

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DA APLICAÇÃO DE POLÍMEROS CONJUGADOS COMO CAMADA ATIVA DE DISPOSITIVOS ELETROCRÔMICOS.

Letícia Januário Dias (IC), Marcos Roberto de Abreu Alves (PQ)

Laboratório interdisciplinar de materiais compósitos e poliméricos (LIMCOP), Universidade Federal de Itajubá - campus Itabira.

Palavras-chave: Dispositivos eletrocrômicos. Eletrocromismo. Polímeros conjugados. Politiofenos.

Introdução

Os polímeros conjugados (PCs) são materiais conhecidos por apresentarem propriedades elétricas, ópticas e eletrônicas típicas de materiais semicondutores inorgânicos. Por se tratar de polímeros, são vantajosos por possuírem boa processabilidade e flexibilidade (FAEZ et al., 2000).

Dentre os PCs conhecidos, estão a classe dos politiofenos. Neste trabalho realizou-se a síntese de polímeros derivados dos monômeros 3-hexiltiofeno (3HT), 3-metoxitiofeno (3MOT) e do 3,4-dimetoxitiofeno (3,4DMOT), bem com suas caracterizações estruturais, ópticas, térmicas, eletroquímicas e espectroeletroquímicas, visando a aplicação dos materiais na construção de dispositivos eletrocrômicos.

Metodologia

Procedimento de purificação do Clorofórmio

Em um funil de separação de 1L cerca de 800 mL de clorofórmio PA foi agitado vigorosamente por duas vezes com 5 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado.

Após a separação e retirada do H_2SO_4 , o clorofórmio presente no funil de separação foi lavado com aproximadamente 200 ml de água destilada por doze (12) vezes. Por fim, o clorofórmio foi seco, sob agitação mecânica, com cloreto de cálcio anidro ($CaCl_2$) por 24h, destilado e guardado em um frasco âmbar com peneira molecular (VOGEL, 1989).

Síntese química dos homopolímeros

Foi preparada uma suspensão de cloreto férrico anidro em clorofórmio anidro ($0,2 \text{ mol.L}^{-1}$) e adicionada a um balão de três vias com agitação magnética. Em seguida, uma solução dos monômeros 3-hexiltiofeno, 3-metoxitiofeno ou 3,4-dimetoxitiofeno (3HT, 3MOT ou 3,4DMOT, respectivamente), com o mesmo volume de clorofórmio anidro ($0,05 \text{ mol.L}^{-1}$), foi gotejada sobre a suspensão de $FeCl_3/CHCl_3$ por 30 minutos, utilizando um funil de adição de 250mL. A proporção molar entre o cloreto férrico e o monômero foi de 4:1, respectivamente (TOLEDO, 2018).

Ao final de cada reação, os polímeros foram

precipitados pela adição de metanol. Após 1 hora de repouso, os polímeros foram filtrados e lavados com metanol. O produto foi seco sob vácuo e, posteriormente, purificado utilizando um extrator de Soxhlet com metanol como solvente de extração, por um período de 16 horas. Por fim, os materiais obtidos foram secos sob vácuo e armazenados em frasco âmbar.

Espectroscopia na região do infravermelho

A espectroscopia no infravermelho foi empregada na caracterização qualitativa das bandas características dos monômeros e dos polímeros. Para isso, os espectros foram adquiridos em um espectrômetro FT-IR Spectrometer Frontier da PerkinElmer no qual as medidas foram realizadas por Refletância Total Atenuada (ATR), executando medidas com 32 varreduras na faixa de 4000 a 650 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} .

Espectroscopia na região do ultravioleta-visível

A espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-vis) foi utilizada para caracterizar a faixa de absorção dos materiais poliméricos, bem como determinar seu comprimento de onda de máxima absorção (λ_{max}). Tal estudo foi realizado em um T80 UV/VIS Spectrophotometer da PG Instruments Ltd. Os materiais poliméricos foram estudados em solução de tetrahydrofurano (THF) (P3HT e P3,4DMOT) e em solução de dimetilformamida (DMF) (P3MOT), na faixa de 370 nm a 1100 nm.

Caracterizações térmicas

A estabilidade térmica dos homopolímeros foi determinada a partir da técnica de Análise Termogravimétrica (ATG). Para isso, utilizou-se o equipamento DTG 60 simultaneous DTA-TG apparatus da Shimadzu. O estudo foi realizado elevando-se a temperatura dos polímeros, com taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$, partindo da temperatura ambiente até $700 \text{ }^\circ\text{C}$.

Caracterização eletroquímica por Voltametria Cíclica

A Voltametria Cíclica (VC) é uma técnica que permite obter informações sobre os processos redox e o

mecanismo de transferência de carga nos materiais estudados. Tal estudo foi realizado utilizando um potenciostato/galvanostato PalmSens4 da PalmSens.

Para a obtenção do perfil eletroquímico dos PCs, bem como os dados de potencial de oxidação e redução do mesmo, entre outras informações, os estudos de VC foram conduzidos em uma célula eletroquímica de três eletrodos: eletrodo de carbono vítreo (Cv) ($A \sim 0,07 \text{ cm}^2$) como eletrodo de trabalho, uma placa de platina (Pt) como eletrodo auxiliar e eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência. Como eletrólito suporte será utilizado uma solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de perclorato de sódio (NaClO_4) em acetonitrila (ACN) ($\text{NaClO}_4/\text{ACN}$) desaerada com gás argônio.

Caracterização espectroeletróquímica e cronoabsorimetria

Foi empregada uma célula eletroquímica com três eletrodos para realizar o experimento. O eletrodo de trabalho consistiu em um eletrodo de vidro revestido com ITO (óxido de estanho e índio) como material condutor, enquanto o contra eletrodo foi um fio de platina (Pt), e o eletrodo de referência foi um fio de prata (Ag).

A célula foi colocada dentro de uma cubeta de quartzo contendo uma solução de eletrólito suporte de $0,1 \text{ mol/L}$ de NaClO_4 dissolvido em acetonitrila (ACN).

Durante o estudo, foi aplicado diferentes potenciais para obter os espectros de absorção. O procedimento começou com a preparação das células eletroquímicas contendo os filmes finos de cada homopolímero, a qual foram condicionados separadamente por 40 segundos, a um potencial fixo. Após esse período, a célula foi transferida para a aquisição dos espectros de absorção na faixa visível do espectro eletromagnético.

A partir do estudo espectroeletróquímico, foi possível identificar o comprimento de onda em que ocorre a máxima absorção, o qual foi utilizado no estudo de cronoabsorimetria (saltos de potencial entre os estados oxidados e reduzidos dos materiais enquanto medidas de transmitância em função do tempo foram realizadas). O intervalo de tempo entre os saltos de potencial foi de 20 segundos (TOLEDO, 2018).

Resultados e discussão

Testes de solubilidade

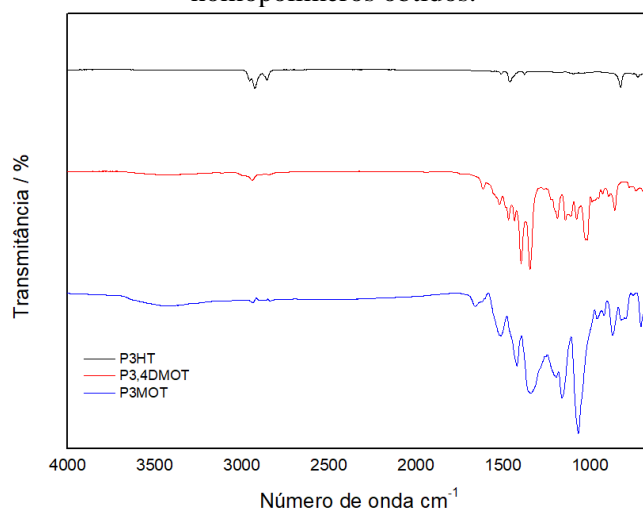
Os testes de solubilidade, que os polímeros P3HT e P3,4DMOT são solúveis em tetrahidrofurano (THF). Já o P3MOT foi solúvel em dimetilformamida (DMF).

Análises no infravermelho (ATR)

Os espectros de Infravermelho (IV) mostraram as bandas esperadas dos materiais obtidos. Na Figura 1,

pode-se observar os IV dos homopolímeros no qual observa-se bandas entre 2800 e 3000 cm^{-1} , relacionadas aos estiramentos simétricos e assimétricos de $-\text{C}-\text{H}$ (carbono sp^3). Bandas associadas aos modos vibracionais $-\text{C}=\text{C}-$ do anel do tiofeno estão presentes em torno de 1500 cm^{-1} . A banda em torno de 1070 cm^{-1} foi associada ao de estiramento do grupo $\text{C}-\text{O}$ dos polímeros P3MOT e P3,4DMOT.

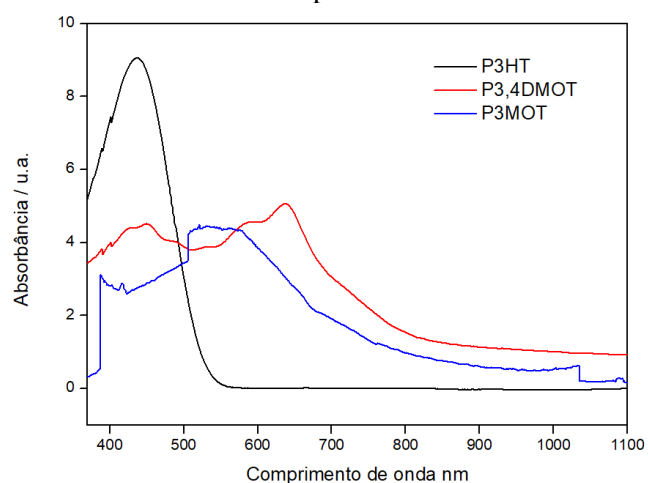
Figura 1: Espectros de infravermelho dos homopolímeros obtidos.



Análises no UV-Vis

Espectros de ultravioleta-visível mostraram comprimentos de máxima absorção em 438 nm (P3HT em THF), 640 nm (P3,4DMOT em THF) e 521 nm (P3MOT em DMF) (Figura 2).

Figura 2: Espectros de absorção na região do UV-Vis dos homopolímeros.



Análises TG/DTG

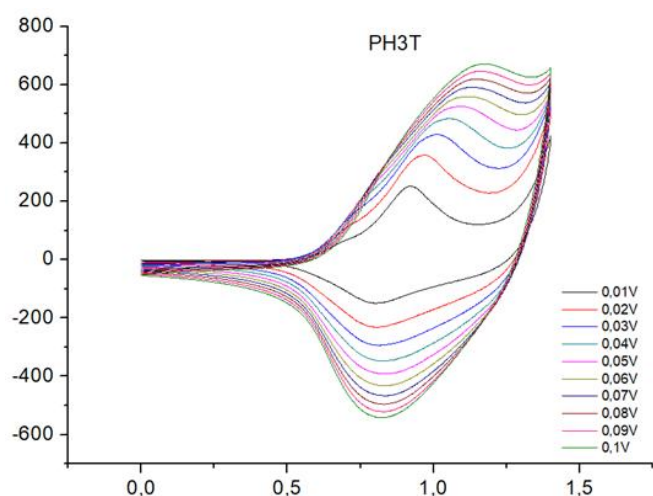
Análises de termogravimetria, realizada sob atmosfera inerte, na faixa de temperatura de $35 \text{ }^\circ\text{C}$ a $750 \text{ }^\circ\text{C}$, mostrou que os materiais possuem estabilidade térmica de aproximadamente $250 \text{ }^\circ\text{C}$ (P3HT e

P3,4DMOT) e 200°C (P3MOT).

Voltametrias Cíclicas

O potencial de pico anódico, a 10 mVs^{-1} , para o P3HT pode ser observado em 0,918V (Figura 3). O estudo em diferentes velocidades de varredura, mostram que os potenciais de pico deslocam em função da velocidade, o que indica um comportamento quase-reversível do material. Tal comportamento também é observado para os demais materiais (P3,4DMOT e P3MOT).

Figura 3: Voltamograma do P3HT.



Os estudos voltamétricos dos polímeros P3,4DMOT e o P3MOT mostraram potencial de pico anódico, a 10 mVs^{-1} , menores que o P3HT (ao redor de 0,5V). Tal comportamento sugere um gasto energético menor no processo redox, o que pode propiciar camadas ativas de dispositivos electrocrômicos com menor custo energético.

Análise espectroeletróquímica e cronoabsorimetria

As análises espectroeletróquímicas, realizadas para avaliar a possibilidade de aplicação desses materiais em dispositivos electrocrômicos foram realizadas para os polímeros P3HT e P3MOT. Para o P3,4DMOT, durante o experimento, houve desprendimento do filme polimérico, inviabilizando as análises. Devido a isso, estudos de otimização do experimento para o P3,4DMOT serão realizados.

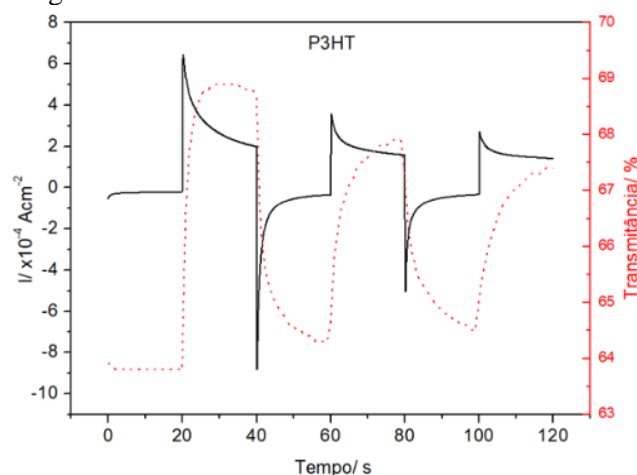
Os materiais poliméricos foram submetidos a diferentes potenciais de condicionamento (-0,6V – potencial redutor e 1,6V – potencial oxidativo). Durante esse processo, observou-se uma redução na absorção da região de máxima energia e um aumento na absorção de energia mais baixa. Este processo é responsável pela mudança de cor dos materiais de laranja (estado reduzido) para azul (estado oxidado).

Com base nos perfis espectroeletróquímicos,

foram escolhidos os comprimentos de onda de 580 nm para o P3HT e 545 nm para o P3MOT para conduzir o estudo de cronoabsorimetria.

A análise de cronoabsorimetria envolve a medida da transmitância do filme, a um comprimento de onda específico, enquanto o filme é submetido a mudanças de potencial entre os estados oxidado e reduzido. A Figura 4 mostra a variação da transmitância (%) do P3HT em função do tempo, durante os saltos de potencial entre os estados oxidado e reduzido. Em geral, é possível perceber que o tempo de mudança de cor durante a oxidação é menor em comparação ao processo de mudança de cor durante a redução.

Figura 4: Cronoabsorimetria do filme fino do P3HT.



Conclusões

Os resultados mostram que foram obtidos materiais com sucesso. O P3HT mostrou ser promissor devido à sua boa processabilidade e estabilidade térmica. Além disso, os polímeros P3,4DMOT e P3MOT também se destacaram como bons candidatos para camadas ativas em dispositivos electrocrômicos, devido ao menor potencial redox necessário para a mudança de cor.

Estudos mais detalhados das propriedades electrocrômicas dos materiais obtidos ainda serão realizados de tal maneira a conhecer o tempo de resposta, o contraste óptico, a eficiência electrocrômica, entre outras propriedades.

Agradecimentos

UNIFEI, LIMCOP, FAPEMIG (APQ 01527-18)

Referências

- FAEZ, Roselena *et al.* Polímeros Condutores. **Química Nova na Escola**, [s. l], n. 11, p. 1-6, maio 2000.
- VOGEL, A. I. VOGEL's - Textbook Of Practical Organic Chemistry. 5th. ed. 1989.
- TOLEDO, Camilla Trindade. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação Multicêntrico em Química, UNIFEI, Itajubá, 2018.