K. *et al.* Synt. Met. 24, (1998), 203-215.





**Figura 34:** Voltamogramas obtidos durante a eletropolimerização do (a) PMOT, (b) PDMOT, (c) PEDOT, (d) PANI, (e) PHT e (f) PDDT. 20 ciclos a  $50\text{mV s}^{-1}$ . ER:  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ .

#### 4.2. Estudo do comportamento eletroquímico

Após as eletrodeposições, cada filme foi lavado com ACN e inserido em uma solução do eletrólito livre de monômero onde o perfil eletroquímico das amostras foi estudado.

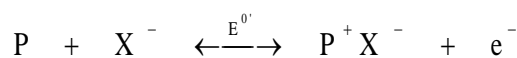
A Figura 35 apresenta os voltamogramas obtidos para as amostras em estudo em diferentes velocidades de varredura. Todos os polímeros apresentaram comportamento semi-reversível em todas as velocidades estudadas, com exceção do PDDT que para as velocidades superiores a  $10 \text{ mV s}^{-1}$  apresentou comportamento irreversível visto a não formação definida do potencial de pico catódico para estas velocidades.

Todos os poli(alcóxitiofenos) e poli(3-alquitiofenos) estudados apresentaram pelo menos um pico de oxidação e um pico de redução bem definidos. As curvas obtidas para o PEDOT apresentaram um formato “quadrado” denotando um comportamento bastante capacitivo da amostra, o que está de acordo com a grande densidade eletrônica presente em sua estrutura promovida pelos oxigênios diretamente ligados ao anel tiofeno.

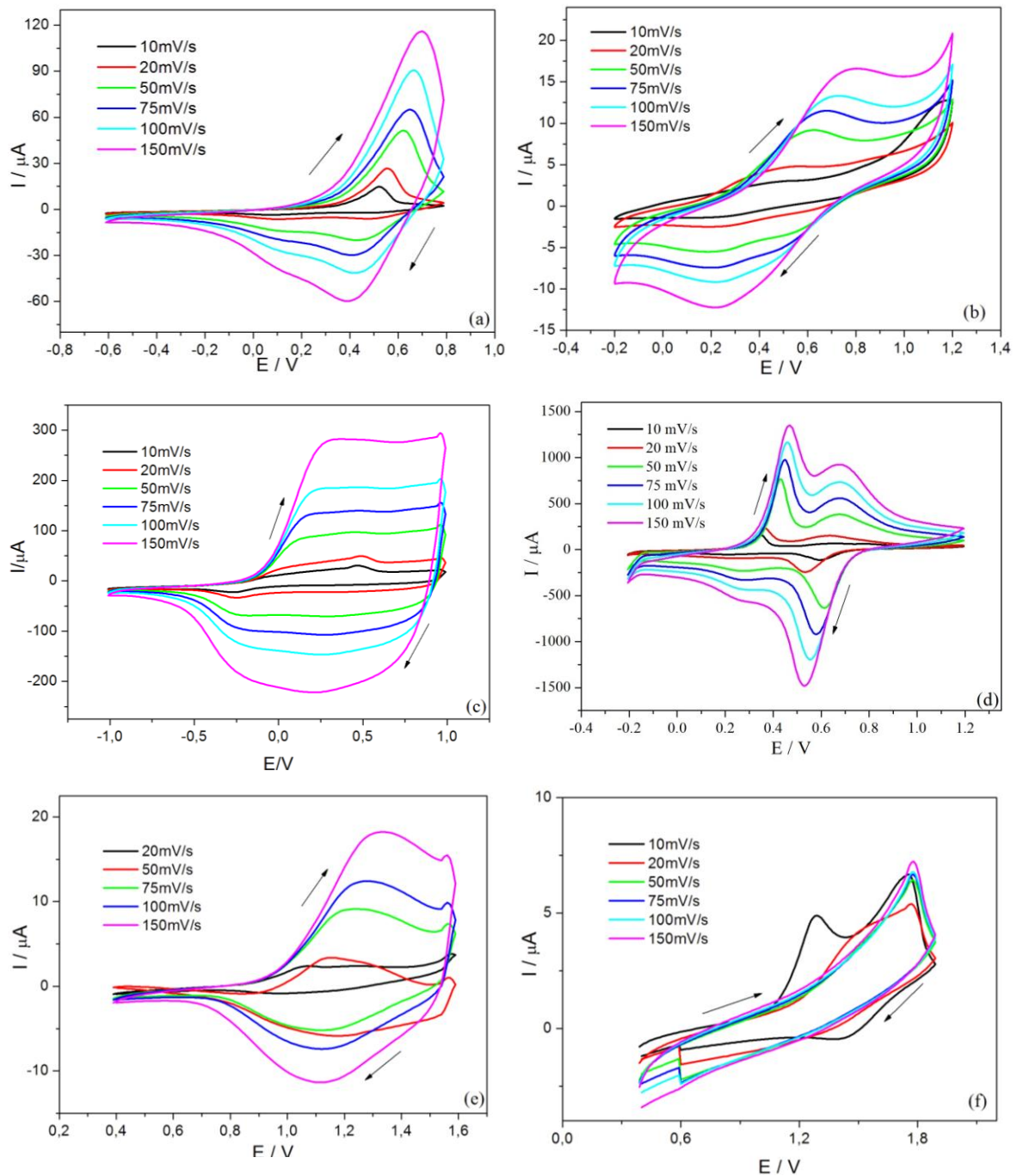
Utilizando-se curvas voltamétricas obtidas a baixa velocidade (inferior a  $50 \text{ mV s}^{-1}$ ), foram obtidas as variáveis de interesse: os potenciais de pico anódico e catódico ( $E_{pa}$ ,  $E_{pc}$ ) valores que foram extraídos diretamente das curvas voltamétricas, o potencial redox formal  $E^0$  determinado pela relação  $(E_{pa} + E_{pc})/2$ , a largura a meia altura de pico  $\Delta E_{p/2}$  que é dada pela relação  $\Delta E_{p/2} = |E_{pa} - E_{pc}|$ , onde os valores para  $\Delta E_{p/2}$  foram determinados pela extrapolação do valor da primeira metade da largura dos voltamogramas, uma vez que é observada a existência de uma corrente residual anódica nos voltamogramas, que, geralmente, é atribuída à carga de dupla camada no polímero condutor oxidado<sup>131</sup>. Foi também determinado o rendimento coulômbico,  $\eta_c$ , que é obtido pela razão entre a carga anódica e a carga catódica das curvas ( $Q_a/Q_c$ ). O valor das cargas anódica e catódica foram obtidos pela integração das partes correspondentes nas curvas voltamétricas. Por fim, foi determinado o perfil de perda de carga anódica dos filmes quando estes são submetidos a sucessivas ciclagens redox.

A Tabela 9 apresenta um resumo dos dados voltamétricos obtidos a baixa velocidade, para a reação de dopagem dos polímeros estudados em uma solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaClO}_4/\text{ACN}$ .

Esquema reacional do processo redox, sendo P aproximadamente igual a 3 unidades monoméricas:



<sup>131</sup> FELDBERG, S. W. J. Am. Chem. Soc. 106, (1984), 4671-4674.



**Figura 35:** Voltamogramas cíclicos para (a) PMOT, (b) PDMOT, (c) PEDOT, (d) PANI, (e) PHT e (f) PDDT em diferentes velocidades de varredura.  $E_t=E_c=Pt$ ,  $E_r=Ag$ . Eletrólito  $NaClO_4$  em (a), (b), (c), (e) e (f);  $HCl$   $0,1mol\ L^{-1}$  em (d).

Considerando-se os valores obtidos a  $20\ mV\ s^{-1}$ , observou-se que  $E^{0'}$  cresce na seguinte ordem: substituinte alcoxi < PANI < substituinte alquil. Entre os substituintes do tipo metóxi, o PDMT apresentou o  $E^{0'}$  menor, o que está de acordo com a presença do efeito indutivo retirador de elétrons dos oxigênios, e também o efeito doador

mesomérico destes mesmos oxigênios<sup>132</sup>. Na sequência, aparece o PEDOT que apresenta efeito doador mesomérico menos eficiente e o PMOT que apresenta em sua estrutura somente um oxigênio ligado ao anel tiofeno. O grupo  $-NH_2$  da PANI atua como doador de densidade eletrônica menos forte comparado ao metóxi ligado diretamente ao anel tiofênico. Os poli(3-alkiltiofenos) apresentaram os maiores valores entre os polímeros estudados o que está de acordo com o efeito retirador de elétrons da cadeia alquil. Ao inspecionar a Tabela 9 observa-se que o valor do  $E^{0'}$  aumenta com o aumento do tamanho da cadeia alquil substituinte o que pode ser atribuído ao aumento do efeito estérico.

**Tabela 9:** Resumo dos dados voltamétricos para as curvas obtidas a  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .

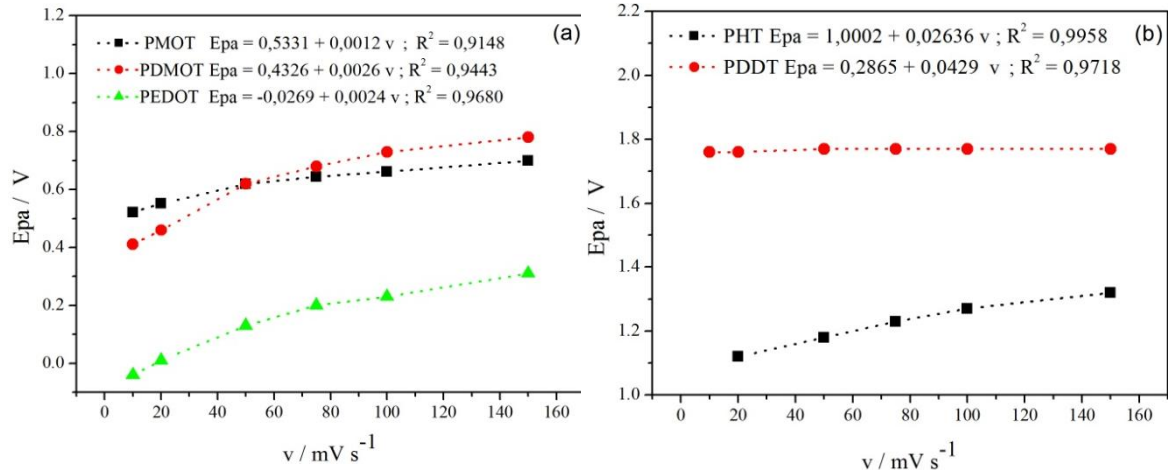
Polímero	$E_{pa} / V$	$E_{pc} / V$	$E^{0'} / V$	$\Delta E_{p/2} / V$	$I_{pa} / \mu A$	$\eta$
<b>PMOT</b>	0,55	0,46	0,50	0,09	27,50	0,93
<b>PDMOT</b>	0,44	0,26	0,35	0,18	4,42	0,32
<b>PEDOT</b>	0,48	0,29	0,38	0,19	11,56	0,46
<b>PANI</b>	0,64	0,49	0,56	0,15	3,25	1,29
<b>PHT</b>	1,07	0,97	1,02	0,10	2,41	0,33
<b>PDDT</b>	1,49	1,01	1,25	0,45	144,22	-

Et=Ec=Pt, Er=Ag/Ag<sup>+</sup>. Eletrólito NaClO<sub>4</sub>

A partir dos dados eletroquímicos coletados a diferentes velocidades de varredura, verificou-se a dependência do potencial de pico anódico ( $E_{pa}$ ) e da corrente de pico anódica ( $I_{pa}$ ) com a velocidade de varredura.

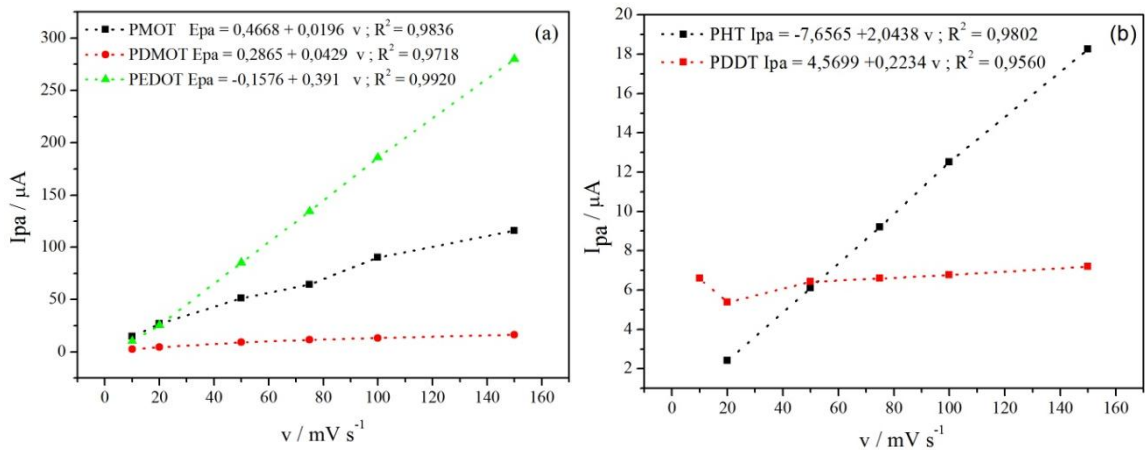
Para toda a série de poli(alcóxitiofenos) e de poli(alkiltiofenos) em estudo foram observadas pequenas variações do potencial de pico anódico em função da velocidade de varredura, Figura 36. Estas pequenas variações podem estar relacionadas com a queda ôhmica devido à condutividade iônica do solvente diminuir com o aumento da velocidade, e a certo grau de irreversibilidade do sistema, o qual pode ser confirmado pelos valores de  $\Delta E_{p/2} > 90 \text{ mV s}^{-1}$  observado para estas amostras. Desta forma, os sistemas envolvidos nestes polímeros podem ser tratados como quase reversíveis.

<sup>132</sup> FALL ,M. et al. Synthetic Metals. 93, (1998) 1645.



**Figura 36:** Variação do potencial de pico anódico ( $E_{pa}$ ) em função da velocidade de varredura para (a) poli(alcóxitiofenos) e (b) poli(alquiltiofenos). Et=Ec=Pt, Er=Ag. Eletrólito  $\text{NaClO}_4$ .

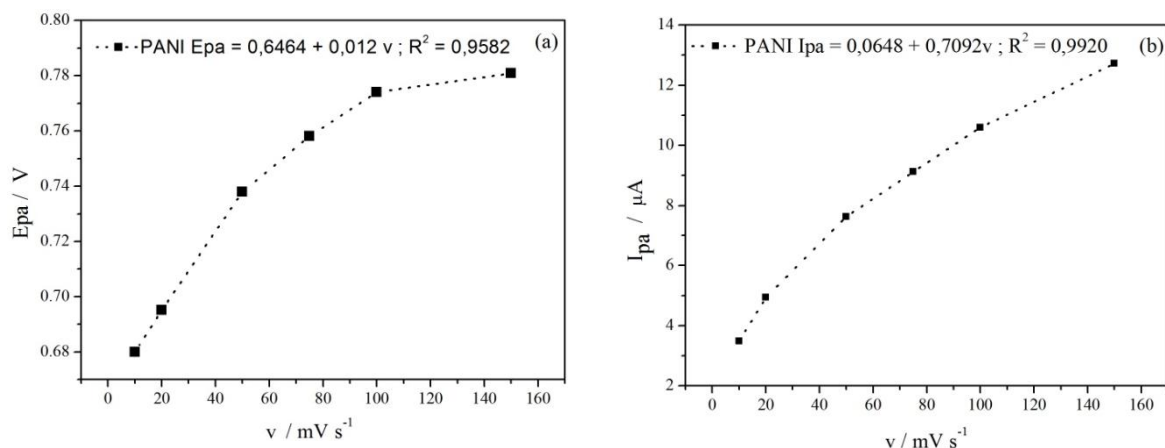
Tanto os poli(alcóxitiofenos) (Figura 37-a) quanto poli(alquiltiofenos) (Figura 37-b) estudados apresentaram tendência à linearidade da corrente de pico anódica em função velocidade de varredura indicando que os processos redox ocorrem com reações superficiais nos quais o transporte de massa é desprezível. O fato dos dados experimentais não passarem pela origem indica a presença de corrente residual.



**Figura 37:** Variação da corrente de pico anódica ( $I_{pa}$ ) em função da velocidade de varredura para os polímeros (a) poli(alcóxitiofenos) e (b) poli(alquiltiofenos). Et=Ec=Pt, Er=Ag. Eletrólito  $\text{NaClO}_4$ .

Nas Figura 38-a e b, pode-se visualizar o comportamento do  $E_{pa} \times v$  e da  $I_{pa} \times v$  para a PANI. A tendência a linearidade apresentados na relação da velocidade de varredura com o potencial de pico anódico indica, também para a PANI, um sistema

eletroquímico quase-reversível. As pequenas variações encontradas podem estar relacionadas com a queda ôhmica devido à condutividade iônica do solvente diminuir com o aumento da velocidade de varredura, e a certo grau de irreversibilidade do sistema, o qual pode ser confirmado pela relação  $I_{pa} / I_{pc}$ . Para sistemas reversíveis, essa relação deve ser igual a 1 e para a PANI foi encontrado um valor de 1,3.

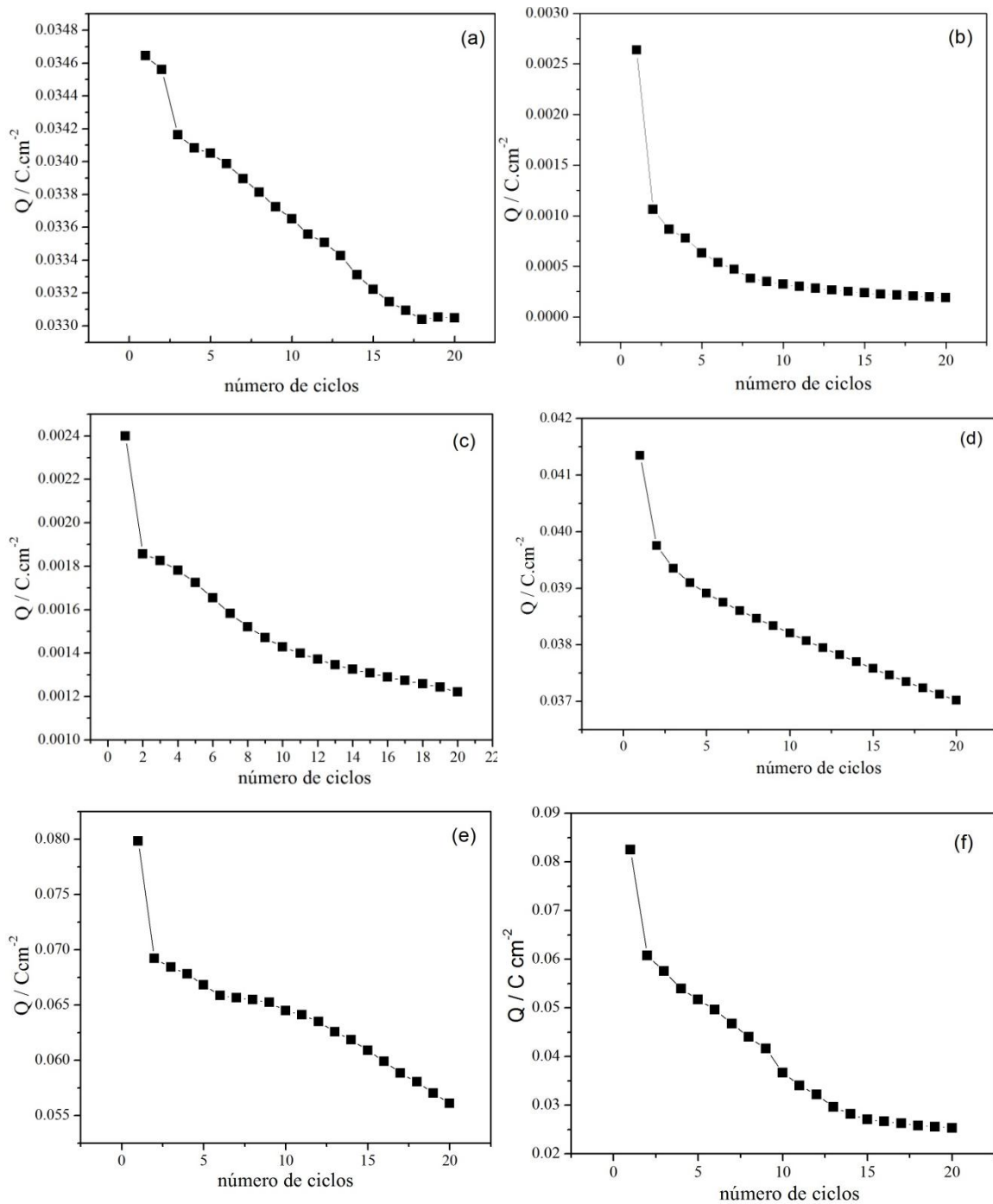


**Figura 38:** Curvas da variação do (a) potencial de pico anódica ( $E_{pa}$ ) e da (b) corrente de pico anódica ( $I_{pa}$ ) em função da raiz da velocidade de varredura para a polianilina. Et=Ec=Pt, Er=Ag. Eletrólito HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

### 4.3. Perfil de perda de carga sob ciclagem eletroquímica

Todas as amostras estudadas apresentaram estabilidade eletroquímica quando submetidos a 20 sucessivas ciclagens eletroquímicas a velocidade constante.

O perfil da perda de carga em função da área do eletrodo para os polímeros pode ser visto na Figura 39. Para todos os polímeros, foi observada uma perda significativa de carga do primeiro para o segundo ciclo, podendo ser atribuído às variações conformacionais e à relaxação estrutural durante os processos redox. O PEDOT apresentou uma perda de 25% da carga, a PANI de 36%, o PHT de 43% e o PDDT de 26%. O PDMOT (Figura 39-b) apresentou a maior perda de carga inicial (59%), porém apresentou estabilidade de carga após o sétimo ciclo, sendo que os demais polímeros apresentaram perda gradual de carga durante os 20 ciclos. O PMOT apresentou a perda de carga de 26% do segundo para o terceiro ciclo.



**Figura 39:** Evolução da carga em função do número de ciclos para os polímeros (a) PMOT, (b) PDMOT, (c) PEDOT, (d) PANI, (e) PHT e (f) PDDT ciclado 20 vezes. Et=Ec=Pt, Er=Ag. Eletrólito NaClO<sub>4</sub> em (a), (b), (c), (e) e (f); HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> em (d).

**CAPÍTULO 5 - CARACTERIZAÇÕES ESPECTROELETRÓQUÍMICAS**

Em uma análise espectroeletróquímica são esperadas alterações nas medidas espectroscópicas com a mudança das condições potenciais do processo. Essas modificações fazem menção à mudança das espécies eletrogeradas na camada de difusão, tanto por formação quanto por consumo das mesmas<sup>133</sup>. Além disso, é possível saber sobre a energia associada ao ‘onset’ da transição  $\pi$ - $\pi^*$ , a energia do ponto isosbético (polaron e bipolaron) e a energia associada ao máximo de absorção<sup>133</sup>.

O estudo espectroeletróquímico das amostras foi realizado acoplando um potenciostato a um espectrofotômetro, de modo que fosse possível realizar medidas ‘in situ’ de absorção na região do visível em filmes poliméricos condicionados em diferentes potenciais. Estes experimentos permitem investigar o comportamento electrocrômico de amostras de polímeros condutores imersos em um sistema electroquímico. O potencial de condicionamento permite variar o estado de oxidação do polímero entre os estados reduzido e oxidado. Através deste tipo de experimento é possível entender melhor as propriedades ópticas do polímero em questão.

Segundo a literatura<sup>134</sup>, para que um polímero possa ser empregado como material electrocrômico em um dispositivo real ele deve apresentar uma boa estabilidade electroquímica e propriedade óptica. Por isto, é necessário realizar previamente um estudo electroquímico do polímero antes de se investigar as suas propriedades electrocrômicas. A cor do polímero deve variar entre um estado transparente e um estado colorido, sendo que esta variação pode ocorrer de duas formas<sup>135</sup>:

- 1) Um polímero com uma lacuna de energia associada à região do ultravioleta-visível apresenta-se transparente no estado neutro. Quando o polímero é oxidado (ou dopado), novos estados eletrônicos dentro da lacuna de energia são induzidos e a absorção de luz na região do visível ocorre. Isto significa que o polímero pode tornar-se opaco ou colorido sob oxidação.
- 2) Um polímero com ‘onset’ de absorção em baixas energias desloca para a região do visível. Sob oxidação, novos estados eletrônicos são produzidos na lacuna de energia, o que leva ao aparecimento de novos picos de absorção na

<sup>133</sup> WANG, J.; Analytical Electrochemistry, J. Wiley & Sons, New York, 2ed. 2000.

<sup>134</sup> GUSTAFSSON, J. C. *et al.* Solid State Ionics. 69, (1994), 145-152, 1994.

<sup>135</sup> CALADO, H. D. R. Poli(tiofenos) substituídos: estudo das propriedades electroquímicas, ópticas e investigação da aplicação para sensores de metais. Tese de doutorado. UFMG-DQ, Belo Horizonte, 2004.



região de mais baixa energia (indo em direção à região do infravermelho), e o material torna-se transparente.

### 5.1. Perfil de absorção – Determinação do espectro de cores sob condicionamento

A Figura 40 apresenta os perfis espectroeletróquímicos dos polímeros e, no detalhe dos gráficos, as curvas de absorção em relação ao potencial aplicado para 2 máximos de absorção: um para o potencial de oxidação e outro de redução. No extremo direito das figuras foi construído o espectro de cores de cada amostra durante a variação de potencial.

Observou-se a diminuição gradual da banda de absorção na região de maior energia, correspondente à transição entre a banda de valência e a banda de condução (BV→BC), e aumento simultâneo da banda de absorção na região de menor energia com o aumento do potencial aplicado. Esta nova banda pode ser associada aos novos níveis energéticos formados dentro da lacuna de energia (*intra-gap*) durante a formação dos níveis polarônicos<sup>136</sup>. Quando a banda observada na região de baixa energia não é bem resolvida, o processo de oxidação do polímero está associado à formação de um estado polaron<sup>137</sup>, mas à medida que esta banda torna-se mais bem resolvida, a oxidação do polímero pode ser associada à formação dos estados polaron e bipolaron<sup>138</sup>.

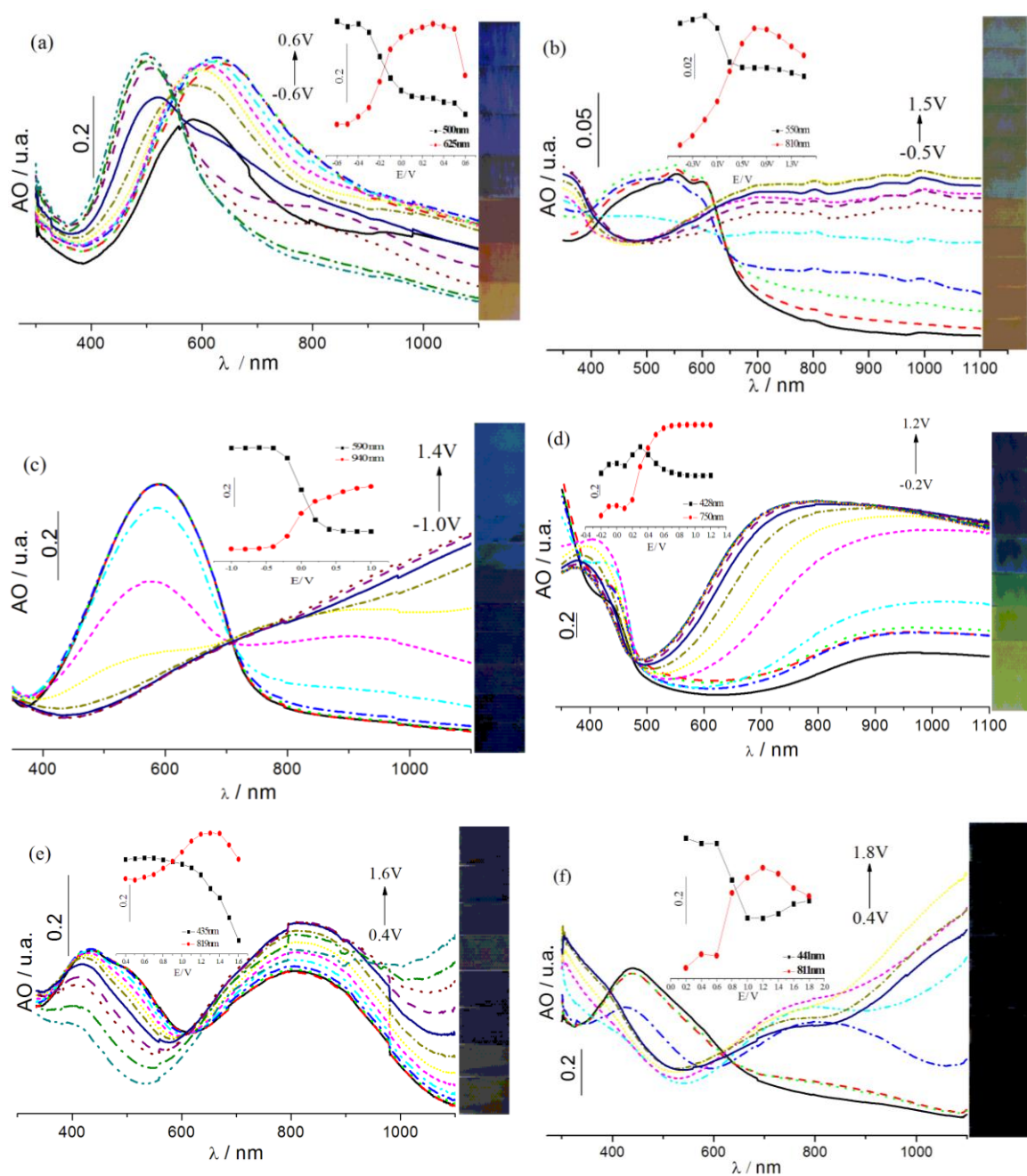
Os filmes apresentaram mudança de cor ao passar do estado oxidado para o reduzido, sendo esta mudança reversível em todas as amostras. Do estado oxidado para o reduzido, o filme do PMOT e PDMOT mudaram de azul para laranja, do PEDOT de azul-claro para azul-escuro, da PANI de azul para verde e do PHT e PDDT de azul-escuro para preto.

---

<sup>136</sup> BREDAS, J. L. *et al.* Phys. Rev. B. 30, (1984), 1023.

<sup>137</sup> CHEN, T-A. *et al.* J. Am. Chem. Soc. 117, 1, (1995), 233-244.

<sup>138</sup> CHEN, X.; INGANÄS, O., J. Phys. Chem. 100, 37, (1996), 15202-15206.



**Figura 40:** Análises espectroeletróquímicas para os polímeros. Curvas de absorção óptica (AO) a cada salto potencial para os polímeros (a) PMOT, (b) PDMOT, (c) PEDOT, (d) PANI, (e) PHT e (f) PDDT. No detalhe dos gráficos estão representadas as curvas de evolução da absorção óptica com o potencial aplicado nos dois máximos de absorção dos estados redox dos polímeros. À direita das figuras está apresentada a evolução das cores dos polímeros com o potencial aplicado.

Os valores para energia, relacionados na Tabela 10, foram determinados em relação ao máximo de absorção no estado oxidado, ao valor de *onset* e ao ponto de inversão. Através da análise dos poli(alcóxitiofenos), observa-se um aumento dos

valores de energia na ordem PEDOT < PDMOT < PMOT. Sendo assim, pode-se prever que o aumento de grupos alcóxi e a ciclização do substituinte diminui os valores das energias analisadas, favorecendo deslocamento batocrômico da absorção dos polímeros (em direção ao vermelho). Para os poli(alquiltiofenos), o aumento da cadeia substituinte contribuiu para diminuição das energias e, portanto, também é observado o deslocamento para a região do vermelho.

**Tabela 10:** Resumo dos dados espectroeletróquímicos para os polímeros.

Polímero	Máximo de absorção			'Onset'		Ponto de inversão	
	E/V	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$E_{\text{max}}/\text{eV}$	$\lambda_{\text{ig}}/\text{nm}$	$E_{\pi-\pi}/\text{eV}$	$\lambda_{\text{in}}/\text{nm}$	$E_{\text{max}}/\text{eV}$
PMOT	-0,6	497	2,49	709	1,74	551	2,25
PDMOT	-0,5	554	2,24	704	1,76	623	1,99
PEDOT	-0,1	589	2,10	787	1,57	710	1,74
PANI	-0,2	410	3,02	507	2,44	473	2,62
PHT	0,4	435	2,85	729	1,70	605	2,05
PDDT	0,2	441	2,81	774	1,60	617	2,00

$E_{\text{cond}}$  = potencial de condicionamento da amostra

$\lambda_{\text{ig}}$  = comprimento de onda associado ao 'onset' da transição BV-> BC, determinado pela reta tangente a região de baixa energia.

## 5.2. Cronoabsorimetria

A cronoabsorimetria corresponde ao estudo simultâneo de salto de potencial, aplicado por cronoamperometria, e transmitância em função do tempo. Este é um estudo relevante para avaliar parâmetros importantes para se obter informações para aplicação em dispositivos eletrocromicos, como eficiência eletrocromica:

$$\eta = (\log (\%T_{\text{re}})/(\%T_{\text{ox}}))/Q$$

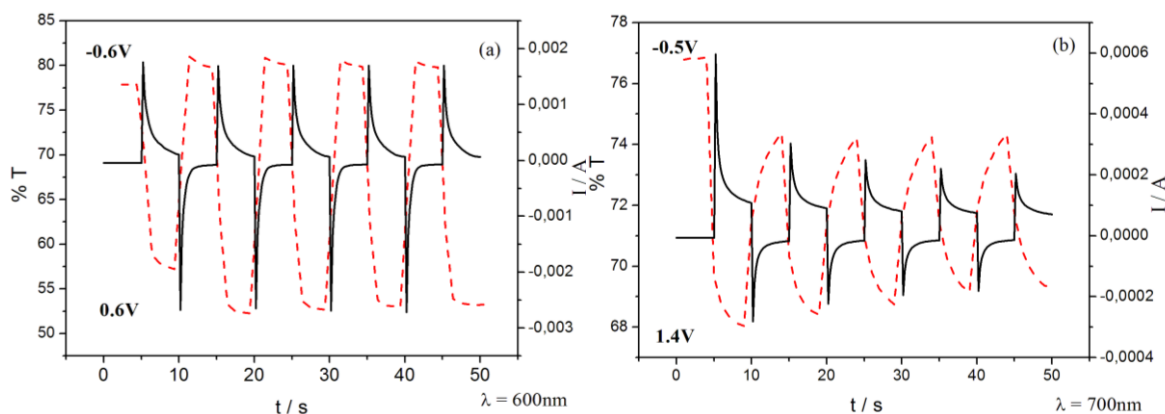
onde  $\%T_{\text{re}}$  é a transmitância no estado reduzido,  $\%T_{\text{ox}}$  é a transmitância no estado oxidado e Q a carga total. Na Figura 42 são apresentadas as curvas obtidas para os politiofenos e para a polianilina para esta análise. Os valores de  $\eta$  determinados para os

polímeros foi  $58,60 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$  para PMOT,  $23,40 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$  para PANI e  $7,39 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$  para o PHT, indicando que são potenciais para aplicação em janela de energia<sup>139</sup>.

O contraste óptico ( $\Delta\%T$ ) dos polímeros correspondem a variação da  $\%T_{\text{re}}$  e a  $\%T_{\text{ox}}$ , sendo também um dado que pode ser extraído da análise de cronoabsorimetria. Para os polímeros foram encontrados  $\Delta\%T$  de 27,91% (PMOT), 18,85% (PANI) e 4,58% (PHT).

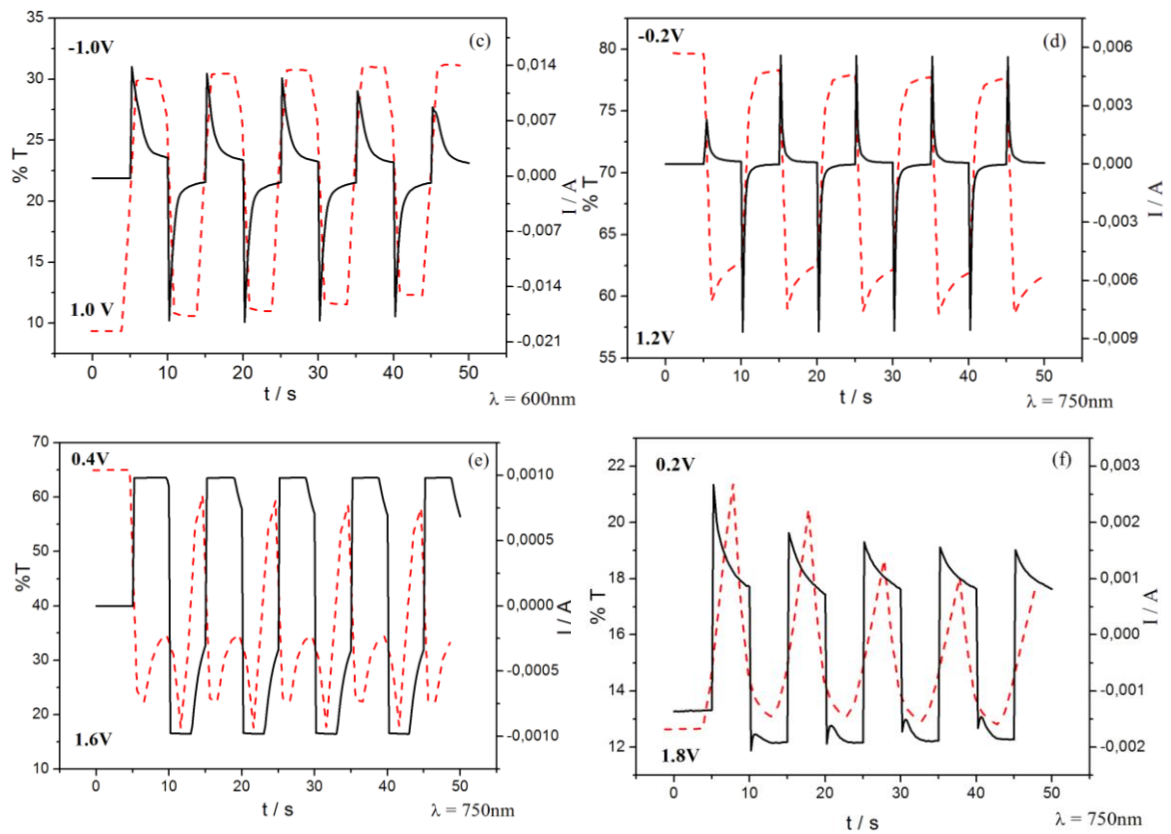
O tempo de resposta eletrocromico ( $\tau$ ) é o tempo necessário para que o material mude de cor. Para a maioria dos materiais, este tempo está na ordem de segundos. Para os polímeros em estudo, somente para o PMOT e PEDOT foi possível determinar  $\tau$ . O PMOT apresentou tempo de resposta de oxidação de 5,06 s e tempo de resposta de redução de 2,01 s. Já para o PEDOT, estes tempos foram 5,09 e 1,86 s, respectivamente.

Os dados obtidos para a PANI apresentaram instabilidade nas transmitâncias de máximo e de mínimo, talvez relacionado à espessura do filme eletrodepositado. Um filme mais fino para este polímero favoreceria a informação de tempo de resposta. Já para o PDMOT, PHT e PDDT, os filmes mostraram-se pouco aderentes à superfície do ITO (eletrodo) e estes polímeros apresentaram baixa estabilização da transmitância no intervalo de 5 s impostos entre os saltos potenciais na medida.



**Figura 41** – (a-b): Estudo de tempo resposta para os polímeros (a) PMOT; (b) PDMOT; (c) PEDOT; (d) PANI; (e) PHT e (f) PDDT sendo (---, linha pontilhada) estudo óptico e (—, linha cheia) cronoamperograma.

<sup>139</sup> KKRISHNAMOORTHY, K., *et al.* Synth. Met. 124, (2001), 471.



**Figura 421 – (c-f):** Estudo de tempo resposta para os polímeros (a) PMOT; (b) PDMOT; (c) PEDOT; (d) PANI; (e) PHT e (f) PDDT sendo (---, linha pontilhada) estudo óptico e (\_\_\_\_, linha cheia) cronoamperograma.

## CAPÍTULO 6 - DISPOSITIVOS ELETROCRÔMICOS

A produção, estocagem e distribuição de energia estão entre as principais preocupações da indústria e sociedade modernas. O desenvolvimento de novos materiais sólidos para aplicação como eletrólitos oferece oportunidade para criação de novos sistemas de geração e armazenamento de energia elétrica que poderão revolucionar muitas áreas da indústria. O desenvolvimento espacial, criação de novos tipos de memória e nova arquitetura de computadores, baterias, sensores, janelas eletrocrômicas e fotocrômicas são áreas que poderão ser beneficiadas com o desenvolvimento de condutores iônicos sólidos<sup>140</sup>.

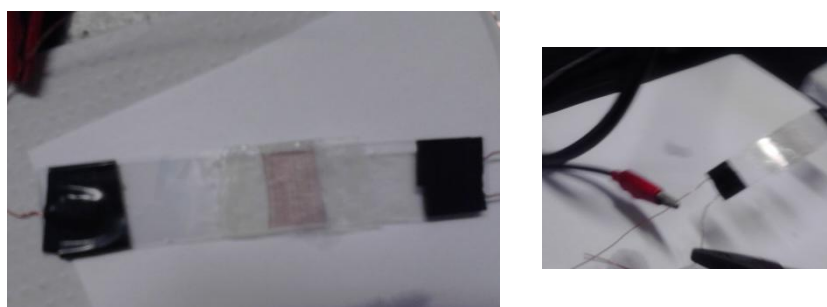
Foram construídos 30 dispositivos eletrocrômicos utilizando substrato flexível ITO/PET, conforme descrito na parte experimental. Destes, foram montados 15 com cada tipo de eletrólito (tipo 1: etilenoglicol; tipo 2: amido), ambos utilizando o NaClO<sub>4</sub> como eletrólito. Nesta etapa inicial, os dispositivos foram construídos utilizando filme fino de PMOT. A escolha deste polímero foi realizada por questões práticas visto que os seus filmes sobre ITO/PET se mostraram mais homogêneos e aderentes.

### 6.1. Dispositivos a base de eletrólito etilenoglicol

Na série de 15 dispositivos com eletrólito do tipo 1, foram testados vários tipos de cola para verificar a resistência frente ao solvente e aderência ao substrato (Figura 42). Verificou-se que a cola a base de adesivo epóxi foi a melhor para unir os eletrodos. Estes dispositivos foram submetidos a variações de potencial por voltametria cíclica e apresentaram variação reversível de cor. Um vídeo mostrando o seu funcionamento pode ser visto no youtube ([www.youtube.com/watch?v=dSxyY11WJuE&feature=youtu.be](http://www.youtube.com/watch?v=dSxyY11WJuE&feature=youtu.be)). O dispositivo funcionou sob 2 ciclos redox, a partir do terceiro ciclo não foi mais observada a mudança de cor, sendo visualmente identificado a presença de bolhas em grande quantidade em toda a extensão do filme. Infelizmente nenhum dos dispositivos montados permitiu uma caracterização eletroquímica mais detalhada. As medidas

<sup>140</sup> RAPHAEL, E. Estudo de eletrólitos poliméricos à base de amido de Agar para aplicação em dispositivos eletrocrômicos. Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, SP, 2010.

obtidas apresentaram bastante ruído e sinais pouco intensos, não sendo identificado nenhum sinal característico do polímero testado. Uma análise mais cuidadosa dos dispositivos mostrou que, quando este é flexionado, parte do adesivo epoxy perde a aderência do substrato, comprometendo o seu pleno funcionamento. Assim, percebeu-se que, embora o adesivo epoxy tenha apresentado a maior resistência frente ao solvente e a melhor adesão dos eletrodos, ele se mostra “rígido” frente à flexibilização do dispositivo, sendo necessária uma investigação mais ampla de um adesivo adequado para unir os eletrodos.



**Figura 42:** Dispositivo baseado no eletrólito do tipo 1.

Para a segunda série de dispositivos o amido foi escolhido como matriz polimérica para os eletrólitos sólidos devido às suas características interessantes como boa condutividade iônica ( $1,15 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ ) à temperatura ambiente, transparência na região do visível e estabilidade eletroquímica na faixa potencial de trabalho para os materiais em estudo (-2 a 2 V)<sup>141</sup>. O efeito plastificante do amido tem sido estudado intensamente nos últimos anos, visto formar material completamente biodegradável. Desta forma, contribui com a diminuição da quantidade de plástico descartado e com a conservação do meio ambiente<sup>142</sup>. Outro fator que torna o eletrólito a base de amido atraente é o fato de dispensar o uso de cola para unir o eletrodo, sendo o próprio eletrólito responsável por esta junção.

<sup>141</sup> DRAGUNSKI, D. C. Preparação de eletrólitos sólidos poliméricos a partir do amido, 2003. Tese de doutorado. Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

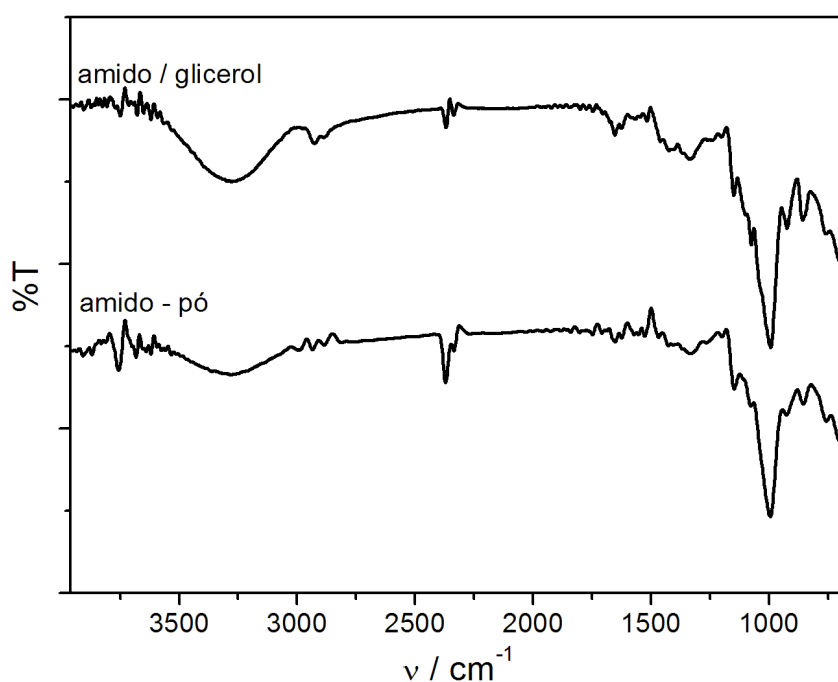
<sup>142</sup> LORCKS, J. *Polymer Degradation and Stability*. 59, 1-3, (1998), 245-249.

## 6.2. Dispositivos a base de eletrólito amido

### 6.2.1. Espectroscopia na região do infravermelho para o amido

O amido, antes de ser empregado na construção dos eletrodos, foi caracterizado por infravermelho e análise térmica para verificar a sua estrutura química. Os espectros do filme do eletrólito à base de amido/glicerol e do amido puro são mostrados na Figura 43. A banda acima de  $3000\text{ cm}^{-1}$  é atribuída aos grupos O-H das estruturas químicas do amido (Figura 44-a) e do glicerol (Figura 44-b). A possibilidade de ligação de hidrogênio entre as hidroxilas de suas estruturas reflete no deslocamento para valores menores e no aumento de intensidade do sinal.

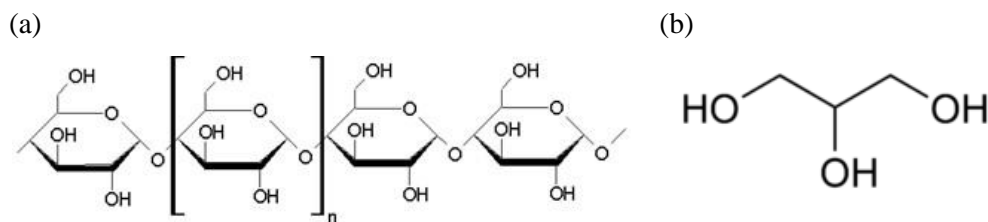
Evidências de ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxilas das estruturas podem ser atribuídas à tendência dos picos  $1142$  e  $1083\text{ cm}^{-1}$  formarem um único pico. Estes sinais estão relacionados ao estiramento C-O<sup>143</sup>.



**Figura 43:** Espectros de IV - ATR para o filme à base de amido e do amido em pó.

<sup>143</sup> GUERRERO, P *et al.* Journal of Food Engineering. 100, (2010), 145–151.

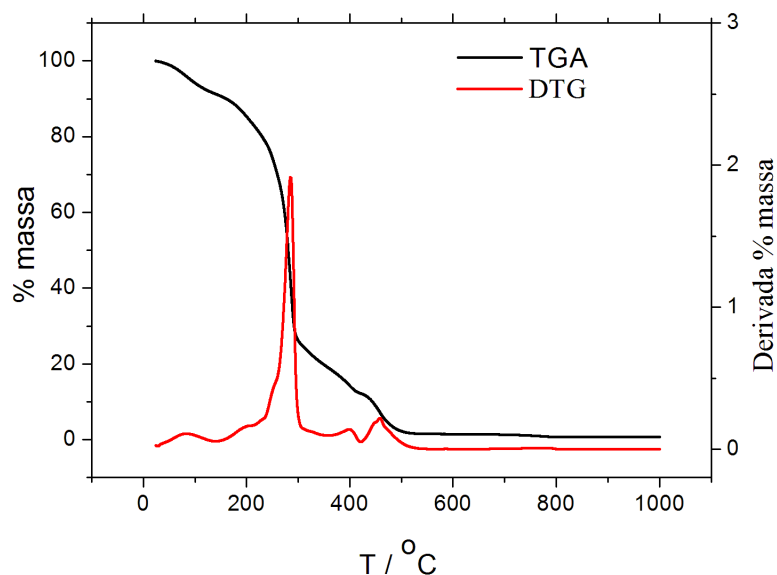




**Figura 44:** Estrutura química das moléculas de (a) amido e (b) glicerol.

### 6.2.2. Análise térmica do filme à base de amido

A curva termogravimétrica obtida para o filme amido/glicerol (eletrólito sólido) está representada na Figura 45.



**Figura 45:** Curvas TGA / DTG para o filme eletrolítico de amido/glicerol.

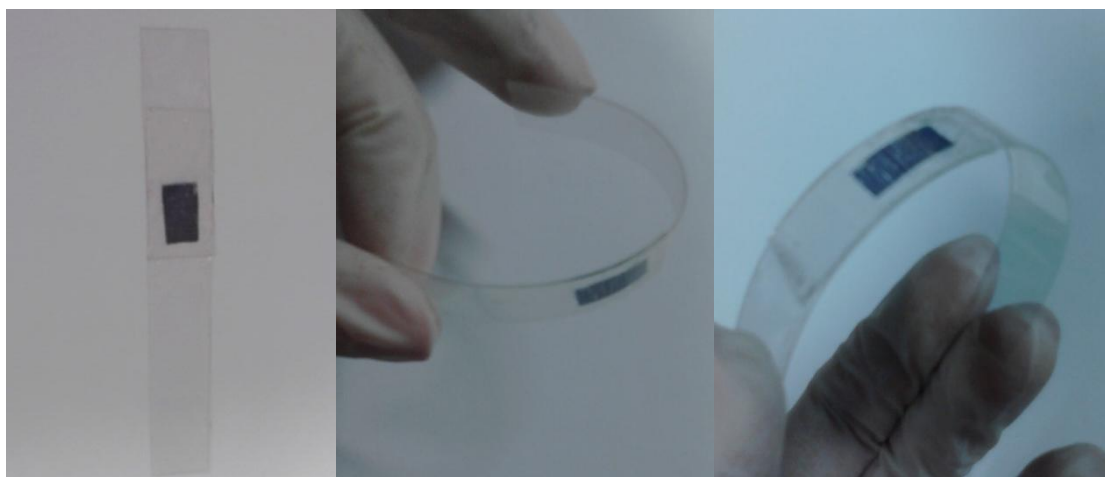
Uma perda de massa correspondendo a 64% foi identificada em 285 °C. Segundo a literatura<sup>144</sup>, a temperatura de decomposição do glicerol ocorre em torno de 213 °C e do amido em 308 °C, dessa forma, pode-se dizer que o glicerol atuando como plastificante no filme de amido ocasiona uma diminuição na sua estabilidade térmica pela presença do plastificante glicerol o que já era esperado devido a maior mobilidade das cadeias.

<sup>144</sup> SCHLEMMER, D. *et al.* Polímeros: Ciência e Tecnologia 20, 1, (2010), 6-13.

### 6.2.3. Dispositivo eletrocrômico

Na série de 15 amostras foram testados parâmetros como: método de preparação do filmes, concentração  $[O]/[Na^+]$  e tempo de secagem do filme de amido. As melhores condições encontradas estão descritas na parte experimental.

Na Figura 46 estão apresentadas imagens digitais do dispositivo montados utilizando o eletrólito sólido à base de amido solúvel. É possível notar o filme de PMOT depositado sobre a lâmina de ITO/PET na cor azul (estado oxidado). O dispositivo totalmente seco mostrou flexibilidade sem que houvesse desprendimento dos eletrodos, evidenciando que o amido é um bom adesivo para o sistema. Quando o dispositivo foi submetido à ciclagem redox, não foi observada nenhuma mudança de cor do PMOT. Possivelmente a concentração do eletrólito utilizada com base na literatura não foi adequada. Devido à falta de tempo hábil, novos dispositivos não foram testados, mas a qualidade mecânica dos dispositivos obtidos mostra que o amido é um bom material para ser aplicado como eletrólito sólido e espera-se em estudos futuros encontrar as condições adequadas para aplicar este material em dispositivos eletrocrômicos baseados nos polímeros focados neste trabalho.



**Figura 46:** Filmes flexíveis de PMOT em ITO/PET.

## CONCLUSÃO

Este trabalho dedicou-se à síntese eletroquímica e a caracterização de uma série de polímeros derivados do tiofeno e da anilina e também da construção de um dispositivo eletrocromático flexível.

Os polímeros: poli(3-metóxitiofeno) (PMOT), poli(3-dimetóxitiofeno) (PDMOT), poli(3,4-etilenodióxitiofeno) (PEDOT), polianilina (PANI), poli(3-hexiltiofeno) (PHT) e poli(3-dodeciltiofeno) (PDDT) foram eletrossintetizados por voltametria cíclica sobre eletrodo de platina e caracterizados com sucesso.

A espectroscopia na região do infravermelho por ATR permitiu caracterizar a estrutura química de todos os polímeros eletrossintetizados pela identificação das bandas características de suas estruturas.

Medidas de absorção na região do UV-vis e de fluorescência em solução foram realizadas obtendo-se o perfil dos espectros de absorção e emissão característicos para os polímeros PMOT, PHT e PDDT. As demais amostras não apresentaram espectros apreciáveis.

Imagens MEV obtidas para filmes eletrodepositados sobre ITO permitiram conhecer a morfologia dos filmes poliméricos. Esta análise contribuiu para certificar que a técnica de cronopotenciometria e as condições aplicadas no estudo foram eficazes para formar filmes homogêneos e bem aderidos à superfície do eletrodo.

Todos os monômeros e polímeros envolvidos neste estudo tiveram suas propriedades eletroquímicas investigadas empregando-se a técnica de voltametria cíclica. Estes experimentos permitiram estabelecer as condições de polimerização de cada um dos compostos de interesse.

As amostras apresentaram tendência à linearidade da corrente de pico anódica em função velocidade de varredura, indicando que os processos redox ocorrem com reações superficiais nos quais o transporte de massa é desprezível.

A estabilidade eletroquímica dos polímeros foi avaliada segundo análises das ciclagens redox dos polímeros quando submetidos a 20 sucessivos ciclos à velocidade constante. As amostras estudadas apresentaram estabilidade eletroquímica apresentando perdas de carga especialmente durante os dois primeiros ciclos.

Filmes finos dos polímeros depositados por cronopotenciometria sobre ITO tiveram o perfil espectroeletroquímico investigado. Os filmes apresentaram mudança de

cor ao passar do estado oxidado para o reduzido, sendo esta mudança reversível em todas as amostras. Do estado oxidado para o reduzido, o filme do PMOT e PDMOT mudam de azul para laranja, PEDOT de azul-claro para azul-escuro, PANI de azul para verde e PHT e PDDT de azul-escuro para preto.

Medidas de cronoabsorimetria possibilitaram a extração de parâmetros importantes para aplicação em dispositivos eletrocromicos. O contraste óptico ( $\Delta\%T$ ) para os polímeros foram determinados 27,91% (PMOT), 18,85% (PANI) e 4,58% (PHT). Os valores de eficiência eletrocromica ( $\eta$ ) determinados para os polímeros foram de  $58,60 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$  para PMOT,  $23,40 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$  para PANI e  $7,39 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$  para o PHT, indicando que são potenciais para aplicação em dispositivos eletrocromicos. O tempo de resposta em função da variação de potencial foi medido para o PMOT e PEDOT, sendo que para o PMOT o tempo de resposta de oxidação e redução foi de 5,06 e 2,01 s respectivamente e para o PEDOT estes valores foram de 5,09 e 1,86 s. Para os demais polímeros não foi possível determinar o valor de tempo de resposta.

Foram construídos dispositivos com eletrólitos de dois tipos: tipo 1: etilenoglicol e tipo 2: amido, ambos utilizando  $\text{NaClO}_4$  como eletrólito. O dispositivo do tipo 1 funcionou sob 2 ciclos redox, sendo observada reversibilidade na mudança de cor. Contudo, a flexibilidade deste dispositivo fica comprometida, pois, ao ser flexionado, parte do adesivo epoxy perde a aderência ao substrato, comprometendo o seu pleno funcionamento. O dispositivo do tipo 2 apresentou boa flexibilidade e aderência entre os eletrodos pela utilização do eletrólito sólido à base de amido. Porém, para estes dispositivos não foi observada a reversibilidade do sistema redox.

Como perspectivas para trabalhos futuros, pretende-se o aperfeiçoamento na construção dos dispositivos buscando melhores resultados mecânicos e eletrocromicos. Ajuste nas concentrações e natureza dos eletrólitos, escolha das melhores condições de deposição dos filmes no substrato de ITO/PET e tempo de secagem do eletrólito sólido são fatores importantes para essa otimização. Visa-se também a obtenção dos dispositivos utilizando os outros polímeros propostos no trabalho, PHT e PANI, e posterior aplicação utilizando o sistema RGB.