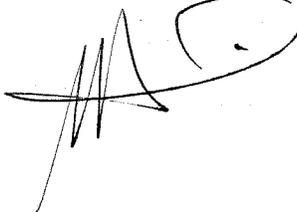


**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

**INSTITUTO DE QUÍMICA**

Este exemplar corresponde a redação final da  
tese defendida por **Eliana Aparecida de Rezende Duek**  
e aprovada pela Comissão Julgadora.

Campinas, 11 de agosto de 1993



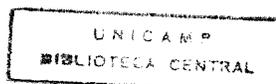
**APLICAÇÃO DA POLI(ANILINA)  
EM DISPOSITIVOS ELETROCRÔMICOS**

Tese de Doutorado

**ELIANA APARECIDA DE REZENDE DUEK** 868

**Orientador: Prof. Dr. MARCO-AURELIO DE PAOLI** X

Campinas-1993



9317028

## AGRADECIMENTOS

Ao Marco pela amizade e orientação.

À Prof<sup>a</sup> Marina Mastragostino pela concessão de seu laboratório e apoio durante minha estadia em Bolonha.

Ao Roberto Torresi e ao Valmir pelas informações e discussões sobre as medidas de impedância.

A Glaura pelas discussões sobre eletrólitos sólidos poliméricos.

Aos colegas de grupo Nazmy, Rosa, Milena, Valdir, Liliana, Ana Maria, Rita, Daltamir, Bel, Márcio, Túlio, Toy pelo convívio.

A todos os professores e funcionários que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

À Márcia pela amizade e apoio no laboratório.

À Eliana Tassi pela amizade e discussões sobre poli(anilina).

Em especial ao Valmir pela amizade e apoio informático.

Ao CNPq/RHAE, FAPESP, FAEP pelas bolsas concedidas.

Aos meus pais pelo amor.

Ao João, Julia e Alice pelo carinho, amor e paciência neste período.

## TRABALHOS PUBLICADOS EM REVISTAS INTERNACIONAIS

1-E.A.R. Duek, M.A. Rodrigues e M.-A. De Paoli, "Poly(aniline/Celulose Acetate Composites: Conductivity and Electrochromic Properties", *Synthetic Metals*, 41-43 (1991) 973.

2-E.A.R. Duek, M.-A. De Paoli e M. Mastragostino, "Electrochromic Device Based on Poly(aniline) and Prussian Blue", *Advanced Materials*, 4 (1992)287.

3-M.-A. De Paoli, M.I. Felisbeti, R.A. Zoppi, E.A.R. Duek, V. Mano e E.L. Tassi, "Chemical and Electrochemical Preparation of Conductive Polymeric Composites", *J. Chim. Phys.*, 89(1992)1185.

4-E.A.R. Duek, M.-A. De Paoli e M. Mastragostino, "Electrochromic Device Based on Poly(aniline), Prussian Blue and an Elastomeric Electrolyte, *Advanced Materials*, no prelo.

## CONTRIBUIÇÕES EM CONGRESSOS E SIMPÓSIOS

1-M.-A. De Paoli, R.C.D. Peres, E.A.R. Duek, E.L. Tassi e F. Decker, "Organic Conductive Polymers: Applications and Perspectives". XVIII Jornadas Chilenas de Química, pg. 64-70, Santiago, Chile, 1989.

2-E.A.R. Duek e M.-A. De Paoli, "Eletrocromismo do Compósito Poli(anilina)/Acetato de Celulose". VII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica", Ribeirão Preto, SP, Abril 1990.

3-M.-A. De Paoli, E.A.R. Duek, E.L. Tassi, R.C.D. Peres, M.A. Rodrigues e M. Martini, "Searching for Processable Electronic Conducting Polymers". 4th Macromolecular Colloquium Porto-Alegre/Freiburg, pg.43, Gramado, 1990.

4-E.A.R. Duek, M.-A. De Paoli e F. Decker, "Eletrocromismo do Compósito Poli(anilina)/Acetato de Celulose". 9º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Águas de São Pedro, SP, 1990.

5-M.-A. De Paoli, E.A.R. Duek e M.A. Rodrigues, "Compósitos de Poli(anilina)/Acetato de Celulose: Condutividade e Propriedades Eletrocromicas". IX Congresso Iberoamericano de Electroquímica, Tenerife, Espanha, 1990.

6-E.A.R. Duek, M.-A. De Paoli e M. Mastragostino, "Aplicação da Poli(anilina) em Dispositivos Eletrocromicos". 14ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambú, MG, 1991.

7-M.-A. De Paoli, M.I. Felisberti, R.A. Zoppi, E.A.R. Duek, V. Mano e E.L. Tassi, "Chemical and Electrochemical Preparation of Conductive Polymeric Composites". Journées de Polymères Conducteurs, La Grande Motte, França, 1991.

8-E.A.R. Duek, M.-A. De Paoli e M. Mastragostino, "Dispositivo Eletrocromico: Poli(anilina)/Azul da Prússia". III Simpósio Brasileiro de Electroquímica e Eletroanalítica, Campinas, SP, 1992.

9-E.A.R. Duek, M.-A. De Paoli e M. Mastragostino, "Estabilidade Elétrica e Óptica do Dispositivo Poli(anilina)/Azul da Prússia. 15ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambú, MG, 1992.

10-E.A.R. Duek, R.C.D. Peres, R. Torresi e M.-A. De Paoli, "Condutor Iônico com Propriedades Elastoméricas". 16ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambú, Mg, 1993.

## ABREVIACÕES

PICEs - polímeros intrinsecamente condutores eletrônicos

PAC - poli(acetileno)

PPy - poli(pirrol)

PTh - poli(tiofeno)

P3MeT - poli(3-metil-tiofeno)

PANI - poli(anilina)

AC - acetato de celulose

PEP - poli(epicloridrina-co-óxido de etileno)

ECS - eletrodo de calomelano saturado

ET - eletrodo de trabalho

EA - eletrodo auxiliar

ER - eletrodo de referência

PVC - poli(cloreto de vinila)

PADPA - para-aminodifenilamina

RMN - espectroscopia de ressonância magnética nuclear

IV - espectroscopia de infravermelho

EPR - espectroscopia de ressonância eletrônica paramagnética

DSC - calorimetria diferencial de varredura

MEV - microscopia eletrônica de varredura

Tg - temperatura de transição vítrea

THF - tetrahidrofurano

i - corrente elétrica

ip - corrente de pico

ipa - corrente de pico anódica

ipc - corrente de pico catódica

if - corrente farádica

ic - corrente capacitiva

t - tempo

n - número de elétrons trocados no processo redox

F - constante de Faraday =  $9,648 \times 10^4$  C.eq<sup>-1</sup>

A - área do eletrodo de trabalho

D - coeficiente de difusão das espécies eletroativas

C - concentração das espécies eletroativas

Q - quantidade de carga eletroquímica

$Q_a = Q_{ox}$  - carga anódica ou de redução

$Q_c = Q_{red}$  - carga catódica ou de oxidação

$E_p$  = potencial de pico

$v$  = velocidade de varredura

$l$  = espessura do filme aderido ao eletrodo de trabalho

$R$  = constante do gases =  $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

$T$  = temperatura

BV = banda de valência

BC = banda de condução

$E_g$  = energia do gap

$ET$  = energia térmica

ITO = eletrodo de vidro recoberto com óxido de estanho dopado com índio

$\Delta T$  = variação de transmitância

$\Delta A$  = variação de densidade óptica

$\eta_{EC}$  = eficiência eletrocromica

$Z'$  - parte real da impedância (Ohms)

$Z''$  - parte imaginária da impedância (Ohms)

$\omega$  - frequência em Hz

## ÍNDICE

RESUMO	
ABSTRACT	
INTRODUÇÃO GERAL	1
OBJETIVOS	4
<b>CAPÍTULO I - SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA E ESPECTROELETROQUÍMICA DA POLI(ANILINA)</b>	
I.1 - INTRODUÇÃO	5
I.1.1 - SÍNTESE DA PANI	6
I.1.2 - MECANISMO DE POLIMERIZAÇÃO DA PANI	7
I.1.3 - MECANISMO DE OXIDAÇÃO DA PANI	12
I.1.4 - MECANISMO DE CONDUÇÃO NOS PICES	17
I.1.5 - PROPRIEDADES ÓPTICAS DA PANI	23
I.2 - PARTE EXPERIMENTAL	26
I.2.1 - REAGENTES E SOLVENTES UTILIZADOS	26
I.2.2 - CELAS E ELETRODOS UTILIZADOS	26
I.2.3 - SÍNTESE DA PANI	27
I.2.4 - MEDIDAS ELETROQUÍMICAS E ESPECTROELETROQUÍMICAS	28
I.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
I.3.1 - CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DA PANI	30
I.3.2 - ESPECTROELETROQUÍMICA PARA FILMES DE PANI NA REGIÃO DO UV/VISÍVEL	41
I.3.3 - ESTABILIDADE ÓPTICA E ELÉTRICA DURANTE CRONOAMPEROMETRIA E VOLTAMETRIA CÍCLICA	46
I.3.4 - MEMÓRIA ÓPTICA	54

I.4 - CONCLUSÕES	58
I.5 - BIBLIOGRAFIA	59
<b>CAPÍTULO II - CARACTERIZAÇÃO ESPECTROELETROQUÍMICA DO AZUL DA PRÚSSIA</b>	
II.1 - INTRODUÇÃO	64
II.2 - PARTE EXPERIMENTAL	69
II.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	70
II.3.1 - ANÁLISE DA VOLTAMETRIA CÍCLICA	70
II.3.2 - ESTUDO ESPECTROELETROQUÍMICO DO AP	73
II.4 - CONCLUSÕES	78
II.5 - BIBLIOGRAFIA	79
<b>CAPÍTULO III - O ELETRÓLITO SÓLIDO: POLI(EPICLORIDRINA-CO-ÓXIDO DE ETILENO)</b>	
III.1 - INTRODUÇÃO	81
III.2 - PARTE EXPERIMENTAL	84
III.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	85
III.4 - CONCLUSÕES	89
III.5 - BIBLIOGRAFIA	90
<b>CAPÍTULO IV - ESTUDO DO DISPOSITIVO PANI/AP</b>	
IV.1 - INTRODUÇÃO	91
IV.2 - PARTE EXPERIMENTAL	92
IV.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	94
IV.3.1 - DISPOSITIVO PANI/AP UTILIZANDO ELETRÓLITO LÍQUIDO: SOLUÇÃO AQUOSA 0,5M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , pH = 1	94

IV.3.2 - DISPOSITIVO PANI/AP UTILIZANDO ELETRÓLITO LÍQUIDO: SOLUÇÃO KCl/HCl, pH = 2,4	99
IV.3.3 - DISPOSITIVO PANI/AP UTILIZANDO ELETRÓLITO SÓLIDO: POLI(EPICLORIDRINA-CO-ÓXIDO DE ETILENO)/ LiClO <sub>4</sub> , PEP/LiClO <sub>4</sub>	103
IV.4 - CONCLUSÕES	107
IV.5 - BIBLIOGRAFIA	108
CONSLUSÕES GERAIS	109

# APLICAÇÃO DA POLI(ANILINA) EM DISPOSITIVOS ELETROCRÔMICOS

## RESUMO

Polímeros Intrinsecamente Condutores Eletrônicos (PICEs) são constituídos por longas cadeias poliênicas conjugadas. Passam de isolantes para condutores através de processos reversíveis de oxidação e redução do sistema  $\Pi$  conjugado.

A poli(anilina) é especialmente interessante pois seu estado condutor é quimicamente estável ao ar e apresenta a característica de mudar de coloração com a aplicação de um potencial externo, despertando interesse na pesquisa desse material para ser utilizado em dispositivos eletrocrômicos.

O azul da prússia exibe comportamento bicrômico variando sua coloração de azul para transparente (sal de Everitt's) sob redução e verde claro (verde de Berlin) sob oxidação. Essa característica associada a sua estabilidade química o faz um forte candidato para aplicação em dispositivos eletrocrômicos com outros materiais.

Neste trabalho estudou-se o dispositivo ITO/PANI//eletrólito//AP/ITO usando-se eletrólitos líquidos ou sólido. Fêz-se a caracterização espectroeletroquímica de filmes de PANI e PANI/AC e verificou-se que filmes de AC não interferem nas propriedades eletroquímicas da PANI.

O estudo da estabilidade óptica e elétrica de filmes de PANI e AP através de voltametria cíclica e cronoamperometria mostrou que os materiais apresentam um excelente contraste cromático, memória óptica, principalmente em seus estados escuros, e são estáveis na faixa de potencial estudada. Os resultados sugeriram a possibilidade de montar um dispositivo entre PANI e AP.

Realizou-se o estudo do dispositivo utilizando eletrólitos líquidos, solução de KCl pH=2,4 ou de  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  pH=1,0. Os resultados mostraram que, no primeiro caso obtem-se um dispositivo com tempo de vida

maior, possivelmente devido às características redox do contra eletrodo.

Caracterizou-se o eletrólito sólido PEP/LiClO<sub>4</sub> através das técnicas de impedância eletroquímica, DSC e microscopia óptica e verificou-se que as características do mesmo dependem da concentração do sal.

O dispositivo utilizando eletrólito sólido apresentou excelente contraste cromático, memória óptica como nos materiais separadamente, estabilidade no estado escuro e o estado claro tendendo a escuro quando o dispositivo é deixado em circuito aberto.

# THE USE OF POLY(ANILINE) IN ELECTROCHROMIC DEVICES

## ABSTRACT

Intrinsically conducting electronic polymers (ICEPs) are constituted by long conjugated polynic chains. They change from insulators to conductors by means of reversible processes of oxidation and reduction of the conjugated system.

Poly(aniline) is especially interesting because its conducting properties are chemically stable in the presence of air; moreover, it changes color upon application of an external potential, which has led to an interest in research dealing with the use of this material in electrochromic devices.

Prussian blue exhibits specific bichromic behavior, varying in color from blue to transparent (Everitt's salt) upon reduction and to light green (Berlin green) upon oxidation. This characteristic, in association with its chemical stability, makes it a strong candidate for use in electrochromic devices in combination with other materials.

In this work the device constituted by ITO/PANI/ELECTROLYTE/AP/ITO was studied using liquid or solid electrolytes. Spectroelectrochemical characterization of PANI and PANI/AC films was conducted, and it was found that AC films do not interfere in the electrochemical properties of PANI.

The study of the optical and electrical stability of PANI and AP films by means of cyclic voltammetry and chronoamperometry showed that the materials present an excellent chromic contrast and optical memory (especially in the darker states), and are stable in the ranges of potential investigated. The results suggest the possibility of developing a device using PANI and AP.

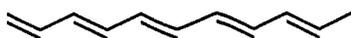
The devices were studied using liquid electrolytes, a solution of KCl of pH = 2,4 or of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> with a pH = 1,0. The results showed that the former resulted in a device with a longer lifespan, possibly due to the

redox characteristics of the counter-electrode.

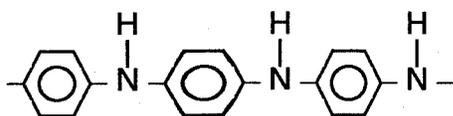
The characteristics of a solid electrolyte of PEP/LiClO<sub>4</sub> were also established using techniques of electrochemical impedance, DSC and optical microscopy. These were show to depend on the concentration of the salt. The device utilizing the solid electrolyte presented an excellent chromic contrast and an optical memory equivalent to that observed for the isolated materials, as well as stability in the dark state; the bleached state tends to color when the device is in an open circuit.

## INTRODUÇÃO GERAL

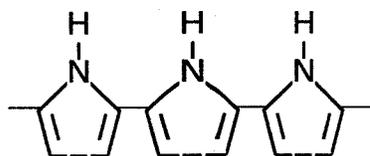
Até a década de 70 os polímeros orgânicos eram utilizados em diversas aplicações, entre elas isolantes elétricos<sup>1</sup>. Em 1974 Shirakawa e Ikeda<sup>2</sup> demonstraram a possibilidade de sintetizar filmes de poli(acetileno) através da polimerização do acetileno na presença de um catalisador tipo Ziegler-Natta. O polímero produzido era fracamente semi-condutor ( $10^{-9}$  S.cm<sup>-1</sup>) e atraiu pouca atenção até 1977, quando MacDiarmid e cols.<sup>3</sup> verificaram que o tratamento do poli(acetileno) com ácido ou base de Lewis aumentava sua condutividade de até 10 ordens de grandeza. A partir daí a pesquisa nessa área teve um grande avanço e outros polímeros intrinsecamente condutores (PICEs) foram sintetizados, tais como:



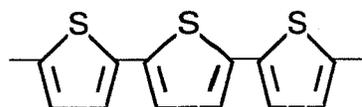
Poli(*trans*-acetileno)



Poli(anilina)



Poli(pirrol)



Poli(tiofeno)

A condutividade elétrica, as propriedades eletroquímicas e eletrocromáticas desses materiais devem-se às suas longas cadeias poliênicas conjugadas, ou seja, através de unidades repetitivas que interagem via sistema de elétrons  $\pi$ . Os PICEs passam de isolantes a condutores através de processos reversíveis de oxidação e redução do sistema  $\pi$  conjugado,

diferenciando-se dos polímeros redox, os quais também contêm grupos eletroativos mas não possuem sistema  $\pi$  conjugado e não conduzem a corrente elétrica.<sup>4</sup>

O processo de oxidação e redução nas cadeias poliênicas envolve a remoção/adição de elétrons e tem como consequência a formação de cargas positivas (ou negativas) deslocalizadas, às quais são neutralizadas pelos ânions (ou cátions).<sup>5</sup> A concentração deste contra-íon varia de 25 a 40% em massa. A inserção do contra-íon perturba significativamente o polímero, não apenas pelo seu tamanho físico, o qual não permite a substituição no retículo do polímero, mas também devido à formação do complexo iônico o qual conduz à mudanças na geometria da molécula. As variações nas propriedades elétricas são acompanhadas por notáveis modificações no espectro de absorção do polímero na região do visível e infra-vermelho próximo. O processo pelo qual um polímero isolante é levado a um estado condutor é chamado de dopagem, em analogia à dopagem de semi-condutores inorgânicos, embora a fisico-química desses dois processos mostrarem-se diferentes. Nos semi-condutores inorgânicos ocorre um aumento da condutividade pela introdução de impurezas ( da ordem de ppm) no retículo cristalino, com alteração na estrutura de banda do sólido.<sup>5</sup>

Seguindo o sucesso da síntese do poli(acetileno) por Shirakawa<sup>2</sup> em 1974 e subsequente dopagem em 1977<sup>3</sup>, polímeros condutores tem despertado grande interesse devido a possibilidade de suas aplicações, como por exemplo em baterias, blindagem eletromagnética, sensores, dispositivos eletrocromicos, coberturas anti-estáticas, membranas, etc.<sup>6,7,8</sup>

Vários problemas devem ser superados, principalmente com relação a instabilidade ao ar de alguns polímeros condutores. Por exemplo, o poli(acetileno) é instável em contato com o ar.<sup>3</sup> A dificuldade de processamento dos PICEs é uma grande desvantagem, pois a maioria deles são insolúveis em solventes convencionais e infusíveis. Nesse sentido estudos tem sido desenvolvidos com o objetivo de obter copolímeros e blendas com boas propriedades elétricas e mecânicas.<sup>9,10,11</sup>

A poli(anilina) é especialmente interessante pois seu estado condutor (coloração verde) é quimicamente estável ao ar. Com estabilidade suficiente e com a característica de mudar de coloração com aplicação de um

potencial externo (fenômeno eletrocromico), esse material é um forte candidato para aplicação em dispositivos eletrocromicos.<sup>12</sup>

Além de alguns polímeros condutores orgânicos, outros materiais inorgânicos, como por exemplo  $WO_3$ ,  $NiO_2$  e Azul da Prússia são eletrocromicos. Vários estudos tem sido desenvolvidos com esses materiais visando a aplicação em dispositivos eletrocromicos.<sup>13</sup>

A montagem e o funcionamento de um dispositivo eletrocromico depende das características dos materiais em estudo. Para tanto necessita-se de um eletrodo eletrocromico primário, um eletrólito liquido ou sólido e um contra-eletrodo transparente ou com um eletrocromico complementar.

Vários dispositivos encontrados na literatura utilizam eletrólitos sólidos. Nesse caso estudam-se polímeros condutores iônicos contendo sais. O polímero mais estudado é o Poli(óxido de etileno), (PEO).<sup>13</sup>

Nesse trabalho estudou-se o dispositivo eletrocromico ITO/PANI//PEP//AP/ITO. O trabalho será apresentado em quatro capítulos:

I- Síntese, caracterização eletroquímica e espectroeletroquímica da Poli(anilina).

II- Síntese e caracterização espectroeletroquímica do Azul da Prússia.

III- Estudo do eletrólito sólido: Poli(epicloridrina-co-óxido de etileno)/ $LiClO_4$ .

IV- Estudo espectroeletroquímico dos dispositivos utilizando eletrólito líquido e sólido.

## OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo a montagem e o estudo do dispositivo eletrocromico utilizando poli(anilina) como eletrodo de trabalho, Azul da Prússia como contra eletrodo separados por um eletrólito líquido ( $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ , pH1 ou KCl pH2,4 ) ou sólido poli(epicloridrina-co-óxido de etileno)/ $\text{LiClO}_4$ . Para tanto concentrou-se o trabalho no estudo espectroeletroquímico dos materiais separadamente e do dispositivo.

# **CAPÍTULO I**

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA E  
ESPECTROELETROQUÍMICA DA POLI(ANILINA)**

## I.1 - INTRODUÇÃO

A poli(anilina) tem sido centro de considerável interesse científico nos últimos 15 anos devido a sua condutividade elétrica ( $\approx 10$  S.cm<sup>-1</sup>) associada à sua alta estabilidade ambiental na forma oxidada e protonada, além da facilidade de síntese.<sup>14,15,16</sup>

Outra característica deste material é a de exibir diferentes colorações sob variações de pH ou de potencial elétrico.<sup>17,18,19</sup> Devido a essas características a PANI apresenta um grande potencial de aplicações, tais como: dispositivos eletrônicos<sup>20,21</sup>, baterias<sup>22,23,24</sup>, eletrodos quimicamente modificados<sup>25,26</sup>, sensores<sup>27</sup> e dispositivos eletrocromicos.<sup>28,29,30</sup> Como mencionado anteriormente, uma das dificuldades na aplicação desses materiais em larga escala é a insolubilidade nos solventes orgânicos convencionais.<sup>31</sup>

Muitas pesquisas tem sido desenvolvidas visando solucionar o problema da solubilidade e conseqüentemente da processabilidade da PANI. Li e cols.<sup>32</sup> sintetizaram PANI solúvel na presença de ácidos orgânicos de cadeis longa como os ácidos p-tolueno sulfônico e sulfanílico e também a copolimerizaram por enxertia em outros polímeros como poli(amino-estireno). As PANIs solúveis obtidas apresentaram condutividades comparáveis às PANIs insolúveis.

Outra alternativa para melhorar as propriedades da PANI é a modificação química pela adição de substituintes. Algumas PANIs quimicamente modificadas foram sintetizadas. Entre as mais estudadas podemos citar a poli(2-metil-anilina) e a poli(metoxi-anilina).<sup>33,34,35</sup> A poli(metoxi-anilina) tem mostrado boa solubilidade em vários solventes orgânicos como dimetilformamida, acetonitrila e outros. Outra forma de melhorar a processabilidade da PANI é através da obtenção de compósitos ou blendas com outros polímeros. Como a PANI é obtida na forma de um pó insolúvel ou um filme quebradiço, esse método permite a obtenção de filmes flexíveis e com boas propriedades mecânicas.<sup>36,37,38</sup>

Compósitos de PANI com poli(metilmetacrilato) e com poliestireno foram obtidos por Chan e Ho.<sup>36</sup> Segundo esses autores os compósitos alcançaram um nível de dopagem de 18 a 20% e apresentaram excelentes

propriedades mecânicas. Copolímero de enxertia de PANI com borracha nitrílica foi obtido por Tassi e De Paoli<sup>37</sup>. Este material com aspecto elastomérico apresenta eletroatividade e electrocromismo semelhante ao da PANI pura. Outro compósito preparado por De Paoli e cols.<sup>38</sup> constituído de PANI e acetato de celulose, também apresenta propriedades que o indicam como um material para ser utilizado em dispositivos electrocrômicos.

### I.1.1 - SÍNTESE DA PANI

Apesar da PANI ter sido mais intensamente explorada só a partir da última década, sua síntese é conhecida desde 1862 quando Letheby<sup>39</sup> descreveu o produto da oxidação anódica da anilina em ácido sulfúrico diluído como um pó preto depositado sobre um eletrodo de platina. Esse material era insolúvel em álcool, água e solventes orgânicos comuns. Em 1876 Goppelsroeder<sup>40</sup>, através de um estudo electroquímico verificou que esse material mudava de cor.

A maioria dos autores admitem que as características do polímero dependem do modo de síntese. Os dois modos de sínteses mais comuns são síntese química e síntese electroquímica.

A síntese electroquímica da PANI geralmente se dá em meio ácido orgânico ou aquoso, por imposição de um potencial anódico constante (0,7 a 1,2 V *versus* ECS), de uma corrente constante ( $< 10 \text{ mA.cm}^{-2}$ ) ou ainda por varreduras de potencial programadas a uma velocidade constante (entre -0,2 a 1,2 V *versus* ECS).<sup>12</sup> A deposição do polímero pode ser efetuada utilizando-se diferentes eletrodos metálicos inertes como platina, ouro, carbono vítreo, semicondutores ou vidros condutores e opticamente transparentes.<sup>41</sup>

A síntese química também tem sido muito empregada na preparação da PANI, utilizando-se meio ácido e oxidantes como dicromato de potássio, água oxigenada, persulfato de amônio, etc..<sup>42</sup>

Existem ainda outros métodos de síntese de polímeros que são bem menos utilizados. O método de polimerização por plasma em fase gasosa foi utilizado por Diaz e cols.<sup>43</sup> na oxidação da anilina e seus derivados substituídos. Esse método apresenta a vantagem do monômero ser polimerizado

na ausência de solvente e oxidante, desta forma o polímero não precisa ser purificado. Um sistema líquido bifásico também foi utilizado na polimerização da anilina.<sup>44,12</sup> O sistema consiste de uma fase polar composta por uma solução aquosa de cloreto férrico em ácido sulfúrico 0,1M e uma mistura de anilina, tolueno e benzeno. Neste caso o polímero se forma na interface das duas soluções.

### I.1.2 - MECANISMO DE POLIMERIZAÇÃO DA PANI

Os vários métodos aplicados na preparação da PANI conduzem a formação de produtos cujas natureza e propriedades diferem grandemente. Como resultado de muitos estudos da PANI e seus derivados vários mecanismos tem sido propostos. De acordo com a maioria dos autores o primeiro passo da oxidação da anilina é a formação do cátion radical, o qual é independente do pH do meio de síntese (ácido ou básico). Esses cátions radicais são estabilizados por ressonância e podem ser representados pelas seguintes formas canônicas<sup>12</sup>, figura 1.

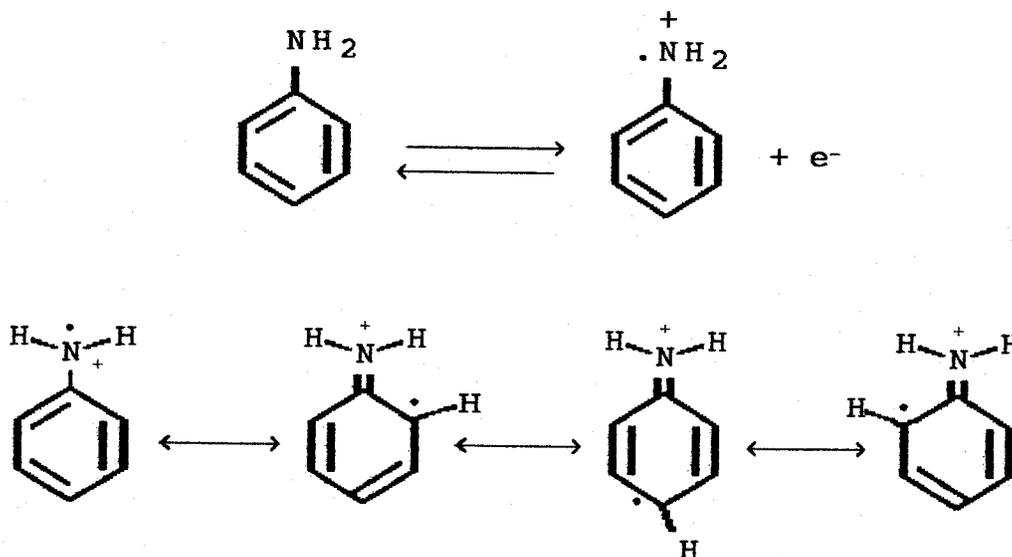
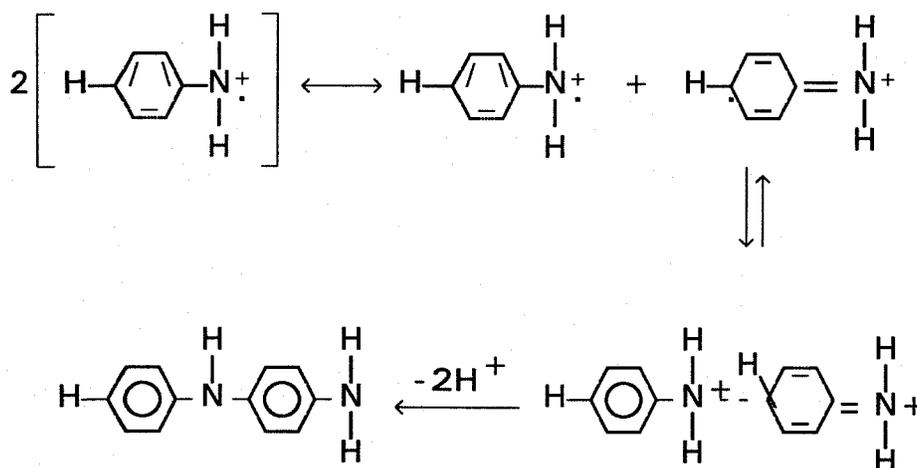


Figura 1 - Formas de ressonância do cátion radical da anilina.

Mohilner<sup>45</sup> foi um dos primeiros autores a propor um mecanismo de oxidação eletroquímica da anilina em meio ácido, obtendo um polímero cujas cadeias são resultantes principalmente de acoplamentos na posição *para*.

O principal produto intermediário da oxidação da anilina tem sido identificado por espectroscopia FT-IR como sendo a p-aminodifenilamina (PADPA). Seu mecanismo de formação pode ser esquematizado pela figura 2. No entanto, outros produtos podem ser formados através da dimerização do cátion radical, como por exemplo, benzidina e o azobenzeno. Bacon e Adams<sup>46</sup> mostraram que a benzidina, resultante do acoplamento cauda-cauda de dois monômeros é o produto predominante somente quando a síntese é efetuada em alta densidade de corrente e baixa concentração do monômero. Em outras condições, o produto principal é a PADPA, formada conforme o mecanismo da figura 2, resultante de um acoplamento cabeça-cauda. O produto do acoplamento cabeça-cabeça formando o dímero azobenzeno só é observado em meio básico ou em acetonitrila contendo piridina.<sup>47</sup>

Contudo, o acoplamento *para* não é exclusivo e o cation radical pode também acoplar na posição *orto*, levando a um polímero com anéis fenazina. Estes podem ser formados pela inserção de cátions nitrênicos na posição *orto*. Os cátions nitrênio podem ser o resultado da perda de um próton do cátion radical em altos potenciais.<sup>48,49</sup>



**Figura 2** - Mecanismo de formação da PADPA.

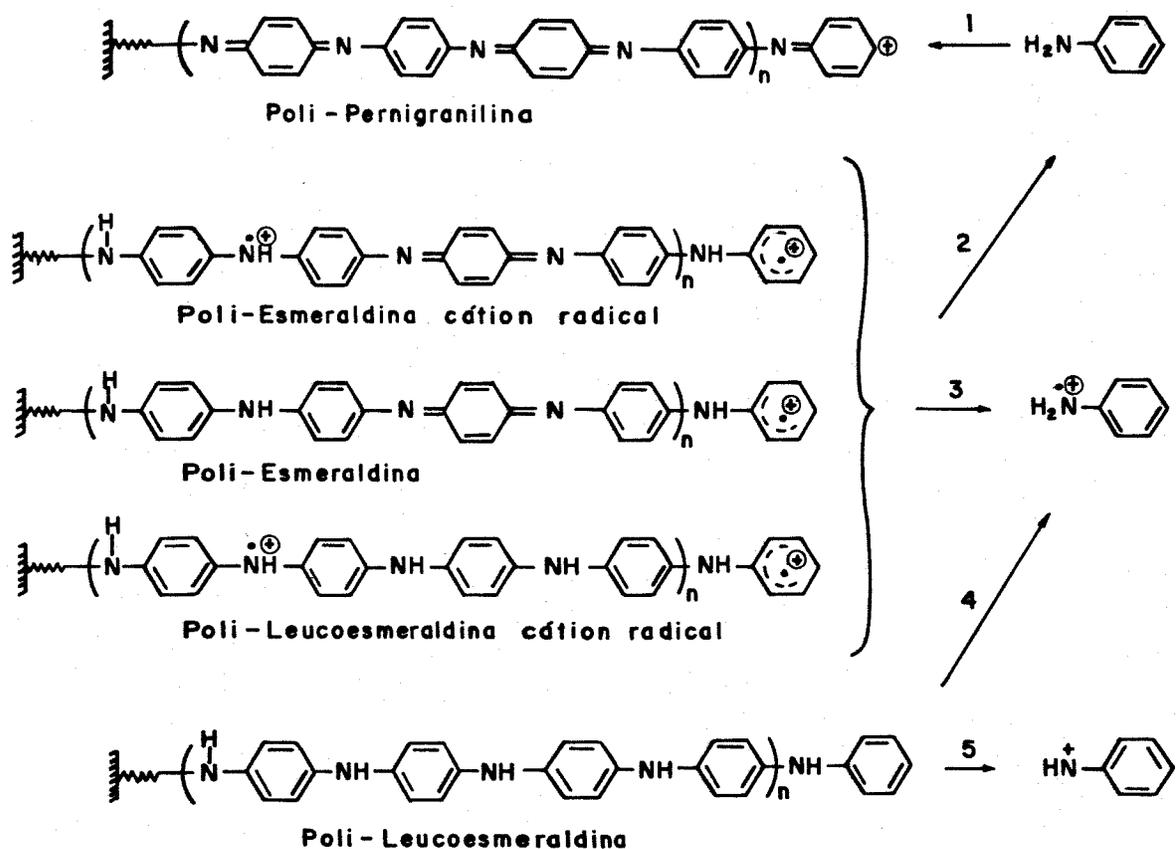
Genies e cols.<sup>50</sup> mostraram que o mecanismo de crescimento do polímero depende da reatividade do monômero e pode ocorrer em diferentes sequências de reações, figura 3, envolvendo adições sucessivas do monômero neutro ou uma das duas formas monoméricas oxidadas (o cátion radical ou o cátion nitrênio). Esse mecanismo pode ocorrer em diferentes sequências de reações.

Como a carga é mais deslocalizada no polímero que no monômero a cinética é mais lenta nos mecanismos 1 e 2 em relação aos mecanismos 3,4 e 5. Dessa forma, verificou-se que em filmes espessos os mecanismos 1 e 2 são favorecidos para o crescimento do filme polimérico devido à diminuição do potencial aplicado na interface polímero/solução (queda ôhmica). Foi demonstrado também que o mecanismo 5 envolve principalmente acoplamentos na posição *orto*, em altos potenciais, resultando em polímeros com anéis fenazina e/ou reticulados. Por outro lado, o mecanismo 3 envolve principalmente o acoplamento *para*, originando um polímero com maior regularidade estrutural.

Com relação ao mecanismo em meio básico, o qual é menos empregado, existe pouca discussão. Breintenbach e Hecker<sup>51</sup> propõem que o mecanismo de oxidação da anilina em meio acetonitrila e piridina é semelhante ao mecanismo em meio ácido sugerido por Mohilner e cols.<sup>45</sup> Inicialmente a base remove um próton do cátion radical formando um radical neutro, que é oxidado gerando um cátion nitrênio. O cátion nitrênio, por sua vez, pode atacar a anilina para formar o PADPA. Essas observações foram confirmadas por Volkov e cols.<sup>52</sup> a partir de um estudo dos produtos de oxidação da anilina em meio de acetonitrila e piridina, aplicando técnicas de espectroscopia de IV.

Contudo, a formação do cátion nitrênio parece não ser exclusiva do meio básico, pois Genies e Tsintavis<sup>53</sup> também sugerem a formação deste na polimerização eletroquímica em meio ácido. Esses autores em estudos da PANI em BN (meio eutético  $\text{NH}_4\text{F}/\text{HF}$ ) apresentaram um mecanismo de polimerização da anilina resultando no sal esmeraldina altamente regular. Este estudo permitiu demonstrar que a baixo potencial de oxidação (0,7V *versus*  $\text{Cu}/\text{CuF}_2$ ) a PANI formada resulta da polimerização do monômero originando o cátion intermediário. O acoplamento de dois cátions radicais

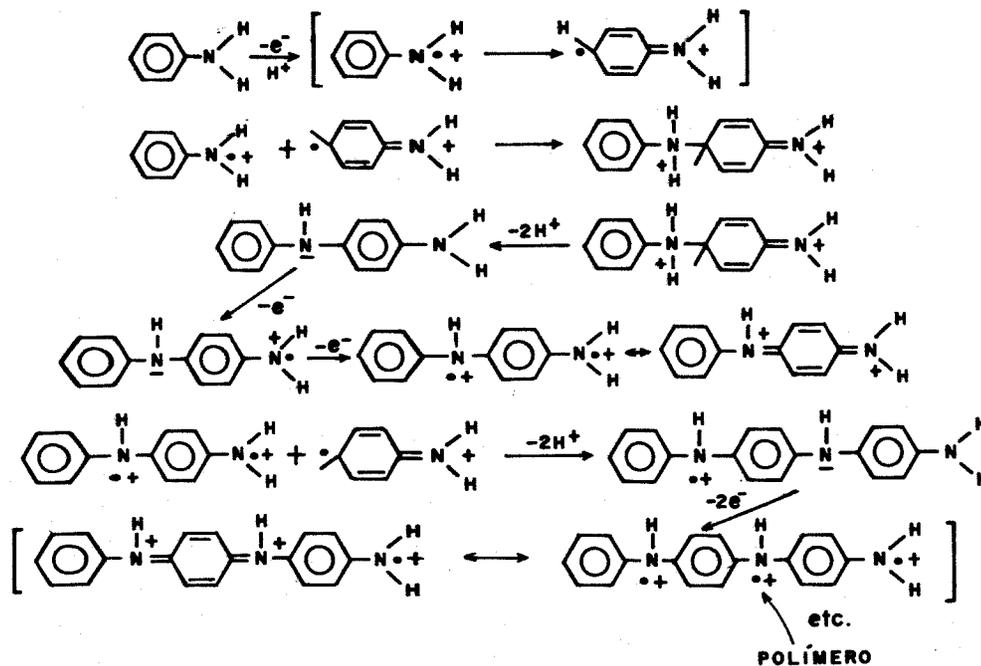
forma o dímero PADPA. Esses dímeros são oxidados a potenciais menores que a anilina resultando em espécies radicalares carregadas, as quais adicionadas a outro cátion radical levam a um crescimento linear das cadeias da PANI, figura 4.



**Figura 3** - Possíveis etapas de reações de oxidação da anilina, proposta por Genies e cols.<sup>50</sup>.

Se o potencial aplicado é maior que 0,7V a anilina é diretamente oxidada com perda de  $2e^-$  e um próton para formar o cátion nitrênio. Medidas de voltametria cíclica posteriores mostram dois sistemas de picos atribuídos aos processos redox se o potencial é limitado até 0,7V, durante a síntese. Se por outro lado, os limites de potencial anódico, são acima

desse valor, verifica-se a presença de um terceiro pico localizado entre os dois primeiros, atribuído a estrutura polimérica proveniente de acoplamento na posição *orto*. O aparecimento do terceiro pico é bastante discutido na literatura. Kobayashi e Stilwell<sup>54</sup> atribuem o aparecimento desse pico, após ciclos de voltametria cíclica em meio aquoso e altos potenciais à uma degradação do polímero formando benzoquinona. Além disso Stiwell<sup>55</sup> sugere a formação de *para*-amino fenol.



**Figura 4** - Mecanismo de eletropolimerização da PANI conduzindo a formação de cadeias lineares do polímero, proposto por Genies e Tsintavis<sup>53</sup>.

Conforme citado anteriormente, o cátion nitrênio é resultado do acoplamento da espécie resultante da deprotonação do cátion radical e é apontado como uma espécie intermediária, a qual leva a três possíveis dímeros resultantes do acoplamento cabeça-cauda (PADPA), cauda-cauda (benzidina) e cabeça-cabeça (azobenzeno). Segundo esses autores, o par redox na voltametria cíclica está relacionado com reações redox destes dímeros e com produtos da degradação, tais como: quinonaiminas e

*para*-benzoquinonas. Kobayashi e cols.<sup>54</sup> propõem o mecanismo para o processo de degradação mostrado na figura 5.

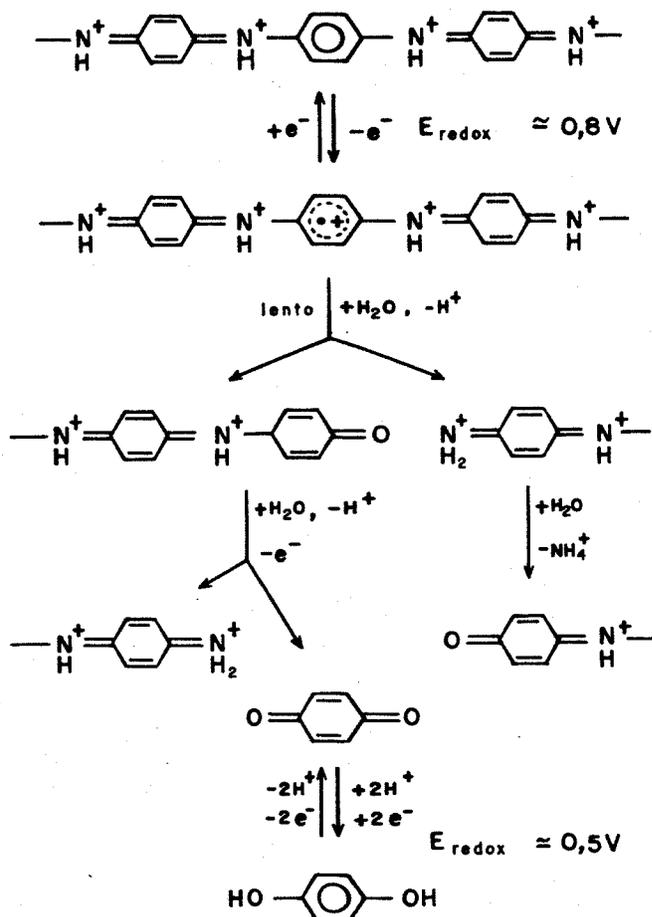


Figura 5- Mecanismo de degradação da PANI proposto por Kobayashi e cols.<sup>54</sup>.

### I.1.3 - MECANISMO DE OXIDAÇÃO DA PANI

Existem muitas propostas para o mecanismo redox da PANI, entretanto, os autores levam em consideração o efeito da protonação e da inserção do contra-íon no processo redox. Por essa razão, este polímero se diferencia dos outros PICEs, pois suas propriedades dependem do pH e do grau de dopagem.

A estrutura básica da PANI consiste de unidades oxidadas (quinônicas) e reduzidas (benzênicas) que se repetem numa proporção que depende do grau de oxidação do polímero.

Todos os autores concordam com o fato de que a PANI sintetizada em meio ácido é eletroativa quando o pH do meio é menor que 3-4 e é eletroinativa quando o pH é neutro ou básico. O polímero retém suas propriedades eletroativas em acetonitrila<sup>25</sup>. No caso do metanol ou etanol o polímero deve ser acidificado previamente.<sup>56</sup>

Estudos de voltametria cíclica são realizados tanto em meio aquoso quanto em meio orgânico, ácido ou básico. Os voltamogramas em soluções ácida sulfúrica ou clorídrica apresentam um sistema composto de três pares de picos redox reversíveis. Em solução BN o voltamograma é composto de dois ou três pares de picos redox reversíveis. Se o meio orgânico é aprótico, primeiro é necessário protoná-lo em solução ácida do próprio ânion para que apresente eletroatividade reversível<sup>53</sup>. Nesse caso mais que dois picos redox podem ser observados, os quais não são bem definidos e provavelmente estão superpostos.<sup>53,57,58</sup>

Alguns autores<sup>25,56,17,59</sup> tem observado que a forma do voltamograma varia com a espessura do filme e com a velocidade de varredura. Diaz<sup>25</sup> demonstrou que os valores das correntes de picos anódicos e catódicos também variam com a velocidade de varredura. Esses dados tem sido parcialmente confirmados para os dois primeiros picos redox<sup>25,56,60</sup>. Pelo contrário Noufi<sup>56</sup> observou que o valor da corrente para o terceiro pico redox, o qual ocorre a altos potenciais, não varia linearmente com a velocidade de varredura. O potencial de pico tende a valores baixos e passa por um mínimo com o aumento da velocidade.

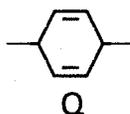
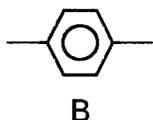
O mecanismo redox tenta relacionar os picos com as reações que ocorrem no polímero. Todos os autores concordam que as várias formas da PANI podem existir ou co-existir na cadeia do polímero, isto é; anéis aromáticos, anéis quinônicos, aminas livres, iminas e estruturas protonadas.<sup>60</sup> O mecanismo para a reação redox inicialmente proposto por Mohilner<sup>45</sup>, e confirmado por Diaz<sup>25</sup> e Noufi<sup>56</sup>, sugere que o processo redox reversível pode estar associado à adição/eliminação de prótons e elétrons. Mais recentemente, Kitani<sup>28</sup> mostrou que o primeiro pico redox indica processos de oxidação/redução envolvendo a inserção de ânions. Esses resultados completam o mecanismo proposto por Mohilner, envolvendo a inserção de ânions, os quais neutralizam as cargas associadas com

equilíbrio ácido/base. Kobayashi e cols.<sup>17</sup> acreditam que esse estágio, envolvendo a inserção do ânion, ocorra antes da oxidação correspondendo ao mecanismo proton-eletrônico.

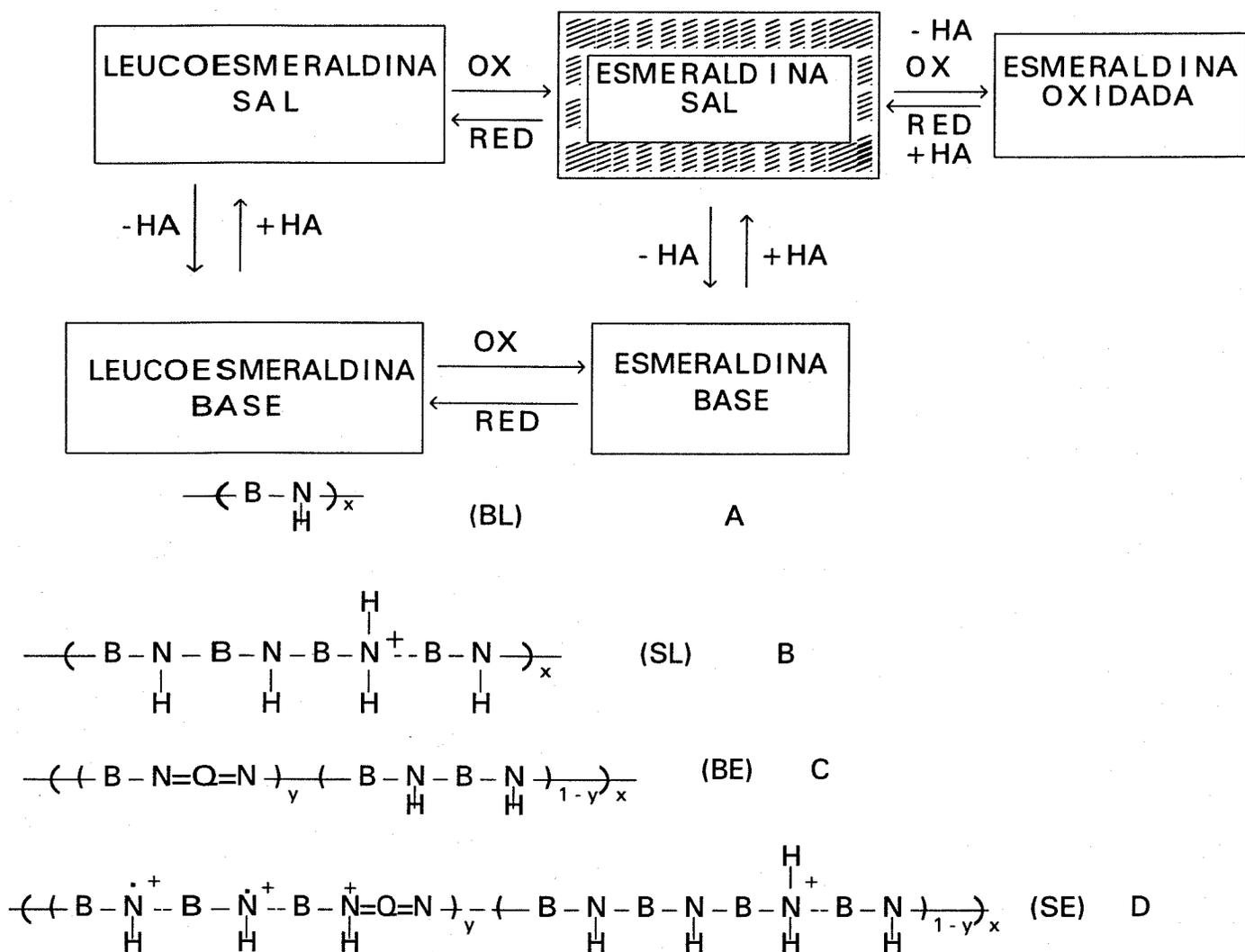
Kitani<sup>58</sup>, Kobayashi e cols.<sup>17</sup> observaram que a inserção é possível, mas eles não sugerem um mecanismo eletroquímico bem definido.

Travers e cols.<sup>61</sup> distinguem cinco diferentes fases da PANI, conforme figura 6, mostrando o equilíbrio ácido-base no eixo vertical e o equilíbrio redox no eixo horizontal. Entre essas fases somente o sal esmeraldina, é condutor. O sal esmeraldina é deprotonado sob tratamento com base e convertido na base esmeraldina, isolante. Sal esmeraldina pode ser reduzido para formar sal leucoesmeraldina, isolante. Sob deprotonação o sal leucoesmeraldina pode ser convertido em base leucoesmeraldina. Por último quando o sal esmeraldina é oxidado, obtém-se um produto isolante, esmeraldina oxidada, cuja composição não é bem estabelecida, correspondendo ao segundo processo de oxidação.

Na figura 6 B representa um anel benzênico *para*-substituído e Q representa um anel quinônico.



O primeiro sistema redox corresponde a conversão de sal leucoesmeraldina para sal esmeraldina e base leucoesmeraldina para sal esmeraldina. Já o segundo sistema redox corresponde a conversão de sal esmeraldina para esmeraldina oxidada. Pouco se sabe sobre o produto esmeraldina oxidada, pois esse processo tem sido atribuído à degradação através de hidrólise. No entanto, tem sido propostas duas alternativas: as aminas fenilênicas do sal esmeraldina são oxidadas enquanto a cadeia sofre uma completa deprotonação formando pernigranilina (poli(parafenileno imina)); ou parte das unidades do sal esmeraldina são oxidadas conduzindo à formação de cátions nitrênio.



**Figura 6** - Diagrama de fases do processo redox da PANI ; A) Base Leucoesmeraldina (BL), B) Sal Leucoesmeraldina (SL), C) Base Esmeraldina (BE) e D) Sal Esmeraldina (SE).

Um mecanismo geral foi proposto por Genies e cols.<sup>60,62</sup> através de estudos de absorção de luz associados à medidas de EPR, figura 7, envolvendo quatro transferências monoelétrônicas e dois sistemas polaron-bipolaron, ou seja, poli(cátion-radical)-(poli-dicação), respectivamente.

O primeiro sistema polaron-bipolaron está de acordo com o proposto por MacDiarmid e cols.<sup>23</sup>. Nesse processo redox o polímero passa de um estado totalmente reduzido onde parte dos nitrogênios estão na forma amina protonada a um estado oxidado (poliesmeraldina). Esse processo leva a um estado bipolarônico. O segundo processo proto-eletrônico corresponde a oxidação da função imida da PANI (ou poliimida) produzindo a poli(pernigranilina), originando outro estado bipolaron através de outro estado polarônico.

O espectro de EPR mostrou dois máximos e dois mínimos de densidade de spin, indicando duas espécies diferentes com spins. A densidade de Spins é muito maior no primeiro par redox, quando comparado com o segundo.

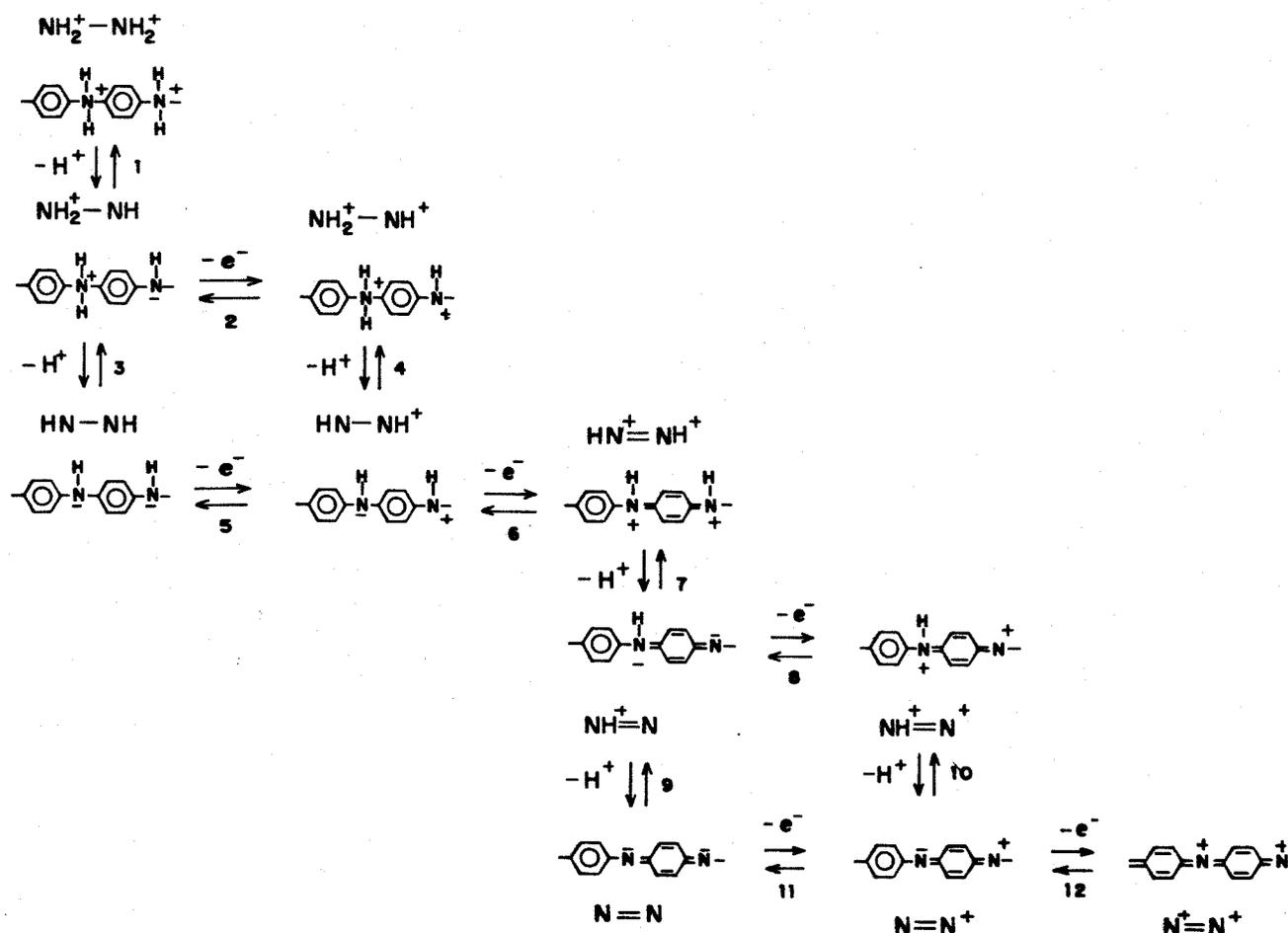


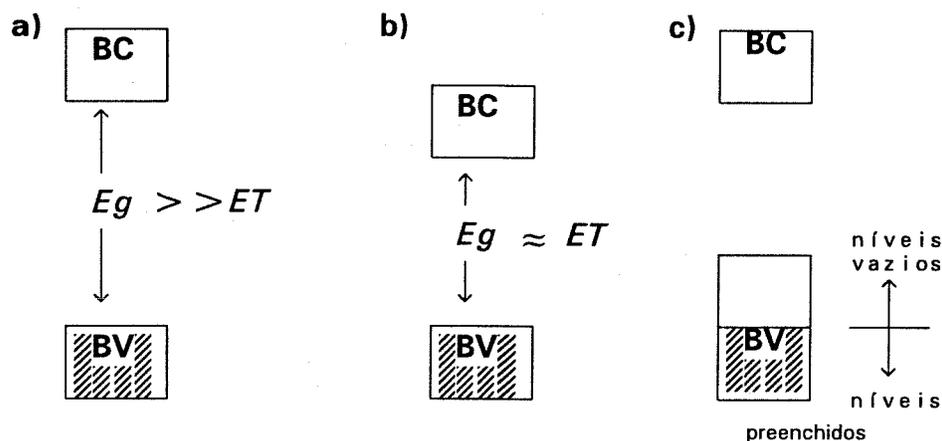
Figura 7 - Mecanismo redox para PANI proposto por Genies e Lapkowski<sup>62</sup>.

Experimentos cronocoulométricos<sup>63</sup> mostraram que o número total de elétrons envolvidos no processo redox é de 0,6 a 0,75 por anel de anilina, de modo que 0,4 elétrons estão envolvidos no primeiro sistema e 0,2 no segundo sistema. Portanto, acredita-se que 60% dos nitrogênios participam do processo redox total.

O mecanismo redox, o qual ocorre a potenciais acima de 0,3V *versus* ECS, é interpretado de maneira diferente por vários autores e verifica-se três processos diferentes. Um mecanismo de reação corresponde à inserção do ânion subsequente a oxidação do polímero, fornecendo uma forma quinona não condutora. Outro mecanismo envolve a degradação do polímero formando uma espécie solúvel quinona-hidroquinona a partir das formas amina-imina do polímero. Esse processo ocorre acima de 0,7V *versus* ECS. Apesar dos mecanismos propostos para explicar os processo redox da PANI estarem bem elucidados, alguns fatores devem ser levados em consideração, como por exemplo, efeitos estruturais e fenômenos de solvatação.

#### I.1.4 - MECANISMO DE CONDUÇÃO NOS PICES

O modelo teórico mais empregado para explicar a condução elétrica em polímeros é o Modelo de Bandas. O termo Banda, na química do estado sólido define uma faixa contínua de energia permitida proveniente da interação de  $10^{20}$  ou mais átomos de um sólido. Os níveis eletrônicos ocupados de mais alta energia constituem a banda de valência (BV), e os níveis eletrônicas vazios de mais baixa energia, a banda de condução (BC), separadas por uma região de energia proibida denominada *gap*. A diferença de energia entre essas duas bandas ( $E_g$ ), que constitui o *gap*, juntamente com o preenchimento dos níveis eletrônicos da banda de valência, determinam as propriedades intrínsecas do material. Um isolante típico tem ( $E_g$ ) muito maior que a energia térmica (ET) dos elétrons a temperatura ambiente e um semi-condutor tem seu  $E_g$  aproximadamente igual a ET. Nos metais existe uma única banda semi-preenchida, ou seja,  $E_g = 0$ <sup>64,65</sup>, figura 8.



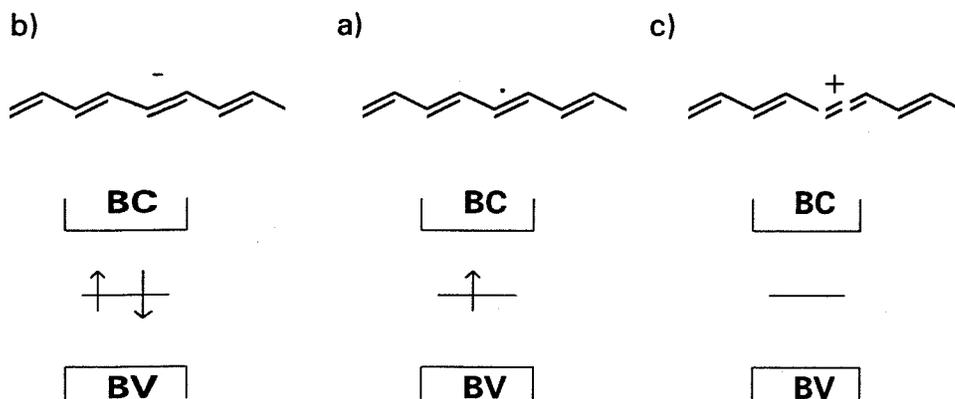
**Figura 8** - Representação esquemática da teoria de bandas para a) isolante, b) semi-condutor e c) metal.

O primeiro sucesso no campo de polímeros eletricamente condutores deu-se em 1978, quando demonstrou-se que o poli(acetileno), um polímero intrinsecamente isolante, torna-se condutor na presença de agentes oxidantes ou redutores. Esse aumento na condutividade foi explicada como resultado da formação de bandas eletrônicas não preenchidas. Assumiu-se simplesmente que na dopagem tipo *p* ou *n*, elétrons são respectivamente, removidos do topo da BV ou adicionados abaixo da BC, em analogia ao mecanismo de geração de portadores de cargas na dopagem de semi-condutores inorgânicos. Esse modelo falha, com a descoberta de que poli(acetileno) e poli(pirrol) possuem condutividade que não está associada a elétrons não emparelhados, mas com portadores de cargas com spin zero.<sup>64</sup>

Uma proposta radicalmente nova foi apresentada em 1979 por Su e cols.<sup>66</sup> O novo modelo partia do reconhecimento de que o polímero teria de ser constituído por cadeias finitas, tornando-se natural a possibilidade de defeitos estruturais no processo de polimerização, com a formação de radicais no estado não dopado. No *trans*-poli(acetileno), o defeito, essencialmente um radical em termos químicos, seria móvel ao longo da cadeia, recebendo o nome de sóliton, em analogia ao nome dado, em física, a uma onda que se propaga sem dispersão por um meio. Em termos de estrutura eletrônica, a presença do defeito provoca o aparecimento de um estado

eletrônico localizado na região do *gap*<sup>66</sup>, figura 9a.

Por oxidação, figura 9c, ou redução, figura 9b, pode-se remover ou adicionar elétrons formando sólitons carregados negativamente ou positivamente com spin zero.



**Figura 9** - Estrutura de bandas associadas à presença de sólitons em PAC, a) sólito, b) sólito negativo, c) sólito positivo.

O modelo de sólitons embora explicasse a alta condutividade no *trans*-PAC dopado e os sinais de EPR em PAC não dopado, não explicava a condutividade de polímeros como PPP, PPy, PT e PANI. Esses materiais não comportavam defeitos tipo sólitons em sua estrutura porque as formas ressonantes (benzênica = quinônica) possuem energias bastante diferentes. Na poli(anilina), a estrutura quinônica não é uma simples forma de ressonância, mas requer uma reação de oxidação para sua formação<sup>67</sup>, figura 10. Cálculos *ab initio* mostraram que a estrutura quinóide possui energia de ionização menor e uma maior afinidade eletrônica. Isso explica o fato que, no processo redox da cadeia polimérica, esta pode sofrer relaxação geométrica em torno da carga, adquirindo uma estrutura quinóide.<sup>68</sup>

Contudo, em cadeias poliméricas, a localização da carga pode ser energeticamente favorável com subsequente distorção do retículo, conduzindo à presença de estados eletrônicos no *gap* devido ao deslocamento energético para cima da banda de valência e para baixo da banda de condução, figura

11. Considerando-se a remoção de um elétron da cadeia, ocorre um ganho de energia  $\Delta\varepsilon$ . Se  $\Delta\varepsilon$  é maior que a energia de distorção do retículo ao redor da carga, este processo de localização da carga é favorecido e obtém-se a formação de um polaron. Em termos químicos um polaron consiste em um íon-radical (spin 1/2) associado a uma distorção do retículo e à presença de estados localizados no *gap*.<sup>64,67,68</sup>

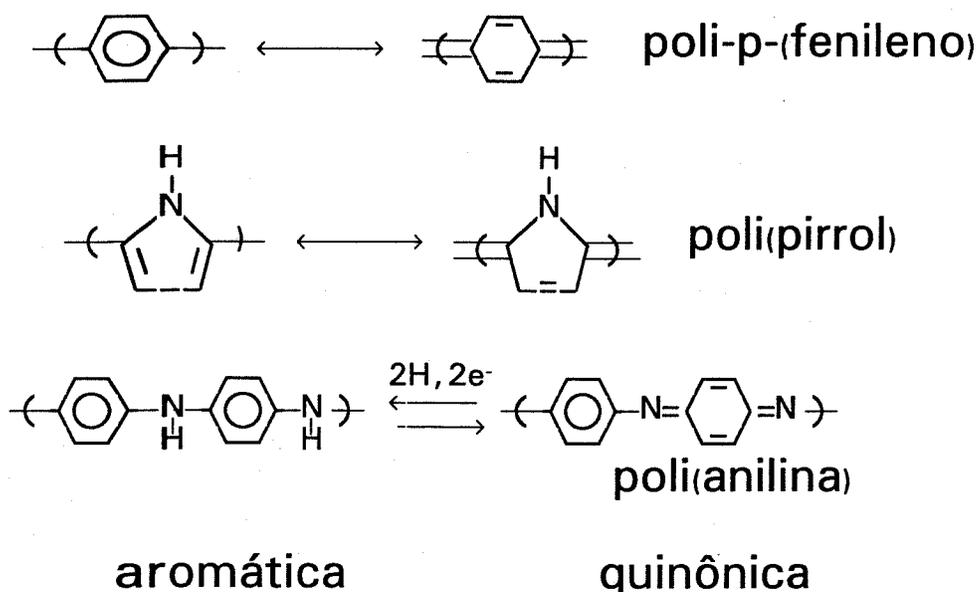
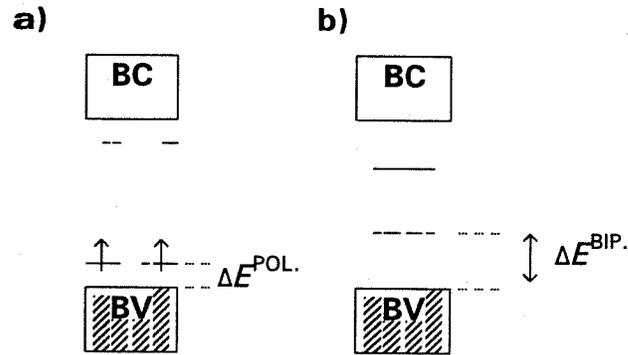


Figura 10 - Formas de ressonância em PICEs.

Deve-se considerar agora o que acontece quando se remove o segundo elétron da cadeia polimérica. Podemos ter duas situações: o elétron é removido da cadeia polimérica com a criação de mais um estado polaron, ou é removido do estado polaron já existente. Nesse caso ocorre a formação de um bipolaron, que é definido como um par de cargas iguais (dication), associado a uma forte distorção do retículo. A formação do bipolaron implica que a energia ganha pela interação com o retículo é maior que a repulsão coulômbica entre as cargas de mesmo sinal. Cálculos teóricos mostraram que a relaxação do retículo em torno de duas cargas é maior que em torno de uma carga, como resultado  $E_{bip}$  é maior que  $E_{pol}$  e como consequência, os níveis eletrônicos no *gap* estão mais distantes da BV.<sup>67,68</sup>



**Figura 11** - Estrutura eletrônica de uma cadeia polimérica: a) um polaron, b) um bipolaron.

Recentemente, a PANI tem sido reconhecida como um interessante e não usual membro da classe dos polímeros condutores. Difere do PAC e do politiofeno, cujas propriedades eletrônicas são bem conhecidas. No caso da PANI deve-se considerar que um heteroatomo de nitrogênio é incorporado entre os anéis fenílicos na cadeia. A flexibilidade química promovida pelo heteroatomo tem como consequência vários estados fundamentais isolantes, os quais são distinguidos pelos níveis de oxidação: base leucoesmeraldina reduzida, base leucoesmeraldina parcialmente oxidada e base pernigranilina totalmente oxidada. Essas formas podem ser dopadas por tratamento com ácidos protônicos, produzindo os respectivos sais. Como já citado, a forma quinônica é resultado da oxidação e desprotonação da forma benzênica, tendo estruturas diferentes também na composição química. Deve-se considerar, portanto, uma forte dependência do pH e do nível de oxidação na condutividade da PANI.<sup>69</sup>

Estudos teóricos e experimentais tem sido realizados com o objetivo de propor mecanismos que justifiquem a condução eletrônica durante o processo redox da PANI. Segundo proposto inicialmente por Chiang e MacDiarmid<sup>16</sup>, a deslocalização de elétrons  $\pi$  na cadeia do sal poli(esmeraldina) pode levar a um estado metálico com consequente aumento na condutividade.

Epstein e cols.<sup>70</sup> mostraram, através de dados experimentais de

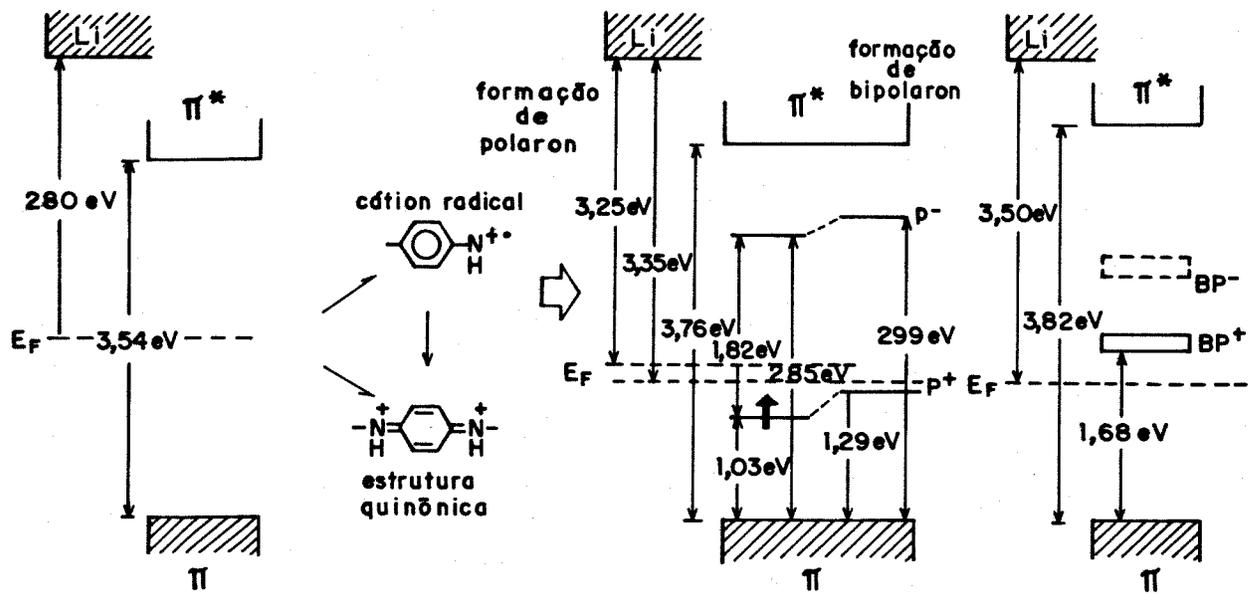
suscetibilidade magnética e reflectância, que o estado metálico é consequência de uma transição de bipolarons localizados para uma rede polarônica ordenada. Esta proposta é baseada na instabilidade da diamina e de uma diimina diprotonada com consequente desproporcionamento e formação de dois íons semiquinônicos positivos.

Estudos da PANI através de medidas de voltametria cíclica associada à medidas espectroscópicas na região do UV/visível e EPR em eletrólito não aquoso, confirmam a existência de dois estados polarônicos para a polianilina dopada. A partir desses dados contruiu-se um esquema para a energia de banda durante o processo redox da poli(anilina) como mostra a figura 12. O nível de Fermi está localizado no meio do *gap* ( $E_g = 3,54$  eV). Com o processo de dopagem, a energia do nível de Fermi decresce enquanto o nível polaron se desloca para cima e a separação a partir da banda de valência aumenta. Quando o nível polaron excede a energia de Fermi, originam-se os estados bipolarons.<sup>71</sup>

Além de se propor modelos para explicar o mecanismo de condução através de dados experimentais, como citado, vários cálculos teóricos têm sido realizados, principalmente por Bredas. Nesse sentido, cálculos para várias formas da poli(anilina) neutra e carregada têm sido realizados, obtendo-se dados sobre a estrutura de bandas, potenciais de ionização, afinidade eletrônica e potenciais redox. Quando possível, a comparação com dados experimentais tem sido satisfatória.<sup>67,68</sup>

Os cálculos teóricos partem do princípio da otimização das estruturas, levando-se em consideração a existência de várias formas estruturais e conseqüentemente, diferentes ângulos intra e inter-anéis.<sup>70</sup>

A completa elucidação do mecanismo de condução nos polímeros condutores ainda é um desafio. Os modelos propostos até o momento esclarecem o fenômeno da condutividade. No entanto, defeitos de vários tipos, tais como, ligações cruzadas entre cadeias, cadeias terminais e diminuição da planaridade das cadeias, o papel exercido pelo contra-íon no processo de condução e a uniformidade da dopagem, não permitem a compreensão completa do mecanismo de condução nos polímeros condutores.



**Figura 12** - Energias de estados eletrônicos da PANI estimadas a partir de medidas de espectros UV/visível em eletrólito não aquoso.

### I.1.5 - PROPRIEDADES ÓPTICAS DA PANI

Eletrocromismo é a característica de alguns materiais de mudar sua coloração, ou seja, seu espectro de absorção, sob ação de uma diferença de potencial externo.<sup>72</sup>

Alguns polímeros condutores como PT, PPy e PANI e alguns óxidos inorgânicos como óxido de tungstênio e óxido de níquel apresentam essa característica. O processo de dopagem nos polímeros condutores é acompanhado por mudanças estruturais com formação de estados no *gap* (polarons e bipolarons), os quais permitem novas transições. Quando essas transições ocorrem na região do visível observa-se fortes mudanças de coloração.<sup>4,73</sup>

A PANI além de ser estável ao ar, em soluções aquosa e orgânica apresenta um eletrocromismo bem acentuado, partindo de uma coloração amarelo-transparente, podendo ser levado a verde, azul e púrpura com

sucessivos aumento de potencial anódico.<sup>74,75</sup>

Genies e Lapkowski<sup>76</sup> realizaram um estudo espectroeletróquímico com filmes de PANI em meio aquoso e orgânico. O comportamento nos dois meios é similar, contudo, PANI em meio aquoso/ácido sulfúrico é menos estável e contém mais estruturas secundárias. Os estudos ópticos em ambos os meios indicam a presença de dois estados polaron-bipolaron (cátion radical delocalizado (dicátion quinônico) em função do potencial. O primeiro estado polaron-bipolaron aparece entre 0 e 0,5V (*versus* Cu/CuF<sub>2</sub>) com absorção na região de 400 nm e o segundo entre 0,5 e 0,9V com absorção na região de 800 nm. Esse estudo permitiu estimar valores de energia para algumas transições eletrônicas nos diferentes estados redox.

Cao e cols.<sup>77</sup> apresentaram dados semelhantes para energias de transições eletrônicas dos cromóforos correspondendo à amina aromática, ao cátion radical e à diimina quinônica. Estes são relacionados com a forma reduzida (isolante), oxidada (condutora) e altamente oxidada (isolante) da PANI.

Snauwaert e cols.<sup>78</sup> estudaram a estrutura eletrônica da PANI através de espectroscopia fotoeletrônica de Raio-X. Os estudos sugerem que o produto verde tem uma estrutura polimérica bem definida e que as cargas positivas são perfeitamente deslocalizadas na cadeia insaturada. O produto azul possui átomos de nitrogênio quimicamente diferentes sugerindo que as cargas não estão bem deslocalizadas. Verificou-se que o nível de protonação no filme verde é maior que no filme azul. Isso indica que a mudança de coloração de verde para azul está relacionada com a oxidação da esmeraldina para pernigranilina com perda de prótons. Por outro lado, quando o polímero foi obtido a 1,2V observou-se uma significativa modificação na estrutura química do filme azul. Isso pode ser consequência da formação de compostos quinona/hidroquinona resultantes da degradação.

Os átomos de nitrogênio dispostos entre os dois anéis benzênicos na cadeia de PANI favorecem fortemente a protonação no tratamento com ácido, gerando novas estruturas e mudando a sua coloração.<sup>79,80</sup>

Quando filmes de PANI são submetidos a 0,4V (*versus* ECS) em solução aquosa de pH=9 sua cor é púrpura. Quando titulada com ácido a coloração muda para azul e depois para verde com correspondentes mudanças

nos espectros de absorção. A PANI azul absorve em 600nm. A medida que ocorre a titulação essa absorção diminui e uma nova transição aparece a 800 nm referente a coloração verde.<sup>9</sup>

Na figura 13 estão representadas as interconversões entre diferentes estados de protonação e oxidação da PANI suportados por medidas de condutividade, propriedades magnéticas, espectroscopia de RMN de <sup>1</sup>H e dados espectroeletróquímicos. A região (I) superior corresponde a estrutura altamente protonada e menor estado de oxidação, enquanto a região (II) corresponde a estruturas cátion-radical. Verifica-se que os cromóforos na região (I) são aminas aromáticas as quais absorvem na região do UV e o filme é transparente. A absorção dos cromóforos das regiões (III) e (IV) corresponde as diiminas quinônicas que absorvem na região de 620 e 530 nm. Essas características electrocromicas fazem com que esses materiais possam ser aplicados em dispositivos electrocromicos. Para tanto a estabilidade elétrica e óptica a seguidos pulsos de potencial é importante.<sup>5</sup>

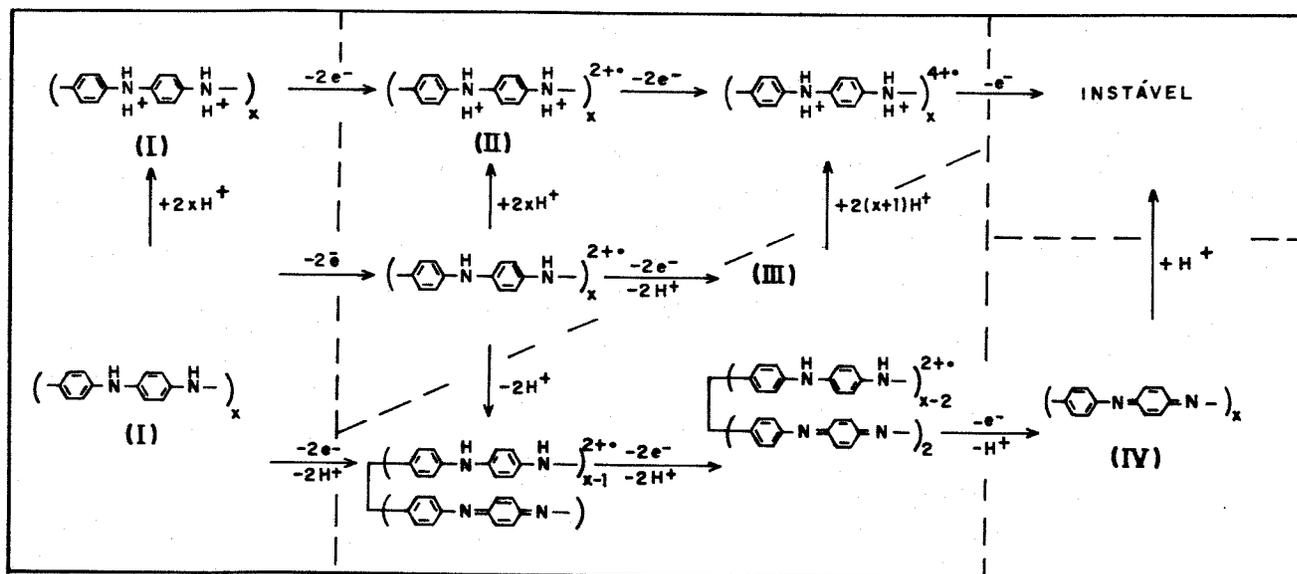


Figura 13 - Esquema das estruturas que se interconvertem em diferentes níveis de dopagem e protonação.

Diaz<sup>25</sup> e Kobayashi<sup>17</sup> foram os primeiros a mostrar as mudanças de coloração da PANI em função do potencial aplicado (-0,2 a 1,0V, *versus* ECS). O material eletrocromático é instável em toda faixa de potencial onde se situa o processo redox, mas é estável até 10<sup>6</sup> ciclos sucessivos quando limita-se a faixa de potencial entre -0,2 a 0,6V (*versus* ECS). A redução da faixa de potencial tem como consequência uma diminuição no contraste cromático. Experimentos de elipsometria realizados por Gottesfeld e cols.<sup>81</sup> sobre a mudança de coloração associada com a ciclagem do filme, revelaram que a coloração inicialmente se desenvolve na interface lateral do filme/substrato difundindo-se gradualmente para interface filme/solução, resultando num contraste uniforme por todo o filme.

## **I.2 - PARTE EXPERIMENTAL**

### **I.2.1 - REAGENTES E SOLVENTES UTILIZADOS**

Anilina (Merck) foi destilada à pressão reduzida até obtenção de um produto incolor, recolhido sob argônio e armazenado a baixas temperaturas para evitar oxidação pelo ar.

O ácido sulfúrico (Merck) e o sulfato de sódio (Vetec) utilizados nas sínteses e no estudo espectroeletroquímico não sofreram nenhuma purificação prévia. Como solvente utilizou-se água bidestilada.

### **I.2.2 - CÉLULA E ELETRODOS UTILIZADOS**

Para a síntese eletroquímica da PANI utilizou-se uma cela de um compartimento constituída de vidro Pyrex e uma tampa de Nylon, figura 14.

Os orifícios da tampa são ocupados pelos eletrodos de tal forma que o eletrodo de trabalho (ET) e o auxiliar (EA) se mantêm paralelamente dispostos a uma distância fixa. O eletrodo de referência (ER) foi fixado o mais próximo possível do ET. Como ET utilizou-se eletrodo de ITO, vidro Pyrex recoberto com uma camada de óxido de estanho dopado com índio ( $R = 20 \Omega \cdot \text{cm}$ ). Esses eletrodos apresentam  $A = 2\text{cm}^2$  e transmitância maior que 90% na

região do visível. Como EA utilizou-se uma placa de Pt (99,99%) fornecida pela Degussa do Brasil S/A., com dimensões 10x10x0,5 mm. O eletrodo de referência (ER) foi o eletrodo de calomelano saturado (ECS), (Analion). Para as medidas espectroeletroquímicas *in situ* utilizou-se um espiral de Ag como eletrodo de referência e a cela esquematizada na figura 15. A cela é construída de vidro com tampa de Nylon onde são dispostos o ET, o EA (um espiral de Ag ) e o CE (uma espiral de Pt), de modo a não impedir a passagem de luz através do filme.

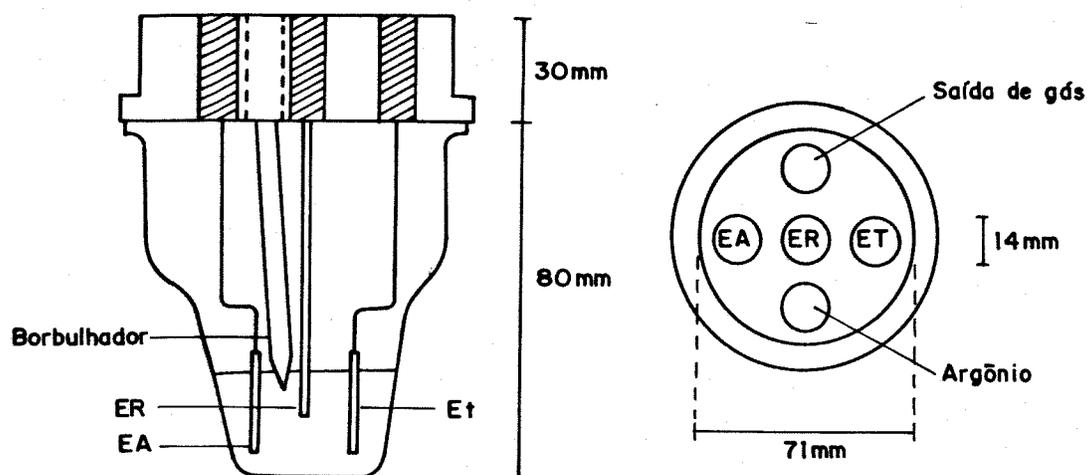
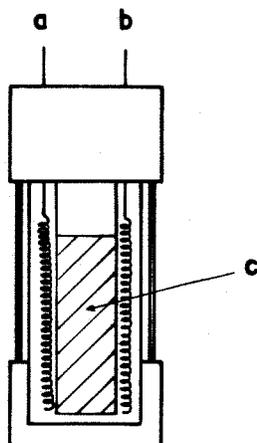


Figura 14 - Esquema da cela eletroquímica simples de um compartimento.

### 1.2.3 - SÍNTESE DA PANI

Sintetizou-se a PANI sobre ITO pelo modo galvanostático com densidade de corrente de  $0,5\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  até atingir uma carga de 50mC. Nesse estágio, lava-se o eletrodo de trabalho e continua-se a eletrosíntese até atingir uma carga de 200mC. A lavagem do eletrodo tem como objetivo a obtenção de filmes mais aderentes e homogêneos. Simultaneamente registra-se a variação do potencial em função do tempo. Utilizou-se uma solução aquosa 0,5M de sulfato de sódio, 1,0M de ácido sulfúrico e 0,1M de anilina previamente destilada. Após síntese sobre ITO, depositou-se um filme de

acetato de celulose sobre a mesma por evaporação de uma solução de acetato de celulose em ácido acético.



**Figura 15** - Cella eletroquímica utilizada para medidas espectroeletroquímicas *in situ*, a) eletrodo de referência (espiral de prata), b) contra-eletrodo (espiral de platina) e c) eletrodo de trabalho (ITO/PANI).

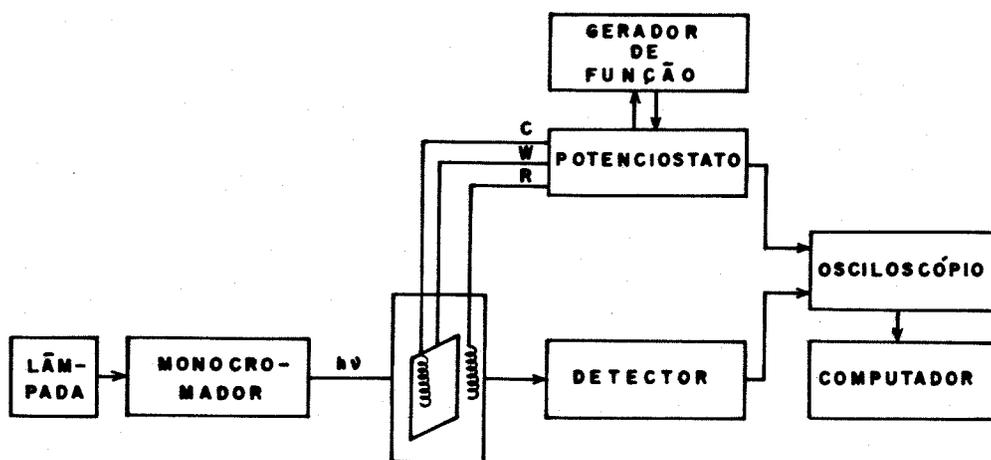
#### 1.2.4 - MEDIDAS ELETROQUÍMICAS E ESPECTROELETROQUÍMICAS

Utilizou-se dois sistemas:

a) para as medidas eletroquímicas e espectroeletroquímicas a um  $\lambda = 650\text{nm}$  utilizou-se para a parte óptica de um espectrofotômetro de feixe simples (Micronal B-280) interfaceado a um microcomputador compatível PC/AT. Os eletrodos foram conectados a um potenciostato (FAC 200 A), o qual foi controlado pelo mesmo microcomputador através da mesma interface,

desenvolvida em nosso laboratório.<sup>82</sup>

b) as medidas foram realizadas através de um potenciostato-galvanostato AMEL (modelo 552) monitorado por um gerador de função programável AMEL (modelo 568). Como instrumento óptico empregou-se uma fonte policromática (300 a 700 nm), um monocromador e um fotomultiplicador como detector. As curvas foram armazenadas em um osciloscópio de duplo canal Nicolet e analisadas por um microcomputador PC. A figura 16 mostra o esquema da aparelhagem utilizada.



**Figura 16** - Esquema da aparelhagem utilizada para medidas ópticas e elétricas.

Os espectros na região do UV/visível foram obtidos através dos espectrofotômetros: Perkin Elmer Lambda 19 e Beckman D-70.

## I.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

### I.3.1 - CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DA PANI

Tendo como objetivo do trabalho a montagem do dispositivo sólido, inicialmente estudou-se separadamente filmes de PANI e filmes de Azul da Prússia (AP) sobre ITO através de técnicas de voltametria cíclica cronoamperometria e espectroeletroquímica. Fêz-se um estudo semelhante com filmes de PANI/Acetato de Celulose (AC) visando utilizar AC como suporte para o eletrólito

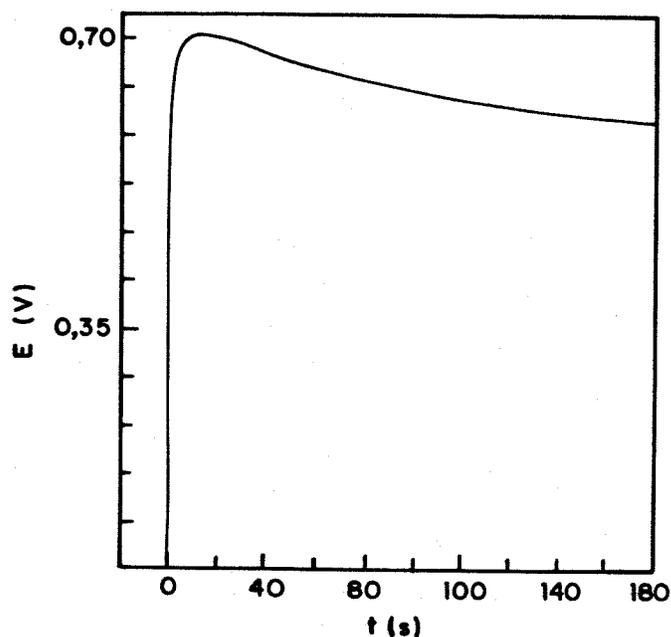
Filmes de PANI foram depositados galvanostaticamente ( $0,5\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) sobre ITO utilizando solução aquosa contendo  $0,1\text{M}$  de anilina, ácido sulfúrico  $1,0\text{M}$  e sulfato de sódio  $0,5\text{M}$ , conforme parte experimental. Verificou-se a formação de uma camada sobre o eletrodo nos primeiros segundos, mas a polimerização ocorria em alguns pontos preferenciais em relação a outros. Nestes pontos a aderência era pobre tendo como consequência um filme não uniforme sobre o eletrodo.

Tentativas posteriores mostraram que, se após a formação de uma camada sobre o eletrodo, fizessemos uma lavagem no mesmo retirando o material não aderente e em seguida continuássemos a polimerização, obtínhamos um filme homogêneo e aderente. Nessa segunda etapa não teríamos uma superfície de ITO supostamente heterogênea, mas uma superfície de poli(anilina).

A síntese galvanostática leva à formação de espécies eletroativas numa velocidade constante. Estas espécies podem diferir quimicamente, já que o potencial do eletrodo não é controlado e varia com o tempo e com a razão da concentração das espécies oxidadas e reduzidas formadas na superfície do eletrodo.

Nesse caso controlou-se o potencial com o tempo durante a síntese da PANI, figura 17. No estágio inicial da polimerização o potencial aumenta, indicando um crescimento da concentração de polarização, mas decresce gradualmente a um valor estável de potencial, o qual é abaixo de  $0,8\text{V}$  versus ECS. Isso nos indica que a anilina monomérica pode ser oxidada sobre eletrodo de poli(anilina) a potenciais mais baixos do que sobre

eletrodo de ITO.<sup>83</sup>



**Figura 17** - Variação do potencial em função do tempo durante a síntese galvanostática .

De uma maneira geral, a reação de polimerização envolve o ataque de cátions radicais gerados eletroquimicamente a partir do monômero ou do polímero, a um outro cátion radical ou a outra molécula neutra. É de se esperar que o produto polimérico resultante sofra influência da nucleofilicidade do solvente, de modo que os solventes mais nucleofílicos competem com o cátion radical intermediário no acoplamento com o polímero. Dessa forma, quando se compara o valor dos potenciais redox da PANI em voltametrias cíclicas realizadas em solvente aquoso<sup>84</sup> e orgânico<sup>11</sup>, verifica-se que em solventes orgânicos ocorre um deslocamento dos picos para potenciais anódicos.

Nas sínteses galvanostáticas existe um compromisso entre a carga e a corrente de síntese. A imposição de uma alta densidade de corrente ou de uma baixa densidade de carga (tempo de polimerização curto),

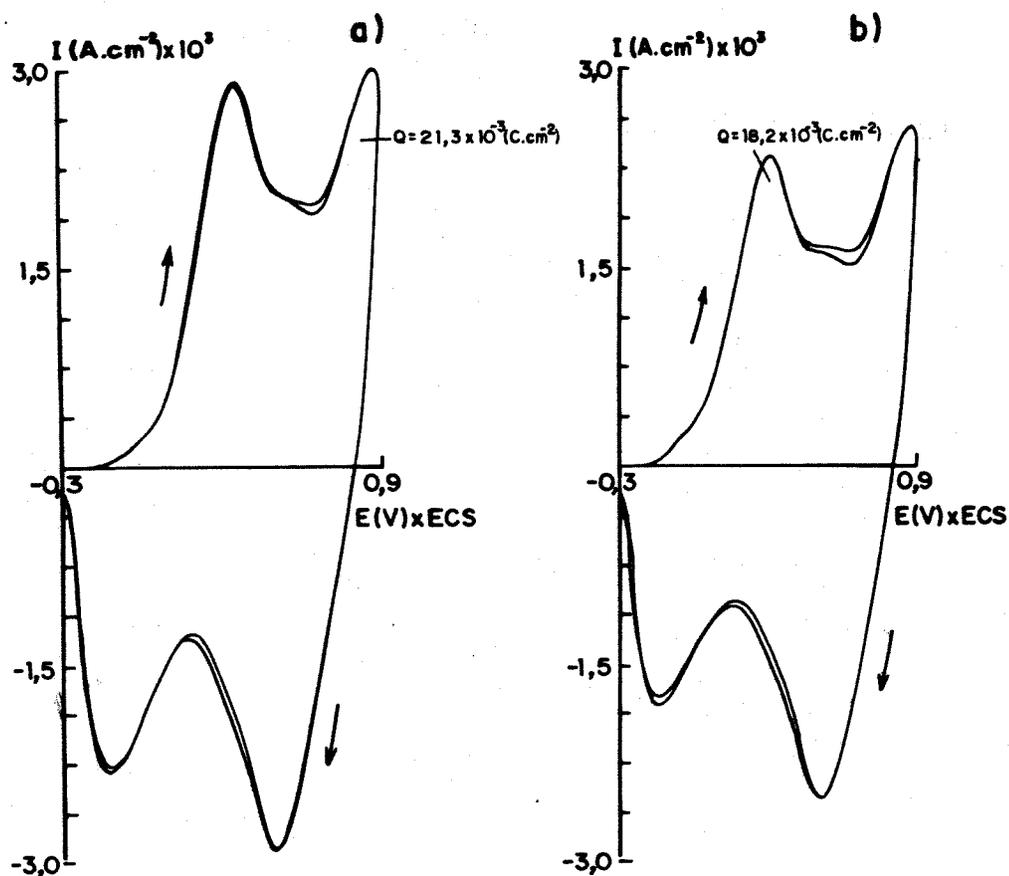
leva a materiais pouco eletroativos com pequena quantidade de PANI depositada. A imposição de uma baixa densidade de corrente ou de alta densidade de carga leva a obtenção de materiais com picos redox pouco definidos, ou seja, processos redox lentos e altos valores de corrente capacitiva.

Estudos sobre a síntese de PANI em uma matriz de NBR (Borracha Nitrílica), a várias densidades de corrente mostraram que a síntese a altas densidades de corrente ( $1,0 \text{ mA.cm}^{-2}$ ) tem como consequência pouco material depositado e baixa eletroatividade. Isso pode ser explicado pelo fato de altas densidades de corrente provocarem um aumento na velocidade de polimerização, não havendo tempo suficiente para nucleação uniforme provocando um crescimento desordenado do filme. Por outro lado, as voltametrias cíclicas de produtos sintetizados com baixas densidades de corrente ( $0,1 \text{ mA.cm}^{-2}$ ) mostraram uma maior quantidade de material depositado, maior carga e dois pares de picos redox. Para a síntese com  $0,5 \text{ mA.cm}^{-2}$  observou-se dois pares de picos redox bem definidos e maior reversibilidade do sistema.<sup>11</sup>

Nesse trabalho todas as sínteses foram feitas com densidades de corrente de  $0,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ . A figura 18 mostra voltamogramas de filmes de PANI e filmes de PANI/AC.

Essas curvas mostram um perfil semelhante aos encontrados na literatura, com dois sistemas de picos anódicos e catódicos bem definidos. Observa-se um pico anódico a  $0,2 \text{ V}$  e outro a  $0,75 \text{ V}$  *versus* ECS, com uma acentuada contribuição da corrente capacitiva. O processo catódico mostra dois picos a  $-0,15$  e  $0,45 \text{ V}$  *versus* ECS. Embora o potencial tenha sido controlado durante as sínteses galvanostáticas atingindo no máximo  $0,7 \text{ V}$ , verifica-se em alguns casos a tendência à formação de um terceiro par de picos em  $0,5 \text{ V}$ . Segundo a literatura estes são provenientes de acoplamentos na posição *orto* decorrentes da incorporação de cátions nitrênicos produzidos em altos potenciais, ou a produtos de degradação.<sup>85,86</sup>

Com o objetivo de estimar as propriedades de transporte de matéria, ou seja, o coeficiente de difusão dos íons na matriz polimérica fez-se um estudo utilizando as técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria para filmes de PANI e PANI/AC.



**Figura 18** - Curvas voltamétricas de filmes de a) PANI e b) PANI/AC a 20 mV/s, solução aquosa  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  pH=1.

Dois processos determinam a forma de uma curva  $i \times E$ , a transferência eletrônica e o transporte de matéria. No caso de um polímero eletroativo aderido a um eletrodo metálico são consideradas duas interfaces: a interface eletrodo/polímero onde ocorre a transferência eletrônica e a interface polímero/solução onde contra-íons vêm compensar as cargas e são transferidos do seio da solução para os sítios ativos imobilizados dentro da matriz polimérica. Segundo a literatura, como primeira aproximação admite-se que a transferência eletrônica ao eletrodo seja muito rápida e reversível e que a cinética da reação de oxidoredução seja limitada pelo transporte de matéria.<sup>87</sup>

O transporte de matéria pode ser classificado em:

i) transporte por transiente não convectivo, onde a cinética da reação é limitada pela difusão das espécies do seio da solução até a superfície do eletrodo (difusão semi infinita) de modo que  $i_p$  versus  $v^{1/2}$  seja constante, podendo ser representado pela equação,<sup>88</sup>

$$i_p = 0,45.(nF)^{3/2}.C.A.(D/RT)^{1/2}.v^{1/2} \quad (1)$$

onde: n = número de elétrons trocados no processo redox

F = constante de Faraday (C)

A = área geométrica do eletrodo de trabalho (cm<sup>2</sup>)

D = coef. de difusão das espécies eletroativas (cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>).

C = concentração das espécies eletroativas (mol.cm<sup>-3</sup>)

R = constante dos gases

T = temperatura (°C)

v = velocidade de varredura (V.s<sup>-1</sup>)

ii) transporte temporal, onde o transporte de matéria é desprezível e caracterizado por uma reação superficial com difusão apenas na superfície do eletrodo (difusão em camada fina), de modo que  $i_p$  versus v seja constante, podendo ser representada pela equação,

$$i_p = (nF)^2.C.l.A.(4RT)^{-1}.v \quad (2)$$

onde l = espessura do filme eletroativo aderido à superfície do eletrodo de trabalho (cm<sup>2</sup>).

No caso dos polímeros condutores verifica-se que o transporte de matéria é um processo intermediário entre difusão em camada fina e difusão semi infinita.

Supondo-se um processo reversível, podemos ter a equação (3),<sup>89</sup>

$$I_p = 2,69 \times 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot C \quad (3)$$

O tratamento dos dados obtidos a partir das curvas voltamétricas e cronoamperométricas será feito assumindo-se as seguintes aproximações:<sup>86</sup>

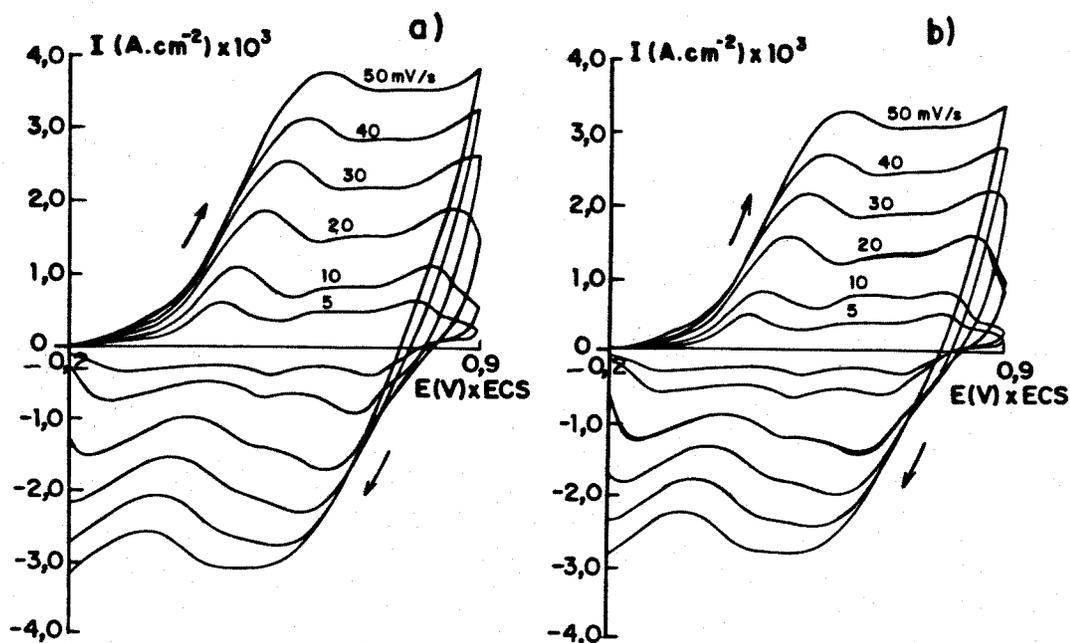
i) a etapa determinante da cinética da reação de oxidoredução é a difusão dos íons na matriz polimérica.

ii) para a estimativa dos respectivos coeficientes de difusão serão empregadas equações desenvolvidas na eletroquímica clássica. Como no caso do material em estudo, o material eletroativo encontra-se aderido à superfície do eletrodo, o coeficiente de difusão determinado será consequência do movimento dos íons na matriz polimérica, considerando-se que a difusão dos mesmos no eletrólito não interfere no processo redox.

iii) a área do eletrodo será considerada como sendo a área geométrica do mesmo.

A figura 19 mostra, respectivamente, voltamogramas de filmes de PANI e PANI/AC a várias velocidades de varredura: 5, 10, 20, 30, 40 e 50 mV.s<sup>-1</sup>. Observa-se um deslocamento do primeiro pico anódico para potenciais positivos com o aumento da velocidade de varredura, além de uma corrente capacitiva. Verifica-se nitidamente dois sistemas de picos redox sendo que a baixas velocidades de varredura observa-se a formação de um terceiro pico entre os outros dois. A medida que a velocidade de varredura aumenta os picos coalescem.

A origem do efeito capacitivo é muito discutido na literatura. Acredita-se que seja consequência do processo de dopagem do polímero, estando relacionada com íons fracamente ligados à matriz polimérica<sup>90</sup>, provocando desdobramentos nos picos voltamétricos; ou a processos de relaxação da cadeia. Heinze<sup>91</sup> prevê diferenças nos perfis i/E quando se realiza a varredura em diferentes faixas de potenciais para filmes de poli(pirrol). Isto significa mudar o grau de oxidação da cadeia polimérica e conseqüentemente o número de estruturas quinóides.



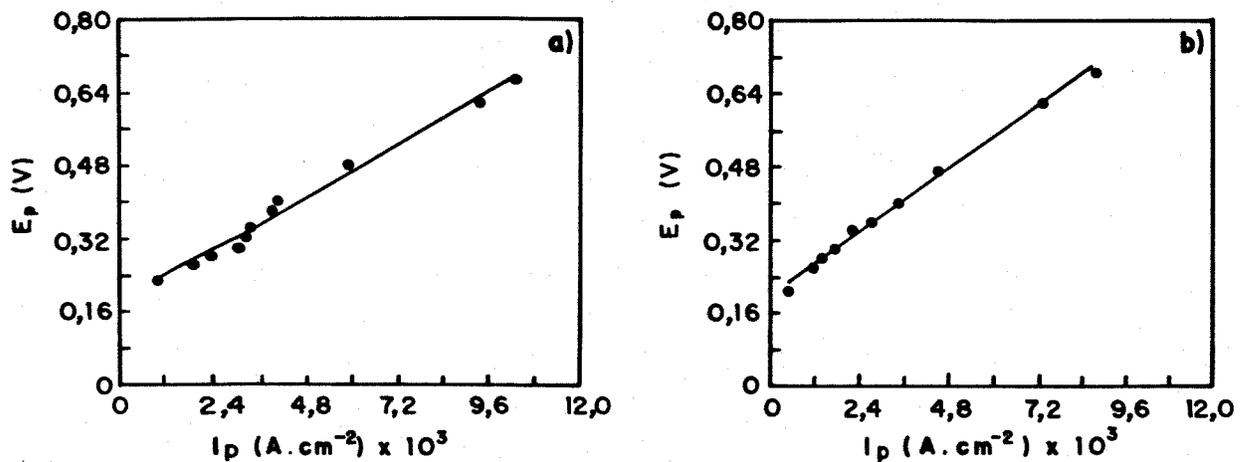
**Figura 19** - Voltametria cíclica a 5, 10, 20, 30, 40 e 50  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , a) filmes de PANI b) filmes de PANI/AC.

O deslocamento do pico anódico com o aumento da velocidade de varredura dá idéia qualitativa da resistência devida à queda ôhmica. A inclinação das curvas  $E_p$  versus  $i_p$ , figuras 20a e b, referentes ao primeiro pico anódico das figuras 19a e 19b, representam essa resistência, sendo  $47\Omega$  para filmes de PANI e  $57\Omega$  para filmes de PANI/AC. A inclinação das curvas é influenciada pela corrente capacitiva, uma vez que a corrente de pico é composta das duas componentes (farádica e capacitiva). O aumento da velocidade de varredura implica em dizer que o eletrodo de trabalho está submetido a potenciais crescentes e decrescentes em tempos mais curtos. Nestas condições a técnica é mais sensível a perturbações elétricas, o que dificulta também a visualização dos picos redox.

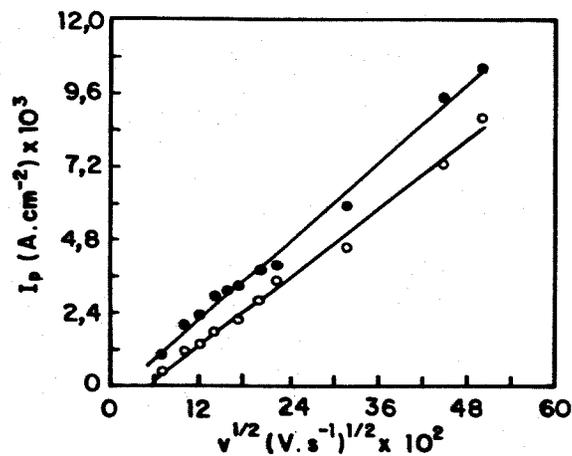
Como mencionado anteriormente, a corrente de pico pode ter uma relação linear com  $v$  ou  $v^{1/2}$ . Supondo-se um processo reversível podemos estimar o coeficiente de difusão para ânions dopantes. A figura 21 mostra a variação de  $i_p$  com  $v^{1/2}$  para filmes de PANI e filmes de PANI/AC, indicando uma relação linear. Isto sugere que o transporte de massa ocorre através de

uma difusão linear semi infinita.

Na literatura existem inúmeros trabalhos que descrevem a preparação de polímeros condutores, e o seu estudo por voltametria cíclica. Isto possibilita a obtenção de informações sobre o processo redox. Alguns trabalhos mencionam somente o comportamento da corrente de pico com a velocidade de varredura, limitando-se a considerar apenas se  $i_p$  varia linearmente com  $v$  ou com  $v^{1/2}$ , tendo-se, respectivamente, um processo de difusão em camada fina ou um processo de difusão semi infinita.<sup>92,93,94,95</sup>



**Figura 20** - Gráfico de  $E_p$  versus  $i_p$  para filmes de a)PANI e b)PANI/AC a 5, 10, 20, 30, 40 e 50 mV.s<sup>-1</sup>.



**Figura 21** - Gráficos de  $i_p$  versus  $v^{1/2}$  para filmes de a) PANI e b) PANI/AC.

O comportamento da corrente de pico em diferentes velocidades de varredura varia segundo as condições de síntese, meio eletrolítico, etc. Nesse sentido encontra-se na literatura trabalhos que relatam uma relação linear de  $i_p$  com a velocidade de varredura, principalmente em meio aquoso<sup>84</sup> e uma relação linear de  $i_p$  com  $v^{1/2}$  em meio orgânico<sup>96</sup>. De qualquer modo fica difícil fazer alguma afirmação sobre a figura 21, pois a cinética mostra-se bastante complexa.

As variações que ocorrem podem ser melhor visualizadas estudando-se o efeito da espessura do filme polimérico. Nesse caso as equações 1 e 2 podem ser representadas genericamente pela equação 4, onde  $x$  varia de 0,5 a 1,0 dependendo da cinética da reação. Gráficos de  $\log i_p$  versus  $\log v$  levam a retas cuja inclinação fornece o valor de  $x$ .<sup>97</sup>

$$\log i_p = \log A + x \cdot \log v \quad (4)$$

$A$  = constante de proporcionalidade e  $x$  medida do processo que ocorre no eletrodo.

Gráficos de  $\log i_p$  versus  $\log v$  para o primeiro processo anódico de filmes de PANI com diferentes espessuras (0,3; 3,0 e 5,0  $\mu\text{m}$ ) são apresentados na figura 22, com os respectivos valores de  $x$ . Para o caso de difusão linear semi infinita o valor de  $x$  seria 0,5 (cinética depende da difusão das espécies), enquanto que para um caso de difusão em camada fina (cinética depende da transferência de elétrons)  $x$  seria 1,0. É claro, no entanto, que não existe um processo puramente difusivo ou puramente controlado pela reação redox, apesar dos valores de  $x$  tenderem aos de um processo de difusão.

As inclinações da retas da figura 21 são  $2,1 \times 10^{-2}$  [ $\text{A} \cdot \text{V}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1/2}$ ] e  $1,93 \times 10^{-2}$  [ $\text{A} \cdot \text{V}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1/2}$ ]. Através da equação 1 pode-se estimar os coeficientes de difusão como sendo de  $2,70 \times 10^{-10}$   $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  para filmes de PANI e  $2,15 \times 10^{-10}$   $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  para filmes de PANI/AC. Estes valores dão apenas uma idéia da ordem de grandeza dos coeficientes de difusão devido ao erro inerente às medidas de voltametria cíclica.

Além da técnica de voltametria cíclica, usou-se a cronoamperometria com pulsos de potencial de -0,2 a 0,4, 0,6 e 0,8V (versus

ECS), com tempo de 15s. Os transientes  $i/t$  para esses pulsos são mostrados na figura 23.

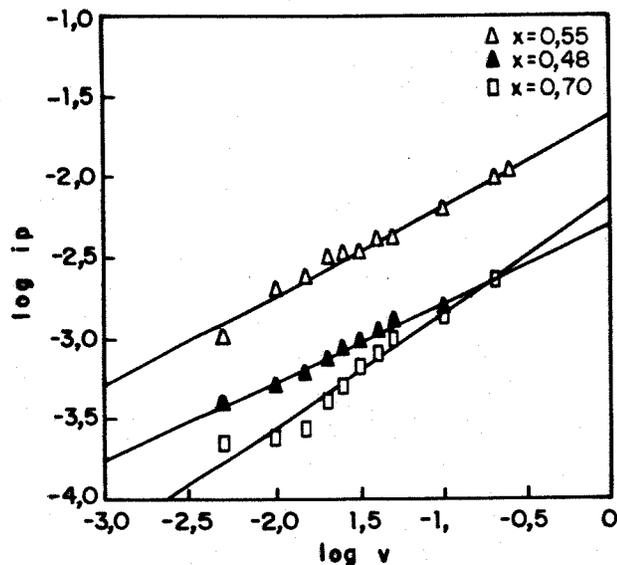


Figura 22 - Log  $i_p$  versus log  $v$  para filmes de PANI com diferentes espessuras.

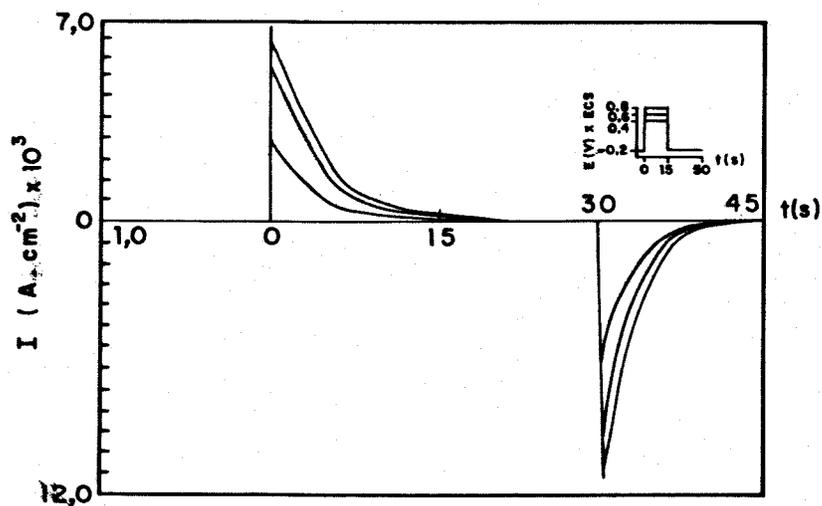


Figura 23 - Transientes  $i/t$  para pulsos de potencial de -0,2 a 0,4, 0,6 3 0,8V versus ECS,  $t=15s$ .

Verifica-se que o potencial final influencia a cinética de reação pois a corrente chega a valores mais elevados no processo de redução, indicando uma diferença nos processos redox. A integral da curva  $i/t$  nos fornece a relação carga/tempo segundo a equação:<sup>89</sup>

$$Q = 2 \cdot n \cdot F \cdot A \cdot C \cdot D^{1/2} \cdot t^{1/2} \cdot \pi^{1/2} \quad (5)$$

Pela equação 5 é possível estimar os coeficientes de difusão para os processos através da inclinação da reta de  $Q$  versus  $t^{1/2}$ . Obtém-se inclinações de  $7,5 \times 10^{-3}$  e  $7,0 \times 10^{-3}$  [C.s<sup>-1/2</sup>]. Tomam-se valores de  $t$  inferiores a 2s, onde  $Q$  é linear com  $t^{1/2}$ , para pulsos de potencial' de 0,2 a 0,6V (versus ECS). Obtém-se coeficientes de difusão de  $2,1 \times 10^{-11}$  cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> para filmes de PANi e  $2,45 \times 10^{-11}$  cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> para filmes de PANI/AC.

Levando -se em consideração os erros experimentais e as aproximações feitas inicialmente podemos considerar esses valores compatíveis com os obtidos por voltametria cíclica e com a literatura. Além disso, verifica-se que os filmes de Acetato de Celulose (espessura  $\cong 20$   $\mu$ m) depositados sobre a PANI não interfere nos processos redox.

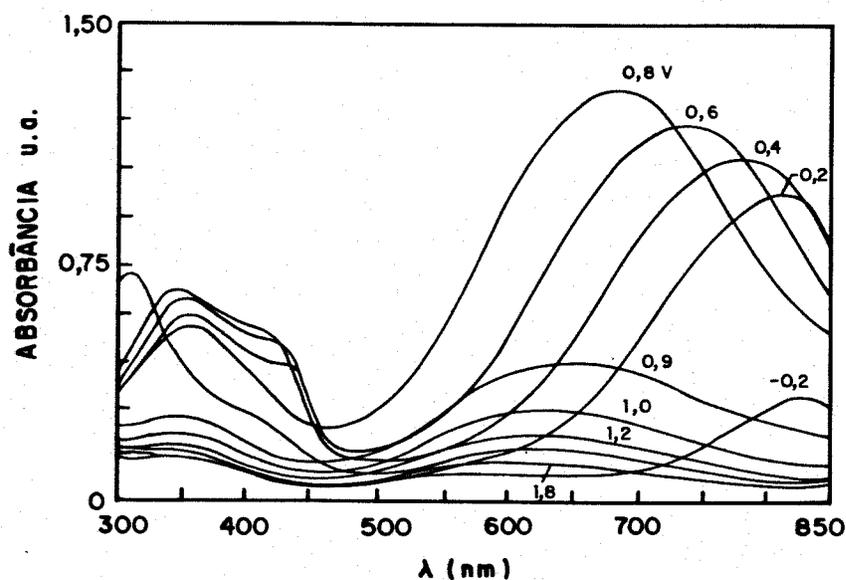
Lacroix<sup>98</sup>, através de medidas de cronoamperometria estimou o coeficiente de difusão entre  $1,4$  e  $1,9 \times 10^{-10}$  cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> variando a concentração de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 0,001 e 0,1M. Verificou ainda que em soluções menos ácidas a reação tem dependência com  $t^{1/2}$  e depende da difusão dos íons em solução. Em soluções mais ácidas a reação depende de  $t$  e portanto da espessura do filme. Oyama<sup>99</sup>, reportou a dependência com  $t^{1/2}$  e  $D = 1,2 \times 10^{-10}$  cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> para filmes de 0,3 $\mu$ m de espessura, solução com pH=1.

Nesse sentido vários trabalhos na literatura mostram valores de coeficientes de difusão calculados com dados obtidos através de cronoamperometria. Para filmes de poli(pirrol) o coeficiente de difusão é da ordem de  $10^{-10}$  cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> dependendo do ânion.<sup>100,101</sup>

Tassi<sup>102</sup> em estudos de filmes de PANI pura (espessura de  $\cong 20$   $\mu$ m) estimou valores de coeficiente de difusão da ordem de  $10^{-10}$  a  $10^{-11}$  cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>. Entretanto para filmes do compósito PANI/NBR (12-30  $\mu$ m)  $D$  é da ordem de  $10^{-10}$  a  $10^{-11}$  cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>.

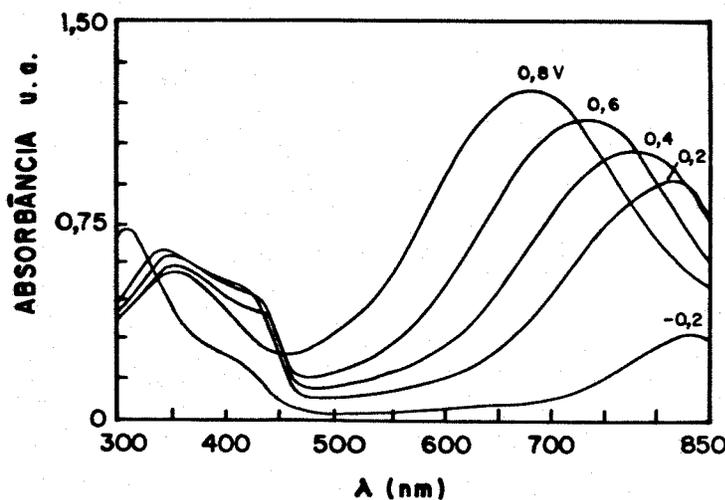
### I.3.2- ESPECTROELETROQUÍMICA PARA FILMES DE PANI NA REGIÃO DO UV/VISÍVEL

A eletrodeposição da anilina sobre um eletrodo de ITO, conforme descrito na seção 1.2 resulta em um filme aparentemente bastante homogêneo e uniforme com coloração verde. Este muda de coloração conforme o seu estado de oxidação. Os espectros de absorção de 300 a 850 nm para filmes de PANI, figura 24 e PANI/AC, figura 25, foram obtidos com os filmes polarizados em diferentes potenciais, variando-se do estado reduzido, -0,2V, (amarelo transparente) para o estado oxidado, 0,8V (verde e azul).



**Figura 24** - Espectros de absorção de 300 a 850 nm para filmes de PANI polarizados em -0,2; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; e 1,8V versus ECS.

As duas amostras apresentam um comportamento espectroeletróquímico semelhante. Nas figuras 24 e 25, a banda na região de 320 a 340 nm representa a energia do *gap* ou a transição entre a banda de valência e a banda de condução.<sup>75,76</sup>



**Figura 25** - Espectros de absorção de 300 a 850 nm para filmes de PANI/AC polarizados em -0,2; 0,2; 0,4; 0,6 e 0,8V versus ECS.

No estado reduzido (-0,2 V) observa-se uma banda a 440 nm ( $\sim 2,82$  eV) e uma banda de baixa intensidade na região de 850 nm ( $\sim 1,46$  eV). A medida que a amostra é polarizada a potenciais anódicos, observa-se um aumento da absorção a 440nm até 0,4 V, diminuindo a partir desse potencial. Essa absorção é atribuída à presença de cátions radicais, polarons, provenientes da oxidação da PANi.<sup>75,103,104</sup>

Parte desses cátions radicais oxidam-se a dications, (bipolarons). A absorbância nesse comprimento de onda pode ser atribuída principalmente a transição do cátion radical ( $\text{HN-NH}^{\cdot+}$ ), entre o nível ligante do polaron para a banda de condução. A banda larga na região de 800 nm aumenta de intensidade e se desloca para regiões de mais alta energia, com o aumento do potencial. Essa banda tem sido atribuída, segundo Inoue<sup>103</sup> a uma banda de transferência de carga originada de íons iminium quinona ou segundo Stilwell<sup>104</sup> a uma banda de portadores de elétrons livres (cátions radicais deslocalizados). Segundo Genies cols.<sup>76</sup> nesse comprimento de onda ocorre a promoção de um elétron da banda de valência para o nível ligante polaron-bipolaron.

A absorção a 750 nm é atribuída a espécies quinônicas, responsáveis pela formação de bipolarons resultantes da oxidação radicalar do polímero. As absorções no estado reduzido indicam que o potencial de -0,2V não é suficientemente catódico para reduzir todos os sítios ativos ou tais sítios podem estar oxidados irreversivelmente pelo O<sub>2</sub>. Por essa razão verifica-se uma coloração amarela e não totalmente transparente.

Em resumo, a banda a 440 nm corresponde a absorção de cátions radicais (0,2 V) coincidindo com o potencial do primeiro pico da voltametria cíclica. Nesse estado observa-se a mudança de coloração dos filmes de amarelo transparente para verde. Em 0,8V o material está verde-azulado correspondendo ao segundo pico da voltametria cíclica e formação de polaron-bipolaron. Absorções eletrônicas correspondem aos cromóforos amina-aromática, cátions-radicaís e diiminas-quinônicas, correlacionadas com as formas reduzida-isolante, condutora e oxidada-isolante do polímero, respectivamente.

Quando o material é polarizado em potenciais maiores que os relativos ao segundo pico da voltametria cíclica (0,9 V), os filmes tornam-se totalmente azuis. Observa-se na figura 24 que a polarização acima de 0,9 V provoca uma diminuição e um deslocamento da banda na região de 670 nm e uma diminuição da banda na região de 350 a 400 nm. A absorção a 670 nm é atribuída a forma diimina quinônica e isolante do polímero. Indicando uma degradação do material decorrente do alto grau de oxidação.

Stilwell<sup>104</sup> em estudos espectroscópicos da degradação da poli(anilina) em solução aquosa/sulfúrica observou uma instabilidade quando esta é mantida a 0,8 V em comparação com filmes mantidos a 0,7V. O autor atribue este comportamento às reações de fragmentação e reticulação que ocorrem durante o processo de degradação.

Comparando-se as figuras 24 e 25, verifica-se que o filme de AC depositado sobre filmes de PANI não interfere nas propriedades espectroeletróquímicas da PANI. Um outro aspecto é o contraste cromático entre o estado oxidado e o estado reduzido. Neste caso, o maior contraste é na região de 650 nm.

Estudos de cronoamperometria usando diferentes pulsos de potencial, de -0,2V a potenciais anódicos entre 0,2 a 2,0V (*versus* ECS),

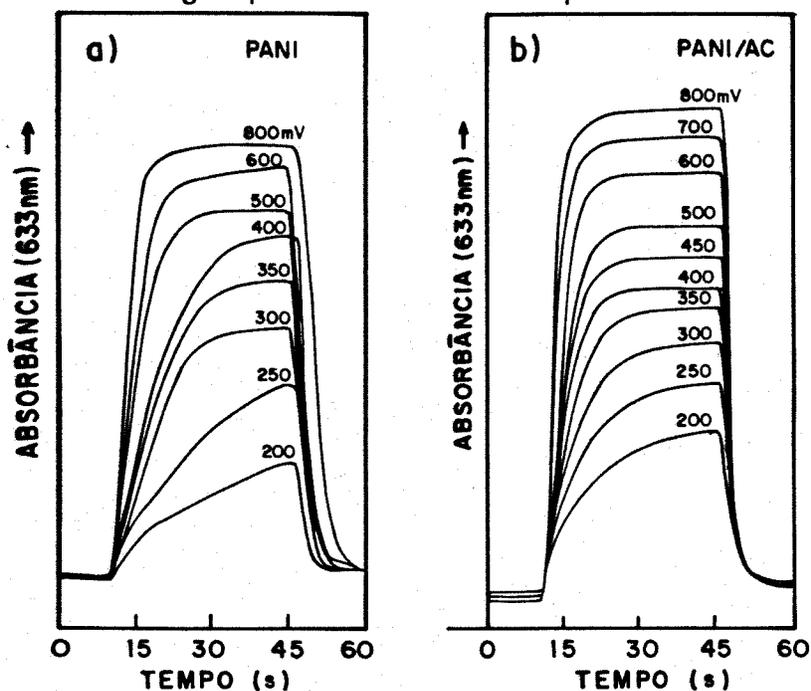
com medidas simultânea da variação da absorbância (630 nm) em função do tempo nos confirmaram os resultados anteriores, referentes à degradação do material. O tempo de pulso foi de 15 segundos. A figura 26a e b mostram, respectivamente, a variação da absorbância em função do tempo para filmes de PANI e filmes de PANI/AC para pulsos de potencial de -0,2 a 0,8 V. Verifica-se tanto na figura 26a e b uma brusca variação na absorbância após os pulsos de potencial, com consequente mudança de coloração de amarelo-transparente para azul e em seguida uma estabilização. A medida que se aplicam pulsos em potenciais anódicos nota-se que a estabilização do sistema é mais rápida e o tempo de resposta do material é menor. Isso nos indica que a formação de cátions radicais é mais lenta do que de dicátions radicais. A absorbância não retorna ao valor inicial. Isso pode ser atribuído ao fenômeno de relaxação estrutural (deinserção total dos íons).

As figuras 27a e b mostram, respectivamente, a variação da absorbância e da carga em função do potencial. Verifica-se, que se submetemos o material a pulsos de potencial de -0,2 V para potenciais anódicos até 2,0 V ocorre oxidação com mudança de coloração. Tanto a carga quanto a absorbância aumentam com o potencial até 0,9 V e depois decrescem. A absorbância e a carga são proporcionais à concentração de sítios ativos. Isso nos indica uma degradação do material acima de 0,9 V. A diferença nos valores das cargas para as duas amostras pode estar relacionada com a diferença de espessura dos filmes.

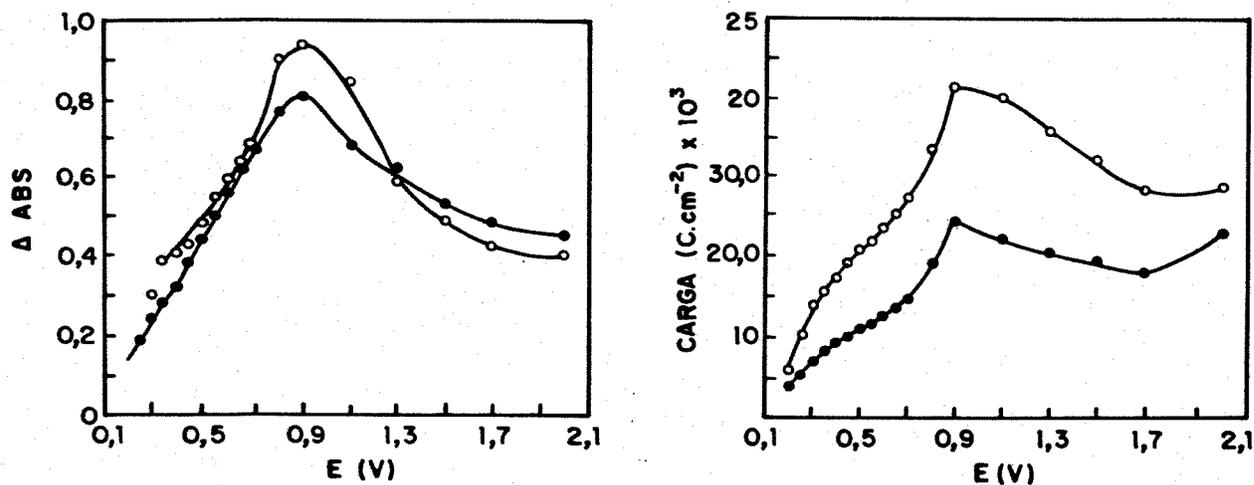
Em termos de contraste cromático, temos uma variação em transmitância de 16% no estado colorido e 90% no estado descolorido, com  $\Delta T$  total de 74%.

A figura 28 mostra a variação da corrente e da transmitância (650 nm) durante voltametria cíclica de -0,3 a 0,9 V (*versus* ECS), a 20 mV.s<sup>-1</sup>. Observa-se um alto contraste cromático entre os estados oxidados e reduzidos, mas uma histerese. Genies e Lapkowski<sup>62</sup> tem mostrado claramente, através de medidas de ESR *in situ*, a existência de dois pares polaron-bipolaron durante a voltametria cíclica. Verificaram que o número de spins aumenta e decresce durante a voltametria, passando por um valor muito próximo de zero entre os dois sistemas redox. Os autores atribuem a histerese no sinal de ESR, no retorno da varredura, à uma resitência da

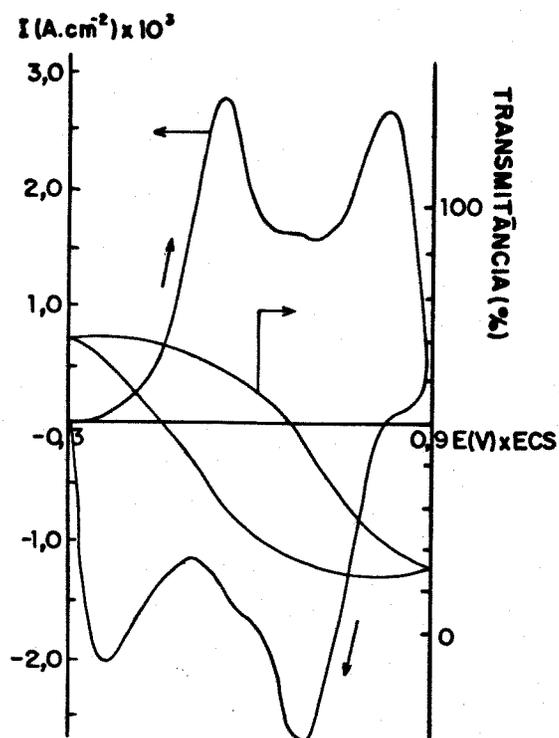
solução e do filme, a fenômenos capacitivos e a uma possível interação eletrostática entre cargas positivas na cadeia polimérica.



**Figura 26** - Variação da absorbância em função do tempo para filmes de (a) PANI e filmes de (b) PANI/AC com pulsos de potencial de -0,2 a 0,2; 0,25; 0,3; 0,35; 0,4; 0,45; 0,5; 0,6; 0,7 e 0,8 V versus ECS,  $t=15s$ .



**Figura 27** - a) Variação da absorbância em função do potencial para filmes de PANI (oo) e filmes de PANI/AC (\*•); b) variação da carga em função do potencial para filmes de PANI (oo) e filmes de PANI/AC (\*•).

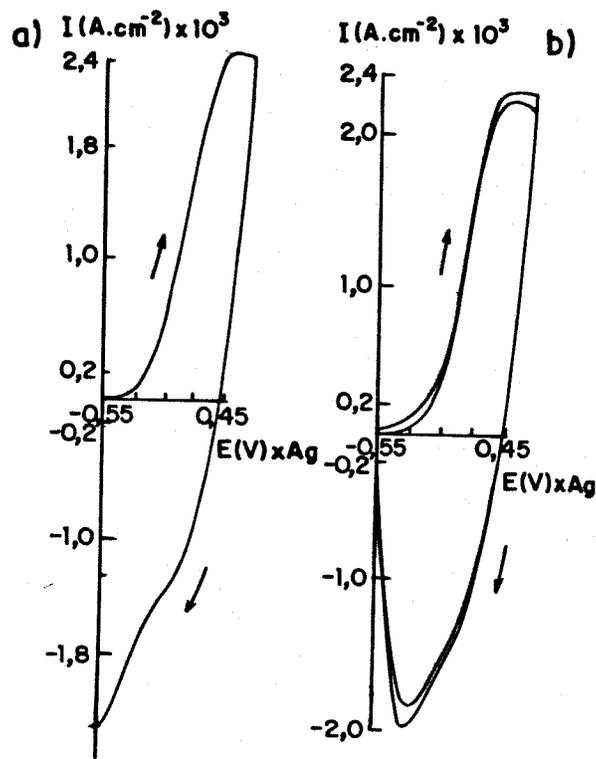


**Figura 28** - Variação da corrente e da transmitância (650nm) em função do potencial de -0,3 a 0,9V versus ECS,  $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

### I.3.3 - ESTABILIDADE ÓPTICA E ELÉTRICA DURANTE CRONOAMPEROMETRIA E VOLTAMETRIA CÍCLICA

Inicialmente fêz-se um estudo da estabilidade elétrica e óptica (luz branca) de filmes de PANI/AC através de medidas de voltametria cíclica. Nesse caso, devido à geometria da cela utilizou-se como eletrodo de referência uma espiral de Ag. Esse eletrodo possui uma ddp de -0,15 V em relação ao ECS. As varreduras de potencial foram realizadas na faixa de -0,55 a 0,45 V (*versus* Ag), a  $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ; utilizando-se como eletrólito  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{pH} = 1,0$ .

A figura 29 mostra o voltamograma para 1, 60, 120, 210 varreduras de potencial.



**Figura 29** - Voltamogramas de filmes de PANI/AC de -0,55 a 0,45 V versus Ag, 50 mVs<sup>-1</sup>, a) 1-60, b) 120-210 ciclos.

No limite de potencial anódico verifica-se apenas um par de picos redox. A tabela 1 mostra dados referentes às cargas de oxidação e redução de filmes de PANI/AC, assim como a eficiência coulômbica do processo. Após algumas medidas de voltametria cíclicas obteve-se também os espectros na região do UV/visível, figura 30.

Verifica-se após 210 ciclos um pequeno decréscimo nos valores das cargas catódica e anódica. Por outro lado, observa-se um aumento na eficiência coulômbica pois o processo de redução é mais estável.

**Tabela 1-** Dados referentes a 210 varreduras de potencial de filmes de PANI/AC de -0,55 a 0,45V versus Ag, 50 mV.s<sup>-1</sup>. Q<sub>o</sub> = carga de oxidação, Q<sub>r</sub> = carga de redução e  $\eta$  = eficiência coulômbica.

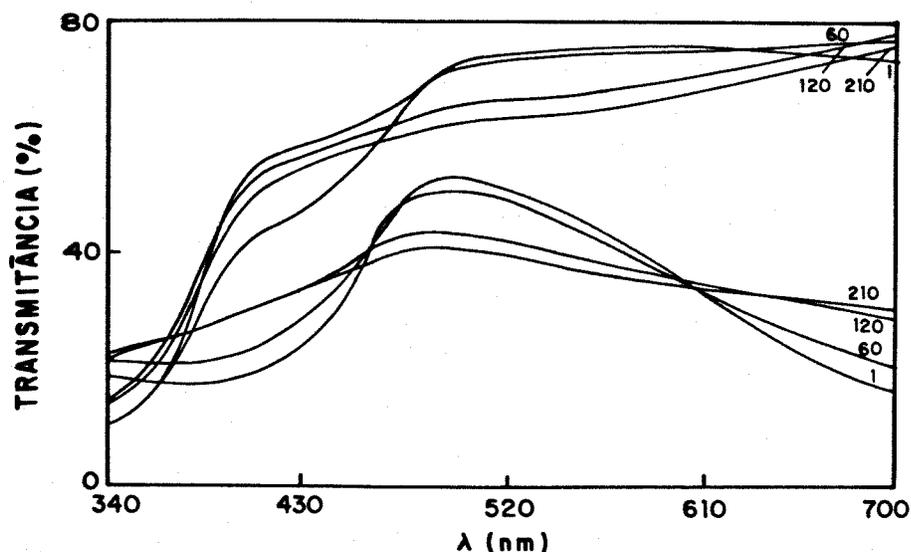
n <sup>o</sup> de ciclos	Q <sub>o</sub> (mC.cm <sup>-2</sup> )	Q <sub>r</sub> (mC.cm <sup>-2</sup> )	$\eta$ (%)
1	13.4	11.8	88.0
10	13.3	11.6	87.0
20	13.3	11.7	88.0
30	13.3	11.6	88.0
40	13.2	11.6	88.0
50	13.3	11.7	89.0
60	13.6	12.1	89.0
120	12.6	10.6	91.0
210	11.4	10.4	91.0

A variação nos espectros mostra-se mais acentuada quando o filme está no estado oxidado ( coloração verde ) do que reduzido (amarelo transparente), indicando uma diminuição dos sítios ativos à medida que faz-se a varredura de potencial.

Com o objetivo de confirmar esses dados fêz-se um estudo da estabilidade de filmes de PANI/AC através de medidas de cronoamperometria e voltametria cíclica associados à medidas ópticas até 3000 pulsos de potencial.

A tabela 2 mostra dados de pulsos de potencial com o tempo de 10s e voltametria cíclica, a 50 mV.s<sup>-1</sup> de -0,5 a 0,5 V (*versus* Ag) e variação da transmitância.

Verifica-se que os filmes de PANI/AC são estáveis havendo uma variação do valor da carga (13.6 mC.cm<sup>-2</sup>) para o primeiro pulso de potencial devido ao condicionamento do processo redox. A partir daí nota-se uma grande estabilidade tanto nos valores das cargas quanto nos valores das transmitâncias nos estados oxidado e reduzido. A carga inicialmente era de 13.0 mC.cm<sup>-2</sup> mantendo-se até 500 pulsos de potencial. A partir daí observa-se uma variação de 11.5, 9.6 e 8.8 mC.cm<sup>-2</sup> a 1000, 2000 e 3000 pulsos de potencial, respectivamente.



**Figura 30** - Espectro de transmitância de 700 a 340 nm para filmes de PANI/AC, nos estados oxidado e reduzido após a)1, b)60, c)120, d)210 ciclos de voltametria cíclica de -0,55 a 0,45 V (versus Ag), 50 mV.s<sup>-1</sup>.

É óbvio que um decréscimo nos valores das cargas implica em um menor número de sítios sendo oxidados e portanto diminuição do grau de dopagem. Apesar da pequena variação nos valores das cargas, verifica-se uma boa eficiência coulômbica ( $\eta = Q_r/Q_o$ ) do processo.

A figura 31 mostra a variação da corrente em função do tempo para os respectivos pulsos de potencial, 1, 1000, 2000 e 3000. A resposta de corrente após a aplicação do pulso tem um decaimento exponencial tanto no processo anódico como no processo catódico, indicando que os processos são bastante rápidos. Após o decaimento a corrente atinge um patamar, isso indica que o tempo de pulso é suficiente para que o processo no eletrodo se complete.

**Tabela 2** - Dados referentes a pulsos de potencial (PP), de -0,5 a 0,5 V versus Ag,  $t = 10s$ ; e voltametria cíclica (VC) a  $50 \text{ mV.s}^{-1}$ .  $T_i$  = transmitância inicial,  $T_m$  = Transmitância média,  $T_f$  = Transmitância final,  $Y$  = grau de dopagem.

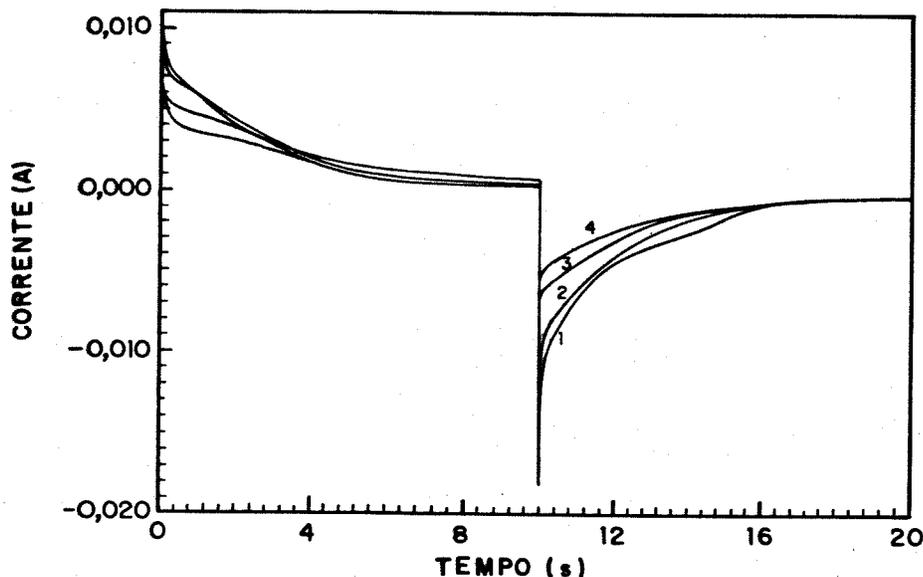
nº de PP e VC	$Q_o$ ( $\text{mC.cm}^{-2}$ )	$Q_r$ ( $\text{mC.cm}^{-2}$ )	$\eta$ (%)	$T_i$ (%)	$T_m$ (%)	$T_f$ (%)	$Y$ (%)
PP1	13.6	12.6	92.0	83.0	24.0	82.0	42.0
PP20	12.8	12.8	100.0	82.0	25.0	81.0	39.0
PP50	13.1	12.7	97.0	81.0	25.0	81.0	40.7
PP100	13.0	12.8	97.0	80.0	25.0	80.0	40.4
PP155	12.9	12.7	97.0	79.0	25.0	78.0	40.0
PP207	13.0	12.7	97.0	81.0	26.0	80.0	40.0
PP511	12.8	12.2	94.0	74.0	25.0	72.0	39.8
PP1017	11.9	10.9	92.0	70.0	28.0	68.0	37.0
PP2000	9.6	8.8	92.0	65.0	34.0	62.0	29.7
PP3000	8.8	7.4	84.0	64.0	37.0	61.0	27.1
VC1	12.1	10.3	86.0	85.0	26.0	78.0	37.2
VC209	11.5	10.5	91.0	82.0	30.0	77.0	36.0
VC2023	9.6	7.0	70.0	64.0	34.0	54.0	30.6

Fêz-se medidas de voltametria cíclica de -0,5 a 0,5 V (*versus* Ag), intercalada às cronoamperometrias. Os dados são mostrados na tabela 2. Os voltamogramas obtidos após o 1º, 200º, 2000º e 3000º pulsos de potencial são mostrados na figura 32, juntamente com a variação da transmitância com o tempo.

Verifica-se uma perda da eletroatividade e um deslocamento dos potenciais de pico para potenciais anódicos à medida que o material é submetido a um número maior de pulsos de potencial. O fato das cargas de oxidação e redução tanto na cronoamperometria como na voltametria cíclica serem diferentes pode ser indicação que o material não se descarrega totalmente e resta um acúmulo de carga, prejudicando o próximo pulso. Isso afeta também a parte óptica do sistema de modo que inicialmente tem-se, conforme tabela 2, uma transmitância que não retorna ao valor inicial.

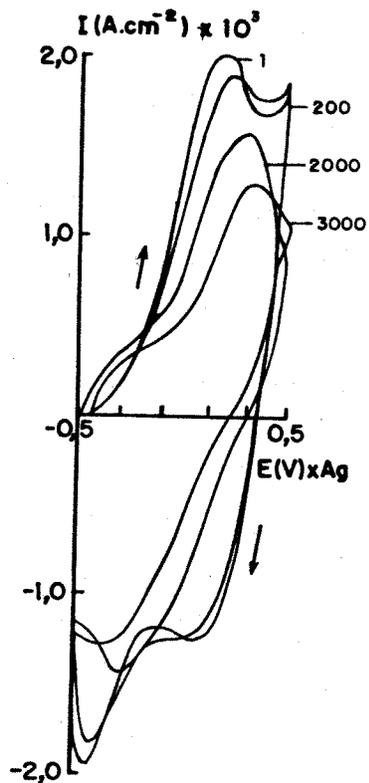
Quanto ao comportamento óptico, verifica-se no início variação

da transmitância,  $\Delta T = 59\%$ , de modo que a  $T = 83\%$  a PANI encontra-se no estado reduzido com coloração amarelo-transparente e  $T = 24\%$  a PANI está oxidada e sua coloração é verde. Após 500 pulsos de potencial o  $\Delta T = 49\%$  diminuindo a 27% após 3000 pulsos. Observa-se que após duplo pulso de potencial, a transmitância é similar à inicial, ou seja,  $T_i = T_f$ , sugerindo uma boa reversibilidade do processo.

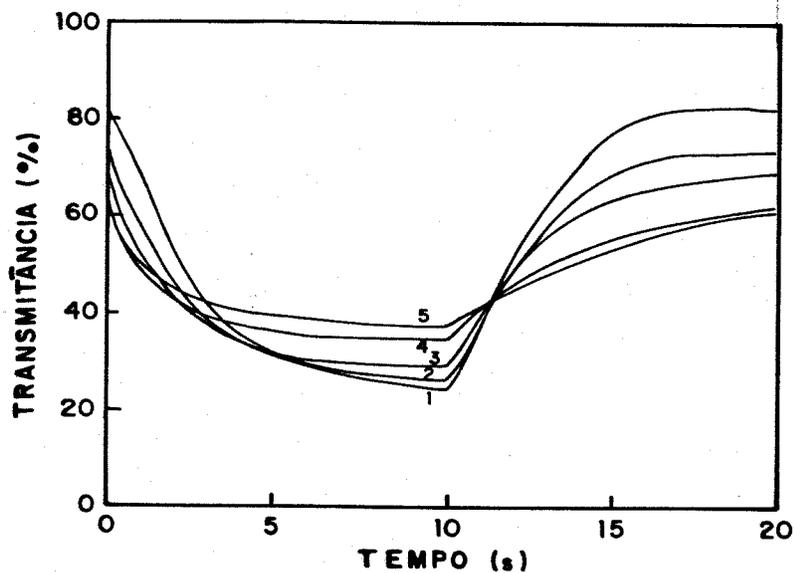


**Figura 31** - Variação da corrente em função do tempo para filmes de PANI/AC após (1)1º, (2)1000º, (3)2000º e (4)3000º pulsos de potencial de -0,5 a 0,5 V (versus Ag),  $t = 10s$ .

A figura 33 mostra a variação da transmitância em função do tempo após seguidos pulsos de potencial. De um modo geral, à medida que o material é submetido a 3000 pulsos a  $T_i$  varia de 83% a 64% e  $T_m$  de 24 a 37%, portanto a perda de eletroatividade é mais acentuada na forma reduzida que na forma oxidada. Se a carga de oxidação é maior do que a carga de redução significa que o material não se descarrega totalmente. Com os pulsos esse efeito se agrava e conseqüentemente afeta o contraste cromático. Isso poderia ser em parte resolvido mantendo o material em um tempo de espera entre um pulso e outro.



**Figura 32** - Voltmetria cíclica,  $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , de  $-0,5$  a  $0,5\text{V}$  (versus Ag), para filmes de PANI/AC após  $1^{\circ}$ ,  $200^{\circ}$ ,  $2000^{\circ}$  e  $3000^{\circ}$  pulsos de potencial.



**Figura 33** - Variação da transmitância em função do tempo para filmes de PANI/AC após (1) $1^{\circ}$ , (2) $500^{\circ}$ , (3) $1000^{\circ}$ , (4) $2000^{\circ}$  e (5) $3000^{\circ}$  pulsos de potencial de  $-0,5$  a  $0,5\text{V}$  (versus Ag),  $t=10\text{s}$ .

Andrieux e cols.<sup>105</sup> em estudos da PANI depositada sobre ultramicroeletrodos (diâmetro de  $\cong 10 \mu\text{m}$ ) observaram um forte efeito do tempo de espera após cada voltametria cíclica, no processo de relaxação do polímero. Kobayashi<sup>17</sup> tem mostrado que a mudança de coloração varia de amarelo, verde, azul e preto na faixa de potencial entre -0,2 e 1,0 V (*versus* ECS) e o material é instável durante a ciclagem. O material é estável se o potencial é limitado entre -0,2 e 0,6V (*versus* ECS), correspondendo a uma mudança de coloração de amarelo para verde. Esses autores verificaram uma estabilidade até  $10^6$  pulsos sucessivos e isso foi atribuído ao limite de potencial. Com o potencial entre -0,15 a 0,4 V (*versus* ECS) o número de pulsos aumentou para  $1,4 \times 10^6$  sem degradação do material, mas o contraste cromático foi reduzido. No entanto, sabe-se que as condições de síntese influenciam as características redox do material. Nesse caso, a densidade de corrente, concentração do monômero, pH e principalmente a área do eletrodo e o substrato eram diferentes. Deve-se sempre procurar um compromisso entre maior estabilidade e maior contraste cromático e tempo de pulso.

Genies e cols.<sup>73</sup> mostram uma aplicação para a PANI como dispositivo eletrocromático utilizando um filme de  $l \cong 0,3 \mu\text{m}$ , submetido a  $2 \times 10^4$  ciclos cronoamperométricos de -0,5 a 1,0 V (*versus* Cu/CuF<sub>2</sub>) em intervalos de 2s e em solução HF/NH<sub>4</sub>F. A PANI apresentou queda de 60% na variação de absorbância a 600 nm, após  $2 \times 10^4$  pulsos.

Um parâmetro utilizado para se determinar a aplicabilidade de um material em um dispositivo eletrocromático é a eficiência cromática ( $\eta_{EC}$ ). Este parâmetro é definido como a razão entre a variação de densidade óptica em um determinado comprimento de onda, entre os estados claro e escuro ( $\Delta A_\lambda$ ), e a carga envolvida no processo de oxidação ou redução durante o pulso.

$$\text{Portanto, } \eta_{EC} = \Delta A_\lambda / Q \text{ (cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}\text{)}$$

A tabela 3 mostra os valores da eficiência cromática para os processos anódico e catódico para o 20º e o 3000º pulsos, em luz branca.

nº de pulsos	$\Delta A$	$\eta_{EC(ox)}$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ )	$\eta_{EC(red)}$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ )
20	0.43	33.4	33.4
3000	0.24	27.4	32.4

Para  $\lambda = 633$  nm, com pulsos de potencial de -0,2 a 0,6 V (versus ECS),  $\Delta A = 0,56$  e  $\eta = 80 \text{cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$  para o processo de oxidação e  $75 \text{cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$  para o processo de redução.

Filmes de  $\text{WO}_3$  amorfo, obtidos por evaporação térmica mostram  $\eta = 115 \text{cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ , a 633 nm, enquanto filmes com morfologia policristalina obtidos por sputtering mostram  $\eta = 45 \text{cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ , a 650 nm.

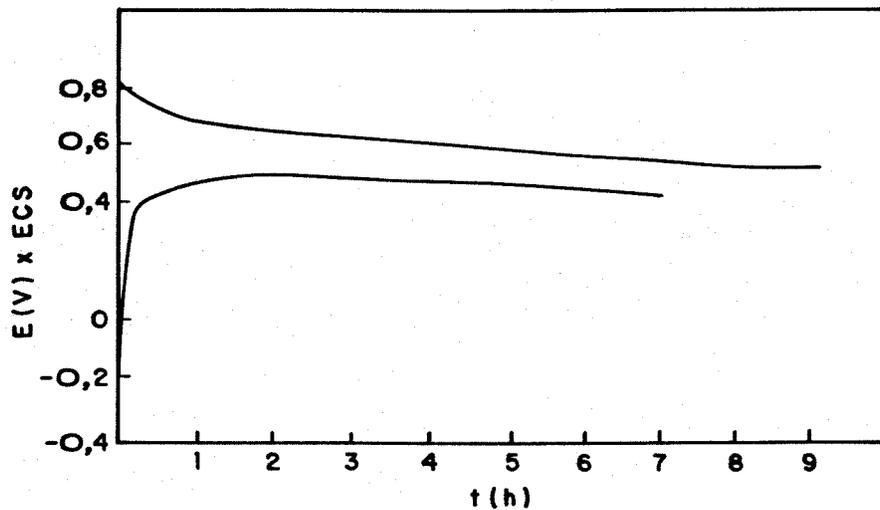
#### I.3.4 - MEMÓRIA ÓPTICA

A memória óptica é um outro parâmetro importante no estudo eletrocromômico de um material. É a medida da tendência do material tornar-se mais claro ou mais escuro em circuito aberto após ter sido polarizado em um determinado potencial.

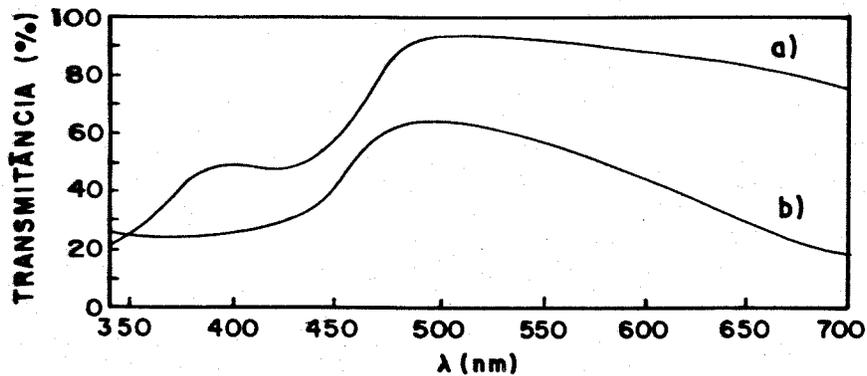
Fêz-se o acompanhamento da variação do potencial de equilíbrio e do espectro visível em circuito aberto para um filme de PANI/AC quando polarizado a 0,80 e -0,20V (versus ECS) e deixado em circuito aberto, figura 34. Quando polarizado a 0,8V a coloração é azul e verifica-se uma queda brusca atingindo 0,6V após 2 horas. Por outro lado, o filme polarizado a -0,2V, amarelo transparente, varia de coloração rapidamente até atingir 0,6V, verde. Os filmes polarizados a 0,6V, verdes, são estáveis e praticamente não mudam de coloração em circuito aberto.

Acompanhou-se também a memória óptica de filmes de PANI/AC através de medidas espectrais. Inicialmente mediu-se os espectros de transmitância de 340 a 700 nm, na ausência de oxigênio, da forma reduzida, polarizada a -0,3V (versus ECS), e da oxidada 0,6V (versus ECS), como

mostra a figura 35. Verifica-se um contraste cromático de  $\cong 50\%$  a 650 nm. Em seguida o filme foi polarizado a 0,6V, desligou-se a cela e acompanhou-se a evolução espectral a cada 10 min., durante 3 h, figura 36a.

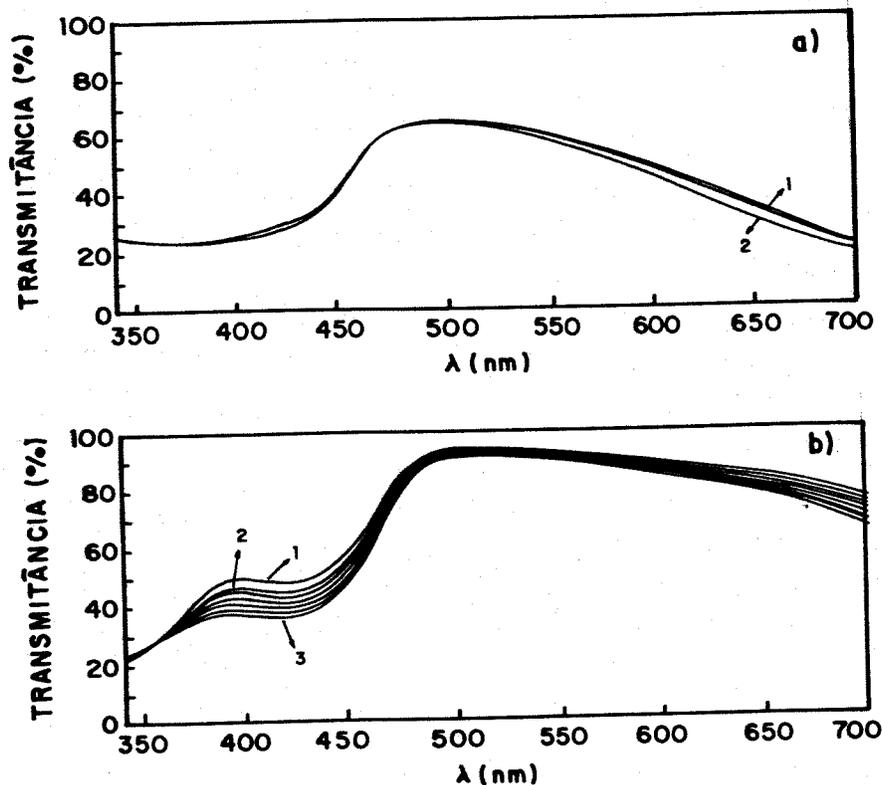


**Figura 34** - Variação do potencial em função do tempo para filmes de PANI/AC polarizados a a) 0,8, b) -0,2V e deixados em circuito aberto.

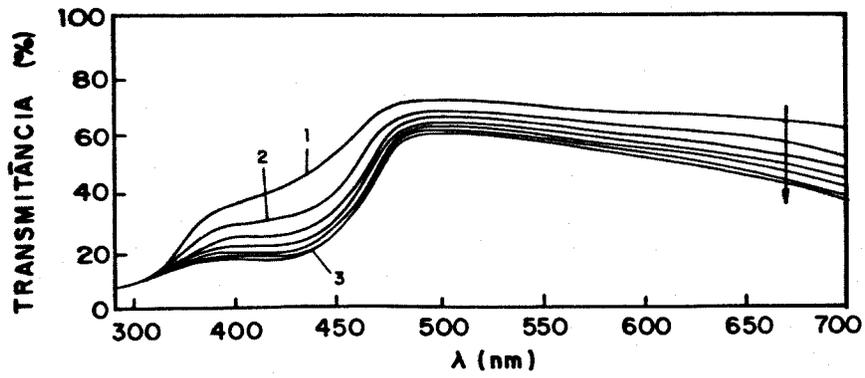


**Figura 35** - Variação da transmittância de 700 a 340 nm para filmes de PANI/AC, a) no estado reduzido (-0,3V versus ECS) e b) no estado oxidado (0,6V versus ECS).

Nessas condições a PANI apresenta coloração verde e encontra-se no estado oxidado. Polarizou-se a cela a  $-0,3V$  (*versus* ECS), na ausência de oxigênio, abriu-se o circuito e procedeu-se da mesma forma, obtendo-se espectros da PANI/AC no estado reduzido, com coloração amarelo transparente. figura 36b. Verifica-se nos primeiros 30 min. uma pequena queda na transmitância em todo o espectro, principalmente na região de 440 e 650-700 nm. Nesse caso a coloração amarelo transparente tende a verde à medida que ocorre a oxidação do material. Esse efeito é muito acentuado quando a cela é polarizada a  $-0,3V$  na presença de  $O_2$ . Após 10 min. observa-se uma nítida variação da transmitância . O oxigênio acelera o processo, figura 37.



**Figura 36** - Espectros de transmitância da PANI de 700 a 340 nm, em circuito aberto, a) estado oxidado, (1) início, (2) após 3h; b) estado reduzido, (1) início, (2) após 30 min.e (3) após 3h.



**Figura 37** - Espectros de transmitância da PANI de 700 a 340 nm, em circuito aberto, no estado reduzido, na presença de oxigênio, (1) início, (2) após 30 min. e (3) após 3h.

## I.4 - CONCLUSÕES

Sintetizou-se filmes de PANI sobre ITO obtendo-se um depósito aderente e aparentemente homogêneo. Observou-se que as propriedades electrocrômicas da PANI não foram alteradas com a deposição de um filme de acetato de celulose ( $\cong 20 \mu\text{m}$ ) sobre o eletrodo ITO/PANI.

Através de medidas de voltametria cíclica e cronoamperometria foi possível estimar a ordem de grandeza do coeficiente de difusão das espécies electroativas ( $10^{-10}$  a  $10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ), considerando as aproximações relativas às técnicas. Variando-se as espessuras dos filmes de PANI/AC verificou-se um comportamento entre os processos de difusão em camada fina e difusão linear semi-infinita, com valores de  $x$  próximos a 0,5, indicando que os processos redox são mais influenciados pela difusão iônica que pela transferência eletrônica.

Filmes de PANI/AC mostraram-se estáveis tanto no que se refere a parte óptica quanto elétrica com contraste cromático de 55% no início, mantendo-se até 500 pulsos de potencial e de 10% após 3000 pulsos, sugerindo sua aplicação em dispositivos electrocrômicos. A eficiência cromática foi de  $33 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$  em luz policromática e de  $80 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$  a 633 nm, na faixa de potencial de -0,2 a 0,6 V (*versus ECS*).

A evolução dos espectros, quando os filmes foram polarizados em potenciais anódicos crescentes mostraram o aparecimento de bandas relativas a polarons (450 e 850 nm) e bipolarons (750 e 630 nm).

Os experimentos de memória óptica mostraram que o estado oxidado (escuro) é estável e o estado reduzido (claro) tende a oxidar-se quando deixado em circuito aberto. Este processo é acelerado na presença de  $\text{O}_2$ .

## I.5 - BIBLIOGRAFIA

- 1-M.-A. De Paoli e R.K. Menescal, *Química Nova*, **9**(1986)133.
- 2-T. Ito, H. Shirakawa e S. Ikeda, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **12**(1974)11.
- 3-C.K. Chiang, C.R. Fincher, Y.W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Luis, S.C. Gau e A.J. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, **39**(1977)1098.
- 4-J. Heinze, *Topics in Current Chemistry*, Vol. **152**, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1990.
- 5-D.O. Cowan e F. M. Weygue, *Chem. Eng. News*, **64**(1986)29.
- 6-A. Ivaska, *Electroanalysis*, **3**(1991)247.
- 7-B. Scrosati, *J. Electrochem. Soc.*, **136**(1989)2774.
- 8-N.C. Billingham e P.D. Calvert, "*Electrically Conducting Polymers - A Polymer Science Viewpoint in Advances in Polymer Science*", **90**, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1989, pg 85.
- 9-M.-A. De Paoli, R.J. Waltman, A.F. Diaz e J. Bargon, *J. Poly. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **23**(1985)1687.
- 10-R.A. Zoppi e M.-A. De Paoli, *Polymer*, **33**(1992)4611.
- 11-E.L. Tassi e M.-A. De Paoli, *Polymer*, **33**(1992)2427.
- 12-E.M. Genies, A. Boyle, M. Lapkewski e C. Tsintavis, *Synth. Met.*, **36**(1990)139.
- 13-A. Donnadieu, *Mater. Sci. and Engen.*, **B3**(1989)185.
- 14-A. Andreatta, Y. Cao, J.C. Chiang, A.J. Heeger e P. Smith, *Synth. Met.*, **26**(1988)383.
- 15-J.-P Travers, F. Genoud, C. Menardo e M. Nechtschein, *Synth. Met.*, **35**(1990)159.
- 16-J.C. Chiang e A.G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, **13**(1986)196..
- 17-T. Kobayashi, H. Yoneyama e H. Tamura, *J. Electroanal. Chem.*, **161**(1984)419.
- 18-C.D. Batich, H.A. Laitinen e H.C. Zhou, *J. Electrochem. Soc.*, **137**(1990)883.
- 19-R. Jiang e S. Dong, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **85**(1989)1585.
- 20-S. Chao e M.S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**(1987)6627.

- 21-E.W. Paul, A.J. Ricco e M.S. Wrighton, *J. Phys. Chem*, **89**(1985)1441.
- 22-N.L.D. Somasiri e A.G. MacDiarmid, *J.Appl. Electrochem.*,**18**(1988)92.
- 23-A.G. MacDiarmid, L.S. Yang, W.S. Huang e B.D. Humphrey, *Synth. Met.*,**18**(1987)393.
- 24-T. Osaka, S. Ogano, K. Naoi e N. Oyama, *J. Electrochem. Soc.*, **136**(1989)306.
- 25-A.F. Diaz e J. A. Logan, *J. Electroanal. Chem.*,**111**(1980)111.
- 26-N.Oyama, K. Kirabayashi e T. Ohsaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*,**59**(1986)2071.
- 27-M. Fabrizio, G. Mengoli, M.M. Muziani e F. Paolucci, *J. Electroanal. Chem.*, **30**(1991)23.
- 28-A. Kitani, J. Yano, e K. Sasaki, *J. Electroanal. Chem.*, **209**(1986)227.
- 29-M. Habid e S.P. Maheswari, *J. Electrochem. Soc.*,**136**(1989)1050.
- 30-M. Akhtar, H.A. Weaklien, R.M. Paiste e K. Gauchan, *Synth. Met.*,**26**(1988)203.
- 31-S. P. Armes, M. Aldissi, S. Agnew e S. Gottesfeld, *Langmuir*,**6**(1990)1745.
- 32-S. Li, Y. Cao e Z. Xue, *Synth. Met.*,**20**(1987)141.
- 33-B.L. Clark e S.C. Yang, *Synth. Met.*,**29**(1989)E-337.
- 34-D. Macinnes JR e B.L. Funt, *Synth. Met.* **25**(1988)235.
- 35-S. Cattarin, L. Doubova, G. Mengolie G. Zotti, *Electrochim. Acta.*, **33**(1988)1084.
- 36-H.S.O. Chan e P.K.H. Ho, *Synth. Met.*,**35**(1990)333.
- 37-E.L. Tassi e M.-A. De Paoli, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*,(1990)155.
- 38-M-A. De Paoli, E.R. Duek e M.A. Rodrigues, *Synth. Met.*,**41**(1991)973.
- 39-H. Letheby, *J. Chem Soc.*, **224**(1862)161.
- 40-F. Goppelsroeder, *Compt. Rend.*, **82**(1876)228.
- 41-L. Yang, Z. Shan, Y. Liu e Q. Zhang, *Recent Advances in Fast Ion Conducting Materials and Devices*, (1990)283.
- 42-M.A. Rodrigues, *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1991.
- 43-R. Hernandez, A.F. Diaz, R. Waltman e J. Bargon, *J. Phys. Chem.*,**88**(1984)3333.
- 44-B. Wang, J. Tang e F. Wang, *Synth. Met.*,**18**(1987)323.

- 45-D.M. Mohilner, R.N. Adams e J. Argensinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**(1962)3618.
- 46-J. Bacon e R.N. Adams, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**(1968)6596.
- 47-S. Wawzonek e T.W. McIntyre, *J. Electrochem. Soc.*, **119**(1972)1350.
- 48-E.M. Genies, M. Lapkowsk e J.F. Penneau, *J. Electroanal. Chem.*, **249**(1988)97.
- 49-J. Heinze, J. Mortensen e K. Hinkelmann, *Synth. Met.*, **21**(1987)209..
- 50-E.M. Genies, J.F. Penneau, M. Lapkowski e A. Boyle, *J. Electroanal. Chem.*, **269**(1989)63.
- 51-M. Breintenbach e K.H. Hecker, *J. Electroanal. Chem.*, **43**(1973)267.
- 52-A. Volkov, G. Tourillon, P.-C. Lacaze e J.-E. Dubois, *J. Electroanal. Chem.*, **115**(1980)279.
- 53-E.M. Genies e C. Tsintavis, *J. Electroanal. Chem.*, **195**(1985)267.
- 54-T. Kobayashi, H. Yoneyama e H. Tamura, *J. Electroanal. Chem.*, **177**(1984)293.
- 55-D.E. Stilwell e S.M. Park, *J. Electrochem. Soc.*, **135**(1988)2254.
- 56-R. Noufi, A.J. Nozik, J. White e L.F. Warren, *J. Electrochem Soc.*, **129**(1982)226.
- 57-E.M. Genies e c. Tsintavis, *J. Electroanal. Chem.*, **200**(1986) 127.
- 58-A. Kitani, I. Izumi, J. Yano, Y. Hiromoto e K. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**(1984)2254.
- 59-T. Ohsaka, Y. Ohmuki, N. Oyama, G. Katagiri e K. Kamisako, *J. Electroanal. Chem.*, **161**(1984)399.
- 60-E.M. Genies e M. Lapkowski, *Synth. Met.*, **24**(1988)69.
- 61-J.P. Travers, F. Genoud, C. Menardo e M. Nechtschein, *Synth. Met.*, **35**(1990)159.
- 62-E.M. Genies e M. Lapkowski, *J. Electroanal. Chem.*, **236**(1987)199.
- 63-E.M. Genies e M. Lapkowski, *Synth. Met.*, **24**(1988)61.
- 64-C.P. Melo, *Ciência Hoje*, **6**(1987)40.
- 65-J.E. Huheey, "Química Inorgânica - Princípios de Estrutura y Reactividad", Harla S.A.. Segunda Edição, México, 1981, cap. 3.
- 66-W.P. Su. J.R. Schrieffer e A. Heeger, *Phys. Rev. Lett.*, **42**(1979)1698.
- 67-J.L. Bredas e G.B. Street, *Acc. Chem. Res.*, **18**(1985)309.
- 68-J.L. Bredas, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **18**(1985)49.

- 69-J.M. Ginder e A.J. Epstein, *Phys. Rev. B*,**41**(1990)10674.
- 70-A.J. Epstein, J.M. Ginder, F. Zuo, R.W. Bigelow, H.-S. Woo, D.B. Tanner, A.F. Richter, W.-S. Huang e A.G. MacDiarmid, *Synth. Met.*,**18**(1987)303.
- 71-T. Ohsawa, T. Kabata, O. Kumura e K. Yoshino, *Synth. Met.*,**29**(1989)E203.
- 72-B.D. Malhotra, N. Kumar e S. Chandra, *Prog. Polym. Sci.*,**12**(1986)179.
- 73-O. Inganas, *Large-Area Chromogenics: Materials and Devices for Transmittance Control-SPIE, Institute Series*, vol. **1s4**, pag.328.
- 74-E.M. Genies, M. Lapkowski, C. Santier e E. Vieil, *Synth. Met.*,**18**(1987)631.
- 75-J.C. Lacroix, K.K. Kanazawa e A. Diaz, *J. Electrochem. Soc.*,**136**(1989)1308.
- 76-E.M. Genies e M. Lapkowski, *J. Electroanal. Chem.*,**220**(1987)67.
- 77-Y. Cao, S. Li, Z. Xue e D. Guo, *Synth. Met.*,**16**(1986)305.
- 78-P. Snauwaer, R. Lazzaroni, J. Riga e J.J. Verbist, *Synth. Met.*,**18**(1987)335.
- 79-R. Jiange, S. Dong, *Synth. Met.*,**24**(1988)255.
- 80-S.C. Yang, *Large-Area Chromogenics : Materials and Devices for Transmittance Control, SPIE Institute Series*, vol **1s4**, pg.335.
- 81-S. Gottesfeld, A. Redondo e S.W. Feldberg, *J. Electrochem. Soc.*,**134**(1987)271.
- 82-V.F. Juliano, *Tese de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1991.
- 83-K. Sasaki, M. Kaya, J. Yano, A. Kitani e A. Kunai, *J. Electroanal. Chem.*,**215**(1986)401.
- 84-P. Nuziante e G. Pistoia, *Electrochim. Acta*,**34**(1989)223.
- 85-Y.M. Shim, M.-S. Won e S.-M. Park, *J. Electrochem. Soc.*,**137**(1990)539.
- 86-E.M. Genies e C. Tsintavis, *J. Electroanal. Chem.*, **195**(1985)109.
- 87-C. Tsintavis, *Tese de Doutorado*, Institut National Polytechnique de Grenoble, (1984).
- 88-E. Vieil, Comunicação Pessoal.
- 89-J. Bard e L.R. Faulker, " *Electrochemical Methods : Fundamentals e Applications*", John Wiley & Sons, Inc., Nova York, 1980.
- 90-M. Mermilliod, J. Tanguy e M. Hoclet, *J. Electrochem. Soc.*,**134**(1987)795.

- 91-J. Heinze, M. Storzbach e J. Mortensen, *Ber. Bunsegs. Phys. Chem.*, **91**(1987)960.
- 92-R.M. Penner e C. R. Martin, *J. Electrochem. Soc., Electrochem. Sci. Technol.*, **133**(1986)310.
- 93-J. Roncali e F. Garnier, *J. Phys. Chem.*, **92**(1988)833.
- 94-G. Tourillon e F. Garnier, *J. Electroanal. Chem.*, **161**(1984)51.
- 95-S. Servagent e E. Vieil, *Synth. Met.*, **31**(1989)127.
- 96-R. Jiang e S. Dong, *Synth. Met.*, **24**(1988)255.
- 97-K. Naoi e T. Osaka, *J. Electrochem. Soc.*, **134**(1987)2479.
- 98-J.C. Lacroix e A.F. Diaz, *Mackomol. Chem. Macromol. Symp.*, **8**(1987)17.
- 99-N. Oyama, Y. Ohnuki, K. Chiba e T. Ohsaka, *Chem. Soc. Japan, Chem. Lett.*, (1983)1759.
- 100-E.M. Genies, G. Bidan e A.F. Diaz, *J. Electroanal. Chem.* **149**(1983)101.
- 101-K. Naoi, H. Sakai, s. Ogano e T. Osaka, *J. Power Sources*, **20**(1987)237.
- 102-E.L. Tassi, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1992.
- 103-M. Inoue, R.E. Navarro e M.B. Inoue, *Synth. Met.*, **30**(1989)199.
- 104-D.E. Stilwell e S.-M. Park, *J. Electrochem. Soc.*, **136**(1989)427.
- 105-C.P. Andrieux, P. Audeber, P. Hapiot, N. Nechtschein e C. Odin, *J. Electroanal. Chem.*, **305**(1991)153.

# **CAPÍTULO II**

**CARACTERIZAÇÃO ESPECTROELETROQUÍMICA DO  
AZUL DA PRÚSSIA**

## II.1 - INTRODUÇÃO

Os hexacianometalatos de metais de transição formam uma classe de compostos cuja fórmula geral  $M^A_\kappa[M^B(CN)_6]_l \cdot H_2O$ , onde  $M^A$  e  $M^B$  são metais de transição com diferentes números de oxidação e  $\kappa$  e  $l$  representam a estequiometria.<sup>1</sup>

O interesse no Azul da Prússia (AP), ferrocianeto férrico, surgiu na década de 70 quando se intensificava a pesquisa no campo de eletrodos modificados e compostos de valência mista.<sup>1</sup>

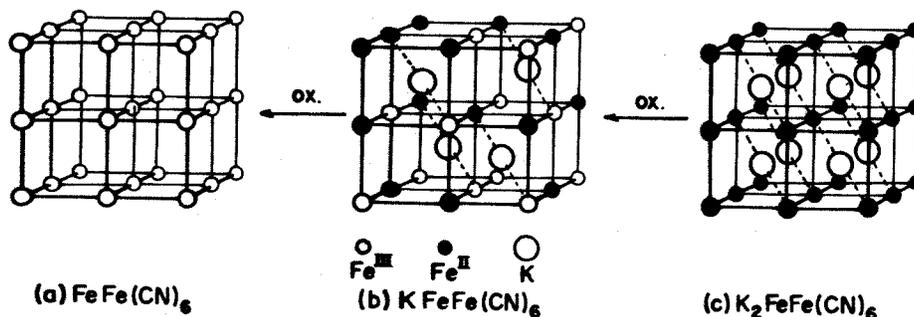
Com o avanço das pesquisas verificou-se que o AP forma uma camada eletroativa podendo ser oxidada e reduzida por um mecanismo que envolve transporte de íons e transferência de elétrons.<sup>2</sup> Nesse sentido esses compostos tem características semelhantes aos polímeros redox.<sup>2,3</sup>

A estrutura do AP foi discutida primeiramente por Kegglin e Miles.<sup>4</sup> Esses autores distinguiram entre os compostos  $KFeFe(CN)_6$ , solúvel e  $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ , insolúvel. A estrutura básica do AP solúvel consiste de  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  dispostos alternadamente em um retículo cúbico de face centrada onde os dois  $Fe^{3+}$  são dispostos octaedralmente entre átomos de nitrogênio e os íons  $Fe^{2+}$  circundados por átomos de carbono, conforme esquema 1.<sup>5</sup> Presume-se que os íons potássio ocupem os sítios intersticiais do retículo octaédrico. A estrutura do AP insolúvel foi proposta como sendo basicamente a mesma, exceto que os íons férricos substituem os íons potássio nos sítios intersticiais.<sup>1,6,7</sup>

A estrutura aberta do AP acomoda cátions metálicos, indefinida quantidade de água, estequiometria variada e desordem estrutural, o que dificulta uma completa caracterização.<sup>1,5</sup> Recentemente muito progresso tem sido feito para definir a estequiometria e caracterizar sistemas tipo AP. Sabe-se que os íons potássio desenvolvem um papel importante nesses sistemas e o processo redox é acompanhado pelo movimento desses íons, conduzindo a entrada do mesmo sob redução e sua saída sob oxidação.<sup>8</sup>

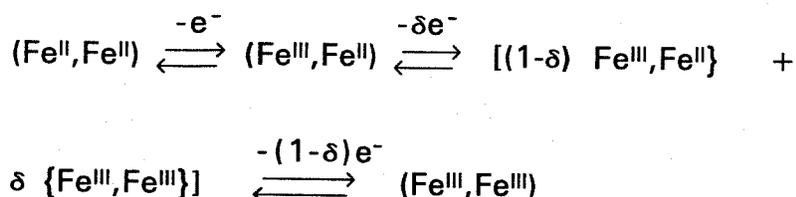
O azul da prússia foi reconhecido por Robin e Day's como um sistema de valência mista classe II mostrando características semicondutoras devido à significativa delocalização eletrônica entre os íons metálicos na estrutura.<sup>7</sup>

Evidências mostram que o mecanismo de condução é do tipo "elétron hopping". A coloração azul é proveniente de uma transição de transferência de carga entre  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$  e íons  $\text{Fe}^{\text{III}}$ . A medida da intensidade de transição indica que os elétrons estão localizados 99% nos íons  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$  no estado fundamental.<sup>9</sup>



Esquema 1 - Estruturas do Azul da Prússia.

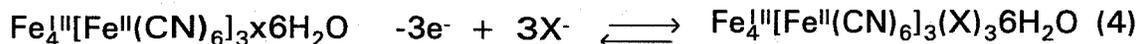
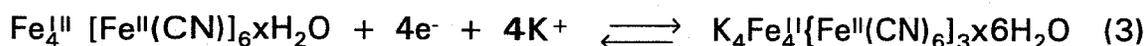
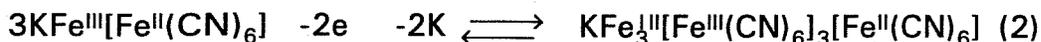
A formação de filmes finos de AP sobre substrato condutor e evidências do processo redox foi reportada pela primeira vez por Neff.<sup>10</sup> A caracterização desses depósitos microcristalinos é muito limitada devido às discordâncias entre os autores sobre a composição estequiométrica dos diferentes produtos de oxidação e redução do AP. A eletroquímica do AP tem sido revisada em vários trabalhos<sup>1,8,11</sup>. Verifica-se que a redução do AP fornece um filme transparente (sal de Everitt's) enquanto sua oxidação parcial leva a um filme verde claro (Verde de Berlin) e totalmente oxidado amarelo (Prussian Brown), conforme o esquema geral:



Quando filmes de AP foram reduzidos em contato com KCl,

inicialmente supôs-se que a eletroneutralidade era assumida somente pelos íons potássio.<sup>1</sup> Através de dados de perda de massa<sup>8</sup> e análise de Difração de R-X<sup>12</sup>, verificou-se a ocorrência de trocas com o eletrólito relacionadas com a substituição do Fe<sup>II</sup> pelo cátion alcalino metálico do eletrólito, ausente no crescimento do filme<sup>9,10</sup>, o qual transforma a estequiometria insolúvel Fe<sub>4</sub><sup>II</sup>(Fe<sup>II</sup>(CN)<sub>6</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O na solúvel MFe<sup>III</sup>Fe<sup>II</sup>(CN)<sub>6</sub>.

A incerteza sobre a estequiometria de azul da prússia depositado sobre um eletrodo tem dificultado a interpretação dos estudos eletroquímicos. Neff e cols.<sup>6</sup> sugerem a formação do AP solúvel, com entrada de K<sup>+</sup> sob redução e saída sob oxidação, conforme equações 1 e 2. Em contrapartida Itaya e cols.<sup>11</sup> sugerem a formação do azul da prússia insolúvel. Nesse caso os respectivos processos de redução e oxidação são dados pelas equações 3 e 4. Nesse sentido os íons K<sup>+</sup> são inseridos no filme sob redução e sob oxidação ânions X<sup>-</sup> entram no filme.



Rosseinsky e cols.<sup>13</sup> sugerem que o AP insolúvel Fe<sub>1/3</sub><sup>3+</sup>Fe<sup>3+</sup>Fe<sup>II</sup>(CN)<sub>6</sub> forma-se inicialmente durante a reação de deposição e converte-se na forma solúvel KFe<sup>3+</sup>Fe<sup>II</sup>(CN)<sub>6</sub> após ciclagem eletroquímica, na presença de íons potássio. Análise de XPR e absorção atômica mostraram que K<sup>+</sup> entra no filme enquanto 6% dos íons Fe<sub>1/3</sub><sup>3+</sup> saem após 2440 ciclos. Não observaram entrada de Cl<sup>-</sup> mas saída de Fe<sup>3+</sup>.<sup>12</sup>

Dependendo se os íons  $\text{Fe}^{+3}$  são reduzidos ou não, duas formas para o sal de Everitt's devem ser consideradas:  $\text{K}_{4/3}\text{Fe}_1^{2+}\text{Fe}_3^{2+}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$  ou  $\text{KFe}_1^{3+}\text{Fe}_3^{2+}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ . De acordo com Rosseinsky a primeira varredura leva a forma solúvel  $\text{KFe}^{3+}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ , com duas reações anódicas, equações 5 e 6,



Plichon e Besbes<sup>14</sup> estudaram filmes de AP pela técnica de "efeito mirage". Verificaram que a incorporação de  $\text{K}^+$  no filme gera uma camada de depleção perto do eletrodo durante a redução. A eletroneutralidade requer um fluxo oposto de outros íons do eletrólito, por exemplo,  $\text{Cl}^-$ .

A redução do AP em contato com vários sais de potássio ( $\text{Br}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ) ou sódio ( $\text{Cl}^-$  e  $\text{ClO}_4^-$ ) em soluções aquosas ( $\text{pH}=7,0$ ) fornecem os mesmos resultados que o  $\text{KCl}$  ( $\text{pH}=7,0$ ). Um segundo fator a ser considerado é o  $\text{pH}$  do meio. Em filmes eletropolimerizados em  $\text{KCl}$   $\text{pH}=2$  e ciclados em  $\text{pH}=4$ , verifica-se a saída de prótons. Estes prótons podem ser reinseridos no filme durante a redução.<sup>8</sup>

Quanto ao processo de oxidação em solução ácida de  $\text{KCl}$ , os autores discordam sobre o fluxo de contra-íons. Segundo Itaya e cols.<sup>1</sup> a eletroneutralidade do filme é obtida com entrada de  $\text{Cl}^-$ . Enquanto Neff e cols. afirmam que a compensação de cargas é devido aos íons  $\text{K}^+$ , os quais saem do filme.

Estudos de "efeito mirage" simultaneamente a voltametria cíclica indicam que espécies saem do filme durante a varredura positiva, discordando de Itaya. Contudo, uma simples compensação de carga pelos íons  $\text{K}^+$  como sugerido por Neff não pode explicar a coloração amarela da solução após vários ciclos. Esta coloração é característica de complexos de cloro e  $\text{Fe}^{3+}$ .<sup>15,16</sup> Não há evidências da entrada do ânion.

Medidas de eletrogravimetria em microbalança de cristal de quartzo, simultaneamente a medidas de voltametria cíclica indicam uma

variação de massa no filme (dependendo do cátion do eletrólito) após uma simples redução e reoxidação. A redução do filme de AP com sais de nitrato de alcali metálico resulta na incorporação de cátions, provavelmente expulsão de moléculas de água e sob algumas circunstâncias (pH=2.7) co-incorporação de prótons. O processo de oxidação resulta na expulsão de cátions alcalinos metálicos, provavelmente ocorre incorporação de moléculas de água. Além disso, em solução de  $\text{KNO}_3$  (pH=4), íons potássio dominam o transporte de íons. Em soluções de  $\text{RbNO}_3$  e  $\text{CsNO}_3$  (pH=4) os prótons desenvolvem um papel importante. Aparentemente a importância do transporte de prótons nesses sistemas é devido a imobilidade relativa dos íons  $\text{Rb}^+$  e  $\text{Cs}^+$ , os quais tem sido incorporados em filmes de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  e  $\text{Fe}^{\text{II}}$ . No entanto, esses cátions podem sair do filme sob oxidação se a concentração de prótons é suficiente.<sup>8</sup>

O voltamograma típico de filmes de AP mostra dois pares de picos redox, os quais variam sua forma, dependendo do eletrólito, das condições de eletrosíntese e do substrato. Um estudo de voltametria cíclica de filme de AP de -0,2 a 1,0 V (*versus* ECS), utilizando solução de  $\text{KClO}_4$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (pH=4) mostra um primeiro pico anódico a 0,3V associado à oxidação do sal de Everitt's para o AP, adquirindo uma coloração azul; e um segundo pico a 0,85V referente à oxidação do AP à verde de Berlim, com coloração verde. Nessas condições o filme mostrou-se estável até 3600 ciclos.<sup>6</sup>

O espectro de absorção na região do visível do AP (400 a 700 nm) polarizado a -0,2V (transparente) não apresenta nenhuma banda nítida. Quando polarizado a 0,6V, verifica-se uma banda larga a 700nm, atribuída à transferência de carga. A polarização a 1,1V mostra uma banda a 425nm referente ao verde de Berlim, atribuída a transferência de carga  ${}^2T_{1g} \rightarrow {}^2T_{2g}$  ligante-metal; contudo a banda a 700nm permanece mas com menor intensidade. Segundo Ellis e cols.<sup>6</sup> a persistência da banda a 700 nm implica que 1/3 dos íons ferrocianetos permanecem não oxidados. A forma completamente oxidada do AP é um composto amarelo o qual não pode ser preparado quimicamente em solução aquosa devido a seu alto potencial de redução. Sua existência tem sido confirmada por medidas espectroeletoquímicas.<sup>16</sup>

A característica electrocromica do AP, associada à sua estabilidade elétrica e óptica o torna um forte candidato para ser aplicado

em dispositivos electrocrômicos. Nos trabalhos citados na literatura o AP é submetido a uma variação de potencial de -0,3 a 0,6V (*versus* ECS). Nesse caso, obtem-se uma variação de cor de transparente para azul. Itaya e cols.<sup>17</sup> estudaram o dispositivo líquido contendo dois filmes de AP, um como contra eletrodo e outro como eletrodo de trabalho, utilizando solução de KCl (pH=4) como eletrólito. Entre -0,3 e 0,6 V o dispositivo mostrou-se estável até  $10^5$  ciclos redox.

Vários trabalhos na literatura mostram a aplicação do AP em baterias <sup>18,19,20</sup> e dispositivos electrocrômicos<sup>21</sup>, os quais utilizam ambos redução e oxidação, catodo e anodo. A configuração do dispositivo é convencional, onde os filmes de AP são separados por um eletrólito líquido, KCl aquoso, carbonato de propileno/LiClO<sub>4</sub> ou sólido, por exemplo membranas de PEO reticulado com siloxano/LiClO<sub>4</sub>.<sup>22</sup>

Carpenter e Conell<sup>23</sup> descreveram um dispositivo electrocrômico de modo que um simples filme de AP funciona como eletrodo de trabalho e contra eletrodo. Quando aplica-se o potencial ocorre uma oxidação parcial perto do anodo e redução parcial perto do catodo.

Outro tipo de aplicação é o caso de compósitos com Nafion<sup>24</sup> e um compósito com PANI.<sup>25</sup>

Nesse trabalho estudou-se o electrocromismo de filmes de AP para utilizá-lo como contra eletrodo na montagem de um dispositivo com a PANI.

## II.2 - PARTE EXPERIMENTAL

**SÍNTESE DO AZUL DA PRÚSSIA** - sintetizou-se o AP conforme referências<sup>6,26</sup>, com algumas modificações. Fez-se uma síntese catódica com varredura de potencial partindo de 0,75V (*versus* ECS) até 0V a  $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Observa-se a deposição de uma camada azul sobre o eletrodo a um potencial de 0,5V. A 0V, desligou-se a cela, lavou-se o eletrodo com água bidestilada e fez-se outra varredura, a qual pode ser repetida por várias vezes dependendo da espessura desejada. Utilizou-se uma solução aquosa contendo  $2 \times 10^{-3}\text{M}$  de  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  e  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , e como solução eletrolítica 0,5M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,

(pH=1).

Verificou-se posteriormente que síntese galvanostática ( $10\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) em solução aquosa contendo  $2\times 10^{-3}\text{M}$  de  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  e  $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , resultava em filmes mais homogêneos e aderentes.

A cela, os eletrodos e os sistemas de medidas utilizados foram os mesmos descritos no capítulo I.

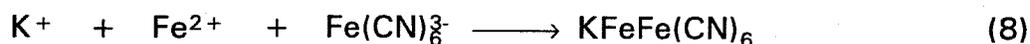
## II.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

### II.3.1 - Análise da voltametria cíclica

Todo o estudo do Azul da Prússia nesse trabalho visa a mudança de coloração de azul para verde claro de modo a obter um material electrocrômico complementar à PANI. Filmes de AP foram sintetizados sobre ITO, conforme parte experimental, com sucessivas varreduras catódicas de 0,75 a 0V, obtendo-se uma camada fina de coloração azul. O número de varreduras é limitado pela carga desejada.

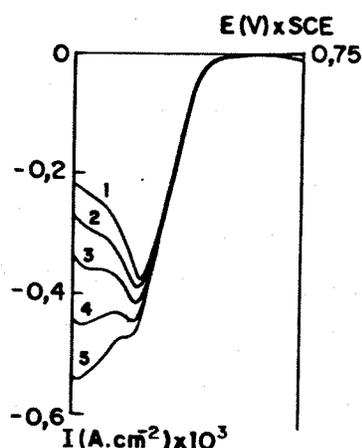
A figura 1 mostra a variação do potencial em função da corrente durante a eletrosíntese do AP após cinco varreduras de potencial. A  $\cong 0,5\text{V}$  observa-se o início da formação de uma camada azulada sobre o eletrodo, com um pico bem definido. Com sucessivas varreduras de potencial observa-se a diminuição na intensidade do pico e a formação de um segundo pico a 0,1V, além disso o aumento da corrente é menos acentuado tendendo a estabilização. A medida que faz-se as varreduras, observa-se a formação lenta de uma nuvem verde na solução.

As reações químicas para filmes de AP aderentes à substratos metálicos e semicondutores não são bem entendidas. Ellis e cols.<sup>6</sup> acreditam que a primeira etapa para a formação do AP envolva a redução de íons férricos livres ou associados ao complexo, equação 7, coincidindo com o primeiro platô, e uma segunda etapa, equação (8),



Verificou-se que a taxa de crescimento do filme aumenta com o aumento da concentração de íons férrico e decresce com o aumento da acidez da solução, uma evidência para a primeira etapa de formação do filme.

Um dos problemas no estudo da eletroquímica do AP é sua composição. Em particular o filme contendo ou não íons  $K^+$  reflete a forma solúvel ou insolúvel, respectivamente.



**Figura 1** - Eletrosíntese de filmes de AP de 0,75 a 0V (versus ECS).

Itaya e cols.<sup>13</sup> mostraram que o crescimento do AP não envolve íons  $K^+$ , o que é consistente com a formulação insolúvel. Por outro lado, Neff e cols.<sup>6</sup> assumem que o crescimento do filme em solução contendo excesso de  $K^+$  favorece a formulação solúvel. Murray e Lundgren<sup>12</sup> acreditam que  $K^+$  não está presente no crescimento do filme favorecendo a formulação insolúvel, mas, por outro lado  $K^+$  pode entrar no retículo por uma simples troca de KCl em soluções de alto pH. Um estudo analítico (EDX), energia dispersiva de R-X durante o crescimento do AP por Ludi e cols.<sup>27</sup> mostrou que o crescimento do filme envolve  $Cl^-$ , contaminando a estrutura insolúvel. A carga gerada por  $Cl^-$  é compensada por prótons. Em soluções de alto pH, o próton troca com o  $K^+$ , o qual entra no retículo como contra-íon para a impureza  $Cl^-$ . Na forma insolúvel ideal, 1/4 de sítios férricos possuem seis ligantes isociano e 3/4 dos sítios férricos possuem quatro isociano e duas águas ligantes.

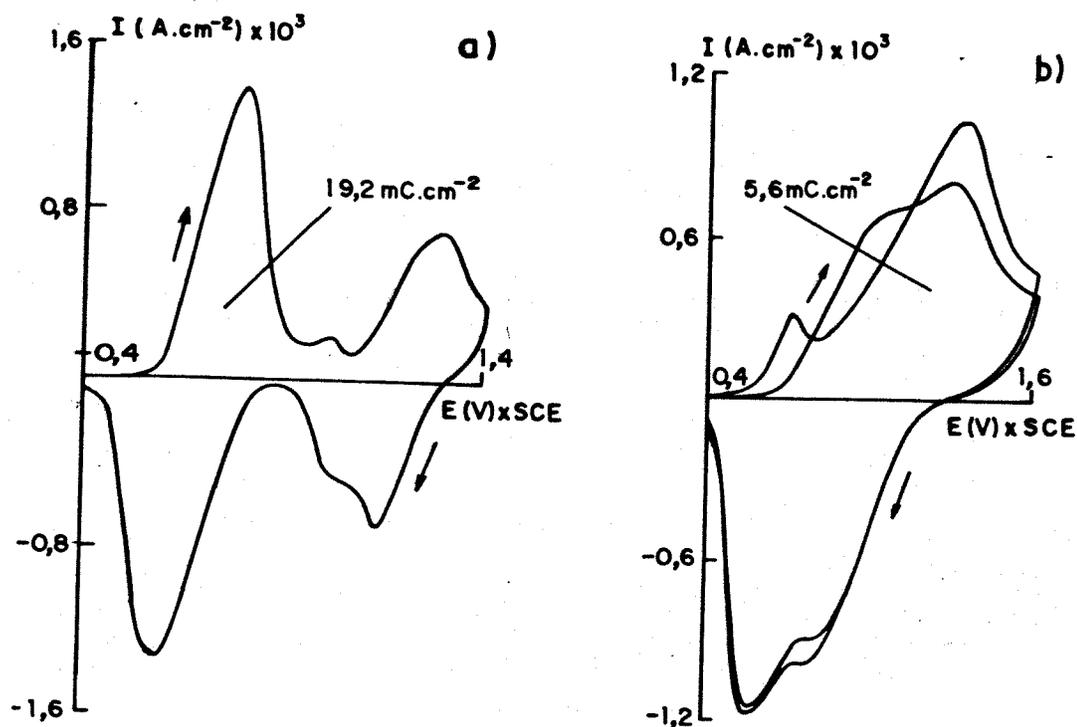
O voltamograma típico de filmes de AP ciclados em meio com pH = 1

pode ser observado na figura 2a e b, com varreduras de -0,4 a 1,4V (*versus* ECS). Verifica-se dois pares de picos redox distintos, com picos anódicos em 0,3 e 1,1V. Nessa faixa de potencial, tem-se todo o processo redox do AP, desde totalmente reduzido até totalmente oxidado. Tanto na varredura anódica quanto na catódica nota-se a presença de ombros, os quais desaparecem após as primeiras varreduras. Além disso verifica-se que a segunda varredura de potencial, durante a oxidação, produz uma diminuição no valor da carga, figura 2a. Isso pode ser explicado pelo fato de alguns íons  $K^+$  ficarem retidos no filme na primeira varredura, afetando a entrada do  $Na^+$  sob redução, além da competição com  $H^+$  a  $pH=1$ .

De acôrdo com a literatura, normalmente obtém-se um produto com uma mistura estequiométrica solúvel/insolúvel. Segundo Itaya<sup>17</sup>, cátions metálicos como  $Na^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$  e  $Li^+$ , favorecem uma estequiometria solúvel.

Nas curvas de voltametrias cíclicas durante a síntese potenciodinâmica de AP na presença de sal de  $Li^+$  observa-se ombros bastante significativos<sup>15</sup>. Nesse caso a varredura de potencial, inicialmente de 0,5 a 1,0V mostra um pico definido, mas é irreversível quando é ciclado em solução KCl ( $pH=1$ ). O autor conclue que o  $Li^+$  não sai do filme durante a varredura anódica.

Durante a voltametria podem ocorrer alterações estruturais no retículo na primeira varredura, devido à competição entre cátions e prótons, principalmente no processo de redução. Isso pode ser verificado através dos valores de cargas para a primeira varredura de potencial em relação às demais. Murray<sup>12</sup> verificou que para filmes de AP ciclados em  $Cs^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Na^+$  e  $Li^+$  o valor de carga para a primeira varredura em relação a segunda pode ser consequência de íons  $K^+$  retidos no retículo.



**Figura 2** - Voltamogramas de filmes de AP em solução  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  pH=1, 50  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , a) -0,4 a 1,4V e b) 0,4 a 1,6V (versus ECS).

### II.3.2 - ESTUDO ESPECTROELETROQUÍMICO DO AP

Testou-se a estabilidade óptica e elétrica de filmes de AP através de medidas de cronoamperometria simultaneamente à medidas ópticas com luz policromática (300 a 700 nm). Submeteu-se filmes de AP a 100 pulsos de potencial de 0,2 a 1,4V (*versus* Ag), com tempo de pulso de 10s. A tabela 1 mostra valores de cargas de oxidação e redução ( $Q_o$  e  $Q_r$ ), assim como variação da transmitância ( $T_i$ ,  $T_m$  e  $T_f$ ) e eficiência coulômbica ( $\eta$ ) durante os pulsos. Nessa faixa de potencial tem-se a variação de  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$  para  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}$  com a cor variando de azul para verde. Com isso obtém-se um contraste cromático de aproximadamente 23%. Observa-se um decréscimo tanto na carga quanto na variação da transmitância após 100 pulsos de potencial.

O azul da prússia é tido como um dos materiais mais estáveis em termos de electrocromismo, em solução de KCl a pH=4 indo da sua forma reduzida para parcialmente oxidada. A literatura não apresenta dados referentes à estabilidade óptica e elétrica de filmes de AP quando o mesmo

é submetido à potenciais de modo a ir do azul para verde ou amarelo. Cita-se, no entanto, uma provável solubilização da forma  $Fe^{III}Fe^{III}$  a potenciais elevados.

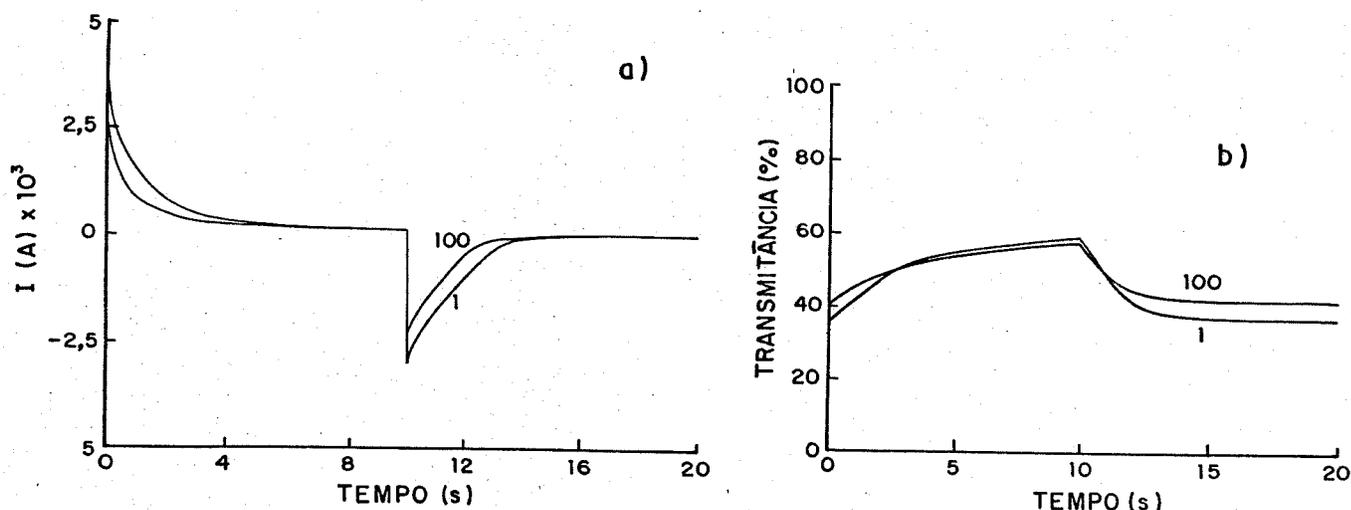
As figuras 3a e b mostram, respectivamente, a variação da corrente e da transmitância em função do tempo para filme de AP a partir de dados da tabela 1. Vários fatores podem explicar a queda nos valores de carga e transmitância. A competição entre  $Na^+$  e  $H^+$  na redução ou a retenção de prótons no filme tornando o processo menos reversível. Outro fator é a morfologia do filme. Durante a síntese potenciodinâmica o filme pode estar submetido a uma alta densidade de corrente levando a uma morfologia porosa que favore a inserção de cátions ou  $H^+$ , ou a retenção dos mesmos.

**Tabela 1** - Dados referentes a filmes de AP submetidos a 100 pulsos de potencial de 0,2 a 1,4V versus Ag,  $t=10s$ .

nº de pulsos	$Q_o$ (mC.cm <sup>-2</sup> )	$Q_r$ (mC.cm <sup>-2</sup> )	$\eta$ (%)	Ti (%)	Tm (%)	Tf (%)
1	5.2	4.9	94.0	36.0	59.0	36.0
15	4.6	4.4	95.0	36.0	58.0	37.0
28	4.4	4.1	93.0	37.0	57.0	38.0
40	4.3	3.9	91.0	37.0	57.0	38.0
51	4.0	3.7	92.0	38.0	57.0	38.0
67	3.7	3.4	92.0	38.0	56.0	39.0
90	3.4	3.1	91.0	38.0	56.0	40.0
100	3.5	3.2	91.0	39.0	56.0	40.0

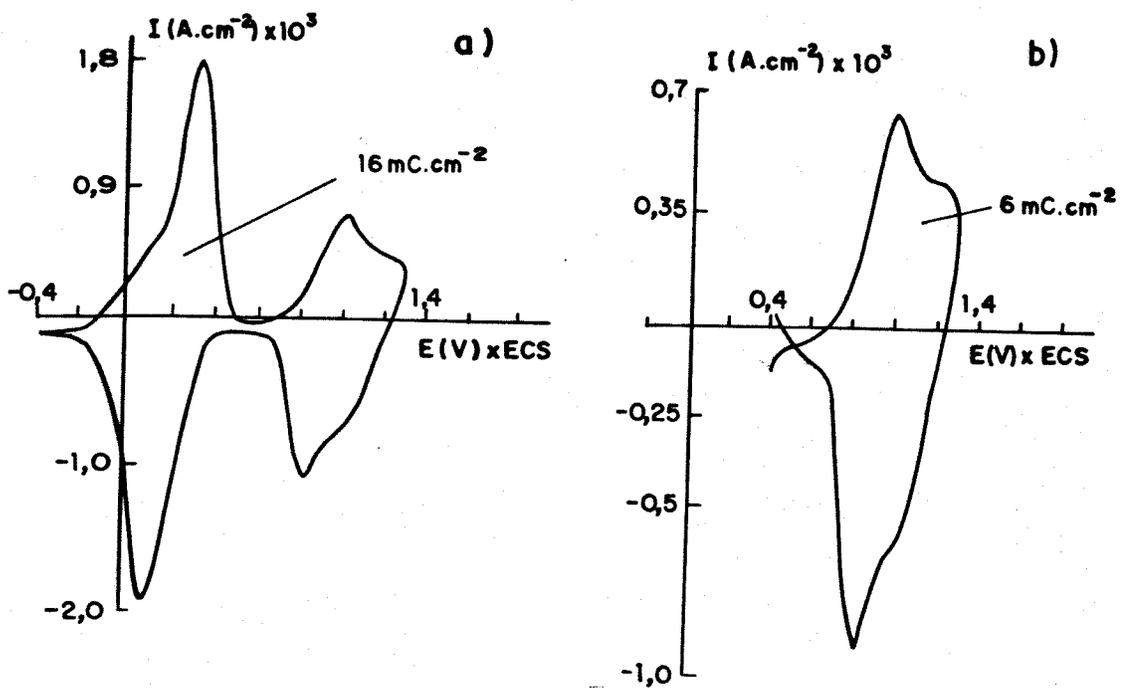
Itaya e cols.<sup>11</sup> mostraram através de MEV que a síntese de AP a baixa densidade de corrente ( $10 \mu A.cm^{-2}$ ) produz filmes uniformes, enquanto a alta densidade de corrente ( $100 \mu A.cm^{-2}$ ) produz filmes com estrutura superficial rugosa e provavelmente íons não coordenados. Uma superfície rugosa pode proporcionar a entrada de outros cátions com raios de hidratação maiores do que os canais da estrutura do AP. No entanto com a ciclagem perde-se a estabilidade eletroquímica.

Filmes de AP sintetizados com  $10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , quando ciclados de 0,4 a 1,4V (*versus* ECS) em solução,  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ , pH=1 são eletroativos em um sentido e eletroinativos na varredura reversa. O voltamograma de AP em KCl a pH=2,4 é mostrado na figura 4.

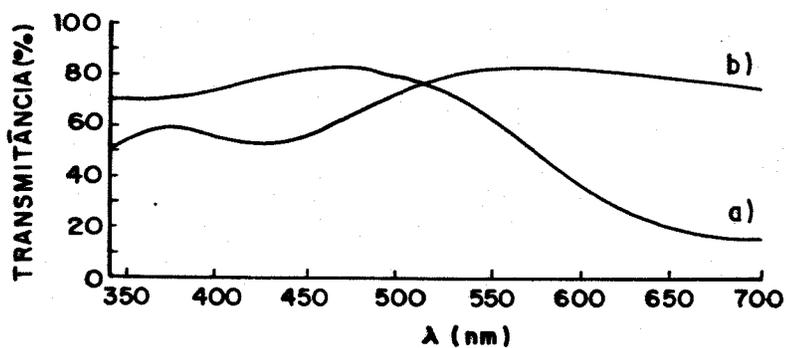


**Figura 3** - a)variação da corrente ,b) variação da transmitância em função do tempo para filmes de AP após 1 e 100 pulsos de potencial de 0,2 a 1,4V (*versus* Ag),  $t=10\text{s}$ , luz policromática.

A figura 5 mostra a variação do espectro de transmitância para filmes de AP de 340 a 700 nm polarizados a 0,4 e 1,4V (*versus* ECS). O material polarizado a 0,4V apresenta coloração azul e uma banda larga na região de 700nm referente a transferência de carga. Quando polarizado a 1,4V mostra uma banda a 425nm referente a transferência de carga metal ligante  ${}^2T_{1g} \rightarrow {}^2T_{2g}$  (coloração verde). Verifica-se um maior contraste cromático na região de 650nm.

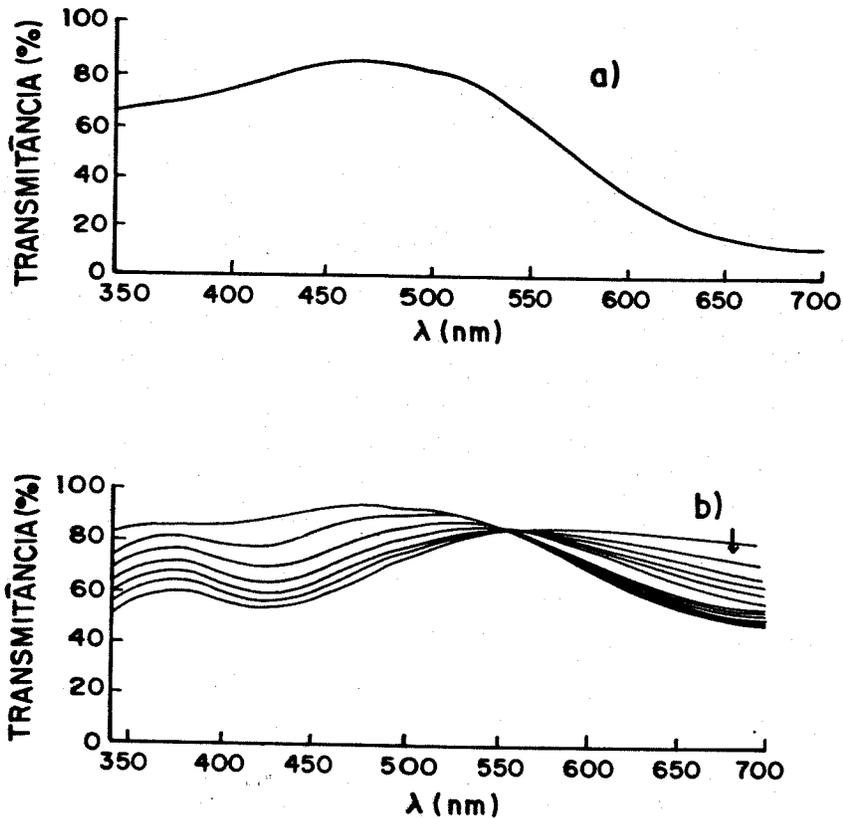


**Figura 4** - Voltamograma de filmes de AP sintetizado  $10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  e ciclado KCl pH2,7, a) -0,4 a 1,4 V b) 0,4 a 1,4V.



**Figura 5** - Variação da transmittância de 340 a 700 nm para filmes de AP polarizados a) 0,4V b) 1,4V (versus ECS).

Estudou-se a memória óptica em circuito aberto de filmes de AP. Inicialmente polarizou-se o filme a 0,4V (*versus* ECS) obtendo-se uma carga de 5,5mC.cm<sup>-2</sup>, desligou-se a cela e registrou-se os espectros na região de 340 a 700 nm a cada uma hora durante 10 h, como mostra a figura 6a. Nessas condições o AP encontra-se em seu estado parcialmente oxidado e apresenta coloração azul escuro. Aplicou-se o potencial de 1,4V, desligou-se a cela e procedeu-se da mesma forma obtendo-se espectros em seu estado oxidado, com coloração verde, a cada uma hora durante 14 h, figura 6b.



**Figura 6** - Variação da transmitância de 700 a 340 nm para filmes de AP em circuito aberto polarizado a) 0,4V b) 1,4V (*versus* ECS).

Verifica-se que o estado parcialmente oxidado é mais estável que o estado totalmente oxidado. Observa-se uma variação acentuada da coloração no início, tendendo à estabilização após atingir uma coloração mais escura, mas não chega a atingir a coloração azul intensa da forma parcialmente oxidada. Além disso, o maior contraste óptico é na região de 600 a 700 nm como é o caso da PANI.

#### II.4 - CONCLUSÕES

Através de sínteses potenciodinâmicas observou-se o crescimento do AP como um filme de coloração azul aderido à superfície do eletrodo de ITO.

Estudos de voltametria cíclica mostraram dois sistemas de picos redox definidos, com coloração variando de transparente, azul, verde claro e amarelo.

Os estudos da estabilidade óptica e elétrica (em luz policromática), com pulsos de potencial entre 0,4 e 1,4V (*versus* Ag) mostraram que o material é estável até 100 pulsos de potencial com um contraste cromático de 25% e a coloração variando de azul para verde claro. A estabilidade de filmes de AP pode ser afetada pela competição entre íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{H}^+$  durante o processo de redução ou à retenção de prótons tornando o processo menos reversível.

A variação do espectro de transmitância para o estado parcialmente oxidado (azul) mostra uma banda larga na região de 650 nm referente a transferência de carga. Para o estado oxidado os espectros mostram uma banda larga na região de 425 nm referente à transferência de carga metal ligante.

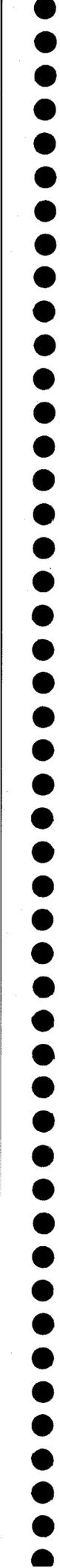
Estudos de memória óptica mostraram que o estado parcialmente oxidado é estável mas o estado totalmente oxidado quando deixado em circuito aberto tende a ficar azul.

Filmes de AP são fortes candidatos na montagem do dispositivo eletrocromico com a PANI, pois nessa faixa de potencial obtém-se um controle da mudança de coloração dos dois materiais de modo a ter um alto contraste cromático para o dispositivo.

## II.5 - BIBLIOGRAFIA

- 1-K. Itaya, I Uchida e V.D. Neff, *Acc. Chem. Res.*, **19**(1986)162.
- 2-V.D. Neff, *J. Electrochem Soc.*, **125**(1978)125.
- 3-M. Kaneko e T. Okada, *J. Electroanal. Chem.*, **255**(1988)45.
- 4-J.F. Keggin, F.D. Miles, *Nature*, (1936)577.
- 5-A.F. Wells, "Strutural Inorganic Chemistry", Oxford University Press, 5ª Edição, 1984, pg.944.
- 6-D. Ellis, M. Eckhoff e V.D. Neff, *J. Phys. Chem.*, **85**(1981)1225.
- 7-P.J. Kulesza, *J. Electroanal. Chem.*, **289**(1990)103.
- 8-B.J. Feldman e O.R. Melroy, *J. Electroanal. Chem.*, **234**(1877)213.
- 9-M.B. Robin, *Inorg. Chem.*, **1**(1962)337.
- 10-V.D. Neff, *J. Electrochem. Soc.*, **125**(1978)886.
- 11-K. Itaya, T. Ataka, S. Toshima, *J. Amer. Chem. Soc.*, **104**(1982)4767.
- 12-C. A. Lundgren e R. W. Murray, *Inorg. Chem.*, **27**(1988) 933.
- 13-R.J. Mortiner e D.R. Rosseinsky, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1984)2059.
- 14-V. Plichon e S. Besbes, *J. Electroanal. Chem.*, **284**(1990)141.
- 15-V. Plichon, S. Besbes, *Electrochim. Acta*, **37**(1992)501.
- 16-K. Itaya, I. Uchida, *Inorg. Chem.*, **25**(1986)389.
- 17-K. Itaya, K. Shibayama, H. Akahoshi e S. Toshima, *J. Appl. Phys.*, **53**(1982)804.
- 18-V.D. Neff, *J. Electrochem. Soc.*, **13**(1985)1382.
- 19-M. Kaneko, T. Okada, *J. Electroanal. Chem.*, **255**(1988)45.
- 20-K. Honda e H. Hayashi, *J. Electrochem. Soc.*, **134**(1987)1330.
- 21-K. Honda e A. Kuwano, *J. Electrochem. Soc.*, **133**(1986)853.
- 22-K. Honda, M. Fujita, H. Ishida. R. Yamamoto e K. Ohgaki, *J. Electrochem. Soc.*, **135**(1988)3151.
- 23-M.K. Carperter e R.S. Conell, *J. Electrochem. Soc.*, **137**(1990)2464.
- 24-R.J. Mortimer, *J. Electrochem. Soc.*, **138**(1991)633.
- 25-N. Leventis e Y. C. Chung, *J. Electrochem. Soc.*, **137**(1990)3321.
- 26-D.R. Rosseinsky e H. Kellawi, *J. Electroanal. Chem.*, **131**(1982)373.

27.H.J. Buser, D. Schwarzenbach, W. Peter e A. Ludi, *Inorg. Chem.*,  
16(1977)2704.



# **CAPÍTULO III**

**O ELETRÓLITO SÓLIDO:**

**POLI(EPICLORIDINA-CO-ÓXIDO DE ETILENO)**

### III.1 - INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de baterias plásticas e dispositivos electrocrômicos no estado sólido tem exigido a pesquisa de materiais poliméricos que atuem como condutor iônico. Polímero condutor iônico é um sistema formado da combinação de um polímero de alto peso molecular, contendo um heteroátomo solvatante e um sal metálico, com condutividade elétrica devido ao transporte iônico e portanto considerado como eletrólito polimérico.

Os eletrólitos poliméricos foram inicialmente estudados por Wright e cols.<sup>1,2</sup> no início do anos 70 mas a aplicação em baterias foi demonstrada por Armand e cols.<sup>3</sup> em 78.

Um exemplo clássico de eletrólito polimérico são sistemas formados da dissolução de um sal metálico alcalino no poli(óxido de etileno), PEO. Nesse caso, o cátion se liga ao heteroátomo (oxigênio) por uma ligação do tipo eletrostática, estabilizando o sistema PEO-MX.

Um avanço importante na compreensão do transporte iônico em eletrólitos poliméricos foi feito por Berthier e cols.<sup>4</sup> que demonstraram ser a região amorfa responsável pelo transporte de íons. A mobilidade iônica do eletrólito polimérico é interpretada como um mecanismo de "salto" de cátion entre os sítios de coordenação. Portanto, o movimento do cátion  $M^+$  no eletrólito polimérico ocorre em função do fenômeno de relaxação estrutural e flexibilidade da cadeia polimérica.<sup>5</sup>

Geralmente, o eletrólito polimérico baseado no sistema PEO-MX tem uma natureza polifásica, constituído de uma fase cristalina rica no sal MX e de uma fase amorfa contendo o sal MX dissolvido. Na fase cristalina a cadeia polimérica é rígida e portanto os íons permanecem bloqueados em sua posição de equilíbrio. Somente acima da temperatura de transição (fusão), a cadeia polimérica adquire flexibilidade suficiente para permitir o salto iônico entre os sítios de coordenação, indispensável para assegurar uma elevada condutividade.<sup>6</sup>

A condutividade iônica cresce de várias ordens de grandeza acima de 60°C para o complexo PEO/LiClO<sub>4</sub>. Em geral o complexo polimérico pode ser considerado como um eletrólito com propriedades que o colocam entre um sólido e um líquido viscoso. Acima de 60°C o componente polimérico

comporta-se como um solvente não aquoso dissolvendo o componente salino. Entretanto, nessas condições mantem as características mecânicas do sólido, devido a uma série de fatores, como por exemplo: ligações inter e intracadeia e elevada viscosidade.<sup>7,8</sup>

Para ser de interesse em aplicações tecnológicas um eletrólito deve possuir condutividade na faixa de  $10^{-5}$  a  $10^{-3}$  S.cm<sup>-1</sup>, à temperatura ambiente.

O PEO é o polímero mais estudado devido a sua capacidade de dissolução de sais inorgânicos. No entanto, o PEO é um material semicristalino ( sua cristalinidade é de 60% à temperatura ambiente) o que dificulta sua utilização como eletrólito. Uma alternativa para diminuir a cristalinidade é a utilização de copolímeros de PEO.

Neste trabalho estudou-se o elastômero poli(epicloridrina-co-óxido de etileno), PEP, comercializado com o nome de Hydrin C. Este elastômero é usado a muito tempo na indústria automobilística, porém poucos dados sobre o seu comportamento como um eletrólito são encontrados na literatura.<sup>9</sup>

Dentro do objetivo do trabalho, fêz-se medidas da condutividade do PEP através da técnica de impedância. Outros estudos foram microscopia óptica e Calorimetria Diferencial de Varredura(DSC).

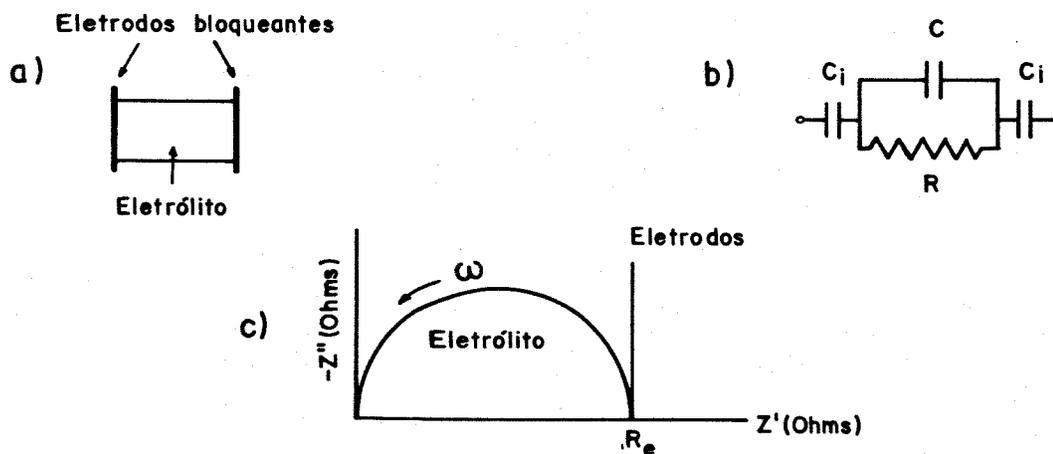
A técnica de impedância é a mais utilizada para se obter valores de condutividade. Consiste em determinar a impedância complexa de uma cela simétrica constituída de dois eletrodos bloqueantes separados por um filme de eletrólito, em função da frequência de um sinal alternado (normalmente senoidal) aplicado. Para a interpretação dos diagramas de impedância assume-se que : o sinal aplicado atua sobre um ponto estacionário e que a amplitude de modulação é linear entre a resposta do sistema e a perturbação aplicada. Trabalhou-se nesse caso com ( $V_{dc}=0$ ) e amplitude de 30 mV.

Os diagramas experimentais obtidos são confrontados com os circuitos equivalentes de resistência e capacitância. Quando se considera um sistema eletroquímico constituído de dois eletrodos bloqueantes, significa dizer que os eletrodos não participam das reações e os cátions e os ânions do eletrólito são móveis. Neste caso o circuito pode ser representado conforme figura 1.

O movimento dos íons é representado pela resistência R. Ao mesmo tempo as cadeias poliméricas imóveis são polarizadas por um sinal alternado; isso pode ser representado por uma capacitância C em paralelo com a resistência R. A capacitância  $C_i$  representa a polarização dos íons na interface com os eletrodos.<sup>10</sup>

Os valores de condutividade podem ser calculados segundo a equação:

$$\sigma = \frac{l}{R \cdot S} \quad \text{onde } l \text{ é a espessura do filme e } S \text{ é a área do eletrodo .}$$



**Figura 1** - a) sistema eletroquímico constituído de uma cela simétrica com eletrodos bloqueantes, b) circuito elétrico equivalente e c) diagrama de impedância representado pelo plano de Nyquist inverso.

### III.2 - PARTE EXPERIMENTAL

A borracha Hydrin C (fornecida por Zeon Chemicals, Inc.) foi purificada a partir da dissolução em clorofórmio e coagulação em etanol. Preparou-se soluções de borracha (0,2g/10ml) e perclorato de lítio em THF, com diferentes frações molares de perclorado de lítio (1,0; 0,98; 0,96; 0,94; 0,87; 0,84; 0,79; 0,74) em THF.

Os filmes foram preparados sobre placas de platina por evaporação a vácuo do solvente.

As medidas de condutividade para as várias concentrações de  $\text{LiClO}_4$  foram feitas pela técnica de impedância (Solartron Fra 55 ), a temperatura ambiente (25 °C), utilizando a cela mostrada na figura 2

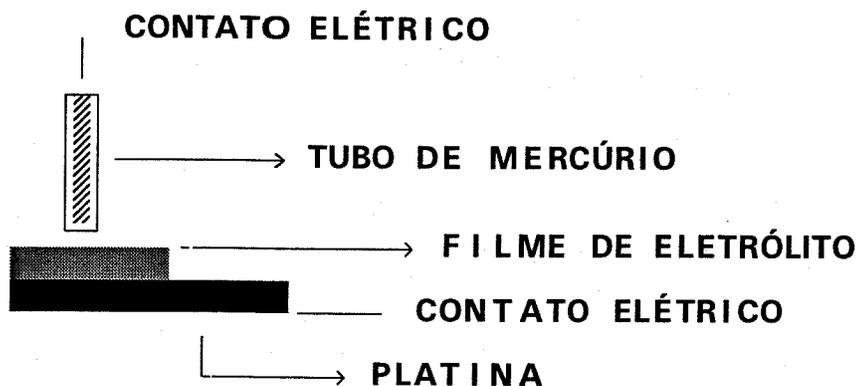


Figura 2 - Cella utilizada para as medidas de impedância.

Experimentos de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC - DU PONT 9900) foram realizados a uma velocidade de aquecimento de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  entre -100 e 100 °C, com fluxo de  $\text{N}_2$ .

Fotos de Microscopia óptica (Olympus CBA-K) com luz polarizada foram feitas com filmes depositados sobre lâminas de vidro.

### III.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo apresentamos os resultados das medidas de condutividade iônica do sistema PEP/LiClO<sub>4</sub>, à temperatura ambiente. A figura 3 mostra a variação da condutividade em função da fração molar do sal no polímero. Observa-se que a condutividade cresce até  $1 \times 10^{-5}$  S.cm<sup>-1</sup>, depois mostra uma pequena diminuição e estabiliza, com o aumento da concentração do sal ou em função de  $n = [O]/[Li^+]$ . O aumento da condutividade é causado pela dissolução do sal na matriz polimérica ( coordenação do lítio pelos átomos de oxigênio do polímero). Acima de uma certa concentração o sal encontra-se disperso na matriz de PEP propiciando a formação de agregados iônicos tendo, como consequência, uma diminuição na condutividade, devido a forças interiônicas, as quais afetam o movimento dos íons.

Para o PEO/LiClO<sub>4</sub> é observado um máximo de condutividade para fração molar do sal 0,1, com decréscimo posterior<sup>2</sup>. No entanto, para a borracha aqui estudada verifica-se uma estabilização. Como a borracha é um material amorfo, este comportamento pode ser causado por um melhor distribuição do sal não solvatado no filme.

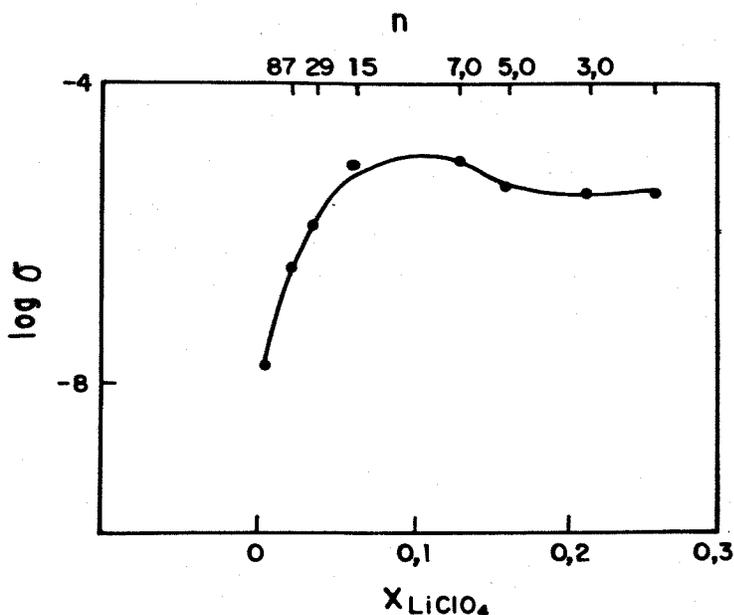
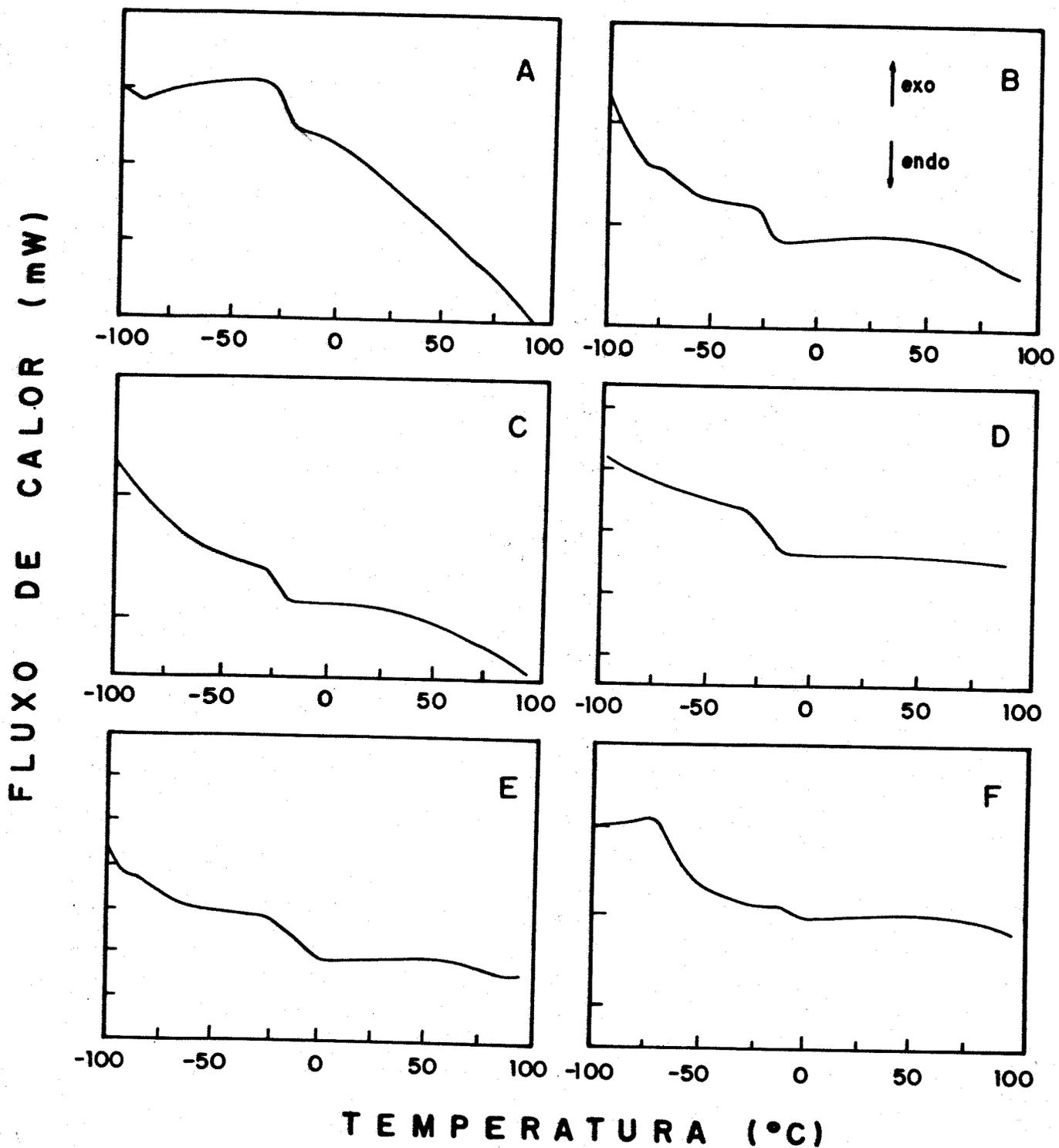


Figura 3 - Log da condutividade em função da fração molar do sal.

A figura 4 mostra os termogramas para a borracha pura e para as diferentes concentrações de sal. Para a borracha pura detecta-se uma temperatura de transição vítrea à  $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A medida que se adiciona o sal, ocorre um deslocamento da Tg para temperaturas mais altas. Nesse caso, a medida que aumenta a concentração do sal diminui a livre rotação em torno das ligações. Segundo alguns autores ocorre um ponto de reticulação "transitória"<sup>7</sup>. A variação de Tg em função da fração molar do sal é mostrada na figura 5.

Fotos de microscopia óptica, figura 6, mostram a presença de material cristalino apenas em frações molares a partir de 0,06 ( $n = 15,4$ ) onde a condutividade atinge seu valor máximo. Provavelmente essas regiões contêm perclorato de lítio não solvatado pelo polímero ou ocorre formação de um complexo polímero-sal. Deve-se considerar a concentração acima da qual ocorre essa separação de fases, pois isso afeta a parte óptica do dispositivo quando se trata da transmitância de luz.



**Figura 4** - Termogramas entre -100 a 100 °C, veloc. de aquecimento 10°C.min<sup>-1</sup>. A) borracha pura, B) fração molar 0,02; C) 0,04; D) 0,06; E) 0,13; F) 0,16.

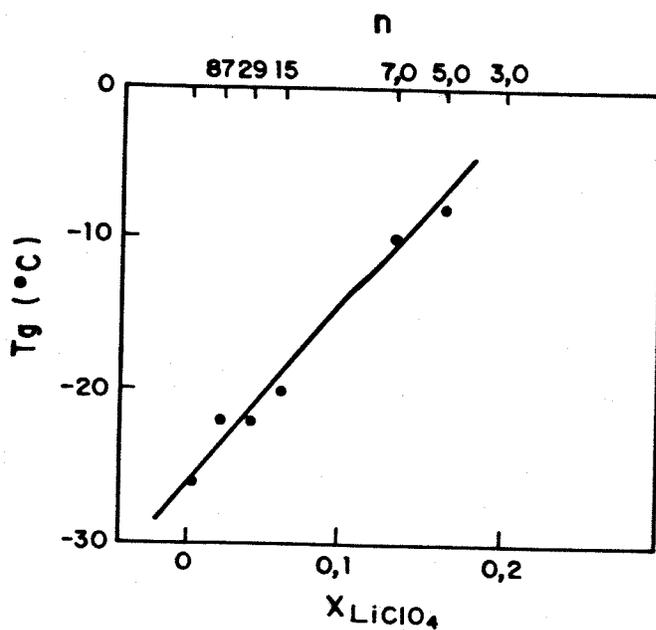


Figura 5 - Variação da  $T_g$  em função da fração molar do sal.



Figura 6 - Fotos de microscopia óptica (ampliação 100 x) para frações molares de sal no polímero, A) 0,13 e B) 0,16.

### III.4 - CONCLUSÕES

Tendo em vista a utilização do PEP/LiClO<sub>4</sub> como eletrólito sólido para a montagem do dispositivo, nesse capítulo fêz-se um breve estudo do material para encontrarmos uma concentração do sal onde o eletrólito apresentasse maior condutividade, levando em consideração também a transparência do mesmo, visando uma maior eficiência do dispositivo.

Medidas da condutividade pela técnica de impedância mostraram um aumento da condutividade em função da fração molar do sal passando por um máximo (fração molar 0,06) e tendendo a estabilização. Isto sugere uma complexação do sal pelo polímero até certa concentração. A partir daí o sal não complexado, mas dissolvido na matriz polimérica pode formar agregados iônicos, diminuindo a condutividade. Esse comportamento é semelhante ao sistema PEO/LiClO<sub>4</sub>. Esses dados podem ser confirmados por microscopia óptica, onde se verifica a separação de fases.

Neste trabalho o estudo da borracha Hydrin C como eletrólito polimérico foi realizado apenas de forma superficial, visando a sua utilização no dispositivo aqui desenvolvido. Um estudo mais preciso deste elastômero exige um trabalho experimental mais detalhado, o qual inclui medidas de condutividade em função da temperatura, estudos da interface elastômero/Lítio, caracterização da sua estabilidade eletroquímica, utilização de outros sais, etc. Contudo, este estudo detalhado não se enquadra nos objetivos desta tese.

### III.5 - BIBLIOGRAFIA

- 1-B.E. Fenton, J.M. Parker e P.V. Wright, *Polymer*, **14**(1973)589.
- 2-P.V. Wright, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **14**(1976)955.
- 3-M. Armand, J.M. Chaabagno, M. Duclot, *Second International Conference on Solid Electrolytes*, St. Andrews, Escócia, (1978).
- 4-M.A. Berthier, W. Gorecki, M. Minier, M. Armand, J. Chabagno e P. Rigaud, *Solid States Ionics*, **11**(1983)91.
- 5-J.M.G. Cowie e S.H. Cree, *Annv. Rev. Phys. Chem.*, **40**(1989)85.
- 6-B. Scrosati e Marina Mastragostino, Publicação Interna.
- 7-C.A. Vicent, *Progress in Solid State Chemistry*, **17**(1978)145.
- 8-M.A. Ratner, D.F. Shriver, *Chem. Rev.*, **88**(1988)109.
- 9-S.D. Gagnon, " Polyether Elastomers" em *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Kroschwitz, J.J. (Ed.), John Wiley & Sons, Second Edition, Vol. 6,(1986)307.
- 10-G. Goulart, *Tese de Doutorado*, Instituto Nacional Politécnica de Grenoble, Grenoble, França, 1992.



# **CAPÍTULO IV**

**ESTUDO DO DISPOSITIVO**

**POLI(ANILINA)/AZUL DA PRÚSSIA**

## IV.1 - INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da pesquisa de polímeros condutores deve-se às suas potenciais aplicações tecnológicas, sendo que as de maior interesse são as baterias<sup>1,2,3</sup> e dispositivos eletrocromáticos<sup>4,5,6</sup>. Outras aplicações têm sido citadas na literatura, como por exemplo, microeletrônica<sup>7</sup>, inibidores de corrosão para semicondutores<sup>8</sup>, sensores<sup>9</sup>, catálise<sup>10</sup>, material antiestático, usos medicinais.<sup>11</sup> A nível comercial, a Bridgestone-Seiko, no Japão, desenvolveu uma bateria recarregável tipo botão, utilizando a PANI como catodo.<sup>12</sup>

O interesse na pesquisa e desenvolvimento de dispositivos eletrocromáticos é devido às suas características cromáticas. Esses dispositivos podem ser ciclados de um estado escuro para transparente com aplicação de um potencial externo. Podem trabalhar de maneira a refletir ou transmitir a luz incidente. Geralmente o dispositivo é constituído de um material eletrocromático depositado sobre o eletrodo de trabalho e um contra-eletrodo com outro material eletroativo não exibindo variação de cor ou uma variação de cor complementar. Vários dispositivos baseados em transmissão de luz tem sido desenvolvidos.

Asaoka e cols.<sup>13</sup> estudaram um dispositivo com PANI e  $WO_3$ , em meio orgânico, solução 1M de  $LiClO_4$  em carbonato de propileno. A variação da transmitância foi de 80 a 30% e estável até  $10^5$  ciclos. Mastragostino e cols.<sup>14,15</sup> estudaram o dispositivo poli(3-metil-tiofeno) com eletrodo opticamente passivo utilizando como eletrólito  $LiClO_4$  em carbonato de propileno. Submetendo o dispositivo a pulsos de potencial de 2,5 a 4,0 V (*versus* Li) obteve-se uma variação de transmitância de 8 a 45% com tempo de pulso de 1s. O tempo de vida foi satisfatório e após  $2 \times 10^4$  pulsos de potencial o dispositivo manteve 80% das propriedades ópticas.

Vários materiais apresentam a característica eletrocromática, compostos orgânicos, óxidos inorgânicos, polímeros condutores, etc. No entanto, a montagem de um dispositivo com esses materiais exige alguns pré-requisitos. O principal foi citado anteriormente, é o fato dos materiais mudarem de coloração de maneira complementar. Quando um se reduz o outro se oxida com estados coloridos e descoloridos coincidentes. Outro aspecto é o

balanço de cargas, responsável pelo equilíbrio do processo redox entre os dois eletrodos. Isso pode ser controlado pela densidade de carga usada na eletrodeposição do material no eletrodo (medida em  $C.cm^{-2}$ ). Também é necessário que o processo redox nos dois eletrodos ocorra na mesma faixa de potencial. Outro aspecto é a escolha de eletrólito, líquido ou sólido.<sup>16</sup>

Nesse trabalho estudou-se um dispositivo PANI/AP e utilizou-se como eletrólito: a) solução contendo  $Na_2SO_4/H_2SO_4$  pH=1, b) solução contendo KCl 1,0M, pH=2,4 e c) eletrólito sólido poli(epicloridrina-co-óxido de etileno)/ $LiClO_4$ , (PEP/ $LiClO_4$ ).

#### IV.2 - PARTE EXPERIMENTAL

Após síntese da PANI e do AP, conforme descrito nos capítulos I e II, respectivamente, montou-se o dispositivo, o qual consistiu de PANI/ITO como eletrodo de trabalho e AP/ITO como contra eletrodo. Os eletrólitos utilizados foram soluções de a)  $Na_2SO_4/H_2SO_4$  (pH=1) e b) KCl 1,0M (pH=2,4).

O dispositivo sólido foi montado segundo a figura I e consistiu da sobreposição dos eletrodos PANI e AP contendo entre eles um filme de poli(epicloridrina-co-óxido de etileno)/ $LiClO_4$ .

O filme de PEP/ $LiClO_4$  usado como eletrólito foi preparado dissolvendo-se o polímero em THF (20 g.l<sup>-1</sup>) juntamente com  $LiClO_4$ . Filmes foram obtidos por evaporação do solvente sobre os eletrodos de PANI e AP.

Realizou-se medidas ópticas e elétricas utilizando-se a aparelhagem citada no capítulo I, além da cela mostrada na figura 2.

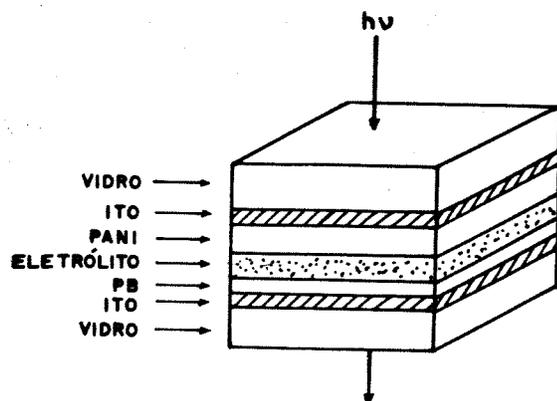


Figura 1 - Esquema do dispositivo estudado.

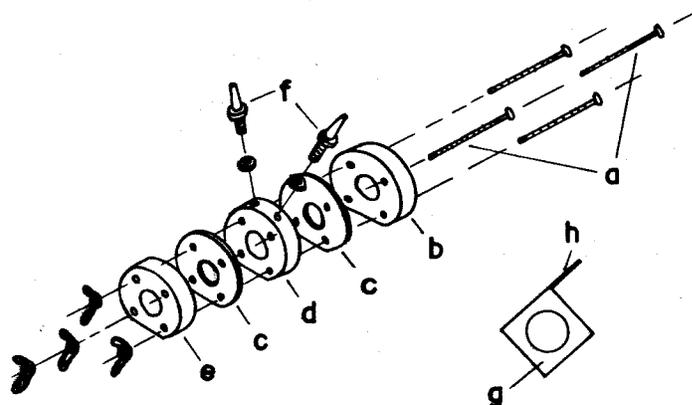


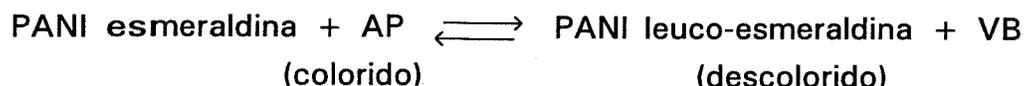
Figura 2 - Cella utilizada para medidas espectroeletróquímicas do dispositivo utilizando eletrólito líquido. a) parafusos, b) base suporte para eletrodo de trabalho, c) anel de vedação, d) base central contendo eletrólito, e) base suporte para contra-eletrodo, f) tampas, g) eletrodos trabalho/contra-eletrodo, h) contato elétrico.

### IV.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados resultados referentes ao estudo da estabilização óptica e elétrica do dispositivo ITO/PANI/AP/ITO, variando-se o eletrólito.

#### IV.3.1 - DISPOSITIVO PANI/AP UTILIZANDO ELETRÓLITO LÍQUIDO: SOLUÇÃO AQUOSA CONTENDO 0,5M $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ , pH = 1.

Montou-se o dispositivo de modo que os eletrodos estivessem dispostos a uma distância de 2mm, submetendo-o à ciclagens entre os estados colorido (PANI esmeraldina e AP) e descolorido (PANI leuco-esmeraldina e VB), conforme esquema abaixo.



Para este dispositivo realizou-se um estudo em luz policromática (700 a 340 nm), submetendo-o a 250 pulsos de potencial com  $\Delta V$  de 0,3 a -1,9 V com a duração de 10s. Este tempo é suficiente para a corrente e a transmitância atingirem um patamar, como pode ser verificado pela figura 3a. Os dados referentes as cargas de clareamento, eficiência coulômbica e valores de transmitância são mostrados na Tabela I.

As figuras 3a e b mostram, respectivamente, a variação da corrente e da transmitância após 250 pulsos de potencial,  $\Delta V$  de 0,3 a -1,9V em relação ao eletrodo PANI/ITO.

Verifica-se que a carga de clareamento decresce de  $\cong 20\%$  após 250 pulsos de potencial e a eficiência é de  $\cong 88\%$ . A transmitância varia de 37 a 28% indicando que a medida que o dispositivo é pulsado, a coloração amarela tende a ficar mais escura e a verde mais clara. No entanto, verifica-se que  $T_i = T_f$ , ou seja, após duplo pulso de potencial a transmitância retorna ao valor inicial. A perda da estabilidade óptica e

elétrica podem ser influenciadas por vários fatores. Nesse caso o fato do AP estar sendo pulsado em solução aquosa contendo íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{pH}=1$  pode afetar o seu processo redox nesse intervalo de tempo e conseqüentemente o equilíbrio de cargas entre os dois eletrodos. Dependendo da morfologia do filme depositado, a inserção dos íons  $\text{Na}^+$  pode ser afetada. Além disso há possibilidade de ocorrer uma competição entre os íons  $\text{H}^+$  e  $\text{Na}^+$ .

Os potenciais foram checados em relação ao ECS, conforme a tabela 2, verifica-se que 6s após o primeiro pulso ( $\Delta V$  de 0,3 a -1,9V), a PANI está a -0,45V, o AP a 1,45V (*versus* ECS) e a transmitância é máxima. No pulso inverso a PANI encontra-se a 0,5V e o AP a 0,2V (*versus* ECS), com um mínimo de transmitância. Apesar do controle de potencial, os eletrodos podem estar submetidos, em alguns instantes a altos níveis de oxidação levando a uma degradação lenta e irreversível.

**Tabela 1** -  $Q_c$  (carga de clareamento),  $\eta$  (eficiência coulômbica), transmitância inicial (0,3V), intermediária (-1,9V) e final (0,3V), respectivamente, para o dispositivo sob duplo pulso de potencial,  $t=10s$ .

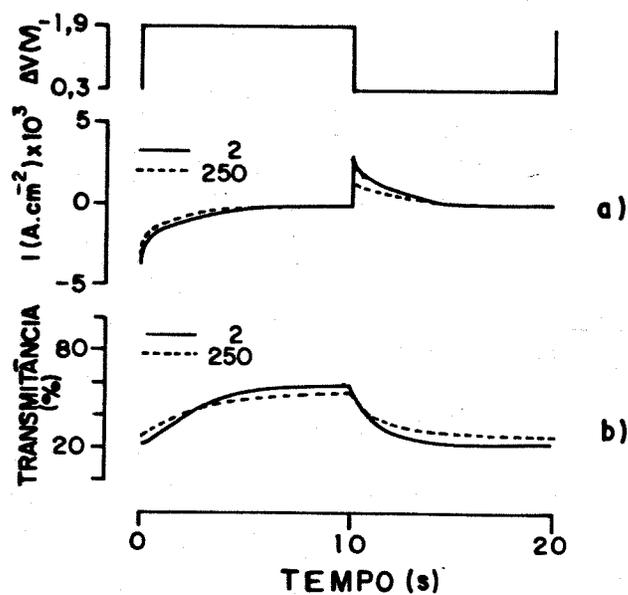
nº de pulsos	$Q_c$ (mC.cm <sup>-2</sup> )	$\eta$ (%)	Ti (%)	Tm (%)	Tf (%)
2	6.0	88.0	22	59	22
25	6.0	89.0	24	59	24
60	6.1	87.0	24	62	24
100	6.0	89.0	23	61	23
150	5.7	93.0	23	60	23
200	5.2	86.0	24	58	24
250	4.4	86.0	27	55	28

A figura 4 mostra o espectro de absorção do dispositivo nos estados colorido e descolorido após 250 pulsos. O intervalo entre as bandas de absorção indica a janela de transmitância acima de 500 nm. Com um contraste cromático de  $\cong 35\%$  na região de 600nm. Tem-se nesse caso, uma soma de absorções dos dois materiais.

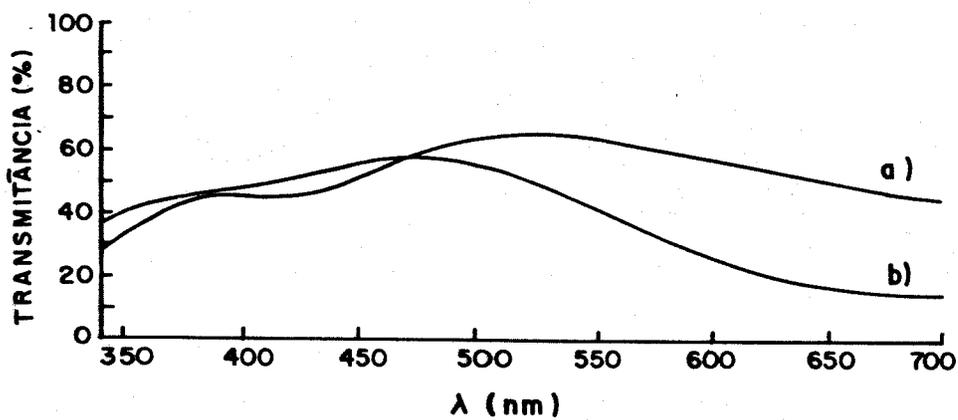
**Tabela 2** - Valores de potenciais dos eletrodos PANI/ITO e AP/ITO em relação ao ECS durante duplo pulso de potencial para o dispositivo.

$\Delta V$ (V)	t (s)	PANI/ITO (V)	AP-VB/ITO (V)
-1.9	0.2	-0.20	1.7
	0.4	-0.33	1.57
	1.0	-0.33	1.57
	2.0	-0.32	1.58
	3.0	-0.29	1.61
	4.0	-0.26	1.64
	5.0	-0.25	1.65
	6.0	-0.27	1.67
	7.0	-0.32	1.58
	8.0	-0.38	1.52
	9.0	-0.43	1.47
	10.0	-0.45	1.45
	0.3	10.4	0.63
11.0		0.74	0.44
12.0		0.77	0.47
13.0		0.77	0.47
14.0		0.73	0.43
15.0		0.61	0.31
16.0		0.55	0.25
17.0		0.52	0.22
18.0		0.51	0.21
19.0		0.51	0.21
20.0	0.51	0.21	

Realizou-se um estudo de voltametria cíclica para o dispositivo na mesma faixa de potencial. O voltamograma é mostrado na figura 5 e observa-se um par de picos redox . A variação da transmitância para o dispositivo durante a voltametria é mostrada na figura 6c, juntamente com a variação da transmitância para filmes de PANI e AP, separadamente. Se compararmos os valores de transmitância referente ao dispositivo com os materiais separadamente, observa-se que temos uma perda de absorção no clareamento mas um ganho no escurecimento.



**Figura 3** - a) variação da corrente, b) variação da transmitância, luz policromática, para o dispositivo após 2 e 250 pulsos de potencial,  $\Delta V$  de 0,3 a -1,9V,  $t=10$ s.



**Figura 4** - Espectro de absorção do dispositivo após 250 pulsos de potencial para os estados a) descoloridos ( $\Delta V = -1,9V$ ) e b) colorido ( $\Delta V = 0,3V$ ).

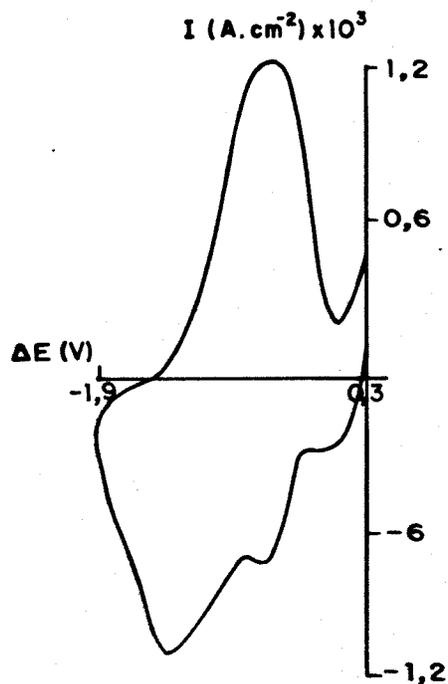


Figura 5 - Voltamograma do dispositivo com  $\Delta V$  de 0,3 a -1,9V,  $50 \text{ mV.s}^{-1}$ ,  $Q=6,4\text{mC.cm}^{-2}$ .

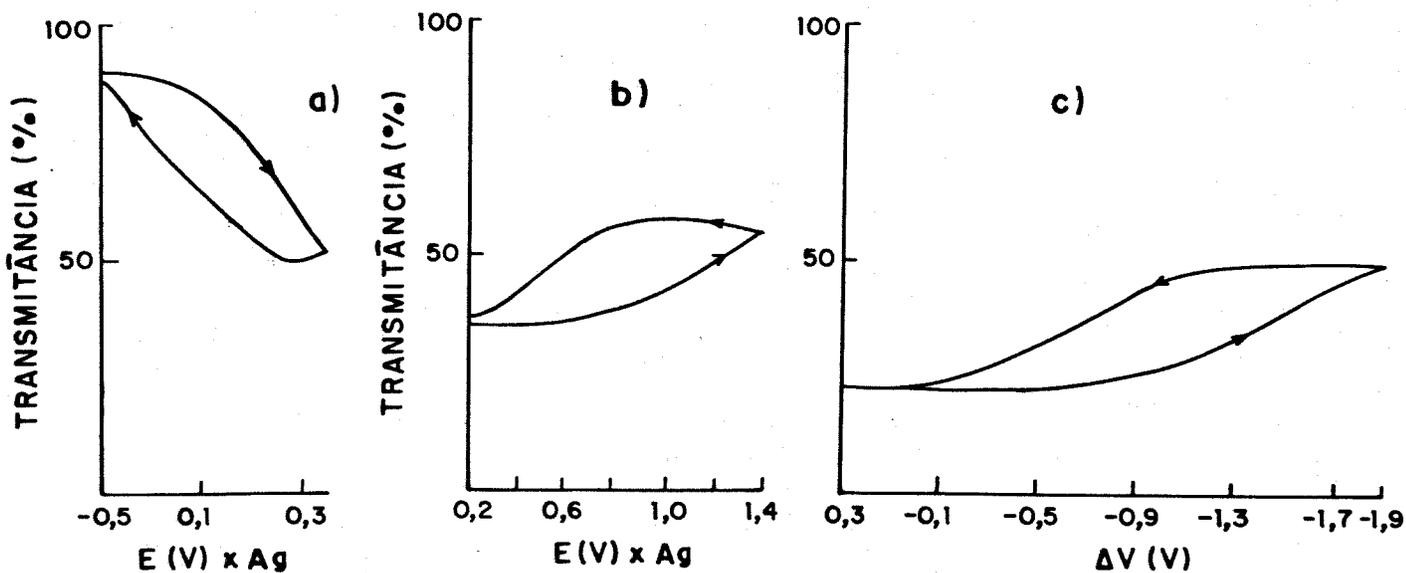


Figura 6 - Variação da transmitância (lua policromática, 700 a 340 nm) com o potencial durante voltametria cíclica, a) filmes de PANI, b) filmes de AP e c) dispositivo.

De acordo com a literatura<sup>10,13,14</sup> a estabilidade do AP pode variar na presença de íons potássio. Com o intuito de testar essa hipótese substituiu-se o eletrólito pela solução KCl/HCl (pH=2,4) utilizando-se luz monocromática 650nm.

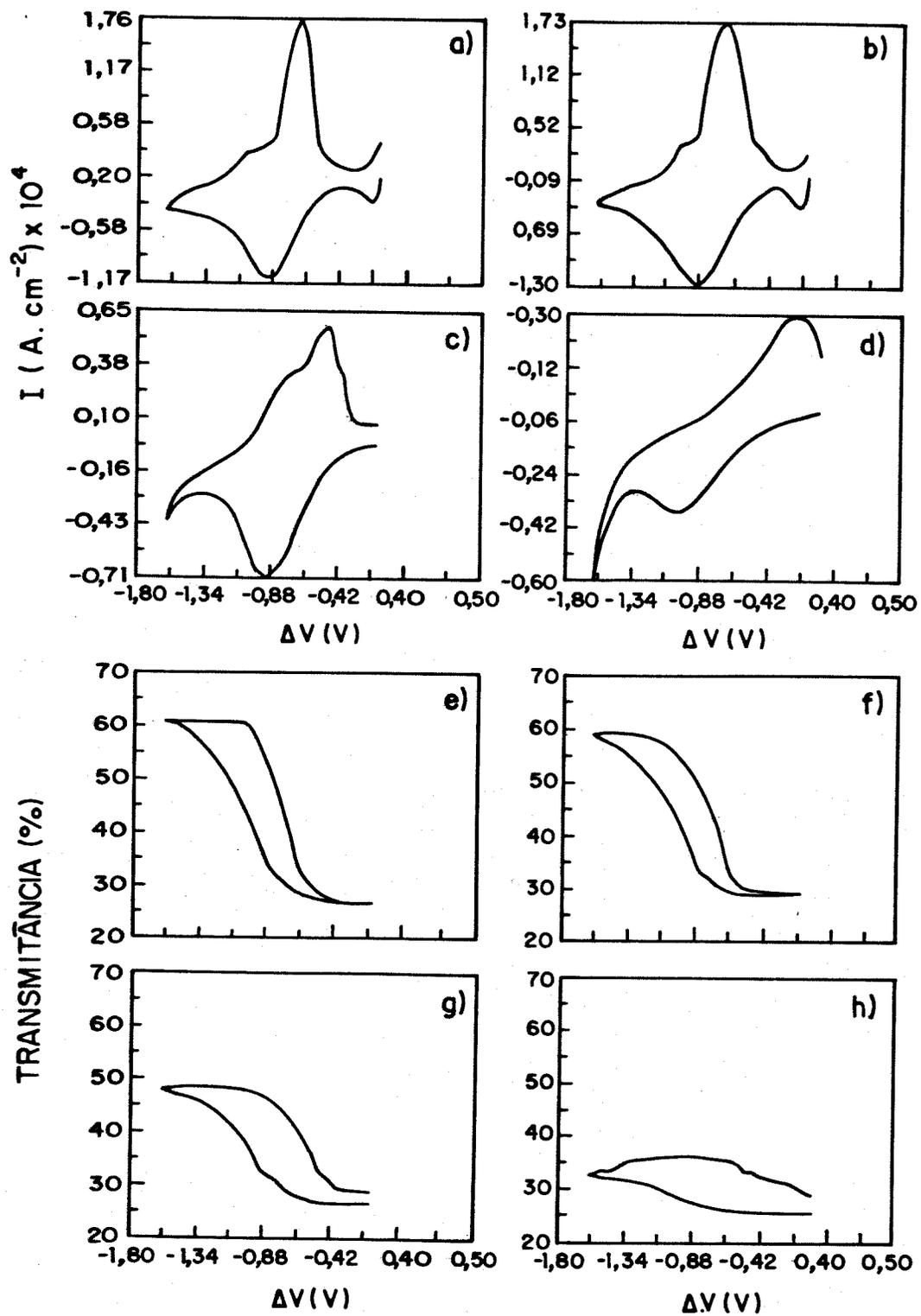
#### IV.3.2-DISPOSITIVO PANI/AP UTILIZANDO ELETRÓLITO LÍQUIDO SOLUÇÃO KCl/HCl PH= 2,4

Nesse experimento estudou-se o dispositivo PANI/AP em luz monocromática, 650 nm. Como o eletrólito, foi mudado, checkou-se novamente os potenciais em relação ao ECS. Nesse caso variou-se os potenciais na faixa de -0,15 a -1,6V. Durante as medidas de cronoamperometria e voltametria cíclica com variação de potencial de -0,15V a PANI apresenta coloração verde (0,45V *versus* ECS) e o AP coloração azul (0,6V *versus* ECS). Com variação de 1,6V a PANI torna-se amarelo transparente (-0,2V *versus* ECS) e o AP verde claro (1,4V *versus* ECS).

Realizou-se medidas espectroeletróquímicas de voltametria cíclica intercaladas à medidas cronoamperométricas para verificarmos a estabilidade óptica e elétrica do dispositivo. As variações das cargas são mostradas na tabela 3.

A figura 7 mostra a variação da corrente e da transmitância durante o experimento. Verifica-se pouca variação do voltamograma após 700 e 4200 pulsos de potencial. Já no caso do voltamograma após  $1.24 \times 10^4$  pulsos, nota-se um deslocamento do pico anódico e esse comportamento é mais acentuado no voltamograma referente a  $1.59 \times 10^4$  pulsos, para os picos anódicos e catódicos. Ou seja, o sistema perde eletroatividade e torna-se menos reversível. A transmitância, apresenta o mesmo comportamento, com um  $\Delta T$  inicial de 50% e final de 10%.

Tanto no que se refere à parte óptica quanto à parte elétrica verifica-se um grande avanço em relação ao dispositivo apresentado anteriormente, com maior contraste cromático, maior estabilidade. Por análise dos dados obtidos não é possível afirmar com certeza qual o fator responsável pela maior reversibilidade do processo redox. No entanto, os



**Figura 7** - Voltamograma do dispositivo a  $20 \text{ mV.s}^{-1}$  com  $\Delta V$  de  $-0,15$  a  $1,6 \text{ V}$  após, a)700, b)4200, c)12400, d)15900 pulsos de potencial; variação da transmitância (650nm) com o potencial após e)700, f)4200, g)12400, h)15900 pulsos de potencial.

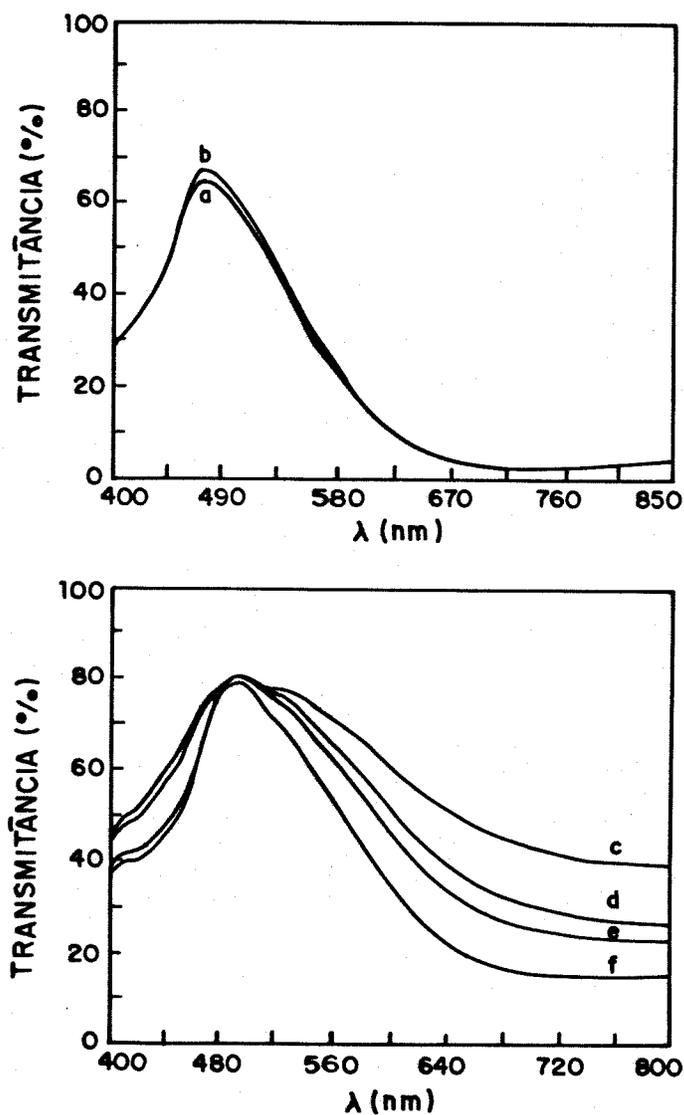
dados sugerem que isto se deve principalmente ao AP. A síntese galvanostática com baixa densidade de corrente tem como consequência filmes mais aderentes; a inserção de íons  $K^+$  é favorecida mesmo em soluções de pH baixo, devido ao seu raio iônico.

**Tabela 3** - Dados do dispositivo referentes a parte elétrica com pulsos de potencial,  $t=10s$  e voltametria cíclica a  $20\text{ mv}\cdot\text{s}^{-1}$  com  $\Delta V$  de  $-0,15$  a  $1,6V$ .

nº de pulsos	pulsos de potencial		voltametria cíclica	
	$Q_c$ ( $\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	$Q_e$ ( $\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	$Q_c$ ( $\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	$Q_e$ ( $\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ )
1	5.3	4.2	6.0	4.3
700	4.6	2.9	4.0	2.8
2200	4.2	2.7	3.9	2.7
4200	3.7	2.4	4.0	3.3
8200	3.7	2.0	4.8	1.2
10400	3.3	1.7	3.1	1.3
12400	2.9	1.2	3.0	0.8
13900	2.5	0.5	2.0	0.6
15900	1.8	0.3	1.5	0.5

Realizou-se experimento para verificar a memória óptica do dispositivo. Montou-se o dispositivo com PANI polarizada a  $450\text{ mV}$  (verde) e o AP a  $600\text{ mV}$  (azul escuro). Mediu-se os espectros na região do visível no início e após 10 horas em circuito aberto, figura 8a. Em seguida polarizou-se o dispositivo de modo que a PANI se encontrasse em sua forma reduzida (amarelo-transparente) e o AP em sua coloração verde clara. Registrou-se os espectros como mostra a figura 8b. Após uma hora em circuito aberto verifica-se uma queda na transmitância na região de  $500$  a  $800\text{ nm}$ . Nota-se uma banda larga a  $530\text{nm}$  a qual diminui com o tempo. Esse fato está relacionando à mudança de coloração e conseqüentemente às transições eletrônicas no meio do *gap* e a formação de estados bipolaron provenientes de estados polaron. Após 11 horas em circuito aberto não se verifica

nenhuma variação no espectro. Comparando-se as figuras 8a e b verifica-se que o material claro quando em circuito aberto não adquire a coloração escura original. Isso pode ser explicado pela presença de  $O_2$  na solução e com a oxidação irreversível das espécies responsáveis pela coloração clara.



**Figura 8** - Variação da transmitância de 850 a 400 nm para o dispositivo: no estado colorido a) no início, b) após 10 h; estado descolorido c) 1h, d) 2h, e) 3h e f) 11h em circuito aberto.

### IV.3.3 - DISPOSITIVO PANI/AP UTILIZANDO ELETRÓLITO SÓLIDO, POLI(EPICLORIDRINA-CO-ÓXIDO DE ETILENO)/LiClO<sub>4</sub>, PEP/LiClO<sub>4</sub>.

Filmes de PANI e AP foram sintetizados eletroquimicamente sobre ITO com equilíbrio de cargas entre os eletrodos, com espessura de 0,3 e 0,2  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Fez-se um filme do eletrólito sólido sobre os eletrodos por evaporação de uma solução contendo PEP/LiClO<sub>4</sub> em tetrahydrofurano. Montou-se o dispositivo pressionando-se ambos os eletrodos com o eletrólito funcionando como adesivo. A espessura do eletrólito é de 2,0 a 3,0  $\mu\text{m}$ . As figuras 9a e b mostram os espectros de transmitância de 400 a 850nm para o dispositivo submetido a um potencial,  $\Delta V = -0,1\text{V}$  colorido (azul escuro) PANI oxidada e AP;  $\Delta V = -1,7\text{V}$  forma clara (verde claro) PANI reduzida e verde de Berlin. Os potenciais foram checados em relação ao ECS. Os espectros obtidos são superposição dos espectros dos componentes e mostram um alto contraste cromático na região 600 a 850 nm (50% de variação de transmitância a 650 nm).

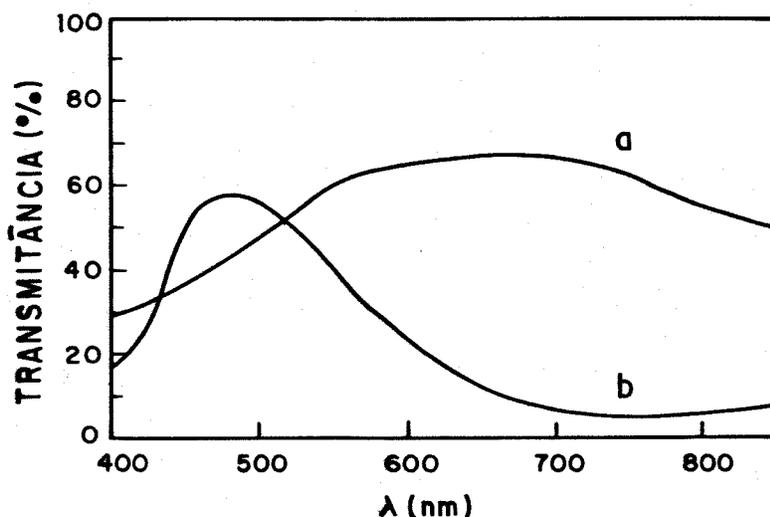
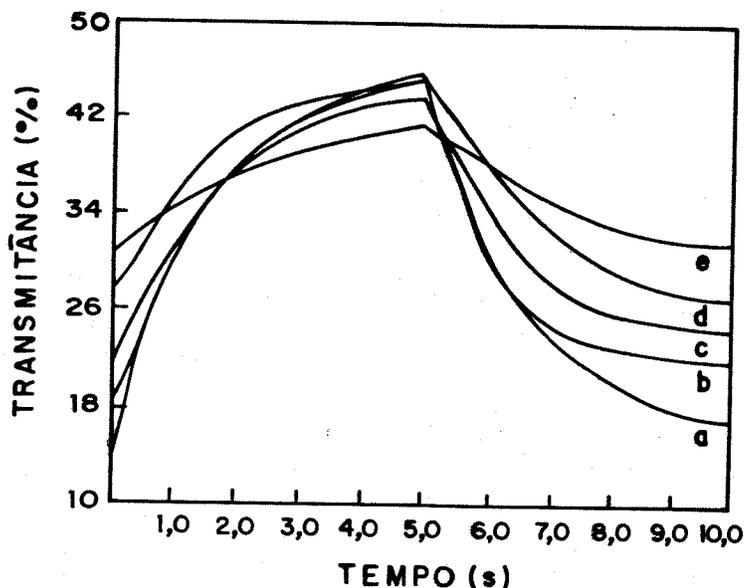


Figura 9 - Espectros de transmitância de 400 a 850 nm para dispositivo no estado claro (curva a) e escuro (curva b).

Com o objetivo de caracterizar o dispositivo, estudou-se seu comportamento sob repetidos pulsos duplos de potencial associados à medidas ópticas ( luz monocromática 650 nm). Variou-se o tempo de aplicação dos

pulsos de potencial e verificou-se que o tempo de 5s é suficiente para a estabilização da corrente e da transmitância. Por aplicação de  $3,5 \times 10^3$  pulsos de potencial de -0,1 a -1,7 V, mantendo-se o potencial por 5s observa-se as variações de transmitância mostradas na figura 10.



**Figura 10** - Variação da transmitância a 650nm em função do tempo sob repetidos duplos pulsos de potencial após a) 1, b) 500, c) 1000, d) 2000, e) 3500 pulsos.

Com  $\Delta V = 0,1V$  tem-se a PANI oxidada e AP, contudo a transmitância é baixa (14%). Após o primeiro pulso para  $\Delta V = 1,7V$  tem-se a PANI reduzida e o AP oxidado para verde de Berlin, com um aumento da transmitância para 46%. A carga consumida nesse processo é de  $6,0mC.cm^{-2}$ . No processo inverso, a carga consumida é de  $5,1mC.cm^{-2}$ . A eficiência coulômbica do processo é de aproximadamente 80%. A tabela 4 mostra os valores de transmitância máxima e mínima em luz monocromática, durante o experimento, juntamente com as cargas envolvidas nos processos. Após  $3,5 \times 10^3$  pulsos, as cargas de redução e oxidação são 2,5 e  $1,5mC.cm^{-2}$ , respectivamente, com a eficiência coulômbica de 60%, e valores de transmitância de 31 e 40%, respectivamente. Após este número de pulsos a distinção visual de coloração torna-se

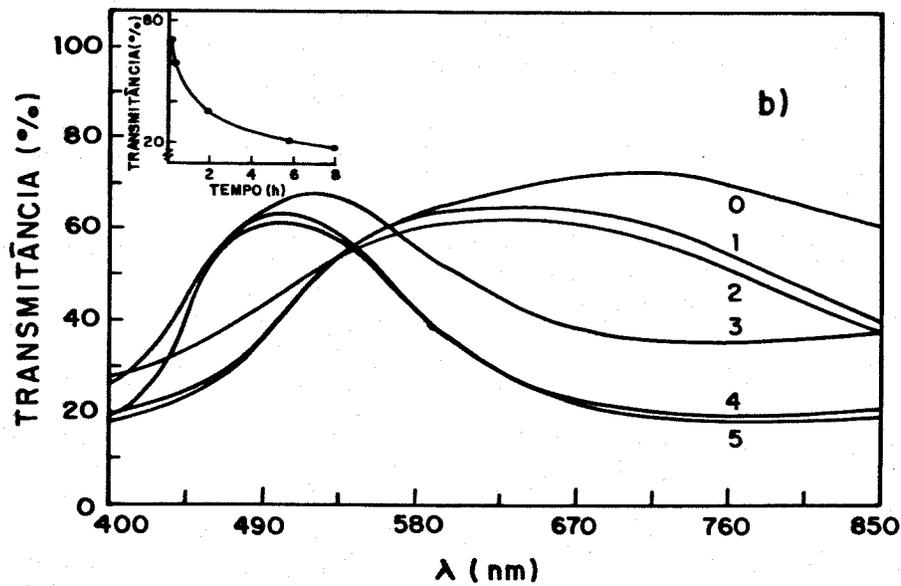
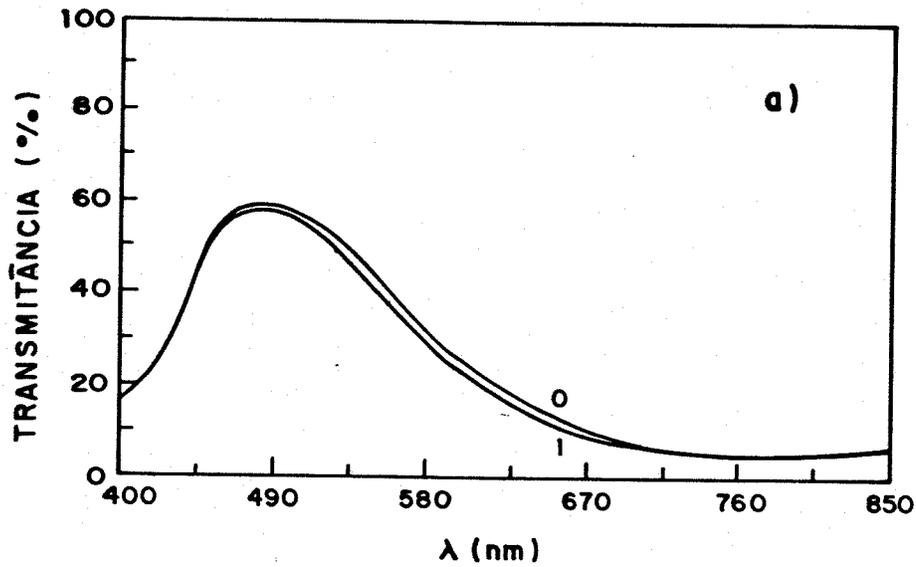
difficil. A eficiência electrocrômica a 650nm para o processo de clareamento para o primeiro pulso é de  $86,7\text{cm}^2.\text{C}^{-1}$ , caindo para  $44,3\text{cm}^2.\text{C}^{-1}$  após  $3,5 \times 10^3$  pulsos.

**Tabela 4** - Variação da transmitância (650nm) e da carga elétrica durante repetidos pulsos de potencial (-0,1 a 1,7V,  $t=5\text{s}$ ).  $T_i(\%)$  e  $T_f(\%)$  são transmitâncias máxima e mínima;  $Q_c$  e  $Q_e$  são cargas ( $\text{mC}.\text{cm}^{-2}$ ) nos processos claros e escuro.

nº de pulsos	$T_i(\%)$	$T_f(\%)$	$\Delta T(\%)$	$Q_c(\text{mC}.\text{cm}^{-2})$	$Q_e(\text{mC}.\text{cm}^{-2})$
1	14	46	32	6.0	5.1
500	19	46	27	5.6	4.7
1000	22	40	18	4.5	3.2
2000	28	42	14	3.2	2.3
3500	31	40	9	2.5	1.5

O decréscimo do contraste cromático observado durante repetidos pulsos de potencial pode ser causado pela baixa eficiência do processo redox.

A estabilidade do dispositivo utilizando eletrólito sólido pode ser influenciada pelas propriedades do eletrólito, como por exemplo, o controle da concentração do sal, o cátion que constitui o sal, a velocidade e a temperatura em que o eletrólito é obtido, visando obter um máximo de coordenação polímero/sal e nesse caso o máximo de transparência do filme. Estudou-se a memória óptica do dispositivo, como mostram as figuras 11a e b. O estado colorido do dispositivo não mostra nenhuma variação após 10 horas em circuito aberto. Isso indica que a forma oxidada da PANI e o AP são estáveis sob essas condições. A forma clara mostra uma pronunciada variação no espectro após 10 minutos, tendendo a tornar-se colorida após 6 horas em circuito aberto, evidenciado pela curva inserida na figura 11b. Isso indica a baixa estabilidade cromática da forma reduzida da PANI e do Verde de Berlin, em circuito aberto.



**Figura 11** - Variações espectrais do dispositivo em função do tempo em circuito aberto: a) estado colorido: início(0) e após 10 h (1); b) estado claro: início(0), 10 min(1), 20min(2), 2h(3), 6h(4) e 8h(5). A curva inserida mostra a variação da transmitância em função do tempo (650nm).

#### IV.4 - CONCLUSÕES

Nesse capítulo foi apresentada a utilização da PANI em dispositivos eletrocromicos utilizando o AP como contra eletrodo e variando-se o eletrólito líquido e sólido.

Verificou-se que o tempo de vida do dispositivo depende de fatores como: equilíbrio de cargas entre os eletrodos, as mudanças de colorações simultâneas, com a reação de redução e de oxidação inversas ocorrendo em uma mesma faixa de potencial, e do eletrólito.

O estudo do dispositivo utilizando como eletrólito uma solução  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  (pH=1,0), mostrou que o mesmo é estável até 250 pulsos de potencial com contraste cromático de  $\cong 40\%$ , mantendo 70% das propriedades iniciais. No entanto, quando variou-se o eletrólito para solução de KCl (pH=2,4) e sintetizou-se filmes de AP galvanostaticamente, o tempo de vida do dispositivo estendeu-se para  $1,59 \times 10^4$  pulsos. Os dados sugerem ser o AP responsável por essa variação.

O dispositivo utilizando eletrólito sólido PEP/ $\text{LiClO}_4$  mostrou-se estável até  $3 \times 10^3$  pulsos de potencial, entretanto esses dados podem ser melhorados após uma caracterização mais profunda do eletrólito, conforme comentado no capítulo III.

A memória óptica do dispositivo, independente do eletrólito, comporta-se como no caso dos dois materiais separados, estável no estado escuro e a coloração clara tendendo à escura de maneira irreversível.

De um modo geral os resultados foram satisfatórios, sendo viável um estudo mais detalhado do eletrólito sólido visando melhorar as características do dispositivo.

#### IV.5 - BIBLIOGRAFIA

- 1-T. Osaka, S. Ogano e K. Naoi, *J. Electrochem. Soc.*, **136**(1989)306.
- 2-N.L.D. Somasini e A. G. MacDiarmid, *J. Appl. Electrochem.*, **18**(1988)92.
- 3-F. Goto, K. Abe, K. Okabayashi, T. Yoshida e H. Morimoto, *J. Power Sources*, **20**(1987)243.
- 4-M. Mastragostino, A.M. Marinangeli, A. Corradini e S. Giacobbe, *Synth. Met.*, **28**(1989)C501.
- 5-T. Kobayashi, H. Yoneyama e H. Tamura, *J. Electroanal. Chem.* **161**(1984)419.
- 6-F. Garnier, G. Tourillon, M. Gazard e J.E. Dubois, *J. Electroanal. Chem.*, **148**(1983)299.
- 7-E.P. Lofton, J.W. Thackeray e M.S. Wrighton, *J. Phys. Chem.*, **90**(1986)6080.
- 8-R. Noufi, A.J. Nozik, J. White e L.F. Warren, *J. Electrochem. Soc.*, **129**(1982)226.
- 9-M. Josowicz e J. Janata, *J. Anal. Chem.*, **58**(1986)514.
- 10-R.A. Bull, F.R. Fan e A.J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, **131**(1984)687.
- 11-J. Heinze, *Synth. Met.*, **41**(1991)2805.
- 12-T. Nakajima e T. Kawagoe, *Synth. Met.*, **28**(1989)C626.
- 13-T. Asaoka e K. Okabayashi, T. Abe, T. Toshiba, 40, ISE Mtg. Kyoto 1989, Emt. Abs., 1245.
- 14-A. Corradini, A.M. Marinangeli, M. Mastragostino, *Electrochim. Acta*, **11**(1990)1757.
- 15-C. Arbizzani, M. Mastragostino, S. Passerini, R. Pileggi e B. Scrosati, *Electrochem. Acta*, **5**(1991)837.
- 16-K. Bange e T. Gambke, *Adv. Mater.*, **2**(1990)10.

## CONCLUSÕES GERAIS

Neste trabalho estudou-se um dispositivo electrocrômico utilizando PANI como eletrodo de trabalho e AP como contra eletrodo separados por um eletrólito líquido ou sólido.

A síntese electroquímica da PANI sobre ITO mostrou-se uma técnica promissora obtendo-se um filmes aderentes de coloração verde. Com o objetivo de estudar um eletrólito sólido, depositou-se filmes de Acetato de Celulose sobre filmes de PANI e fez-se a caracterização espectroelectroquímica. Verificou-se que a presença de filmes de AC não alteraram a eletroatividade da PANI. Em experimentos de voltametria cíclica PANI/AC apresentou dois pares de picos redox bem definidos, igualmente à PANI. A estimativa da ordem de grandeza dos coeficientes de difusão das espécies eletroativas para filmes de PANI e PANI/AC foi de  $10^{-10}$  a  $10^{-11}$   $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ .

Do ponto de vista óptico, a PANI/AC apresenta boa estabilidade quando submetida a ciclos de coloração/descoloração com excelente contraste cromático, 60%, principalmente na região de 650 nm, variando de amarelo transparente para verde e azul. As diferentes colorações, como consequência do processo redox, correspondem a diferentes absorções na região do visível devido a formação de estados polarons e bipolarons. A memória óptica mostra-se excelente para o estado escuro e o estado claro tende a ficar escuro, em circuito aberto, principalmente na presença de  $\text{O}_2$ .

Entretanto não foi possível utilizar o Acetato de Celulose encharcado com a solução eletrolítica na montagem do dispositivo, pois a medida que o dispositivo era submetido a sucessivos pulsos de potencial, o solvente evaporava tornando-se necessário encharcá-lo novamente.

Filmes de AP sintetizados electroquimicamente formam uma camada azul aderente à superfície do eletrodo de trabalho. Voltametria cíclica desses filmes entre -0,4 e 1,4 V (*versus* ECS) mostra dois sistemas de picos redox bem definidos e o material passa de totalmente reduzido para totalmente oxidado. Entretanto quando associadas a medidas ópticas verifica-se mudança de coloração de transparente passando para azul, verde claro e amarelo. Quando submetidos a ciclos de coloração/descoloração entre

azul e verde claro apresentam uma boa estabilidade óptica e elétrica até 100 pulsos de potencial. No entanto, como o eletrólito é uma solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ , pH 1,0; o número de pulsos pode estar sendo influenciado por uma possível competição entre íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{H}^+$  durante o processo de redução.

A variação dos espectros na região do visível para os estados claros (verde de Berlin) e escuros (azul da Prússia) mostram absorções referentes a transferência de carga e transferência de carga metal-ligante.

Memória óptica de filmes de AP comporta-se como no caso de filmes de PANI, com o estado escuro estável e o estado claro oxidando-se em circuito aberto. No entanto, esse material apresenta os requisitos essenciais para a montagem de um dispositivo eletrocromico com a PANI.

O estudo do eletrólito sólido  $\text{PEP}/\text{LiClO}_4$  mostrou que a condutividade iônica e a  $T_g$  variam com a concentração do sal. Além disso deve-se controlar a mesma para ser utilizada no dispositivo quando o objetivo é a variação de transmissão de luz, pois acima de uma certa concentração observa-se separação de fases no filme.

Estudou-se o dispositivo ITO/PANI/AP/ITO utilizando-se eletrólitos líquidos  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  pH = 1,0 (luz policromática 700 a 340 nm) e KCl pH = 2,4 (luz monocromática 650 nm). Em ambos casos o dispositivo apresentou contraste cromático de  $\cong 50\%$  entre os estados claro e escuro.

Através do estudo espectroeletroquímico do dispositivo verificou-se uma maior estabilidade óptica e elétrica quando utilizou-se KCl em relação ao  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ . Os resultados sugerem uma maior estabilização do processo redox do contra eletrodo.

A memória em circuito aberto apresenta o mesmo comportamento dos materiais separadamente; estável no estado colorido e o estado claro tendendo a escurecer-se em circuito aberto.

O estudo do dispositivo utilizando eletrólito sólido foi satisfatório, apresentando-se estável até  $1 \times 10^3$  pulsos de potencial, com uma diminuição nos valores da carga e da transmitância após  $3,5 \times 10^3$  pulsos de potencial.

De modo geral, este estudo mostrou a viabilidade de aplicação da PANI em dispositivos eletrocromicos utilizando como contra eletrodo o AP; além de explorar-se os processos de oxidação do AP, obtendo-se uma variação

de cor de azul para verde claro. O dispositivo estudado apresenta boas perspectivas para uma aplicação tecnológica.