

ESTUDO DA APLICAÇÃO DO POLI(3-DODECILTIOFENO) COMO CAMADA ATIVA EM DISPOSITIVOS ELETROCRÔMICOS

Eduarda. C Ferreira(IC), Marcos. R. A. Alves(PQ)

Universidade Federal de Itajubá-Campus Itabira, Laboratório de interdisciplinar de materiais compostos e poliméricos (LIMCOP)- Rua irmã Ivone Drumond,200-Distrito Industrial II, CEP 35903-087, Itabira, MG, Brasil.

Palavras-chave: Caracterização. Eletrocromismo. Nanocompósitos.

Introdução

Nanocompósitos formados por polímeros conjugados (CPs) e nanotubos de carbono (CNTs) têm despertado crescente interesse na comunidade científica devido à sinergia entre a matriz polimérica e a nanocarga incorporada. Essa combinação resulta em materiais híbridos com propriedades físicas, químicas, elétricas e mecânicas significativamente superiores às dos componentes isolados¹. A interação entre os segmentos conjugados do polímero e a estrutura conjugada dos nanotubos favorece a transferência de carga, promovendo um aumento na condutividade elétrica, maior estabilidade térmica, além de modificações na morfologia e organização molecular do sistema². Essas características tornam os nanocompósitos especialmente promissores para aplicações em dispositivos eletrocromicos, sensores, células solares, entre outras.

Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo sintetizar e caracterizar nanocompósitos baseados em poli(3-dodeciltiofeno) (P3DT) e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs) para aplicação em dispositivos eletrocromicos. Nesta primeira fase do trabalho, a investigação concentrou-se na avaliação da influência da incorporação dos MWCNTs sobre as propriedades estruturais, ópticas e elétricas do P3DT, buscando compreender como a presença dos MWCNTs afetam as propriedades da matriz polimérica.

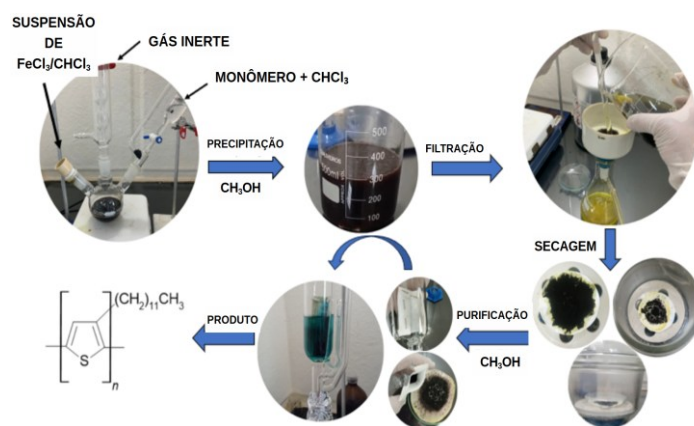
Metodologia

O P3DT foi sintetizado a partir de uma adaptação da metodologia descrita por Toledo et al. (2018)³. Inicialmente, preparou-se uma suspensão de cloreto férrico anidro (FeCl_3) em clorofórmio anidro ($0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) em um balão de três vias, sob agitação mecânica e atmosfera de argônio. Em seguida, adicionou-se 40% da solução de monômero ($0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) em clorofórmio, juntamente com um volume equivalente da suspensão de FeCl_3 . O restante da solução de monômero foi incorporado gradualmente, ao longo de 30 minutos,

mantendo-se a razão molar FeCl_3 :monômero de 4:1.

A reação foi monitorada por Cromatografia em Camada Delgada (CCD), sendo considerada concluída quando o monômero deixou de ser visualmente detectado. O polímero obtido foi precipitado com metanol, mantido em precipitação por 1 hora, filtrado, lavado, seco a vácuo e posteriormente purificado em extrator Soxhlet com metanol, visando remover resíduos de FeCl_3 , monômeros não reagidos e oligômeros. A Figura 1 apresenta o esquema geral de síntese do material polimérico.

Figura 1: Esquema de síntese dos materiais poliméricos



Fonte: do autor

Os nanocompósitos foram preparados em três proporções de nanotubos de carbono (MWCNT) em P3DT: 5%, 10% e 15% (m/m). Para tal, dissolveu-se 100 mg de P3DT em 6 mL de tetrahydrofurano (THF), utilizando banho de ultrassom e agitação magnética até completa solubilização. Em seguida, adicionaram-se 5, 10 ou 15 mg de MWCNT às soluções de polímero, promovendo a dispersão da carga por meio de banho de ultrassom durante 3 horas.

Os nanocompósitos P3DT/MWCNT no estado sólido foram obtidos pelo método *casting*. A Figura 2

“Do conhecimento acadêmico à transformação sustentável: inovação com validação científica”

ilustra o processo de obtenção desses materiais.

Figura 2: Esquema de obtenção dos nanocompósitos.



Fonte: do autor

Os espectros de infravermelho (IV) foram obtidos pela técnica de pastilha de brometo de potássio (KBr), realizando-se 32 varreduras na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} , utilizando o espectrômetro *FT-IR Spectrometer Frontier* (PerkinElmer).

Para a obtenção dos espectros na região do Ultravioleta-Visível (UV-vis), as análises foram conduzidas no intervalo de 400 a 1100 nm no equipamento *T80 UV/VIS Spectrophotometer* (PG Instruments Ltd.). As amostras foram analisadas na forma de um filme fino depositado em uma placa de vidro ótico por *spin-coating* (velocidade de rotação de 1000 rpm).

As análises termogravimétricas (ATG) foram realizadas em um sistema *DTG-60 Simultaneous DTA-TG Apparatus* (Shimadzu), sob atmosfera inerte de nitrogênio (fluxo de 20 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$), na faixa de 35 $^{\circ}\text{C}$ a 750 $^{\circ}\text{C}$, com taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Os estudos eletroquímicos de voltametria cíclica (VC) foram conduzidos em uma célula eletroquímica de três eletrodos, composta por: eletrodo de trabalho de disco de carbono vítreo ($A \approx 0,07 \text{ cm}^2$), contraeletrodo de platina ($A \approx 2,5 \text{ cm}^2$) e eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS). Como eletrólito suporte, utilizou-se uma solução 0,1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de perclorato de sódio em acetonitrila ($\text{NaClO}_4/\text{ACN}$), previamente desaerada com gás argônio por 5 minutos.

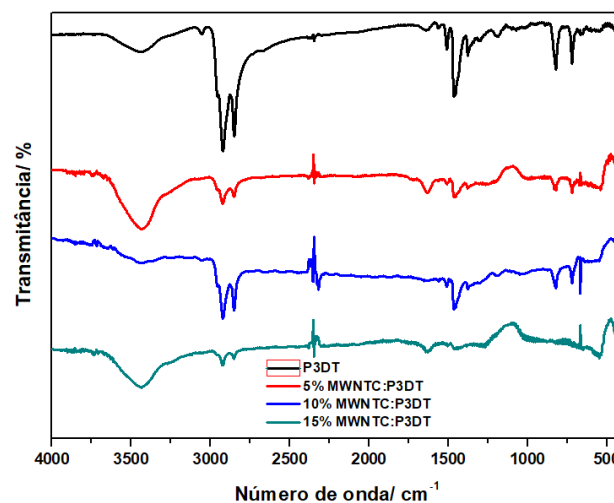
As análises por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram realizadas no equipamento modelo *Vega* (Tescan), disponível no campus da UNIFEI-Itabira. As imagens obtidas apresentaram alta resolução, possibilitando a avaliação detalhada da morfologia dos materiais e da dispersão dos nanotubos de carbono na matriz de poli(3-dodeciltiofeno). Para a

preparação das amostras, filmes finos também foram obtidos por *spin-coating* a partir das suspensões dos nanocompósitos, com velocidade de rotação de 1000 rpm, depositados sobre placas de vidro.

Resultados e discussão

A Figura 3 apresenta os espectros de infravermelho dos materiais obtidos, evidenciando as bandas características do P3DT. Na região entre 2800 e 3000 cm^{-1} , observaram-se as bandas correspondentes aos estiramentos simétrico e assimétrico das ligações C–H (carbono sp^3) presentes nas cadeias laterais do polímero. A banda em 1461 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento C=C do anel tiofênico, enquanto a banda em 820 cm^{-1} corresponde à deformação fora do plano das ligações C–H do anel.

Figura 3: Espectro de infravermelho dos materiais obtidos.



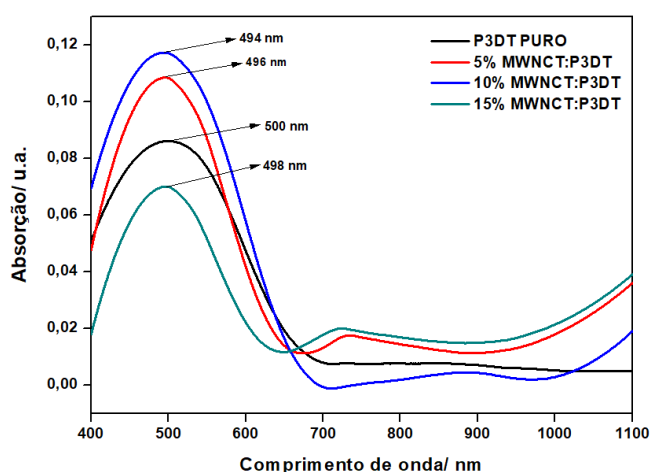
Fonte: do autor

A Figura 4 apresenta os espectros UV-Vis dos materiais obtidos. O P3DT puro apresentou um $\lambda_{\text{máx}}$ em 500 nm, enquanto os nanocompósitos contendo 5%, 10% e 15% de MWNTs exibiram $\lambda_{\text{máx}}$ em 496 nm, 494 nm e 498 nm, respectivamente. Observa-se, portanto, um pequeno deslocamento para o azul (menos de 2%) do $\lambda_{\text{máx}}$ dos nanocompósitos em relação ao polímero puro, em relação ao polímero puro, enquanto a amostra com 15% apresentou um leve deslocamento para o azul, possivelmente fruto da interação entre a matriz polimérica e a carga. Além disso, nota-se o surgimento de um sinal discreto de absorção a partir 700 nm para os

“Do conhecimento acadêmico à transformação sustentável: inovação com validação científica”

nanocompósitos, o que pode estar relacionado ao surgimento de estados polarons e bipolarons na estrutura. Tais estados, resultantes da oxidação da cadeia polimérica, podem ter sido favorecidos pela presença dos nanotubos de carbono na matriz polimérica.

Figura 4: Espectros UV-Vis dos materiais obtidos.

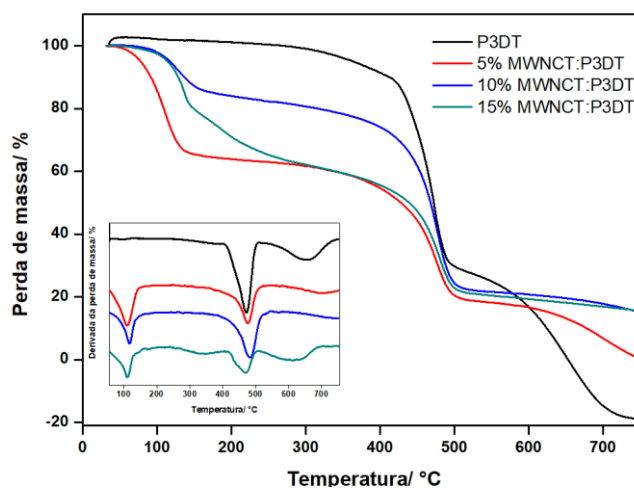


Fonte: do autor

A Figura 5 apresenta as curvas da análise termogravimétrica (ATG) dos materiais, obtidas sob atmosfera inerte de nitrogênio. O P3DT puro apresentou estabilidade térmica até aproximadamente 350 °C. Já os compósitos obtidos, apresentaram uma perda inicial de massa até cerca de 100 °C, provavelmente devido a presença de umidade e/ou solvente residual nas amostras. Além disso, os compósitos 5% e 10% apresentaram um perfil de degradação semelhante ao polímero puro, com uma diminuição da estabilidade térmica para em torno de 300 °C. Já o nanocompósito com 15% de MWCNTs exibiu perda de massa em três etapas, sendo a primeira em torno de 250 °C, indicando redução na estabilidade térmica nessa proporção de carga quando comparado ao polímero puro. A partir dos dados, nota-se que a presença dos nanotubos de carbono, principalmente, na proporção mais elevada, contribuiu para a diminuição da estabilidade térmica do material. Esta observação pode estar relacionada a formação de aglomerados de MWCNTs. Este efeito foi mais proeminente no nanocompósito 15%. O aumento da presença de nanotubos na composição dos nanocompósitos eleva a possibilidade de formação de aglomerados que, por sua vez, atuam como pontos de defeito na estrutura do compósito. Tais defeitos podem funcionar como regiões de concentração de estresse térmico, iniciando a

degradação do P3DT em temperaturas mais baixas do que as observadas no polímero puro.

Figura 5: Curvas de TGA e DTG para o P3DT puro e para os nanocompósitos obtidos em atmosfera de nitrogênio

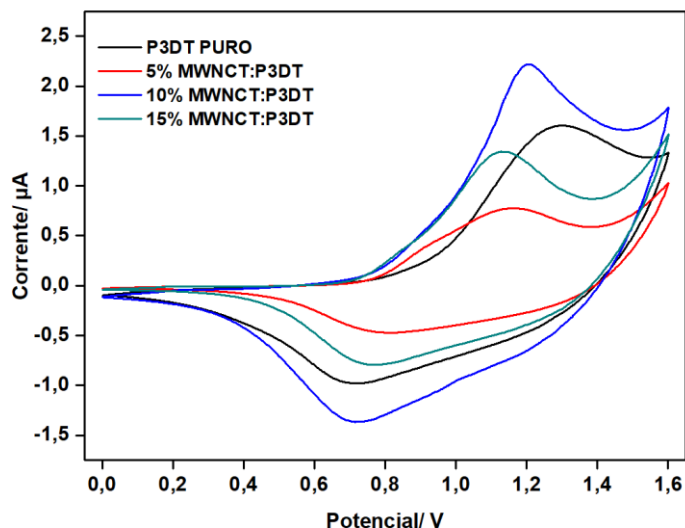


Fonte: do autor

A Figura 6 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos em solução de NaClO_4 $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ em acetonitrila (ACN), realizados em triplicata, com velocidade de varredura de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. O P3DT puro apresentou potencial de pico anódico médio de 1,30 V, enquanto os nanocompósitos contendo 5%, 10% e 15% de MWCNTs apresentaram valores médios de 1,16 V, 1,21 V e 1,13 V, respectivamente. Esses resultados indicam uma redução no potencial de pico anódico dos nanocompósitos em relação ao polímero puro. Essa alteração nas propriedades redox do material compósito em comparação ao P3DT puro é provocada pela interação eletrônica e pela transferência de carga que ocorrem entre os nanotubos e a matriz polimérica. Ou seja, devido ao fato dos nanotubos de carbono poderem atuar como aceptores (retiradores) ou doadores (fornecedores) de elétrons, e da natureza do P3DT (polímero semiconductor), ao combinar os MWCNTs com o P3DT pode-se observar uma transferência de elétrons do polímero (que atua como doador) para os nanotubos (que atuam como aceptores), e vice-versa, favorecendo o processo redox em potenciais de oxidação e redução mais baixos quando comparados ao polímero puro.

“Do conhecimento acadêmico à transformação sustentável: inovação com validação científica”

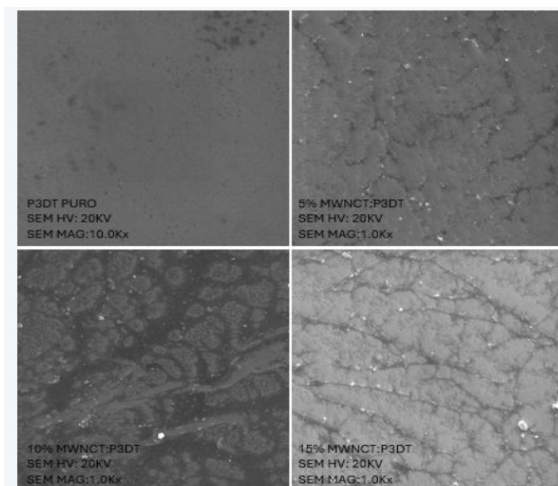
Figura 6: Voltamogramas cíclicos dos materiais obtidos em solução $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de $\text{NaClO}_4/\text{ACN}$.



Fonte: do autor

A Figura 7 apresenta a caracterização morfológica do P3DT puro e dos nanocompósitos com MWCNTs, realizada por MEV no modo de elétrons secundários (SE). Essa técnica permitiu analisar a topografia superficial e uma visão mais geral da possível distribuição dos nanotubos na matriz polimérica. No P3DT puro, a superfície mostrou-se homogênea. Já nos nanocompósitos, nota-se a formação de uma estrutura polimérica com os MWCNTs percolando pela matriz. Tal processo pode ser claramente observado nas imagens da Figura 7 para os nanocompósitos 5%, 10% e 15%.

Figura 7 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos materiais obtidos.



Fonte: do autor

Conclusões

Diante do exposto, observa-se que os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs) exercem influência significativa em determinadas propriedades do P3DT. Novas investigações serão conduzidas para avaliar o impacto dos nanotubos em outras características, como o tempo de resposta à mudança de cor do P3DT. Esses estudos proporcionaram uma análise mais aprofundada do potencial de aplicação do material em dispositivos electrocrômicos.

Agradecimentos

FAPEMIG (APQ 01527-18, APQ 02290-23 e PVDI452-2023), LIMCOP, UNIFEI e prof.^a Viviany Geraldo de Moraes.

Referências

1. ALVE, et al. Oligômeros e polímeros derivados do tiofeno: síntese e aplicações. *Química Nova*, v. 33, n. 10, p. 2165-2175, 2010.
2. OLIVEIRA, et al. Uma visão das tendências e perspectivas em electrocromismo: a busca de novos materiais e desenhos mais simples. *Química Nova*, v. 2, 2000.
3. TOLEDO, Camilla Trindade. Dissertação (Mestrado) – Curso de Pós-Graduação Multicêntrico em Química, UNIFEI, Itajubá, 2018.