

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLI(3-DODECILTIOFENO)/MWNCT PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS ELETROCRÔMICOS

Eduarda C. Ferreira (IC), Artuh A. Silva (PQ), Viviany G. Moraes (PQ), Marcos R. A. Alves (PQ),
Mercês C. Silva (PQ)

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

Palavras-chave: Eletrocromismo. Poli(3-dodeciltiofeno). Nanocompósitos

Introdução

Nanocompósitos de polímeros conjugados (PCs) e nanotubos de carbono são materiais que apresentam diversas possibilidades de aplicação (dispositivos eletrocromicos e células solares, por exemplo), resultantes das interações entre a matriz polimérica e a nanocarga (ZHANG et al., 2017).

A indústria moderna tem desenvolvido uma variedade significativa de materiais capazes de alterar suas cores de maneira reversível, em resposta a estímulos físicos, como luz visível ou ultravioleta, variação de temperatura, pressão ou corrente elétrica. Esse fenômeno é denominado cromismo, recebendo classificações específicas de acordo com o tipo de estímulo: fotocromismo, termocromismo, barocromismo e eletrocromismo (OLIVEIRA et al., 1999).

Dentre esses processos de mudança de cor, o eletrocromismo se destaca tecnologicamente. Os materiais que exibem essa propriedade, chamados de Materiais eletrocromicos, possuem a capacidade de alterar reversivelmente sua cor quando submetidos a uma diferença de potencial (TOLEDO, 2018). Contudo, para os poli(3-dodeciltiofeno), o tempo de mudança de cor é um dos principais fatores limitantes da aplicação em displays (tempo esperado ~ 100ms, tempo observado ~ 6s) (OLIVEIRA et al., 1999, FERREIRA & CALADO, 2018).

Diante disso, o objetivo deste trabalho foi obter nanocompósitos de poli(3-dodeciltiofeno) (P3DT) com nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWNCTs, do inglês Multi-Walled Carbon Nanotube) para estudar a influência do nanotubo no tempo de resposta de mudança de cor do material P3DT e, consequentemente, o potencial de aplicação dos nanocompósitos em dispositivos eletrocromicos.

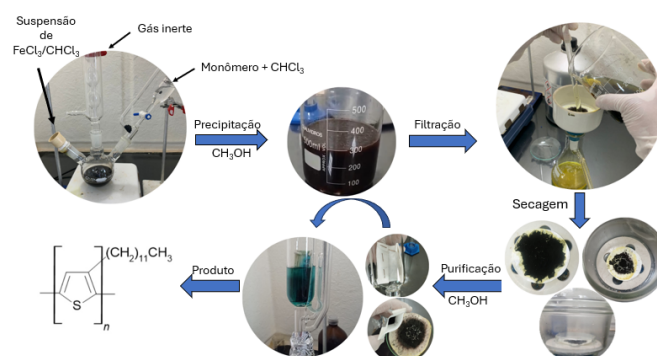
Metodologia

O P3DT foi obtido adaptando a metodologia descrita por Toledo (2018). Assim, uma suspensão de cloreto férrico anidro (FeCl_3) em clorofórmio anidro ($0,2 \text{ mol.L}^{-1}$) foi preparada em um balão de três vias sob

agitação por barra magnética e atmosfera de argônio. Em seguida, 40% de uma solução de uma solução do monômero 3-dodeciltiofeno ($0,05 \text{ mol.L}^{-1}$) de igual volume da suspensão de FeCl_3 , também em clorofórmio, foi adicionada ao meio reacional. Por fim, o restante da solução de monômero foi adicionada, em 30 minutos, obtendo a razão molar de 4:1 entre FeCl_3 e o monômero.

A reação foi monitorada por Cromatografia em Camada Delgada (CCD), e seu término foi determinado pela não detecção do monômero à olho nu. Após a reação, o polímero foi precipitado com metanol, filtrado, seco a vácuo e purificado em um extrator Soxhlet com metanol. A Figura 1 apresenta as etapas de obtenção do material polimérico.

Figura 1: Esquema de síntese dos materiais poliméricos



Fonte: do autor

Os nanocompósitos foram preparados com três proporções de nanotubos de carbono em P3DT (5%, 10% e 15% m/m MWNCT/P3DT). Para isso, foram preparadas soluções do polímero a partir da solubilização de 100 mg do P3DT em 6 ml de tetrahydrofurano (THF), com o auxílio de um banho de ultrassom e mistura mecânica com barra magnética. Após a completa solubilização do P3DT, 5, 10 e 15 mg de MWNCT foram dispersos nas soluções do polímero, fazendo-se o uso do banho de ultrassom, por um período de 3 horas. Os nanocompósitos P3DT/MWNCT no

estado sólido foram obtidos a partir do método casting e filmes finos pelo spin-coating (1500 rpm). A Figura 2 apresenta a obtenção da suspensão do MWNT na solução do P3DT.

Figura 2: Esquema de obtenção dos nanocompósitos.



Fonte: do autor

Os espectros de infravermelho foram obtidos em pastilha de Brometo de Potássio (KBr), com 32 varreduras, de 4000 a 650 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} no espectrômetro FT-IR Spectrometer Frontier da PerkinElmer.

Já os espectros na região do Ultravioleta-Visível (UV-vis) foram realizados na faixa de 370 a 1100 nm, empregando-se o T80 UV/VIS Spectrophotometer da PG Instruments Ltd.

As análises termogravimétricas (ATG) foram realizadas no DTG 60 simultaneous DTA-TG apparatus da Shimadzu, utilizando o gás nitrogênio (N_2) como atmosfera inerte, a uma taxa de 20 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$. A faixa de temperatura foi de 35°C a 750°C, com rampa de aquecimento de 10°C.min⁻¹.

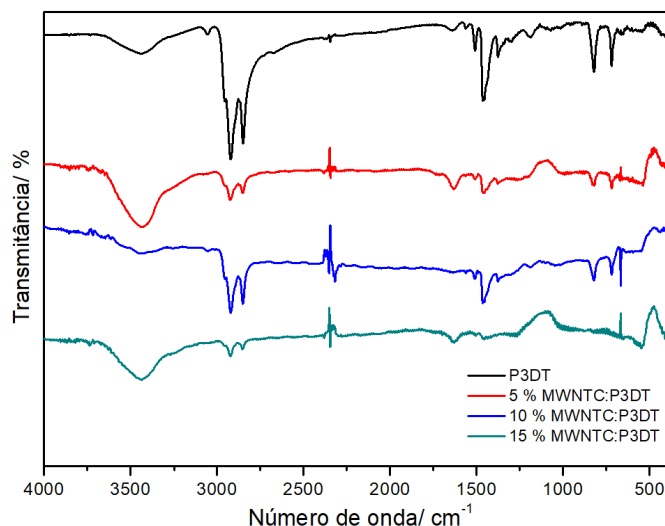
Os estudos eletroquímicos de voltametria cíclica (VC) foram realizados em uma célula eletroquímica contendo três eletrodos (Figura 3): um disco de Carbono vítreo (Cv) ($A \sim 0,07 \text{cm}^2$) (eletrodo de trabalho), uma placa de platina (Pt) ($A \sim 2,5 \text{cm}^2$) (contra eletrodo) e um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS). Como eletrólito suporte, empregou-se uma solução de 0,1 mol.L⁻¹ de perclorato de sódio em acetonitrila ($\text{NaClO}_4/\text{ACN}$), desaerada durante 5 minutos com gás argônio (Ar).

Resultados e discussão

Na Figura 3, são mostrados os espectros de infravermelho dos materiais obtidos, nos quais foi possível observar as bandas esperadas do P3DT (matriz dos nanocompósitos). Entre 2800 e 3000 cm^{-1} observou-se as bandas de estiramentos simétricos e assimétricos de -C-H (carbono sp^3) da cadeia lateral do P3DT. A banda em 1461 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento de C=C do anel tiofênico. A banda em 820 cm^{-1} , presente no polímero puro e nos compósitos com 5% e 10% de MWNT, foi atribuída à deformação fora

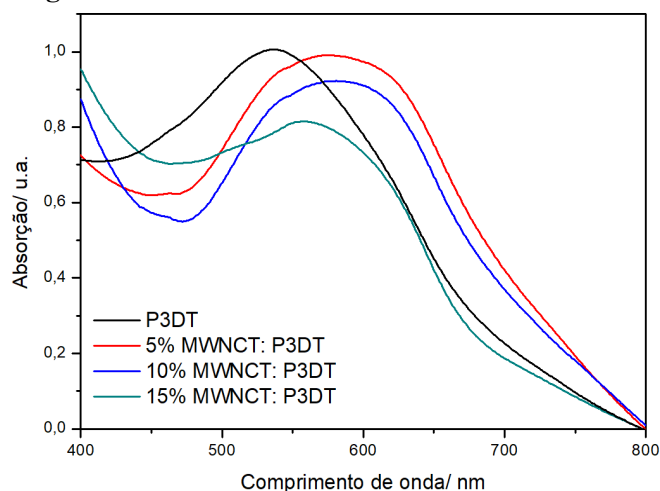
do plano de C-H do anel.

Figura 3: Espectro de infravermelho dos materiais obtidos.



Na Figura 4, observa-se os espectros de UV-Vis do P3DT puro e nanocompósitos. O P3DT puro apresentou um λ_{max} em 538 nm. Já os nanocompósitos com 5%, 10% e 15% de MWCNTs, o P3DT exibiu um deslocamento batocrômico para λ_{max} em 583 nm, 585 nm e 558 nm, respectivamente, indicando que a interação entre os nanotubos e o P3DT podem ter contribuído para uma maior deslocalização eletrônica na estrutura polimérica, favorecendo uma transição eletrônica do P3DT com menor gasto energético.

Figura 4: Análise dos materiais obtidos no UV-VIS.

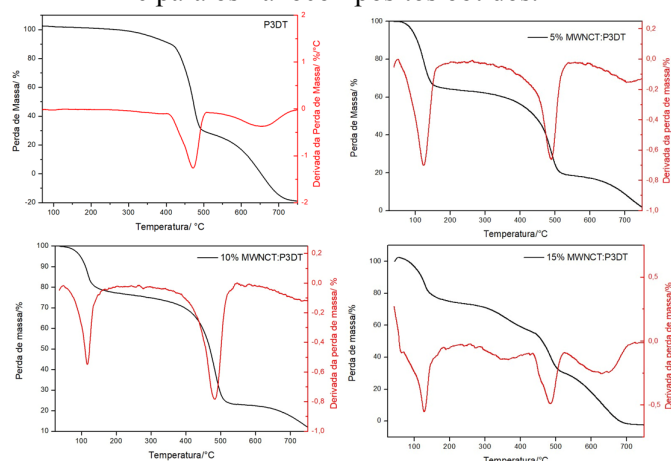


Na Figura 5, é possível observar os gráficos da ATG. No estudo realizado, o P3DT puro apresenta uma estabilidade térmica até cerca 350°C, sendo este comportamento seguido pelos nanocompósitos de 5% e 10% da carga. Contudo, apesar das amostras terem

passado pelo mesmo processo de secagem (dessecador sob vácuo), os nanocompósitos tiveram um evento de perda de massa inicial (perda de umidade e/ou solvente), até cerca de 150 °C, que indica a necessidade de otimização do processo de secagem para estes materiais, em particular.

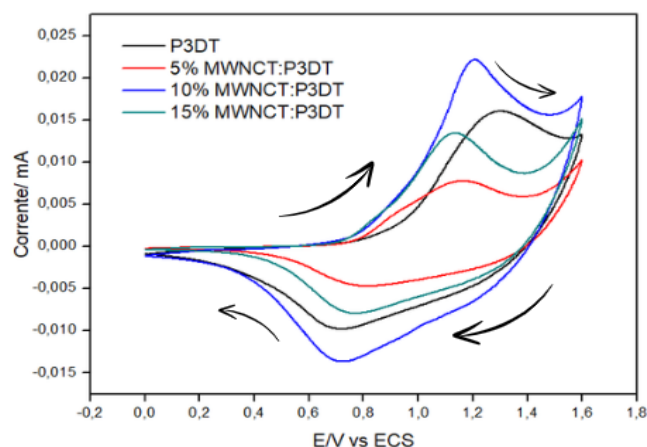
Além disso, destaca-se uma menor estabilidade térmica do nanocompósitos de 15% (até cerca de 250 °C), possivelmente devido a maior quantidade de nanotubo que, por sua vez, pode favorecer uma maior condução térmica na estrutura do material final e, por consequência, uma perda de massa mais rápida.

Figura 5: Curvas de TGA e DTG para o polímero puro e para os nanocompósitos obtidos.



A Figura 6 apresenta os estudos de VC, realizados em triplicada, à 50mV.s⁻¹. A partir do perfil eletroquímico dos materiais, nota-se que o P3DT puro, que apresenta potencial de pico anódico médio de 1,3V, necessita de um gasto energético maior para sofrer oxidação em comparação aos nanocompósitos 5%, 10% e 15%, que apresentaram potencial de pico anódico médio de 1,16V, 1,21V e 1,13V, respectivamente. Tal observação sugere que a presença dos nanotubos podem ter a capacidade de diminuir a tensão necessária para a mudança de cor dos dispositivos eletrocromáticos que serão construídos em uma etapa futura.

Figura 6 : Voltamograma dos materiais obtidos em solução de 0,1M de NaClO₄/ACN.



Conclusões

A partir dos estudos realizados, obteve-se sucesso na síntese do polímero puro (P3DT) e na preparação dos nanocompósitos com nanotubo de carbono. Além disso, foi possível observar que os nanotubos exercem influência sobre as propriedades do P3DT, indicando que ocorre interações importantes entre a carga e a matriz, o que podem contribuir com a diminuição do tempo de resposta desejado no P3DT. Estudo espectroeletroquímicos ainda serão realizados para estudar a influência do nanotubo de carbono no tempo de resposta de mudança de cor do P3DT.

Agradecimentos

FAPEMIG (APQ 01527-18), LIMCOP e UNIFEI.

Referências

- ALVES, et al. Oligômeros e polímeros derivados do tiofeno: síntese e aplicações. *Química Nova*, v. 33, n. 10, p. 2165-2175, 2010.
- FERREIRA, L. DE L.; CALADO, H. D. R. Electrochromic and spectroelectrochemical properties of polythiophene β -substituted with alkyl and alkoxy groups. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 22, p. 1507-1515, 2018.
- OLIVEIRA, et al. Uma visão das tendências e perspectivas em eletrocromismo: a busca de novos materiais e desenhos mais simples. *Química Nova*, v. 2, 1999.
- TOLEDO, Camilla Trindade. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação Multicêntrico em Química, UNIFEI, Itajubá, 2018.
- ZHAN, C. et al. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 5, n. 7, p. 1569-1585, 2017.