



Universidade Estadual



1150055560



T/UNICAMP R355s 2

S

Instituto de Química

**Síntese de Tiofenos Substituídos e  
Eletrodeposição de Filmes Poliméricos para  
Aplicação em Dispositivos Eletrocrômicos**

Tese de Doutorado

**Adriana Santos Ribeiro**

Orientador: Prof. Marco-Aurelio De Paoli

Co-orientador: Prof. Pedro Faria dos S. Filho

Laboratório de Polímeros Condutores e Reciclagem

Campinas, maio de 2003

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL

200373057

UNIDADE	<u>IQ</u>
Nº CHAMADA	<u>T/UNICAMP</u>
	<u>R354s</u>
V	EX
TCMBO BCI	<u>55560</u>
PROC.	<u>16-124103</u>
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	<u>R\$11,00</u>
DATA	<u>02/09/03</u>
Nº CPD	

Rib. n.º 299335

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA  
UNICAMP**

R354s

Ribeiro, Adriana Santos  
Síntese de tiofenos substituídos e  
eletrodeposição de filmes poliméricos para  
aplicação em dispositivos eletrocromicos / Adriana  
Santos Ribeiro. – Campinas, SP: [s.n], 2003.

Orientador: Marco-Aurélio De Paoli.  
Co-orientador: Pedro Faria dos Santos Filho.

Tese (doutorado) – Universidade  
Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Derivados de poli(tiofeno) substituídos.
2. Eletrocromismo. 3. Eletropolimerização.
4. Dispositivos eletrocromicos. I. De Paoli, Marco-Aurelio. II. Santos Filho, Pedro Faria dos.
- III. Universidade Estadual de Campinas. IV. Título.

Ao meu amor Tonholo e a minha "molécula sapécula" Marininha.

Aos meus pais *Geralda e Marsyrío (In Memoriam)*  
e as minhas irmãs Rosane e Rosália.

"Você não sabe o quanto eu caminhei  
Pra chegar até aqui  
Percorri milhas e milhas antes de dormir  
Eu não cochilei  
Os mais belos montes escalei  
Nas noites escuras de frio chorei

A vida ensina e o tempo traz o tom  
Pra nascer uma canção  
Com a fé do dia-a-dia encontrar a solução..."

A estrada, Cidade Negra.

"Um ser humano é uma expressão da vida, que traz a luz e reflete o amor, em qualquer dimensão que resolva tocar, em qualquer forma que deseje assumir. A humanidade não é uma descrição física, é uma meta espiritual; não é uma coisa que nos é dada, é algo que conquistamos"

Richard Bach

Em homenagem ao querido amigo Wilson Gazotti (Toy),  
que nos deixou de maneira tão repentina...

Saudades de todos do LPCR.

22/04/2003

## Agradecimentos

ao Prof. Marco pelas válidas discussões sobre o trabalho, pela amizade e confiança, e, além disso por ter sido um pouco "pai" durante o período que morei em Campinas;

ao Prof. Pedro pela co-orientação;

a Profa. Lucia Baptistella pela supervisão durante a minha participação no programa de estágio docente e pelo carinho e amizade durante a nossa convivência;

Ao Toy pela amizade, pelos ensinamentos transmitidos e pelas valiosas sugestões e trabalho em conjunto;

A Viviane pela ajuda na parte experimental deste trabalho e pela experiência como minha aluna de Iniciação Científica;

A Fabi OCampos por ter sido uma amiga-irmã, pelas horas de alegria, de ressaca, pelos "galhos" quebrados, pela atenção como "tia" da Marininha, enfim, por ter sido minha companheira em todos os momentos;

Ao Pingüim pelo trabalho em conjunto na montagem dos dispositivos e pela alegria que sempre acompanhou nosso trabalho;

Ao pessoal da "velha guarda" do laboratório: Silmara, Carla, Liliana e Roselena por terem me recebido com tanto carinho e amizade.

Ao pessoal do laboratório: Ana Cláudia, Ana Flávia, Augusto, Cris, Cláudia, Capivara, Denison, Márcia, Mauro, Olacir, Rogério, Jilian, Sarah, Katlen, Aline, Diego, Simone, Karen, pela convivência prazerosa;

A Sônia, pela ajuda na aquisição dos espectros de RMN-<sup>1</sup>H e pelo tratamento sempre atencioso;

A Lu Sabino, por estar sempre à disposição em todos os momentos que precisei e pela força como "tia" da Marininha desde a gravidez;

A Thaís, a Lu Grandin, ao Marcelo, a Valquíria e a Marisa pelos bons momentos de amizade e pela companhia nos bons tempos de forró da Cooperativa;

A família Barboza (Ana Cláudia, Marco, Miriam, Alpilino e o gato) pela força em todos os momentos;

A Fabi Figueiredo pela amizade e pelo carinho de toda a família (Ana, José Orlando, Babi) que me fizeram sentir em casa;

A Karen e a todas as "tias" da ES.CO.LA (Cibelly, Janaína, Paulinha, Paula e Andréia) pela atenção e carinho que deram a minha pequena Marina, me deixando tranqüila para trabalhar;

A Giselle, a Roberta e a Fabiane Caxico pela amizade em todos os momentos;

A família Ribeiro paulistana: tia Bene, tio Marcelo, Roberto e Maurício;

A profa. Marília Goulart pelo estímulo dado ao meu crescimento profissional desde o início da minha "jornada científica" como sua aluna de IC;

Aos Profs. Fernando Coelho e Wanda Almeida pela receptividade em Campinas e pela ajuda;

A Eliane F. Chinaglia pelo treinamento no microscópio de força atômica e pela aquisição das micrografias;

A Autolab pelo prêmio concedido no SIBAE;

A Daiso pelo fornecimento do eletrólito polimérico e a Bayer (Ludwigshafen) pelo fornecimento do Baytron P;

A FAPESP (processo 99/02297-1) pela bolsa e pelos auxílios concedidos.

## Resumo

---

TÍTULO:	SÍNTESE DE TIOFENOS SUBSTITUÍDOS E ELETRODEPOSIÇÃO DE FILMES POLIMÉRICOS PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS ELETROCRÔMICOS
AUTOR:	Adriana Santos Ribeiro
ORIENTADOR:	Prof. Marco-Aurelio De Paoli
CO-ORIENTADOR:	Prof. Pedro Faria dos Santos Filho

---

Palavras-chave: derivados de poli(tiofeno) substituídos, eletrocromismo, dispositivos eletrocrômicos

---

Este trabalho encontra-se dividido nas seguintes etapas: síntese de monômeros derivados de tiofeno, eletropolimerização e caracterização dos filmes poliméricos obtidos, e construção de dispositivos eletrocrômicos a partir de um destes polímeros.

Os monômeros 3-[ $\omega$ -(*p*-metoxifenoxi)alquil]tiofeno, 3-( $\omega$ -bromoalquil) tiofeno e 3-( $\omega$ -hidroxialquil)tiofeno foram sintetizados a partir de uma rota original com rendimento entre 50 e 70%.

Foram determinadas as melhores condições de eletropolimerização e foi investigada a influência do tamanho da cadeia alquílica ligada ao tiofeno e do substituinte no processo de deposição. Os filmes mais homogêneos e aderentes ao eletrodo opticamente transparente foram os de poli{3-[ $\omega$ -(*p*-metoxifenoxi)alquil]tiofeno} com cadeia alquílica de 10 e 12 carbonos, depositados pelo método potenciostático sobre ITO/vidro, usando  $(C_4H_9)_4NBF_4$  ou  $LiClO_4$  em  $CH_3CN$  como eletrólito.

Foram realizados estudos relacionados ao crescimento do filme de poli{3-[12-(*p*-metoxifenoxi)dodecil]tiofeno}, poli(12-MFDDT), na superfície do eletrodo. Foi verificado que filmes finos, com carga de deposição,  $Q_{dep} < 65 \text{ mCcm}^{-2}$ , são depositados de forma homogênea. A partir deste valor há uma alteração na morfologia do filme, que apresenta maior rugosidade e superfície irregular.

Os filmes poliméricos obtidos foram caracterizados por voltametria cíclica, cronoamperometria, espectroscopia UV-vis e FTIR, microscopias eletrônica de varredura e de força atômica e espectroeletróquímica *in situ*. Os filmes de poli(12-MFDDT) depositados sobre ITO/vidro através do método potenciostático, com  $Q_{\text{dep}} \sim 65 \text{ mCcm}^{-2}$ , usando  $\text{LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$  foram aqueles que forneceram maior estabilidade a ciclos redox ( $\sim 1000$  ciclos), contraste cromático de 40 % em  $\lambda = 725 \text{ nm}$ , eficiência coulômbica de 80 % e boa memória óptica no estado reduzido.

O dispositivo electrocrômico foi construído a partir do poli(12-MFDDT), e do poli(3,4-etileno dioxitiofeno) usando um eletrólito polimérico. O desempenho do dispositivo foi avaliado de acordo com os requisitos necessários à sua aplicação tecnológica. Os dispositivos estudados apresentaram contraste cromático entre 20 e 40 % e eficiência coulômbica de  $\sim 95$  %, entretanto os mesmos apresentaram estabilidade de, no máximo, 500 ciclos de carga e descarga.

## Abstract

---

TITLE:	SYNTHESIS OF SUBSTITUTED THIOPHENES AND ELECTRODEPOSITION OF POLYMERIC FILMS TO APPLICATION IN ELECTROCHROMIC DEVICES
AUTHOR:	Adriana Santos Ribeiro
SUPERVISOR:	Prof. Marco-Aurelio De Paoli
CO-SUPERVISOR:	Prof. Pedro Faria dos Santos Filho

---

Key words: Substituted poly(thiophene) derivatives, electrochromism, electrochromic devices

---

The present work is divided in the following sections: synthesis of thiophene monomers derivatives, electropolymerization and characterization of the polymeric films obtained, and construction of electrochromic devices using one of these polymers.

The monomers 3-[ $\omega$ -(*p*-methoxyphenoxy)alkyl]thiophene, 3-( $\omega$ -bromoalkyl)thiophene and 3-( $\omega$ -hydroxyalkyl)thiophene were synthesized from an original route with yield between 50 and 70%.

The best electropolymerization conditions were determined and the influence of the alkyl chain length and substituent in the deposition process was investigated. Poly{3-[ $\omega$ -(*p*-methoxyphenoxy)alkyl]thiophene} with alkyl chain bearing 10 and 12 carbons, deposited on ITO/glass by potentiostatic method using  $(C_4H_9)_4NBF_4$  or  $LiClO_4$  in  $CH_3CN$  as electrolyte were the most adherent and homogeneous films.

Studies related to poly{3-[12-(*p*-methoxyphenoxy)dodecyl]thiophene}, poly(12-MFDDT), film growth on the electrode surface were realized. It was verified that films obtained with a deposition charge,  $Q_{dep} < 65 \text{ mCcm}^{-2}$  are homogeneous, above this  $Q_{dep}$  value, the film surface morphology presents more rugosity and irregularities.

The polymeric films obtained were characterized by cyclic voltammetry, chronoamperometry, UV-vis and FTIR spectroscopies, scanning electron and atomic force microscopies and *in situ* spectroelectrochemistry. Poly(12-MFDDT) films deposited on ITO/glass by potentiostatic method, with  $Q_{dep} \sim 65 \text{ mCcm}^{-2}$ , using  $\text{LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$  presented more stability to redox cycles ( $\sim 1000$  cycles), chromatic contrast of 40 % at  $\lambda = 725 \text{ nm}$ , coulombic efficiency of 80 % and good optic memory in the reduced state.

The electrochromic device was assembled using poly(12-MFDDT) and poly(3,4-ethylenedioxythiophene), PEDT, as electrochromic electrodes and a polymeric electrolyte. The device performance was estimated according to the requirements necessary to its technological application. The studied devices presented chromatic contrast between 20 and 40 % and coulombic efficiency  $\sim 95$  %, however this films showed stability to only 500 charge/discharge cycles.

## **Informações Curriculares**

### **Formação acadêmica:**

#### **Doutorado em Química**

Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP

Iniciado em 1999, com bolsa de estudos da FAPESP

#### **Mestrado em Química e Biotecnologia**

Universidade Federal de Alagoas, Maceió-AL

1996 a 1999, com bolsa de estudos da CAPES

#### **Graduação em Engenharia Química**

Universidade Federal de Alagoas, Maceió-AL

1991 a 1996

#### **Iniciação Científica**

Laboratório de Eletroquímica da Universidade Federal de Alagoas, Maceió-AL

1993 a 1996, com bolsas de estudo da FAPEAL (1993) e CNPq/PIBIC (1993 a 1996)

### **Atividades Acadêmicas:**

#### **Programa de Estágio Docente**

Supervisão: Profa. Lúcia H. B. Batistela

Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP

Agosto a dezembro/2001

#### **Co-orientação (Iniciação Científica)**

Viviane Carvalho Nogueira, bolsista FAPESP processo nº 01/024558

Março/2001 a fevereiro/2002

**Produção científica:****Publicações**

"Synthesis of (R)-(-) and (S)-(+)-3-(1-pyrrolyl)propyl-*N*-(3,5-dinitrobenzoyl)- $\alpha$ -phenylglycinate and derivatives. A suitable chiral polymeric phase precursor."

A. S. Ribeiro, A. Kanazawa, D. M. A. F. Navarro, J.-C. Moutet and M. Navarro;  
*Tetrahedron: Assymetry* 10, 1999, 3735.

"Synthesis and spectroelectrochemical characterization of functionalized poly[3-(alkyl)thiophene] derivatives"

Adriana S. Ribeiro, Wilson A. Gazotti, Pedro F. dos Santos Filho, Marco-A. De Paoli;  
em preparação.

"Solid-state electrochromic device based on two poly(thiophene) derivatives"

Adriana S. Ribeiro, Dirnei A. Machado, Pedro Faria S. Filho, Marco-A. De Paoli; em  
preparação.

**Trabalhos apresentados em congressos**

"Eletrocromismo de Filmes de Poli[3-(10-bromodecil)tiofeno]"

A. S. Ribeiro, V. C. Nogueira, M.-A. De Paoli

XIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica

Dezembro/2002, Araraquara-SP (apresentação oral)

"Dispositivo Eletrocromico Construído a partir de dois Derivados de Poli(tiofeno)"

A. S. Ribeiro, D. A. Machado, P. F. dos S. Filho, M.-A. De Paoli

XV Congresso da Sociedade Ibero-Americana de Electroquímica

Setembro/2002, Évora - Portugal (painel)

**Prêmio Autolab de melhor painel apresentado no Congresso**

"Eletrocromismo de poli{3-[ $\omega$ -(p-metoxifenoxi)alquil]tiofenos} "

V. C. Nogueira, A. S. Ribeiro, M.-A. De Paoli

25<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Mairo/2002, Poços de Caldas - MG (painel)

"Synthesis of Fuctionalized 3-Alkylthiophene Derivatives "

A. S. Ribeiro, P. F. dos Santos Filho, M.-A. De Paoli

9<sup>th</sup> Brazilian Meeting on Organic Synthesis

Agosto/2001, Curitiba-PR (painel)

"Síntese e Eletropolimerização do 3-[12-(p-metoxifenoxi)dodecil]tiofeno"

A. S. Ribeiro, P. F. dos Santos Filho, M.-A. De Paoli

24<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Mairo/2001, Poços de Caldas - MG (painel)

"Caracterização Espectroeletroquímica de Derivados de Poli(3-alkiltiofenos)"

A. S. Ribeiro, W. A. Gazotti, P. F. dos Santos Filho, M.-A. De Paoli

XII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica

Abril/2001, Gramado - RS (apresentação oral)

"Influência do Solvente, Eletrólito e Eletrodo na Eletrodeposição de Derivados Quirais do Pirrol"

A. S. Ribeiro e M. Navarro

22<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Mairo/1999, Poços de Caldas - MG (painel)

"Comportamento Voltamétrico de 3,5-Dinitrobenzoil Derivados"

A. S. Ribeiro; M. O. F. Goulart e M. Navarro

XI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica

Abril/1999, Maragogi - AL (painel)

"Synthetic Routes to Obtention of N-(3,5-Dinitrobenzoyl)- $\alpha$ -phenylglycinate Derivatives"

A. S. Ribeiro e M. Navarro

8<sup>th</sup> Brazilian Meeting on Organic Synthesis

Setembro/1998, São Pedro - SP (painel)

"Eletrodeposição e Estudo das Propriedades do Filme Polimérico dos Enantiômeros (R)-(-) e (S)-(+)-N-(3,5-dinitrobenzoil)- $\alpha$ -fenilglicinato de 3-pirrol-N'-propila"

A. S. Ribeiro e M. Navarro

21<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Maio/1998, Poços de Caldas - MG (apresentação oral)

"Síntese do (S)-(+)-N-(3,5-dinitrobenzoil)- $\alpha$ -fenilglicinato de 3-pirrol-N'-propila"

A. S. Ribeiro, D. M. A. F. Navarro, D. M. Pinheiro, M. O. F. Goulart e M. Navarro

20<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Maio/1997, Poços de Caldas - MG (painel)

"Comportamento Polarográfico e Voltamétrico da Quinizarina em Meio Básico"

A. S. Ribeiro, M. O. F. Goulart e J. Tonholo

1<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Engenharia Química - Iniciação Científica

Agosto/1995, São Carlos - SP (painel)

"Estudos Químico e Eletroquímico Preliminares da Quinizarina"

A. S. Ribeiro, J. Tonholo e M. O. F. Goulart

IV Encontro de Iniciação Científica UFS/UFAL/CNPq

Setembro/1994, Aracajú - SE (apresentação oral)

## Índice

<b>CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO GERAL</b>	<b>1</b>
1 - Introdução Geral	3
1.1 - Materiais Eletrocrômicos	3
1.2 - Polímeros Condutores	5
1.3 - Politiofenos	7
<b>CAPÍTULO 2: OBJETIVOS</b>	<b>9</b>
2 - Objetivos	11
<b>CAPÍTULO 3: SÍNTESE DE DERIVADOS DE TIOFENO</b>	<b>13</b>
3 - Síntese de Derivados de Tiofeno	15
3.1 - Introdução	15
3.2 - Experimental	18
3.2.1 - Instrumentos	18
3.2.2 - Purificação de reagentes, produtos e solventes	18
3.2.3 - Metodologia	19
3.2.3.1 - Síntese do 1,4-dibromobutano	19
3.2.3.2 - Síntese da hidroquinona-metil-(n-bromoalquil)éter	20
3.2.3.3 - Síntese do 3-[ $\omega$ -( <i>p</i> -metoxi-fenoxi)alquil]tiofeno	21
3.2.3.4 - Síntese do 3-( $\omega$ -bromoalquil)tiofeno	23
3.2.3.5 - Síntese do 3( $\omega$ -acetiloxialquil)tiofeno	25
3.2.3.6 - Síntese do 3-( $\omega$ -hidroxialquil)tiofeno	25
3.3 - Resultados e discussões	26
3.3.1 - Síntese da hidroquinona-metil-(n-bromoalquil)éter	26
3.3.2 - Síntese do 3-[ $\omega$ -( <i>p</i> -metoxifenoxi)alquil]tiofeno	27
3.3.3 - Síntese do 3-( $\omega$ -bromoalquil)tiofeno	28

3.3.4 - Síntese do 3-( $\omega$ -acetiloxialquil)tiofeno	29
3.3.5 - Síntese do 3-( $\omega$ -hidroxialquil)tiofeno	30
3.3.6 - 3-(12-dodecilssulfonato)tiofeno	30
3.4 - Conclusões parciais	32
<b>CAPÍTULO 4: ELETRODEPOSIÇÃO DE DERIVADOS DE POLI(TIOFENO)</b>	<b>35</b>
<b>4 - Eletrodeposição de Derivados de Poli(tiofeno)</b>	<b>37</b>
4.1 - Introdução	37
4.2 - Experimental	46
4.2.1 - Instrumentos	46
4.2.2 - Produtos Químicos e Solventes	47
4.2.3 - Preparações auxiliares	47
4.2.4 - Montagem da cela eletroquímica	49
4.2.5 - Eletrodeposição de poli{3-[ $\omega$ -( <i>p</i> -metoxifenoxi)alquil]tiofenos	50
4.2.6 - Eletrodeposição do poli(10-BrDT) e poli(10-OHDT) sobre ITO/vidro	50
4.3 - Resultados e Discussão	51
4.3.1 - Eletrodeposição de poli{3-[ $\omega$ -( <i>p</i> -metoxifenoxi)alquil]tiofenos	51
4.3.1.1 - Eletrodeposição dos polímeros sobre ITO/PET	52
4.3.1.2 - Eletrodeposição dos polímeros sobre ITO/vidro	54
4.3.1.2.1 - Eletrodeposição dos filmes de poli(4-MFBT) sobre ITO/vidro	54
4.3.1.2.2 - Eletrodeposição dos filmes de poli(10-MFDT) e poli(12-MFDDT) sobre ITO/vidro	56
4.3.1.2.3 - Caracterização do polímero depositado por FTIR (reflectância difusa)	63
4.3.1.2.4 - Monitoramento do crescimento dos filmes poliméricos por espectroscopia UV-vis	67

4.3.2 - Eletrodeposição do poli(10-BrDT) e poli(10-OHDT) sobre ITO/vidro - influência do substituinte no processo de eletrodeposição de derivados de tiofeno	76
4.3.2.1 - Eletrodeposição dos filmes de poli(10-BrDT) sobre ITO/vidro	76
4.3.2.2 - Eletrodeposição dos filmes de poli(10-OHDT) sobre ITO/vidro	77
4.4 - Conclusões parciais	80
CAPÍTULO 5: CARACTERIZAÇÃO ESPECTROELETROQUÍMICA DE DERIVADOS DE POLI(TIOFENO)	83
5 - Caracterização Espectroeletróquímica de Derivados de Poli(tiofeno)	85
5.1 - Introdução	85
5.2 - Experimental	87
5.2.1 - Instrumentos	87
5.2.2 - Caracterização espectroeletróquímica	87
5.3 - Resultados e discussão	88
5.3.1 - Caracterização eletróquímica dos filmes de poli{3-[ $\omega$ -( <i>p</i> -metoxifenoxi)alquil]tiofenos}	88
5.3.1.1 - Influência do eletrólito	92
5.3.2 - Caracterização espectroeletróquímica dos filmes de poli{3-[ $\omega$ -( <i>p</i> -metoxifenoxi)alquil]tiofenos}	102
5.3.2.1 - Propriedades electrocrômicas	108
5.3.2.1.1 - Espectrovoltametria cíclica	108
5.3.2.1.2 - Espectrocronoamperometria	113
5.3.3 - Influência do substituinte nas propriedades electrocrômicas dos derivados de poli(3-alquiltiofenos)	129
5.4 - Conclusões parciais	132

<b>CAPÍTULO 6: DISPOSITIVO ELETROCRÔMICO</b>	<b>133</b>
6 - Dispositivo Eletrocrômico	135
6.1 - Introdução	135
6.2 - Experimental	139
6.3 - Resultados e discussões	141
6.3.1 - Montagem dos dispositivos eletrocrômicos	141
6.3.2 - Caracterização do dispositivo eletrocrômico	144
6.4 - Conclusões parciais	153
<b>CAPÍTULO 7: CONCLUSÕES GERAIS</b>	<b>155</b>
7 - Conclusões Gerais	157
<b>CAPÍTULO 8 : PERSPECTIVAS</b>	<b>159</b>
8 - Perspectivas	161
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>163</b>
<b>ESPECTROS</b>	<b>175</b>

## Lista de abreviações e símbolos

### abreviações

<b>10-AcODT</b>	3-(10-acetiloxidecil)tiofeno
<b>12-AcODDT</b>	3-(12-acetiloxidodecil)tiofeno
<b>10-BrDT</b>	3-(10-bromodecil)tiofeno
<b>12-BrDDT</b>	3-(12-bromododecil)tiofeno
<b>10-OHDT</b>	3-(10-hidroxidecil)tiofeno
<b>12-OHDDT</b>	3-(12-hidroxidodecil)tiofeno
<b>4-MFBT</b>	3-(4-[ <i>p</i> -metoxifenoxi]butil)tiofeno
<b>10-MFDT</b>	3-(10-[ <i>p</i> -metoxifenoxi]decil)tiofeno
<b>12-MFDDT</b>	3-(12-[ <i>p</i> -metoxifenoxi]dodecil)tiofeno
<b>Abs</b>	Absorbância
<b>BC</b>	banda de condução
<b>BV</b>	banda de valência
<b>d</b>	dubleto
<b>dd</b>	duplo dubleto
<b>DEC</b>	dispositivo eletrocrômico
<b>EC</b>	eficiência coulômbica
<b>ES</b>	eletrólito suporte
<b>FTIR</b>	infravermelho com transformada de Fourier
<b>gst</b>	método de deposição galvanostático
<b>HOMO</b>	orbital molecular ocupado de mais alta energia
<b>ITO/vidro</b>	vidro recoberto com óxido de In dopado com Sn
<b>ITO/PET</b>	poli(tereftalato de etileno) recoberto com óxido de In dopado com Sn
<b>LED</b>	diodo emissor de luz
<b>lit.</b>	literatura

m	multipleto
MEV	microscopia eletrônica de varredura
MFA	microscopia de força atômica
MO	memória óptica
pd	método de deposição potenciodinâmico
PEDT-PSS	poli(3,4-etilenodioxitiofeno) dopado com poli(sulfonato de estireno)
P(EPI-EO)	poli(epicloridrina-co-óxido de etileno)
p.f.	ponto de fusão
pst	método de deposição potencioestático
RMN	ressonância magnética nuclear
s	singleto
sat.	saturado
SCE	eletrodo de calomelano saturado
S <sub>N</sub> 2	Substituição nucleofílica de segunda ordem
t	tripleto
THF	tetraidrofurano
u.a.	unidade arbitrária
UV-vis	ultravioleta e visível
VC	voltametria cíclica

símbolos

A	área
c	velocidade da luz
C*	concentração das espécies eletroativas
D	coeficiente de difusão
$\Delta\%T$	contraste cromático
E	potencial
$E_{gap}$	energia de <i>gap</i>
$E_{pa}$	potencial de pico anódico
$E_{pc}$	potencial de pico catódico
$\epsilon$	constante dielétrica do material
F	constante de Faraday
h	constante de Planck
I	Corrente
$I_{pa}$	corrente de pico anódica
$I_{pc}$	corrente de pico catódica
J	Constante de acoplamento
$j$	densidade de corrente
$l$	espessura do filme polimérico
$\lambda$	comprimento de onda
$\lambda_{max}$	comprimento de onda de máxima absorção
n	número de elétrons envolvidos na reação redox
v	velocidade de varredura
Q	carga total envolvida no processo eletroquímico
$Q_o$	carga de oxidação
$Q_r$	carga de redução
R	constante dos gases
$\eta$	eficiência eletrocromica

T	temperatura
$\tau$	tempo de resposta eletrocromico
%T	porcentagem de transmitância
%T <sub>i</sub>	porcentagem de transmitância inicial
%T <sub>f</sub>	porcentagem de transmitância final

# Capítulo 1

Introdução

Geral

# 1 - Introdução Geral

## 1.1 - Materiais eletrocromicos

O interesse em pesquisa e desenvolvimento de novos materiais, bem como de tecnologias para aplicação destes materiais vem se intensificando nos últimos anos. Em vista disso, há uma grande motivação tanto acadêmica como industrial, para o estudo de materiais opticamente ativos, principalmente aqueles com absorção, transmissão ou reflexão controláveis.

Dentre estes, destacam-se os chamados materiais eletrocromicos, que apresentam como propriedade característica a mudança de cor (absorção ou reflexão espectral) reversível em resposta a aplicação de uma diferença de potencial. A modificação da cor ocorre geralmente entre um estado incolor e um estado colorido, ou entre dois estados coloridos. Em casos onde mais de dois estados redox são eletroquimicamente possíveis, o material eletrocromico pode exibir várias cores e é chamado polieletrocromico [1].

Algumas das aplicações de materiais eletrocromicos incluem seu uso em projetos envolvendo o controle de transmissão ou reflexão de luz, espelhos retrovisores anti-reflexivos para carros, óculos de sol, sistemas de redução de reflexão para escritórios, mostradores e 'janelas inteligentes' [1].

Um eletrodo eletrocromico constitui-se geralmente de um filme fino do material eletrocromico depositado sobre um substrato condutor opticamente transparente, por exemplo, placa de vidro recoberta de óxido de índio dopado com estanho (ITO/vidro). Alguns dos métodos de preparação do filme são: deposição eletroquímica [1-4], evaporação [1,2,5], evaporação catódica reativa (sputtering) [1,2,6-8] e sol-gel [1,2,9-11].

De uma maneira geral, os materiais electrocrômicos podem ser divididos em classes:

\* Óxidos de metais de transição  $\Rightarrow$  óxido de tungstênio ( $WO_3$ ), um dos mais intensamente investigados e aplicados [1-3,12-14]; óxido de titânio [1, 2,15]; óxido de molibdênio [1,2,12]; óxido de vanádio [1,2,12]; óxido de nióbio [2,12,16].

\* Azul da Prússia [1,2,12].

\* Derivados de viologênio [1,15].

\* Polímeros condutores  $\Rightarrow$  polipirrol [1,12]; politiofeno [1,2,12,17] e polianilina [1-3,12].

A tecnologia inerente à aplicação de materiais electrocrômicos baseada em óxidos inorgânicos conta com resultados significativos, e a pesquisa direcionada ao uso de polímeros condutores com o mesmo propósito está crescendo rapidamente [2]. Assim como os óxidos metálicos, os polímeros condutores apresentam propriedades electrocrômicas associadas a processos redox, o que os tornam materiais atraentes para aplicação em dispositivos ópticos [4].

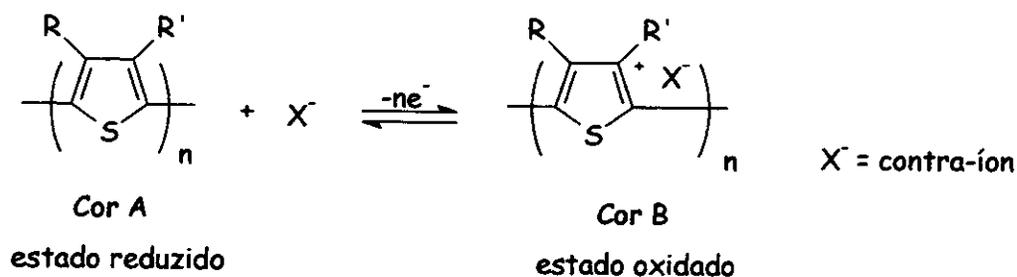


Figura 1.1: Processo redox e mudança de coloração do politiofeno de acordo com o estado de oxidação [18].

## 1.2 - Polímeros condutores

Nos últimos anos, tem havido grande interesse no estudo das propriedades electrocrômicas dos polímeros condutores tais como poliacetileno [19], polipirrol [1], politiofeno [19-22] e polianilina [23,24], principalmente devido à possibilidade de aplicação destes em substituição aos óxidos de metais de transição ou ainda a criação de novos materiais [25].

A estrutura eletrônica destes polímeros é responsável pela condutividade elétrica, onde valores de condutividade entre 1 e 100 S.cm<sup>-1</sup> podem ser alcançados, e também pela absorção (e às vezes emissão) na região UV-vis-infravermelho próximo [26]. O *gap* de energia ( $E_g$ ) entre o estado ocupado de energia mais elevada (banda de valência, BV) e o estado desocupado de mais baixa energia (banda de condução, BC), juntamente com o preenchimento dos níveis eletrônicos da BV, determinam as propriedades ópticas (absorção na região do UV-vis e/ou infra-vermelho próximo) e elétricas (isolante, semi-condutor ou metálico) intrínsecas destes materiais [2], figura 1.2.

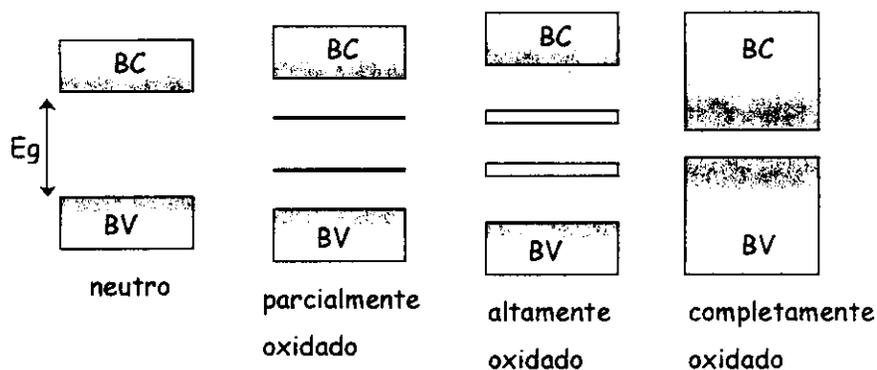


Figura 1.2: Esquema representativo da estrutura de bandas de um polímero condutor no estado neutro (isolante), parcialmente oxidado e altamente oxidado (semi-condutor) e no estado hipotético completamente oxidado (metálico) [18].

As mudanças de coloração provocadas pela dopagem dos polímeros condutores devem-se às modificações da estrutura eletrônica das bandas. O processo de dopagem diminui a  $E_g$  do polímero e, conseqüentemente, desloca a banda de absorção para maiores comprimentos de onda (menor energia) [27].

Polímeros intrinsecamente condutores podem ser utilizados como materiais eletrocromáticos, pois permitem a obtenção de uma grande variedade de cores. Como a  $E_g$  destes polímeros está relacionada com o comprimento de conjugação médio da cadeia, é possível alterá-lo através da variação das condições experimentais de eletropolimerização ou pela utilização de monômeros e oligômeros diferentemente substituídos [26].

Além disso, é possível ajustar a tonalidade dos estados coloridos do polímero a partir da escolha adequada do monômero substituído. A introdução de substituintes ao longo do esqueleto conjugado pode melhorar a processabilidade destes polímeros e também modificar suas propriedades físicas, levando ainda a fenômenos físicos não encontrados nos seus precursores não substituídos [25].

Dentre os polímeros condutores, o politiofeno tem se tornado objeto de considerável interesse devido à alta estabilidade de ambos os estados (dopado e não dopado) as condições ambientes e a sua versatilidade estrutural. A partir daí, podem ser desenvolvidas uma variedade de estruturas através da substituição no anel tiofênico com o objetivo de promover um maior controle das propriedades eletrônicas e eletroquímicas dos filmes poliméricos [25].

### 1.3 - Politiofenos

Polímeros derivados de tiofeno portando substituintes contendo um grupo funcional (por exemplo: sulfonato [28], fluoroalquil [29], quiral [30] ou redox [31]) nas posições 3 e/ou 4 são particularmente atraentes para utilização em aplicações específicas. Esses derivados possuem ampla aplicação em células fotovoltaicas [1], fotoeletroquímicas [32], baterias [33], dispositivos eletrocrômicos [34], sensores [35], LEDs [36], etc.

Em pesquisas direcionadas ao uso de politiofenos e de seus derivados como materiais eletrocrômicos, estão sendo investigados diversos filmes poliméricos condutores, dentre eles o poli(3-metiltiofeno), poli(3,4-dimetiltiofeno) e o poli(2,2'-bitiofeno) [37]. A tabela 1.1 mostra algumas das propriedades eletrocrômicas destes polímeros.

Tabela 1.1: Propriedades eletrocrômicas do politiofenos e derivados (adaptado da ref. [37]).

Monômero	Polímero $\lambda_{\max}/\text{nm}$ e cor	
	Oxidado	Reduzido
Tiofeno	730, azul	470, vermelho
3-Metiltiofeno	750, azul escuro	480, vermelho
3,4-Dimetiltiofeno	750, azul escuro	620, marrom claro
2,2' -Bitiofeno	680, azul acinzentado	460, vermelho alaranjado

Polímeros derivados de 3-(*p*-X-fenil)tiofeno, onde X = -CMe<sub>3</sub>, -Me, -OMe, -H, -F, -Cl, -Br, -CF<sub>3</sub>, -SO<sub>2</sub>Me, também estão sendo investigados para aplicação em dispositivos eletrocromicos, visto que a presença de grupos eletroretiradores no anel fenílico auxilia a estabilização do estado n-dopado e estes materiais podem ser usados tanto como eletrodo eletrocromico como contra-eletrodo na construção de dispositivos eletrocromicos (n- e p-dopados) [38].

Poli[3-( $\omega$ -bromoalquil)tiofenos] e poli[3-( $\omega$ -hidroxialquil)tiofenos] tem sido destacados na literatura por apresentarem características promissoras para a aplicação em sensores, dispositivos micro-eletrônicos e em eletrocatalise [39-42]. Estudos sobre a aplicação destes derivados de tiofeno como materiais eletrocromicos ainda não foram relatados. Isto incentivou a pesquisa sobre o processo de eletropolimerização e caracterização dos derivados 3-( $\omega$ -bromoalquil), 3-( $\omega$ -hidroxialquil) e 3-[ $\omega$ -(*p*-metoxifenoxi)alquil] tiofenos.

# Capítulo 2

## Objetivos

## 2 - Objetivos

Este trabalho tem como objetivos:

- \* Síntese de monômeros derivados de 3-alkiltiofenos funcionalizados;
- \* Eletrodeposição de filmes poliméricos obtidos a partir desses derivados sobre eletrodos ITO/PET ou ITO/vidro através dos métodos potenciodinâmico, potenciostático ou galvanostático;
- \* Caracterização espectroeletroquímica dos filmes poliméricos, através de experimentos de espectrovoltametria cíclica e espectrocronoamperometria de duplo salto de potencial.
- \* Aquisição dos parâmetros electrocrômicos dos filmes poliméricos: contraste cromático ( $\Delta\%T$ ), eficiência coulômbica (EC), tempo de resposta ( $\tau$ ), eficiência electrocrômica ( $\eta$ ), memória óptica (MO) e estabilidade a ciclos redox;
- \* Construção e caracterização de um dispositivo electrocrômico baseado no polímero que apresentar melhores propriedades para este tipo de aplicação, usando um eletrodo electrocrômico complementar e um eletrólito polimérico;

O trabalho desenvolvido engloba áreas distintas - síntese de monômeros derivados de tiofeno, eletropolimerização destes derivados, caracterização espectroeletroquímica dos polímeros obtidos e aplicação tecnológica de um destes polímeros. Portanto, as discussões sobre cada uma das etapas deste trabalho serão realizadas separadamente.

# Capítulo 3

## Síntese de Derivados de Tiofeno

## 3 - Síntese de Derivados de Tiofeno

### 3.1 - Introdução

A síntese de novos polímeros conjugados através da funcionalização das moléculas precursoras é uma ferramenta atraente para obtenção de materiais com características específicas, pois a estrutura do polímero é um fator determinante das suas propriedades físicas. Com isso, a maioria dos pesquisadores tem direcionado o seu interesse na síntese de novos materiais, com estrutura e função pré-definidos, para uma determinada aplicação [25,43,44].

O politiofeno e seus derivados apresentam características eletrônicas e ópticas, além de estabilidade ao ambiente (em ambos os estados: dopado e desdopado) e relativa facilidade de modificação da estrutura do monômero [25]. Estes fatores levam à excitante perspectiva de que as propriedades dos derivados de politiofenos podem ser seletivamente "construídas" através da elaboração de novas rotas sintéticas para obtenção de materiais com características diferenciadas [25,43-49].

A introdução de substituintes no anel tiofênico nas posições 3- (ou 3,4-) minimiza a ocorrência de acoplamento  $\alpha$ - $\beta'$  durante o processo de polimerização. Isto faz com que sejam obtidas estruturas poliméricas mais regulares e, portanto, com melhores propriedades mecânicas e maior condutividade [50].

A natureza do substituinte e sua distribuição espacial são fatores que afetam a conformação intracadeia e a organização intercadeia do polímero. Outros efeitos advindos do grupo substituinte, tais como a presença de grupos

eletrodoadores, também contribuem para aumentar a condutividade elétrica [45].

Nos derivados de poli(3-alkiltiofenos), foi observado que uma cadeia alquílica lateral de comprimento apropriado (cerca de 10 a 12 carbonos) pode melhorar a solubilidade destes polímeros e neutralizar os efeitos eletrônicos do grupo terminal em relação ao anel tiofênico, permitindo assim um acréscimo na conjugação do polímero e maior planaridade da cadeia principal [51].

Em um polímero condutor o processo de dopagem ocorre através da inserção de ânions oriundos do eletrólito no polímero oxidado, para compensar a carga positiva originada pela oxidação. Ao ser reduzido, o polímero retorna ao seu estado neutro através da expulsão dos ânions.

O conceito de polímeros condutores auto-dopados foi introduzido por Wudl e cols. com a síntese do poli(3-tiofeno- $\beta$ -etanossulfonato) e do poli(3-tiofeno- $\delta$ -butanossulfonato) [25,28,52]. Ikenoue e cols. sintetizaram o poli(3-(3-tienil)propanossulfonato) através da polimerização química com  $\text{FeCl}_3$  [47]. Nestes polímeros o ânion encontra-se ligado ao esqueleto polimérico, portanto, o processo de compensação de carga será realizado pelo ânion do grupo substituinte ligado ao polímero e deverá ocorrer a inserção/expulsão do cátion. Cátions como lítio e sódio são bem menores que ânions como perclorato e tetrafluoroborato, portanto, os cátions podem difundir muito mais rápido através do polímero, respondendo prontamente a estímulos eletroquímicos e ópticos [44]. Esta é uma característica que desperta interesse, pois, a princípio, dispositivos eletrocromáticos construídos a partir de um polímero condutor auto-dopado devem apresentar tempo de resposta mais curto em relação aos polímeros condutores convencionais.

Este trabalho visa a síntese de monômeros derivados de tiofeno conforme a rota proposta na figura 3.1. Esta rota tem como produto final o 3-(12-dodecilssulfonato)tiofeno, que, ao ser polimerizado pode originar um polímero auto-dopado.

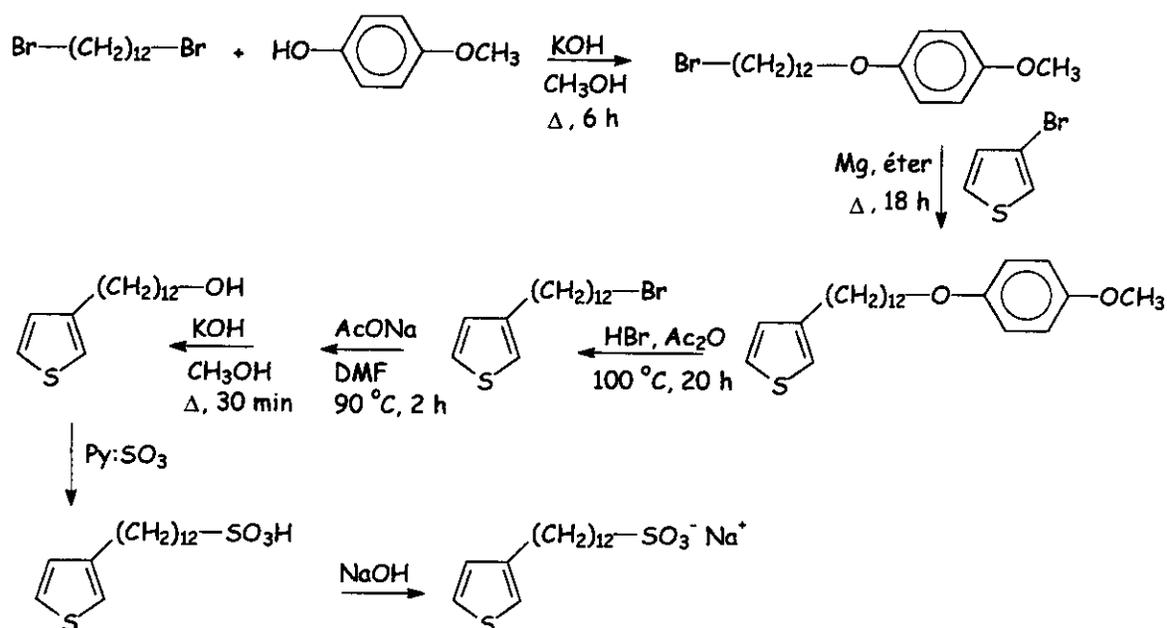


Figura 3.1: Rota de síntese proposta para obtenção do 3-(12-dodecilssulfonato)tiofeno, onde  $\text{Py:SO}_3$  = complexo de piridina trióxido de enxofre.

A literatura cita apenas a síntese de 3-[ $\omega$ -(alquilssulfonato)]tiofeno portando cadeia alquílica com até 4 carbonos [48,52]. Para aumentar a extensão da cadeia alquílica, os autores sugerem a realização de reações de acoplamento envolvendo um grande número de etapas. A rota de síntese mostrada na figura 3.1 consiste em uma adaptação da metodologia descrita na literatura para obtenção do 3-(10-hidroxidecil)tiofeno [53-55] e foi

modificada visando a obtenção do 3-(12-dodecilssulfonato)tiofeno. Esta rota foi proposta com o intuito de obter maior rendimento dos produtos com cadeia alquílica de até 10 unidades metilênicas, cuja metodologia de síntese já se encontra descrita na literatura, além da obtenção dos produtos originais 3-[12-(*p*-metoxifenoxi)dodecil]tiofeno, 3-(12-bromododecil)tiofeno, 3-(12-hidroxi-dodecil)tiofeno e 3-(12-dodecilssulfonato) tiofeno.

Tais produtos despertaram interesse no sentido de investigar as propriedades eletrocromáticas dos respectivos polímeros para aplicação destes materiais na construção de dispositivos eletrocromáticos.

## 3.2 - Experimental

### 3.2.1 - Instrumentos

Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN-<sup>1</sup>H) foram obtidos em espectrômetros Gemini, Brücker (300 MHz) ou Inova (500 MHz). Os deslocamentos químicos foram atribuídos em ppm a partir do tetrametilsilano (TMS,  $\delta = 0,00$  ppm).

Os espectros de FTIR foram obtidos em um espectrofotômetro Nicolet FTIR 520.

A análise elementar dos compostos foi realizada em um equipamento Perkin Elmer SeriesII CHNS/O Analyser 2400.

### 3.2.2 - Purificação de reagentes, produtos e solventes

Nas sínteses e preparações auxiliares foram utilizados reagentes e solventes P.A. devidamente tratados e destilados.

A purificação dos produtos obtidos nas sínteses foi realizada utilizando a técnica de cromatografia em coluna, utilizando sílica gel 60 (70 - 230 mesh,

Merck) ou alumina neutra (Carlo Erba) como fase estacionária. O acompanhamento da separação e identificação dos produtos de interesse foi realizado usando cromatoplasas em suporte de alumínio (Merck). Os cromatogramas foram revelados por irradiação de luz ultravioleta (254 e 365 nm)

### 3.2.3 - Metodologia

#### 3.2.3.1 - Síntese do 1,4-dibromobutano [57]

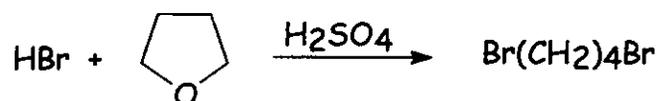
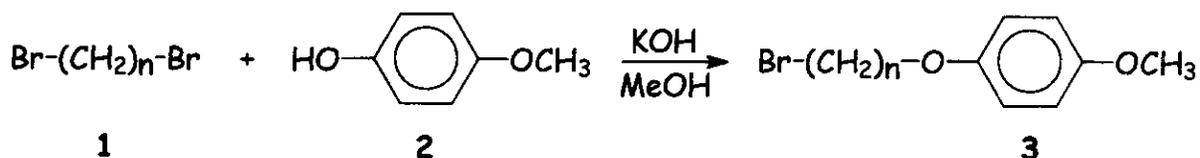


Figura 3.2: Esquema da síntese do 1,4-dibromobutano.

Em uma mistura de HBr 48% (150 g, 1,8 mol) e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado (50 g), foi adicionado, gota a gota, 10 g (1,5 × 10<sup>-1</sup> mol) de THF destilado. A mistura foi mantida sob refluxo por 3 h e, durante este período, foi observada a formação de duas fases distintas. A camada inferior do composto dibromado foi separada, lavada sucessivamente com água destilada, solução de NaHCO<sub>3</sub> sat. e água destilada, e secada com MgSO<sub>4</sub>. O produto bruto foi purificado através de destilação (80 - 85 °C, lit. 83 - 84 °C, ~ 12 mmHg), sendo obtidos 20 g (71 %, 1,0 × 10<sup>-1</sup> mol) de 1,4-dibromobutano.

## 3.2.3.2 - Síntese da hidroquinona-metil-(n-bromoalquil)éter [53]



$n = 4, 10 \text{ ou } 12$

Figura 3.3: Esquema da síntese da hidroquinona-metil-(n-bromoalquil)éter.

Os reagentes 1 ( $2,3 \times 10^{-1}$  mol) e 2 ( $5,4 \times 10^{-2}$  mol) foram adicionados a um balão de 250 mL acoplado a um condensador de refluxo. A mistura foi aquecida até completa fusão de 2 ( $\sim 60^\circ\text{C}$ ), em seguida foi adicionada gota a gota uma solução de KOH (3,0 g) em metanol (35 mL) e a solução foi mantida sob refluxo e agitação por 6 h. Após este período, foi adicionada água destilada e a fase orgânica foi extraída com várias porções ( $\sim 10$  mL) de éter etílico, secada em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e o solvente foi removido sob pressão reduzida. O resíduo foi destilado em um aparato Kugelrohr a  $220^\circ\text{C}$  sob vácuo ( $\sim 12$  mmHg) para recuperação de 1 e o produto foi então recristalizado em etanol fornecendo cristais branco-prateados.

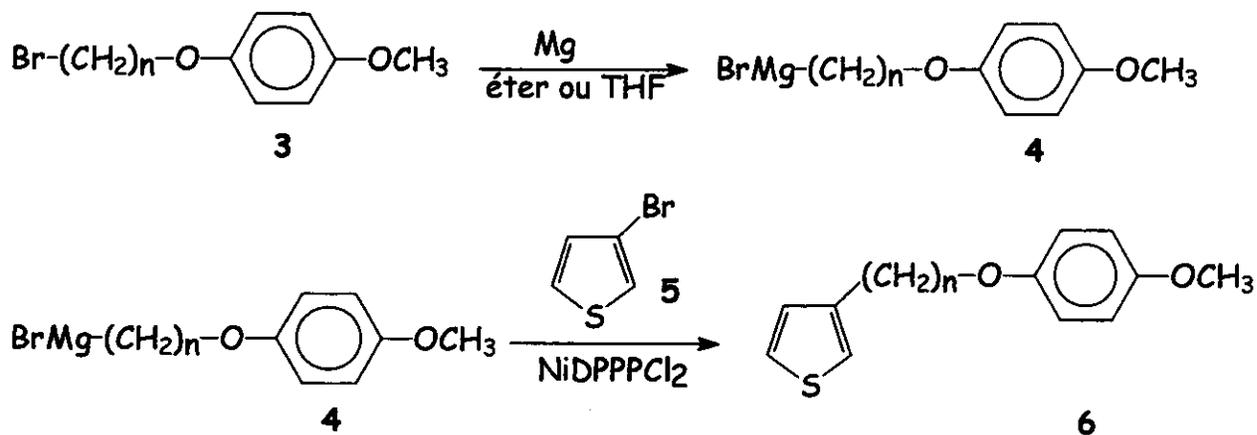
a) Hidroquinona-metil-(4-bromobutil)éter: rend. 61 % (8,5 g), p.f.  $45 - 47^\circ\text{C}$ ; RMN- $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  6,83 (s, 4H), 3,95 (t,  $J = 6,5$  Hz, 2H), 3,76 (s, 3H), 3,47 (t,  $J = 6,8$  Hz, 2H), 2,15 - 2,03 (m, 2H), 1,95 - 1,88 (m, 2H); análise elementar, calc. para  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Br}$  51,0 % C, 5,8 % H, 12,4 % O, 30,8 % Br, obt. 50,7 % C, 5,6 % H, 43,7 % O + Br.

b) Hidroquinona-metil-(10-bromodecil)éter: rend. 65 % (12,0 g), p.f. 61 - 64 °C; RMN-<sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 6,83 (s, 4H), 3,90 (t, *J* = 6,4 Hz, 2H), 3,76 (s, 3H), 3,40 (t, *J* = 6,8 Hz, 2H), 1,88 - 1,80 (m, 2H), 1,77 - 1,72 (m, 2H), 1,44 - 1,31 (m, 12H); análise elementar, calc. para C<sub>17</sub>H<sub>27</sub>O<sub>2</sub>Br 59,5 % C, 7,9 % H, 9,3 % O, 23,3 % Br, obt. 60,1 % C, 7,7 % H, 32,2 % O + Br.

c) Hidroquinona-metil-(12-bromododecil)éter: rend. 64 % (12,8 g), p.f. 68 - 70 °C; RMN-<sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 6,82 (s, 4H), 3,89 (t, *J* = 6,4 Hz, 2H), 3,75 (s, 3H), 3,39 (t, *J* = 6,8 Hz, 2H), 1,86 - 1,81 (m, 2H), 1,77 - 1,72 (m, 2H), 1,43 - 1,28 (m, 16H); FTIR (KBr) 2935, 2929, 2848, 1514, 1294, 1242, 1115, 1035, 841, 742, 646 cm<sup>-1</sup>; análise elementar, calc. para C<sub>19</sub>H<sub>31</sub>O<sub>2</sub>Br 61,5 % C, 8,4 % H, 8,6 % O, 21,5 % Br, obt. 61,8 % C, 8,4 % H, 29,8 % O + Br.

OBS: Em todos os casos, os valores obtidos de análise elementar consistem na média entre análises realizadas em triplicata para cada composto.

### 3.2.3.3 - Síntese do 3-[ω-(*p*-metoxi-fenoxi)alquil]tiofeno [54]



*n* = 4, 10 ou 12

Figura 3.4: Esquema da síntese do 3-[ω-(*p*-metoxi-fenoxi)alquil]tiofeno.

20 mL de THF seco foram adicionados, sob atmosfera inerte, a um balão acoplado a um condensador de refluxo contendo 3 ( $7,7 \times 10^{-3}$  mol) e aparas de Mg metálico ( $8,5 \times 10^{-3}$  mol). A mistura reacional foi deixada sob refluxo até o completo desaparecimento do Mg (cerca de 24 h). A solução de Grignard foi adicionada gota a gota ( $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), através de uma cânula, a uma mistura de 3-bromotiofeno ( $7,7 \times 10^{-3}$  mol) previamente destilado e 1,3-bis(difenilfosfino)propano dicloroníquel (II), NiDPPPCl<sub>2</sub>, ( $7,7 \times 10^{-5}$  mol). A mistura foi deixada sob refluxo por 72 h e, em seguida, hidrolisada com 3,0 mL de HCl 1N e 10 mL de água gelada. Após extração com várias porções de éter etílico, a solução foi lavada com H<sub>2</sub>O, secada com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e o solvente foi removido sob pressão reduzida. Foi adicionado metanol ao produto bruto, o precipitado formado foi removido por filtração. O filtrado foi evaporado sob vácuo e, após a remoção do metanol, o resíduo foi analisado. Para utilização deste produto nos estudos espectroeletróquímicos, foi necessário purificá-lo através de cromatografia em coluna de sílica gel, usando como fase móvel hexano/acetato de etila (9:1).

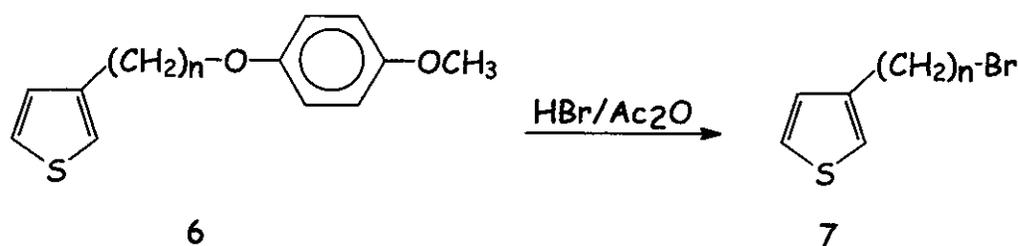
a) 3-[4-(*p*-metoxifenoxi)butil]tiofeno, 4-MFBT: rend. 58 % (1,17 g), p.f. 33 - 36 °C; RMN-<sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,21 (dd,  $J_{5',4'} = 5,0$  e  $J_{5',2'} = 2,9$  Hz, 1H), 6,92 (dd,  $J_{4',5'} = 5,0$  e  $J_{4',2'} = 1,3$  Hz, 1H), 6,90 (dd,  $J_{2',5'} = 2,9$  e  $J_{2',4'} = 1,3$  Hz, 1H), 6,82 (s, 4H), 3,88 (t,  $J = 6,5$  Hz, 2H), 3,71 (s, 3H), 2,63 (t,  $J = 7,5$  Hz, 2H), 1,75 (m, 2H), 1,61 (m, 2H); análise elementar, calc. para C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>S 68,7 % C, 6,9 % H, 12,2 % O, 12,2 % S, obt. 67,9 % C, 7,2 % H, 24,9 % O + S.

b) 3-[10-(*p*-metoxifenoxi)decil]tiofeno, 10-MFDT: rend. 54 % (1,44 g), p.f. 46 - 49 °C; RMN-<sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,22 (dd,  $J_{5',4'} = 5,0$  e  $J_{5',2'} = 2,8$  Hz, 1H), 6,93 (dd,  $J_{4',5'} = 5,0$  e  $J_{4',2'} = 1,4$  Hz, 1H), 6,91 (dd,  $J_{2',5'} = 2,8$  e  $J_{2',4'} = 1,4$  Hz, 1H), 6,82 (s, 4H), 3,88 (t,  $J = 6,5$  Hz, 2H), 3,71 (s, 3H), 2,63 (t,  $J = 7,4$  Hz,

2H), 1,75 (m, 2H), 1,61 (m, 2H), 1,53-1,35 (m, 12H); análise elementar, calc. para  $C_{21}H_{30}O_2S$  72,8 % C, 8,7 % H, 9,2 % O, 9,3 % S, obt. 72,6 % C, 8,6 % H, 18,8 % O + S.

c) 3-[12-(*p*-metoxifenoxi)dodecil]tiofeno, 12-MFDDT: rend. 52 % (1,50 g), p.f. 49-51 °C; RMN- $^1H$  (300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  7,22 (dd,  $J_{5',4'} = 5,0$  e  $J_{5',2'} = 2,8$  Hz, 1H), 6,92 (dd,  $J_{4',5'} = 5,0$  e  $J_{4',2'} = 1,4$  Hz, 1H), 6,91 (dd,  $J_{2',5'} = 2,8$  e  $J_{2',4'} = 1,4$  Hz, 1H), 6,82 (s, 4H), 3,88 (t,  $J = 6,5$  Hz, 2H), 3,71 (s, 3H), 2,63 (t,  $J = 7,5$  Hz, 2H), 1,75 (m, 2H), 1,61 (m, 2H), 1,53 - 1,35 (m, 16H); FTIR (KBr) 3103, 3057, 2924, 2854, 1541, 1508, 1452, 1384, 1294, 1242, 1037, 856, 762, 599  $cm^{-1}$ ; análise elementar, calc. para  $C_{23}H_{34}O_2S$  73,8 % C, 9,1 % H, 8,5 % O, 8,6 % S, obt. 73,6 % C, 10,4 % H, 16,0 % O + S.

### 3.2.3.4 - Síntese do 3-( $\omega$ -bromoalquil)tiofeno [54]



$n = 10$  ou  $12$

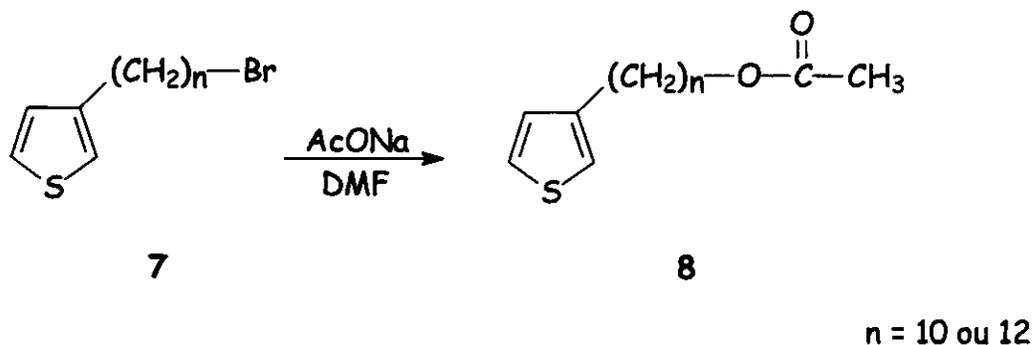
Figura 3.5: Esquema da síntese do 3-( $\omega$ -bromoalquil)tiofeno.

Uma mistura de HBr 48% ( $4,1 \times 10^{-2}$  mol) e anidrido acético previamente destilado ( $6,7 \times 10^{-2}$  mol) foi adicionada, sob atmosfera inerte, a um balão acoplado a um condensador de refluxo contendo 6 ( $6,8 \times 10^{-3}$  mol) e brometo de hexadecil tributílfosfônio ( $3,4 \times 10^{-4}$  mol). A mistura reacional foi aquecida a 100°C por 25 h. Após este período, foram adicionados cerca de 25 mL de

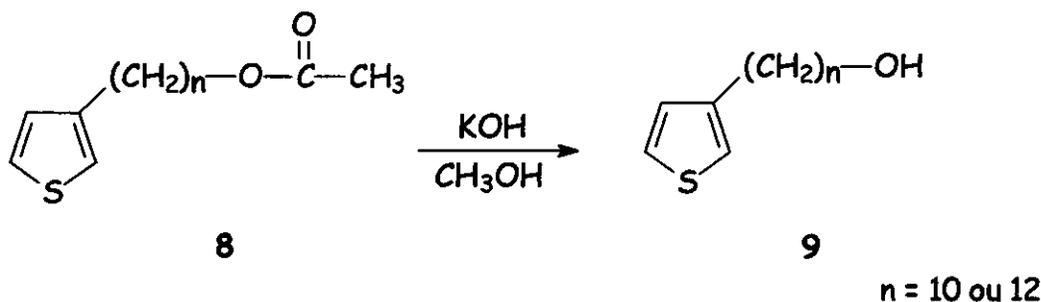
água destilada e a mistura foi extraída com porções de éter etílico (3 x 25 mL). A fase orgânica foi lavada com solução de  $\text{NaHCO}_3$  sat. até pH  $\sim 7,0$ , secada com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e o solvente foi removido sob pressão reduzida, deixando como resíduo um óleo marrom-amarelado. A hidroquinona formada devido à clivagem do éter foi precipitada pela adição de uma mistura de hexano/éter etílico (9:1). A mistura foi filtrada, concentrada e transferida para uma pequena coluna de sílica gel, onde foi utilizado hexano como eluente. A remoção do solvente forneceu um óleo incolor.

a) 3-(10-bromodecil)tiofeno, 10-BrDT: rend. 57 % (1,17 g), RMN- $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,22 (dd,  $J_{5',4'} = 4,9$  e  $J_{5',2'} = 2,9$  Hz, 1H), 6,93 (dd,  $J_{4',5'} = 4,9$  e  $J_{4',2'} = 1,3$  Hz, 1H), 6,91 (dd,  $J_{2',5'} = 2,9$  e  $J_{2',4'} = 1,3$  Hz, 1H), 3,40 (t,  $J = 6,8$  Hz, 2H), 2,61 (t,  $J = 7,6$  Hz, 2H), 1,81 (m, 2H), 1,62 (m, 2H), 1,50 - 1,22 (m, 12H); análise elementar, calc. para  $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{SBr}$  55,5 % C, 7,6 % H, 10,6 % S, 26,3 % Br, obt. 56,2 % C, 7,9 % H, 35,9 % S + Br.

b) 3-(12-bromododecil)tiofeno, 12-BrDDT: rend. 68 % (1,53 g), RMN- $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,22 (dd,  $J_{5',4'} = 4,9$  e  $J_{5',2'} = 2,9$  Hz, 1H), 6,92 (dd,  $J_{4',5'} = 4,9$  e  $J_{4',2'} = 1,3$  Hz, 1H), 6,91 (dd,  $J_{2',5'} = 2,9$  e  $J_{2',4'} = 1,3$  Hz, 1H), 3,38 (t,  $J = 6,8$  Hz, 2H), 2,61 (t,  $J = 7,5$  Hz, 2H), 1,80 (m, 2H), 1,60 (m, 2H), 1,42 - 1,20 (m, 12H); análise elementar, calc. para  $\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{SBr}$  58,0 % C, 8,2 % H, 9,7 % S, 24,1 % Br, obt. 57,7 % C, 8,7 % H, 33,6 % S + Br.

3.2.3.5 - Síntese do 3-( $\omega$ -acetiloxialquil)tiofeno [55]Figura 3.6: Esquema da síntese do 3-( $\omega$ -acetiloxialquil)tiofeno.

Acetato de sódio finamente pulverizado ( $2,8 \times 10^{-3}$  mol) foi adicionado a uma solução de **7** ( $1,1 \times 10^{-3}$  mol) em 5,0 mL de *N,N*-dimetilformamida. A mistura reacional foi deixada sob agitação por 4 h a  $90^{\circ}\text{C}$ , resfriada a temperatura ambiente, vertida sobre água gelada ( $\sim 25$  mL) e extraída com éter etílico ( $3 \times 25$  mL). A fase orgânica foi lavada com solução de  $\text{NaHCO}_3$  sat. até pH  $\sim 7$ , secada com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anidro e evaporada sob pressão reduzida. Foi obtido um óleo amarelo claro que foi prontamente utilizado na etapa posterior (sem purificação).

3.2.3.6 - Síntese do 3-( $\omega$ -hidroxialquil)tiofeno [55]Figura 3.7: Esquema da síntese do 3-( $\omega$ -hidroxialquil)tiofeno.

O acetato **8** ( $7,8 \times 10^{-4}$  mol) foi adicionado a 10 mL de uma solução 20 % de KOH em metanol e a mistura foi mantida sob refluxo e agitação por 1 hora. Após este período, a mistura foi concentrada, sob pressão reduzida, a 1/3 do seu volume, diluída com água e extraída com éter etílico.

A fase orgânica foi secada com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anidro e o solvente foi removido sob pressão reduzida, fornecendo um resíduo que foi purificado em coluna de alumina neutra usando diclorometano como eluente. Foi obtido um sólido branco que foi caracterizado como sendo o composto **9**.

a) **10-OHDT**: rend. 37 % (0,07 g), RMN- $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,25 (dd,  $J_{5',4'} = 5,0$  e  $J_{5',2'} = 2,9$  Hz, 1H), 6,95 - 6,91 (m, 2H), 3,64 (t,  $J = 6,4$  Hz, 2H), 2,62 (t,  $J = 7,6$  Hz, 2H), 1,54 - 1,71 (m, 4H), 1,43 (s, 1H), 1,36 - 1,22 (m, 12H); análise elementar, calc. para  $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{OS}$  70,0 % C, 10,0 % H, 6,7 % O, 13,3 % S, obt. 69,1 % C, 10,6 % H, 20,3 % O + S.

b) **12-OHDDT**: este produto foi utilizado nas tentativas de síntese do 3-(12-dodecilssulfonato)tiofeno sem análise prévia devido a pequena quantidade de material disponível (~ 40 mg, rend. 23 %).

### 3.3 - Resultados e Discussões

#### 3.3.1 - Hidroquinona-metil-(n-bromoalquil)éter

As sínteses dos derivados hidroquinona metil(n-bromoalquil)éter, onde  $n = 4, 10$  ou  $12$ , foram realizadas de acordo com o procedimento proposto por Ziegler e Weber [53], que consiste em uma reação ácido-base entre o 4-metoxifenol e o hidróxido de potássio, seguido de uma ataque nucleofílico do fenolato ao dibromoalcano, figura 3.8.

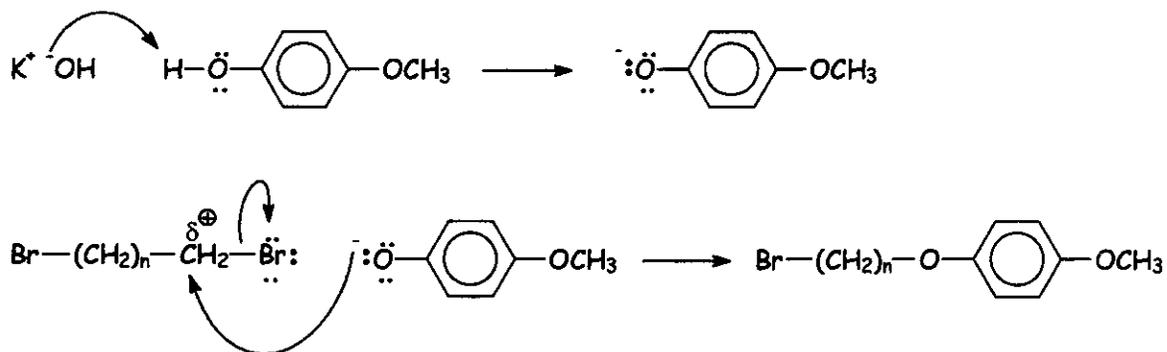


Figura 3.8: Mecanismo proposto para a reação ácido-base entre o 4-metoxifenol e o KOH, seguido de ataque nucleofílico do fenolato ao dibromoalcano.

### 3.3.2 - 3-[ $\omega$ -(*p*-metoxifenoxi)alquil]tiofeno

A rota de síntese de monômeros de tiofeno funcionalizados proposta no trabalho prevê a obtenção do 3-(12-[*p*-metoxifenoxi]dodecil)tiofeno (12-MFDDT), cujo método de preparação dos homólogos portando cadeia alquílica entre 4 e 10 carbonos encontra-se descrito na literatura por Bäuerle e col. [54]. Este método baseia-se em um acoplamento de Grignard, catalisado por níquel, de brometos de alquilmagnésio com 3-bromotiofeno. Entretanto, a reação com  $\alpha,\omega$ -dialoalcenos não leva necessariamente a compostos mono-Grignard, e brometos de  $\omega$ -(*p*-metoxifenoxi)alquila são usados como grupos protetores.

A síntese do 12-MFDDT foi baseada em uma adaptação deste método, entretanto, foram encontradas algumas dificuldades relacionadas à solubilidade do hidroquinona metil(12-bromododecil)éter em éter etílico (solvente utilizado no procedimento descrito pela literatura) e ao ajuste do tempo de reação.

As sínteses dos compostos de 3-(4-[*p*-metoxifenoxi]butil)tiofeno, **4-MFBT**, e 3-(10-[*p*-metoxifenoxi]decil)tiofeno, **10-MFDT**, foram então realizadas com o propósito de verificar a solubilidade dos reagentes hidroquinona metil(4-bromobutil)éter e hidroquinona metil(10-bromodecil)éter em éter etílico e a reprodutibilidade da rota descrita na literatura. Entretanto, foi necessária a modificação desta rota, visto que não foi possível obter os produtos desejados a partir do método de Bäuerle col. [54].

As metodologias descritas na parte experimental foram apenas aquelas que forneceram os maiores rendimentos dos produtos esperados, porém, foram necessárias várias tentativas de modificação da rota proposta, a partir da variação do solvente (THF), tempo de reação (18, 24, 48 ou 72 h) e métodos de purificação. Os resultados obtidos indicaram que a utilização de um maior período de reação (72 h), o uso de THF no lugar do éter etílico e a destilação prévia do 3-bromotiofeno, permitem a formação do produto desejado com rendimento entre 52 - 58 %. Amostras do produto com pureza suficiente para realização dos estudos eletroquímicos, foram obtidas através de cromatografia em coluna de sílica gel, utilizando hexano/acetato de etila (9:1) como fase móvel.

### 3.3.3 - 3-( $\omega$ -bromoalquil)tiofeno

Segundo a literatura [54], dentre os métodos de clivagem de éteres o uso de haleto de hidrogênio/anidrido acético é o mais adequado para a clivagem do grupo protetor  $\omega$ -(*p*-metoxifenoxi), fornecendo o derivado 3-(bromoalquil)tiofeno.

Nas reações de obtenção destes derivados utilizando ácido bromídrico como meio reacional, as tentativas iniciais de proceder à extração do produto

da maneira habitual (adição de água, seguida da adição de éter etílico) levaram a rendimentos inferiores a 10 %. A adição da água no início do processo de extração resultou na polimerização do produto devido ao meio ácido utilizado, o que acarretou rendimentos abaixo do esperado. Uma das formas encontradas para diminuir a polimerização do tiofeno nesta etapa, e com isso melhorar o rendimento, consistiu em realizar a adição simultânea de água e éter etílico e proceder à extração rapidamente, com adição de porções de éter etílico. Esse procedimento diminui a dissociação do ácido (HBr) no meio, evitando a polimerização do tiofeno.

O 3-(4-bromobutil)tiofeno não foi sintetizado porque, a partir dos resultados obtidos nos estudos espectroeletroquímicos dos derivados 3-[ $\omega$ -(*p*-metoxifenoxi)alquil]tiofeno (capítulo 5), foi possível constatar que derivados portando cadeia alquílica curta não formam polímeros aderentes ao eletrodo quando eletropolimerizados, ou então, formam polímeros com propriedades inferiores (menor estabilidade a ciclos redox) aos seus homólogos de cadeia longa.

O brometo de hexadecil-tributil fosfônio foi utilizado como catalisador para diminuir o tempo requerido para a clivagem do éter portando cadeia alquílica longa ( $n \geq 10$ ) [54]. O método de purificação escolhido foi cromatografia em coluna usando sílica gel como fase estacionária e hexano como fase móvel.

#### 3.3.4 - Síntese do 3-( $\omega$ -acetiloxialquil)tiofeno

Os compostos 3-(10-acetiloxidecil)tiofeno (10-AcODT) e 3-(12-acetiloxidodecil)tiofeno (12-AcODDT), foram obtidos a partir do procedimento descrito por Della Casa e col. [55], passando prontamente pela

etapa posterior (hidrólise), sem que houvesse análise ou purificação do material obtido. Este procedimento foi adotado para evitar perdas do reagente, e também devido à simplicidade desta etapa.

### 3.3.5 - Síntese do 3-( $\omega$ -hidroxialquil)tiofeno

A preparação de 3-( $\omega$ -hidroxialquil)tiofenos a partir de derivados de hidroxipentila seguindo uma síntese do correspondente ácido composta por várias etapas envolvendo a adição de unidades metilênicas na cadeia alquílica e redução do grupo carboxi é descrita na literatura [28,56].

De acordo com Della Casa e col. [55], 3-(hidroxialquil)tiofenos são mais facilmente obtidos através da hidrólise do correspondente acetato resultante da reação entre 3-(bromoalquil)tiofenos e acetato de sódio em N,N-dimetilformamida. Os compostos 3-(10-hidroxidecil)tiofeno (10-OHDT), e 3-(12-hidroxi-dodecil)tiofeno (12-OHDDT), foram sintetizados de acordo este método, entretanto os rendimentos obtidos ficaram abaixo do esperado (lit. 54 %).

### 3.3.6 - 3-(12-dodecilssulfonato)tiofeno

Foram realizadas várias tentativas de síntese a partir da rota proposta inicialmente e de diversas rotas alternativas, entretanto, não foi obtido sucesso na realização desta etapa.

Um dos métodos testados para obtenção do 3-(12-dodecilssulfonato)tiofeno consiste em uma adaptação do método descrito por Kucharski e cols. [58] para a síntese de 1-n-alkilpirróis sulfonatos de sódio usando complexo de piridina trióxido de enxofre como agente de sulfonação.

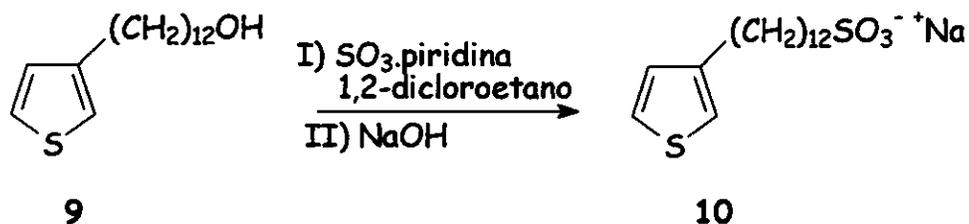


Figura 3.9: Esquema representativo de uma das rotas de síntese usadas na tentativa de obtenção do 3-(12-dodecilssulfonato)tiofeno.

As tentativas realizadas usando  $\text{SO}_3$ -piridina levaram à formação de um material preto e viscoso, insolúvel nos solventes orgânicos testados ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), não sendo possível caracterizá-lo.

Outro método testado consistiu na reação entre o derivado 12-BrDDT e  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (substituição nucleofílica de 2ª ordem,  $\text{S}_{\text{N}}2$ ) [59]. Esta reação foi realizada em um sistema heterogêneo (bifásico) sob forte agitação. A reação foi mantida por 2, 4, 6, 24, 48 e 72 h, sendo acompanhada por cromatografia em camada delgada usando hexano/acetato de etila 7:3. Entretanto, não foi observada a formação de novos produtos durante o tempo em que a mistura reacional foi mantida sob agitação. Uma alternativa, não testada, seria o uso de um sal de amônio como agente de transferência de fase para transportar o nucleófilo para a fase orgânica.

### 3.4 - Conclusões parciais

Apesar das dificuldades encontradas na síntese dos derivados de 3-[ $\omega$ -(*p*-metoxifenoxi)alquil]tiofeno e do 3-[12-(dodecilssulfonato)]tiofeno, foram obtidos diversos monômeros derivados de 3-alkiltiofenos substituídos com rendimentos razoáveis, em torno de 55 - 65 % na maioria dos casos. Algumas das rotas propostas inicialmente foram modificadas visando a obtenção de melhores rendimentos ou mesmo do produto desejado, figura 3.10.

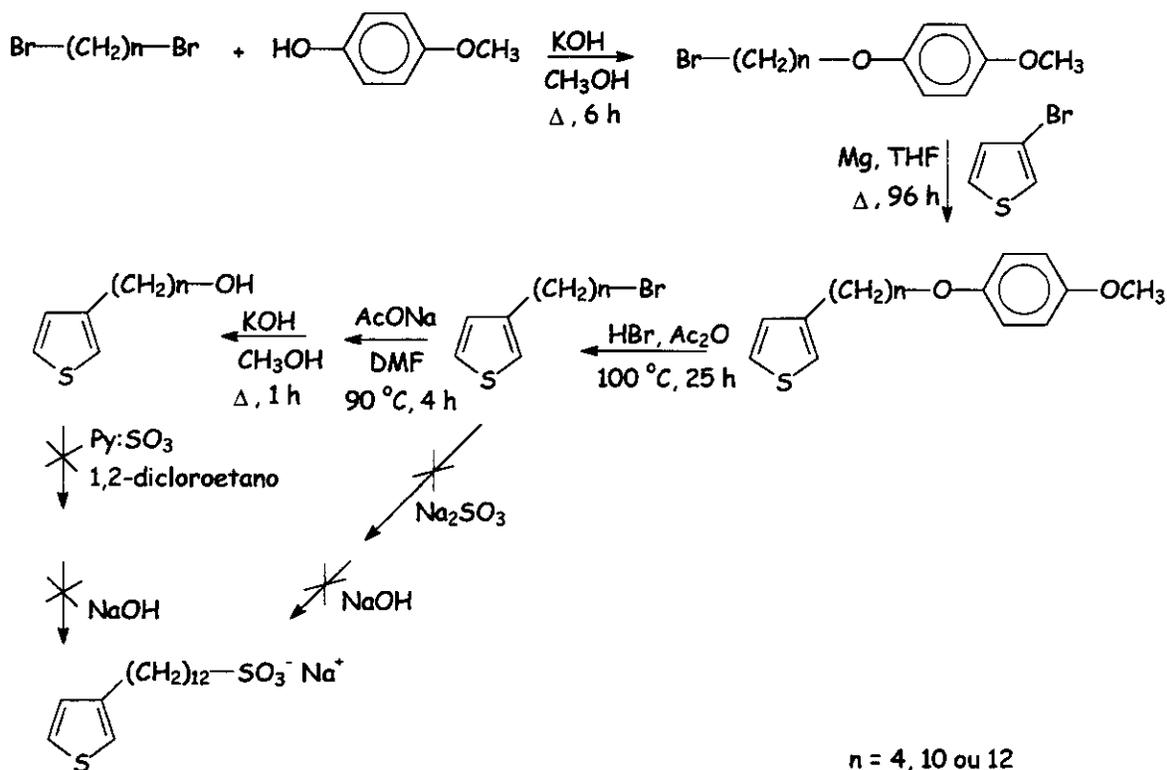


Figura 3.10: Rota de síntese usada para obtenção dos derivados de 3-(alquil)tiofenos.

Os compostos sintetizados neste trabalho abrem novas perspectivas de estudo em relação à polimerização eletroquímica de monômeros derivados de tiofeno e caracterização dos filmes poliméricos obtidos. É de interesse investigar as diferentes características desses filmes em relação às modificações no comprimento da cadeia alquílica ligada ao tiofeno e ao grupo funcional ligado ao substituinte.

# Capítulo 4

Eletrodeposição de  
Derivados de Poli(tiofeno)

## 4 - Eletrodeposição de Derivados de Poli(tiofeno)

### 4.1 - Introdução

A eletropolimerização anódica do monômero de tiofeno é o método de deposição mais conveniente e mais amplamente utilizado. Entretanto, o politiofeno pode ser também preparado através de polimerização química [60-62] ou por uma rota catódica envolvendo a eletrorredução do complexo brometo de (2-bromo-5-tienil)trifenilníquel em acetonitrila [63].

Comparado a outros métodos de síntese química e eletroquímica de polieterociclos condutores, o processo de eletropolimerização anódica apresenta diversas vantagens, tais como: ausência de catalisador, deposição direta do polímero condutor dopado sobre a superfície do eletrodo, controle da espessura do filme e possibilidade de realizar caracterização *in situ* do processo de crescimento do polímero, através de técnicas eletroquímicas e/ou espectroscópicas. No caso da montagem de dispositivos electrocrômicos, há a vantagem adicional de serem obtidos filmes diretamente sobre o substrato apropriado.

A figura 4.1 representa o mecanismo proposto para eletropolimerização do tiofeno e seus derivados. O primeiro passo consiste na oxidação eletroquímica (passo eletroquímico, E) do monômero com a formação de um cátion radical. O segundo passo envolve o acoplamento  $\alpha$ - $\alpha'$  de dois cátions radicais formando um dicátion diidrodímero, que perde dois prótons, seguido da reconstituição do sistema aromático (passo químico, C). Devido ao potencial aplicado, o dímero, o qual é mais facilmente oxidado que o monômero, forma um novo cátion radical e este acopla com outro cátion radical monomérico. A eletropolimerização procede então através de sucessivos passos eletroquímicos

e químicos de acordo com o mecanismo E(CE)<sub>n</sub>, até o oligômero tornar-se insolúvel no meio eletrolítico e precipitar sobre a superfície do eletrodo [25].

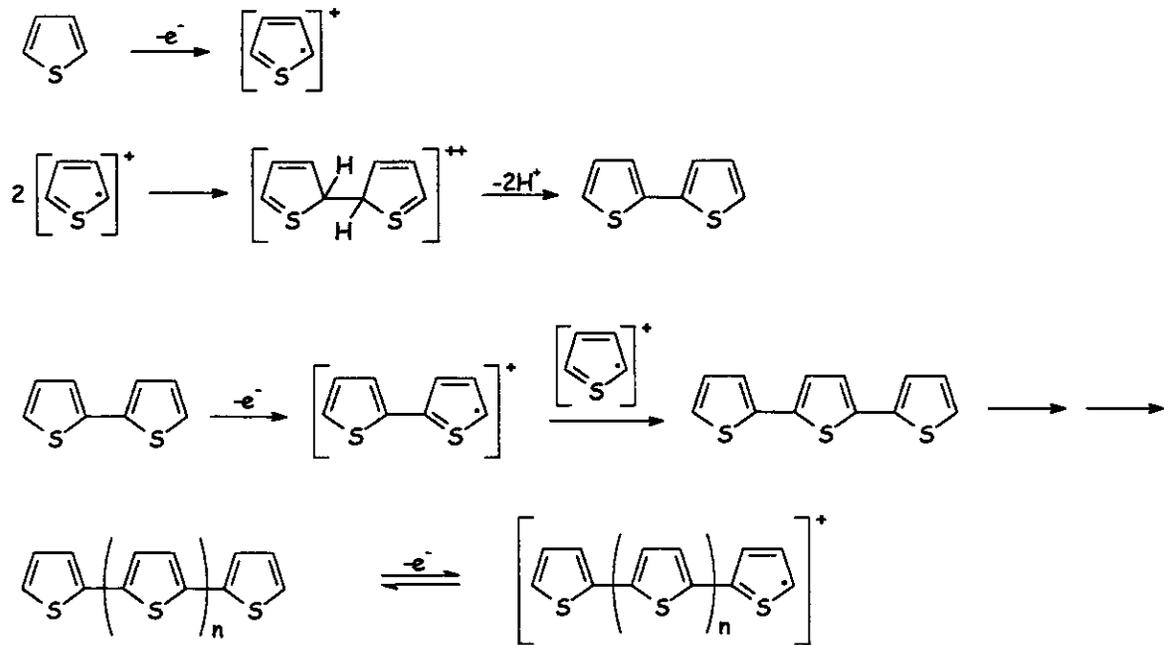


Figura 4.1: Mecanismo de eletropolimerização do tiofeno [25].

A teoria de eletr deposição dos metais pode ser aplicada à eletropolimerização dos polímeros condutores e esta envolve a nucleação instantânea seguida de crescimento tridimensional sobre o eletrodo [25]. A principal diferença entre os dois processos consiste no fato em que, nos polímeros condutores, as espécies carregadas do material depositado são produzidas inicialmente pela oxidação do monômero neutro na superfície do eletrodo. A consequência disto é que várias reações químicas e eletroquímicas posteriores são possíveis, fazendo com que a elucidação do mecanismo de eletropolimerização seja muito complexa [25].

O polímero depositado sobre a superfície do eletrodo pode ser reversivelmente ciclado entre o estado condutor (oxidado) e o estado neutro (reduzido) sem perda da eletroatividade [64]. O filme no estado oxidado possui uma carga positiva a cada três ou quatro unidades de tiofeno [18]. Ocorre a inserção de contra-íons oriundos do eletrólito ("dopagem") que são responsáveis pela eletroneutralidade do filme [18,65].

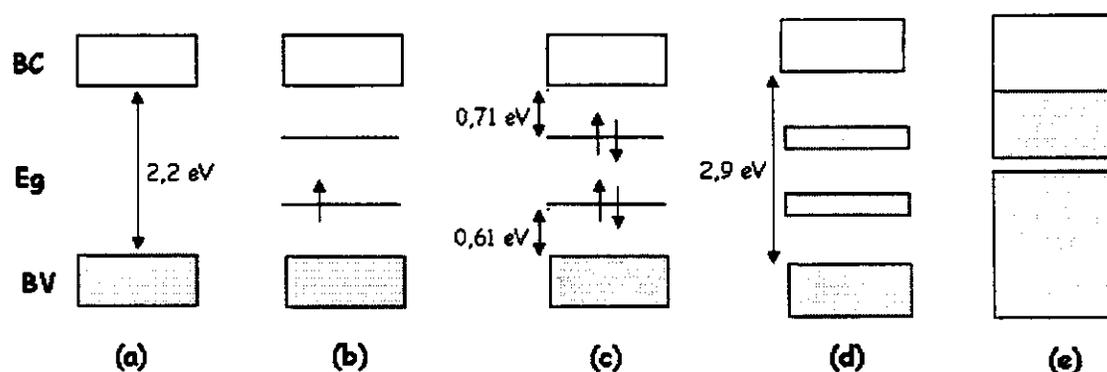


Figura 4.2: Evolução da estrutura de bandas de derivados de politiofeno durante o processo de dopagem [18]: (a) desdopado, (b) nível de dopagem de 0,1 % com estados pólaron no gap, (c) nível de dopagem intermediário, com aparecimento de estados bipólaron, (d) nível de dopagem de 30 %, onde os estados bipólaron sobrepõem e formam duas bandas, e (e) nível hipotético de 100 % de dopagem, com comportamento quase-metálico.

Usando o modelo de bandas desenvolvido por Brédas e cols. [66,67], figura 4.2, o processo de dopagem pode ser descrito da seguinte maneira: a remoção inicial de um elétron do sistema  $\pi$  conjugado provoca uma distorção da cadeia da forma aromática para quinóide, figura 4.3, e o aparecimento de um estado eletrônico denominado pólaron (cátion radical com spin 1/2). A remoção de outro elétron leva à formação de defeitos duplamente carregados com spin

zero, que são os bipólarons (ou dicátions). Cálculos teóricos mostraram que o bipólaron é termodinamicamente mais estável que dois pólarons adjacentes [68-71]. O pólaron e o bipólaron são os portadores de carga nesse sistema e estão relacionados ao nível de dopagem do polímero.

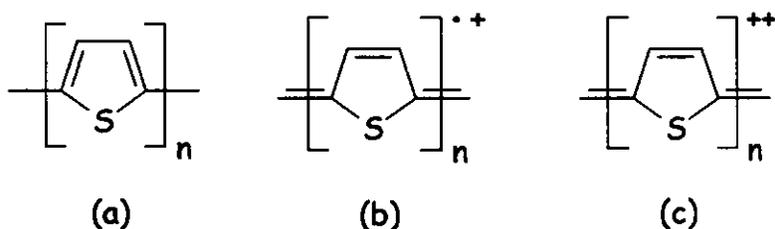


Figura 4.3: Estruturas para o politiofeno (a) polímero neutro, forma aromática; (b) pólaron e (c) bipólaron, formas quinóide.

A eletropolimerização de tiofenos (substituídos ou não) envolve diversas variáveis experimentais tais como: solvente, eletrólito, concentração do monômero, temperatura, geometria da cela, natureza e forma dos eletrodos, e condições elétricas aplicadas. Como uma consequência da diversidade destes parâmetros e da complexidade das etapas de eletropolimerização, as condições de eletrossíntese determinam a estrutura e propriedades do polímero resultante.

### Solvente

O solvente usado na eletropolimerização exerce um forte efeito na estrutura e propriedades do filme de politiofeno. Este deve apresentar uma alta constante dielétrica para assegurar a condutividade iônica do meio eletrolítico e resistência eletroquímica contra decomposição no alto potencial

requerido para oxidar o anel tiofênico ( $\sim 1,4 - 2,3$  V vs. ECS dependendo do substituinte) [25].

Diversos trabalhos mostraram que a presença de traços de água no meio reacional implica em conseqüências prejudiciais a reação de eletropolimerização [72,73], a extensão da conjugação e à condutividade do polímero [74]. A literatura cita estudos em que este comportamento foi observado durante a eletropolimerização do tiofeno e alguns de seus derivados [72,74,75].

Amostras de politiofenos mais condutoras foram preparados em solventes apróticos rigorosamente anidros, com alta constante dielétrica e baixa nucleofilicidade tais como acetonitrila [76,77], benzonitrila [78], nitrobenzeno [79] e carbonato de propileno [80].

### Eletrólito

A natureza do ânion utilizado como eletrólito afeta significativamente a *morfologia e as propriedades eletroquímicas dos politiofenos*. De uma maneira geral, estes são eletrogerados em presença de ânions pequenos como  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ , ou  $\text{AsF}_6^-$ , associados a cátions lítio ou tetraalquilamônio [74, 76-80].  $\text{HSO}_4^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  formam materiais pouco condutores [79].

A eletropolimerização do tiofeno em presença de eletrólitos contendo ânions aromáticos tais como halo ou alquilbenzenossulfonatos não forma, ou forma muito pouco, polímeros com baixo nível de dopagem e condutividade [81].

### Concentração do monômero

Na maioria dos casos, altas concentrações do monômero (entre  $0,5$  e  $1,0$   $\text{molL}^{-1}$ ) originam filmes contendo uma quantidade significativa de oligômeros solúveis e pouco condutores. Baixas concentrações (cerca de  $0,1$   $\text{molL}^{-1}$ )

aumentam a condutividade do filme, que alcança valores de até 500 S/cm [82,83].

### Eletrodo

O material do ânodo é uma consideração crítica, pois as propriedades físico-químicas da sua superfície determinam a natureza e a força da ligação entre o polímero e o eletrodo, o que pode afetar tanto o processo de polimerização como as propriedades do polímero resultante [25]. Politiofenos formam-se geralmente sobre metais nobres como platina [76,82,83] e ouro [73] ou sobre eletrodos opticamente transparentes, como o eletrodo de vidro coberto com óxido de índio e estanho (ITO) [74,78-80].

Estudos indicam que o tiofeno adsorve mais eficientemente em platina. Uma das razões para esse comportamento é a presença de um grande número de sítios potencialmente ativos, que leva a uma alta densidade dos sítios iniciais de nucleação e a formação de materiais mais compactos [84-86].

A resistividade da superfície do eletrodo também é um fator a ser considerado. Foram observadas diferenças no espectro óptico de filmes de poli(3-metiltiofeno) depositados nas mesmas condições sobre SnO<sub>2</sub> e ITO, o que confirma a influência das propriedades do ânodo na estrutura do polímero [85].

### Condições elétricas aplicadas

As condições elétricas aplicadas exercem considerável efeito na estrutura e nas propriedades dos politiofenos eletrogerados. Estes podem ser depositados sob condições potencioestáticas (aplicação de um potencial constante) [76,77], galvanostáticas (passagem de uma corrente constante)

[78-80] e potenciodinâmicas (varredura de potencial em ciclos múltiplos e a velocidade controlada) [87].

O método potenciodinâmico permite a monitoração da formação do filme durante a deposição, entretanto torna difícil uma descrição quantitativa do mecanismo envolvido no processo. Quando se emprega um salto de potencial na eletropolimerização, este problema não acontece, pois as condições de contorno são fixadas [88]. De uma maneira geral, filmes mais condutores e homogêneos são obtidos através de condições galvanostáticas [82,84-86].

No processo de eletropolimerização de monômeros substituídos, algumas das características que controlam a qualidade do filme são a estabilidade do cátion radical formado, os efeitos estéricos e o sítio de acoplamento dos monômeros.

#### Estabilidade do cátion radical

A estabilidade do cátion radical formado durante o processo de eletropolimerização é provavelmente a consideração mais importante para a obtenção do filme polimérico. Cátions radicais com estabilidade intermediária favorecem a reação de acoplamento, cátions radicais mais estáveis difundem da superfície do eletrodo formando produtos solúveis, enquanto cátions radicais menos estáveis reagem indiscriminadamente com o solvente ou outros nucleófilos na região superficial do eletrodo [64].

Por exemplo, a eletropolimerização de monômeros com substituintes eletroretiradores, tais como, 3-(tiofenoacetoneitrila) e ácido 3-(tiofenoacético), requer potenciais muito anódicos. A impossibilidade ou dificuldade de eletropolimerizar monômeros com altos potenciais de oxidação

tem sido atribuída à alta reatividade dos correspondentes cátions radicais (pouco estáveis) [89-91].

Por outro lado, a substituição do tiofeno por grupos eletrodoadores produz uma diminuição no potencial de oxidação e, portanto, uma estabilização dos correspondentes cátions radicais. As tentativas de eletropolimerizar 3-(metiltiofeno), 3-(etiltiofeno) e 3,4-bis(etiltiofeno) fracassaram ou levaram à formação de oligômeros solúveis [25]

### Efeitos estéricos

O efeito do substituinte pode ser discutido em termos de interações estéricas considerando-se que, em geral, quanto maior o substituinte, mais difícil será a polimerização; ou através da interação entre os substituintes e o sistema  $\pi$  do monômero, nesse caso um grande caráter eletrofílico do substituinte dificulta a oxidação do monômero, deslocando o potencial de oxidação para valores mais positivos [92-94].

### Sítio de acoplamento

De acordo com o mecanismo proposto na figura 4.1, o cátion radical formado possui as seguintes formas de ressonância, figura 4.4.

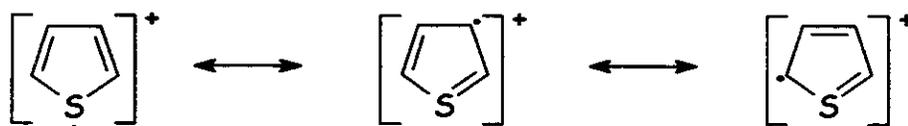


Figura 4.4: Formas de ressonância para o cátion radical formado no processo de eletropolimerização.

O acoplamento entre os cátions radicais pode ocorrer através de dois caminhos diferentes: acoplamento  $\alpha$ - $\alpha'$  ou  $\alpha$ - $\beta'$ , figura 4.5. A reatividade relativa das posições  $\alpha$  e  $\beta$  é cerca de 95/5 no caso do monômero [95] e decresce com o aumento do comprimento do oligômero que está sendo formado [96].

A razão da preferência pelo acoplamento  $\alpha$ - $\alpha'$  se deve à formação de cadeias lineares durante o processo de polimerização, o que resulta em maior deslocalização da carga e portanto, maior condutividade e estabilidade do polímero. A ocorrência de acoplamento  $\alpha$ - $\beta'$  no processo de polimerização origina defeitos no esqueleto polimérico que diminui o comprimento da conjugação efetiva e, portanto, a condutividade do polímero.

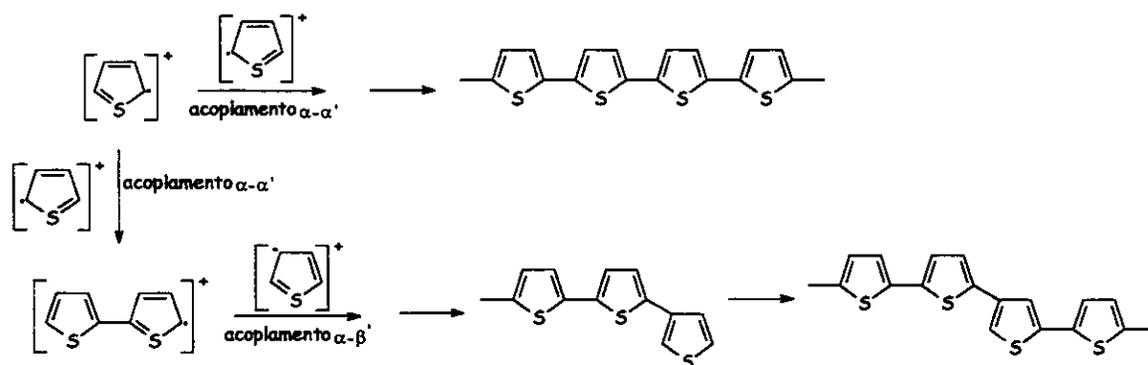


Figura 4.5: Esquema representativo do acoplamento  $\alpha$ - $\alpha'$  e  $\alpha$ - $\beta'$  durante o processo de eletropolimerização.

A presença de substituintes nas posições 3- ou 3,4- limita ou impede a ocorrência de acoplamento  $\alpha$ - $\beta'$ . Com base neste aspecto, para que a polimerização seja eficiente e forme polímeros com maior condutividade e estabilidade, monômeros tiofênicos devem ser substituídos apenas nas posições 3- ou 3,4-.

## 4.2 - Experimental

### 4.2.1 - Instrumentos

Os filmes dos polímeros foram depositados usando um potenciostato Eco Chemie Autolab PGSTAT10 interfaceado a um computador.

Foram utilizados eletrodos transparentes de óxido de In dopado com Sn (ITO) como eletrodo de trabalho; um fio de platina ou uma placa de platina como contra-eletrodo; e um eletrodo de referência Ag/AgCl, KCl(sat.) isolado da solução por um separador de vidro sinterizado.

Os espectros de infra-vermelho por reflectância difusa foram medidos em um espectrofotômetro Nicolet FTIR 520 com acessório para reflectância difusa.

Os espectros na região UV/visível/infra-vermelho próximo foram registrados em um espectrofotômetro de arranjo de diodos Hewlett Packard 8453 interfaceado a um computador.

Nas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), foram utilizados um metalizador Balzers MED020, suportes de cobre e um Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL TS300. As micrografias ópticas foram obtidas usando um microscópio óptico Nikon eclipse E800. As análises por microscopia de força atômica (MFA) foram realizadas no laboratório de Eletroquímica da Universidade Federal de Alagoas, com a colaboração dos Profs. Josealdo Tonholo e Eliane Chinaglia, usando um Microscópio Shimadzu SMP-9500 J3.

As espessuras dos filmes poliméricos depositados sobre ITO/vidro foram medidas em um rugosímetro Tencor modelo Alpha-Step 200 no Instituto de Física da Unicamp, com a colaboração do Prof. Airton Gonçalves.

#### 4.2.2 - Produtos Químicos e Solventes

Foram utilizados os monômeros 3-[10-(*p*-metoxi-fenoxi)decil]tiofeno (10-MFDT), 3-[12-(*p*-metoxifenoxi)dodecil]tiofeno (12-MFDDT), 3-(10-bromodecil)tiofeno (10-BrDT) e 3-(10-hidroxidecil)tiofeno (10-OHDT), cuja metodologia de síntese encontra-se descrita no capítulo 3.

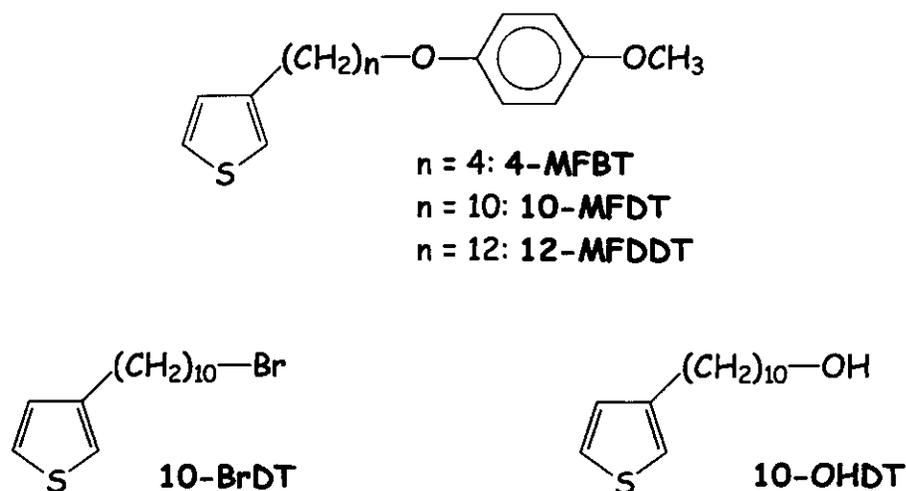


Figura 4.6: Derivados de tiofeno usados nos experimentos de eletropolimerização.

Como eletrólito suporte foram usados tetrafluoroborato de tetrabutylamônio  $(C_4H_9)_4NBF_4$  (Merck, > 98 %) ou perclorato de lítio  $LiClO_4$  (Aldrich, > 95 %) em  $CH_3CN$  (Aldrich) tratada com  $P_2O_5$  (Acros) e destilada momentos antes da sua utilização.

#### 4.2.3 - Preparações auxiliares

##### Limpeza dos eletrodos de trabalho

Os eletrodos de ITO/vidro (Delta Technologies,  $R_s \sim 10 \Omega \text{ cm}$ ) e de ITO/PET-60 (Innovative Sputtering Technology S.A.,  $R_s \sim 60 \Omega \text{ cm}$ , PET -

poli(tereftalato de etileno)) foram imersos em uma solução 10% de Extran MA01 alcalino (Merck) e mantidos sob ação de ultrassom por 30 minutos, em seguida os eletrodos foram lavados com água destilada e deixados novamente em ultrassom imersos em água destilada por mais 30 minutos. Finalmente os eletrodos foram imersos em isopropanol, mantidos por mais 30 minutos sob ultrassom e secos ao ar.

#### Tratamento da Acetonitrila

A  $\text{CH}_3\text{CN}$  é um solvente polar aprótico com alta constante dielétrica ( $\epsilon = 37$ ), bastante utilizado tanto para estudos eletroquímicos de reações anódicas como catódicas, com ampla faixa útil de potencial. A  $\text{CH}_3\text{CN}$  comercial contém impurezas, tais como acrilonitrila, ácido acético, aldeídos, aminas e água, e sua utilização para fins eletroquímicos requer purificação [64].

A  $\text{CH}_3\text{CN}$  (Aldrich, grau HPLC) foi tratada com  $\text{P}_2\text{O}_5$  (Acros) e destilada momentos antes da sua utilização para remoção de água (teor de  $\text{H}_2\text{O} < 0,005\%$  determinado pelo método de Karl Fischer).

#### Recristalização do Tetrafluoroborato de Tetrabutilamônio - $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$

Em um erlenmeyer, o  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$  (5,0 g) foi dissolvido em acetato de etila (~ 20 mL). O recipiente foi colocado em um banho aquecido até a completa dissolução do sal e em seguida foi adicionado hexano, gota a gota, até o início do turvamento da solução. O recipiente foi colocado em banho de gelo e os cristais obtidos foram filtrados, lavados com éter gelado, e secados em aparato Kugelhorh ( $60^\circ\text{C}$  por 48 h).

#### Remoção do oxigênio das soluções utilizadas para eletrodeposição

O oxigênio é eletroativo e pode interferir nos resultados obtidos durante os experimentos eletroquímicos. Para eliminação do oxigênio contido

nas soluções de trabalho, foi borbulhado argônio ultra-puro (99,999%; White Martins) por cerca de 5 - 10 minutos. O argônio foi pré-saturado com o solvente utilizado em um frasco lavador de gás.

#### 4.2.4 - Montagem da cela eletroquímica

A cela eletroquímica utilizada nos experimentos de eletrodeposição e experimentos espectroeletroquímicos foi montada usando uma cubeta de vidro óptico com secção de 1,0 x 3,0 cm com uma tampa de teflon.

A figura 4.7 mostra a montagem da cela eletroquímica. O eletrodo de trabalho foi colocado paralelo e a uma distância fixa do contra-eletrodo, o eletrodo de referência foi fixado o mais próximo possível do eletrodo de trabalho, e fora do caminho do feixe de luz do espectrofotômetro.

A área de 1,0 cm<sup>2</sup> dos eletrodos de trabalho foi delimitada com uma fita adesiva (3M, Scotch uso geral) aplicada no lado condutor do eletrodo, que foi verificado através da medida de resistência utilizando-se um multímetro digital.

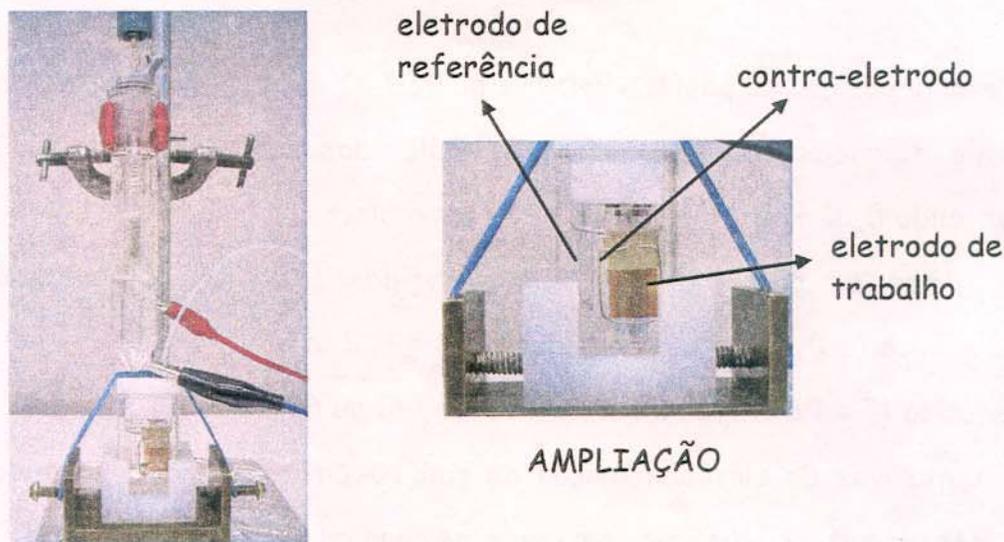


Figura 4.7: Foto da montagem da cela eletroquímica.

#### 4.2.5 - Eletrodeposição de poli{3-[ $\omega$ -(*p*-metoxifenoxi)alquil]tiofenos

Os experimentos de deposição dos polímeros sobre ITO/PET ou ITO/vidro foram realizados através dos métodos potenciodinâmico ( $0,0 \leq E \leq 1,8$  V,  $v = 0,02$  Vs<sup>-1</sup>), potenciostático (1,8 V;  $2,5 \leq t \leq 40$  s) ou galvanostático ( $j = 0,1; 0,3; 0,5; 1,0$  e  $3,0$  mAcm<sup>-2</sup>,  $40 \leq t \leq 800$  s). Na deposição galvanostática foi usada uma placa de Pt de  $\sim 1,0$  cm<sup>2</sup> de área como contra-eletrodo.

Foram utilizadas soluções  $\sim 5,0 \times 10^{-3}$  molL<sup>-1</sup> dos monômeros em CH<sub>3</sub>CN anidra contendo 0,10 mol L<sup>-1</sup> de (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> ou de LiClO<sub>4</sub> como eletrólito suporte.

Nas tentativas de deposição sobre ITO/PET, a superfície do eletrodo foi previamente modificada através da deposição galvanostática de uma liga de Au/Co ( $j = 0,125; 0,5$  ou  $1,0$  mAcm<sup>-2</sup> durante  $t = 10; 15; 20$  ou  $30$  s), utilizando-se uma solução comercial de um sal de Au/Co (eletrólito de ouro - Degussa 552). Após a deposição da liga de Au/Co, os eletrodos modificados foram submetidos a um tratamento de refusão. Este tratamento consiste em deixar os eletrodos imersos em um banho de água a 90° C durante 1 hora.

#### 4.2.6 - Eletrodeposição do poli(10-BrDT) e poli(10-OHDT) sobre ITO/vidro

Foram utilizadas soluções  $\sim 1,0 \times 10^{-2}$  molL<sup>-1</sup> dos monômeros em CH<sub>3</sub>CN anidra contendo 0,10 molL<sup>-1</sup> de (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> como eletrólito suporte.

Os filmes de poli(10-BrDT) foram obtidos a partir dos métodos potenciodinâmico ( $0,0 \leq E \leq 1,8$  V; n° de ciclos = 1, 2, 3 ou 5;  $v = 0,02$  Vs<sup>-1</sup>) e potenciostático ( $E = 1,6; 1,7$  ou  $1,8$  V;  $t = 10, 15, 40$  ou  $60$  s).

As tentativas de eletrodeposição do poli(10-OHDT) foram realizadas usando o método potenciodinâmico em diversas condições de síntese ( $0,0 \leq E \leq 1,8; 1,9; 2,0; 2,3$  ou  $2,6$  V; n° de ciclos = 1, 2, ou 5;  $v = 0,02$  Vs<sup>-1</sup>).

### 4.3 - Resultados e Discussões:

#### 4.3.1 - Eletrodeposição de poli(3-[ $\omega$ -(*p*-metoxifenoxi)alquil]tiofenos)

Em todos os casos descritos a seguir, as sínteses foram realizadas em meio anidro (teor de  $H_2O < 0,005 \%$ ), pois foi verificado que a presença de traços de água na solução de trabalho dificulta ou até mesmo impede o processo de polimerização, levando à formação de filmes heterogêneos.

Downard e Pletcher [72] estudaram a influência da água no mecanismo de eletrodeposição do poli(tiofeno) e poli(bitiofeno) em  $CH_3CN$ . Os autores observaram que a presença de água durante a deposição de filmes de poli(tiofeno) leva a um deslocamento do potencial necessário a deposição para valores mais anódicos e inibe o processo de formação dos filmes de poli(tiofeno) devido à reação dos cátions radicais formados durante a eletropolimerização com a água. Além disso, a presença de água forma uma camada não condutora e passivante na superfície do eletrodo ou sobre o polímero depositado e provoca um efeito negativo na condutividade e nas características estruturais do filme de poli(tiofeno) [74].

A condutividade do filme obtido diminui em mais de 50 % quando um solvente contendo 0,5 % de água é usado no lugar de um solvente anidro. Este comportamento pode ser explicado levando-se em consideração que no potencial necessário à polimerização do tiofeno (1,6 V vs. SCE), a molécula de água pode ser oxidada e reagir com monômeros ou cadeias em crescimento, levando a defeitos estruturais e a uma cadeia conjugada menor, diminuindo assim a condutividade do polímero.

As condições de síntese empregadas (solvente, eletrólito, concentração do monômero) foram aquelas descritas usualmente na literatura [77,97-99] na eletrodeposição do poli(tiofeno) ou de seus derivados. Foram realizados

estudos prévios variando a concentração do monômero entre  $1,0 \times 10^{-3}$  e  $0,1 \text{ molL}^{-1}$  até encontrar o valor que permitisse a formação de filmes homogêneos e aderentes sobre a superfície do eletrodo.

#### 4.3.1.1 - Eletr deposição dos polímeros sobre ITO/PET

As tentativas de deposição dos polímeros sobre ITO/PET foram realizadas com o intuito de aplicar estes eletrodos modificados na construção de dispositivos eletrocromáticos flexíveis. O grupo de pesquisa do Laboratório de Polímeros Condutores e Reciclagem (LPCR) já preparou diversos dispositivos eletrocromáticos flexíveis usando derivados de polipirrol, politiofeno e polianilina, entre eles o poli(3,4-etilenodioxítiofeno), a poli(o-metoxianilina e o poli(4,4'-dipentoxi-2,2'-bitiofeno) [100-103].

Foram utilizados os métodos potenciodinâmico, potencioestático e galvanostático nas tentativas de deposição do poli(10-MFDT) e poli(12-MFDDT) sobre o ITO/PET, entretanto, não foi possível obter filmes aderentes e homogêneos em nenhum dos casos. Não foram realizadas tentativas de deposição usando o 4-MFBT.

#### Deposição potenciodinâmica

O potencial aplicado foi gradativamente aumentado na direção anódica até o surgimento do pico referente à oxidação dos monômeros ( $E \sim 1,8 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ ). A figura 4.7 mostra as curvas de voltametria cíclica (VC) durante o processo de deposição do poli(10-MFDT), entretanto, o filme não foi homogeneamente formado sobre a superfície do ITO/PET, apresentando sítios de nucleação isolados. Além disso, foi observado o aparecimento de coloração na solução do eletrólito, indicando a formação de oligômeros solúveis.

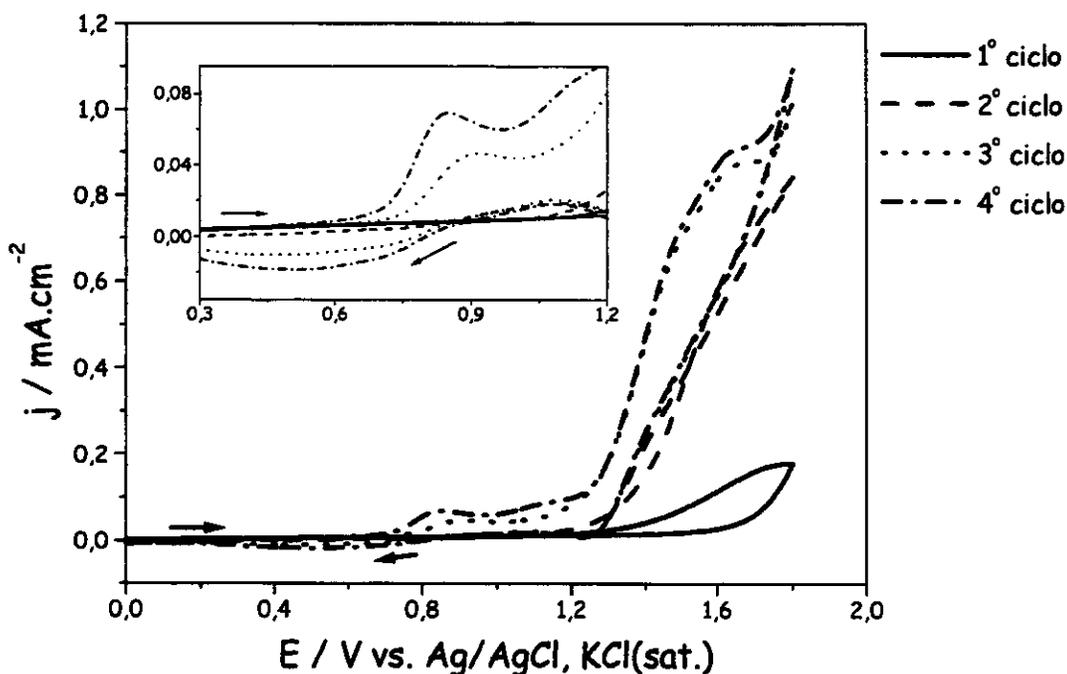


Figura 4.7: VC durante a deposição potenciodinâmica do poli(10-MFDT) sobre ITO/PET em solução de  $\text{CH}_3\text{CN}/(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$  ( $0,10 \text{ molL}^{-1}$ ),  $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$ .

#### Deposição potenciostática

Para evitar a migração dos oligômeros para a solução, tentou-se depositar os polímeros utilizando o método potenciostático. As tentativas foram realizadas aumentando-se o potencial gradativamente até 2,6 V e variando-se o tempo de aplicação do potencial. Entretanto, não houve formação de filmes aderentes na superfície do ITO/PET.

#### Deposição galvanostática

O mesmo ocorreu quando se utilizou o método galvanostático variando  $j$  e o tempo de síntese. Também não foi possível obter filmes depositados sobre a superfície do ITO/PET.

Devido às dificuldades encontradas na eletrodeposição dos polímeros sobre a superfície do ITO/PET, uma das alternativas para aumentar a adesão do filme polimérico foi a eletrodeposição de uma liga de Au/Co, visando diminuir a resistência elétrica e aumentar a porosidade do eletrodo. Esta liga foi utilizada com sucesso em trabalhos anteriores do grupo [102] para melhorar a aderência de filmes de poli(pirrol) depositados sobre ITO/PET. Nesses casos o potencial máximo aplicado foi de 0,8 V *vs.* Ag/AgCl. Entretanto, as tentativas de deposição dos polímeros utilizando o ITO/PET modificado com a liga de Au/Co após o tratamento de refusão também não apresentaram sucesso.

Como não foi possível obter filmes poliméricos depositados sobre ITO/PET apresentando superfície e coloração homogênea, foi realizada então a deposição destes polímeros sobre ITO/vidro com o intuito de caracterizar os filmes e avaliar a possível aplicação de um dos polímeros na montagem de dispositivos eletrocrômicos.

#### 4.3.1.2 - Eletrodeposição dos polímeros sobre ITO/vidro

##### 4.3.1.2.1 - Eletrodeposição dos filmes de poli(4-MFBT) sobre ITO/vidro

###### Deposição potenciodinâmica

Foram realizadas varreduras de potencial exploratórias a partir de  $E_{\text{inicial}} = -0,5 \text{ V}$  até  $E_{\text{final}} = 1,9 \text{ V}$ , que foi aumentado gradativamente até o aparecimento do pico referente à oxidação do monômero tiofênico, figura 4.8. Apesar da oxidação do monômero ter sido observada através dos experimentos de VC ( $E \sim 1,8 \text{ V}$ ), visualmente não ocorreu nenhuma modificação (mudança de coloração) na superfície do ITO/vidro. Durante a varredura catódica, foi observado o surgimento de um pico em  $E_{\text{pc}} = 0,0 \text{ V}$ , figura 4.8, que foi

atribuído ao processo de redução do polímero. A ausência de um pico anódico correspondente à oxidação do polímero sugere que ocorre a formação do filme polimérico sobre ITO/vidro, entretanto o mesmo deve ser solúvel em  $\text{CH}_3\text{CN}$  na sua forma reduzida.

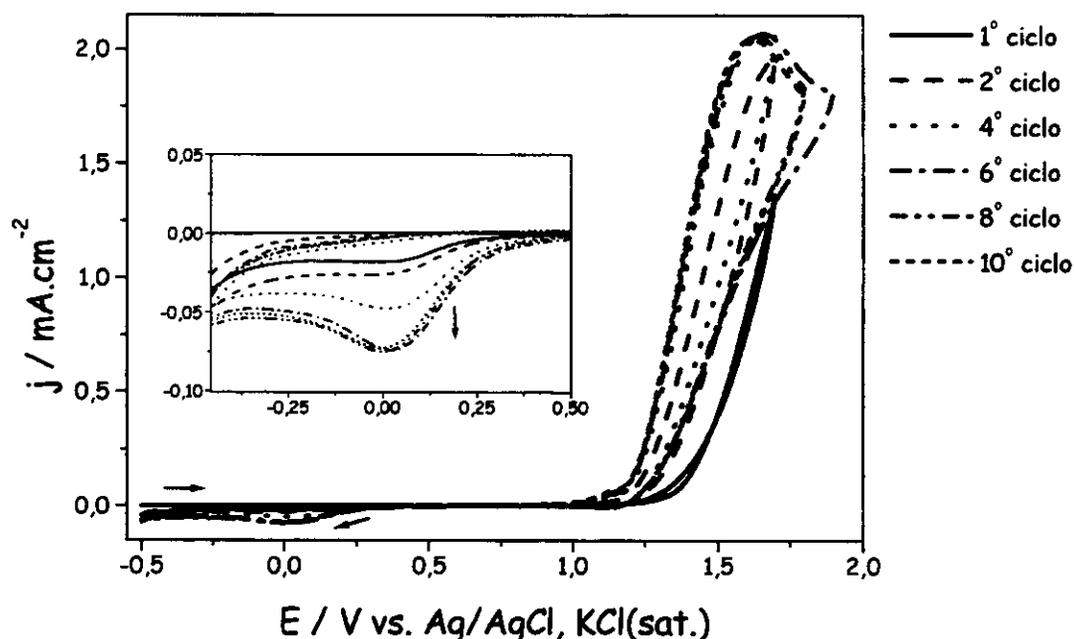


Figura 4.8: VC durante a deposição potenciodinâmica do poli(4-MFBT) sobre ITO/vidro, em solução de  $\text{CH}_3\text{CN}/(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$  ( $0,10 \text{ molL}^{-1}$ ),  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ . A figura inserida é uma ampliação das ondas catódicas.

#### Deposição potencioestática

Para evitar a dissolução dos oligômeros em  $\text{CH}_3\text{CN}$  durante a varredura catódica (forma reduzida), foram realizadas tentativas de obtenção do filme de poli(4-MFBT) na forma oxidada, ou seja, através da deposição potencioestática. Em cada tentativa o potencial aplicado e/ou o tempo foram aumentados até serem obtidos filmes aderentes e homogêneos, onde a melhor condição de eletropolimerização foi  $E = 1,8 \text{ V}$  e  $t = 40 \text{ s}$  (carga de deposição,

$Q_{dep} \sim 145 \text{ mC cm}^{-2}$ ), sendo estes os filmes de poli(4-MFBT) utilizados nos estudos espectroeletroquímicos.

Para  $t < 40 \text{ s}$ , não houve formação do filme ou o polímero foi depositado formando uma camada heterogênea sobre a superfície do ITO/vidro. Mesmo com a otimização das condições de eletropolimerização, ainda foi observada a formação de oligômeros solúveis em  $\text{CH}_3\text{CN}$  durante o processo.

4.3.1.2.2 - Eletrodeposição dos filmes de poli(10-MFDT) e poli(12-MFDDT) sobre ITO/vidro.

Os filmes de poli(10-MFDT) e poli(12-MFDDT) foram obtidos por deposição potenciodinâmica ou potenciostática, nas mesmas condições aplicadas ao 4-MFBT.

#### Deposição potenciodinâmica

Na deposição potenciodinâmica, foram realizadas varreduras de potencial exploratórias a partir de  $E_{inicial} = 0,0 \text{ V}$  até o surgimento da onda referente à oxidação do monômero ( $E_{final} = 1,8 \text{ V}$ ). Neste caso, a deposição potenciodinâmica permitiu a formação dos filmes de poli(10-MFDT) e poli(12-MFDDT) aderentes ao ITO/vidro, o que foi evidenciado pela presença dos picos de redução/oxidação do polímero (detalhe das figuras 4.9a e 4.9b). Foi observada a dissolução de oligômeros próximo a superfície do eletrodo durante o processo, entretanto em menor quantidade do que com o homólogo de cadeia alquílica mais curta (4 carbonos). Os ombros que aparecem nos voltamogramas cíclicos do poli(10-MFDT) e do poli(12-MFDDT) durante a varredura anódica, em potenciais entre 1,4 e 1,6 V, foram atribuídos à formação de oligômeros.

Experimentos de deposição potenciodinâmica aliados à aquisição de espectros durante a voltametria cíclica confirmaram esta hipótese (ítem 4.3.1.2.4).

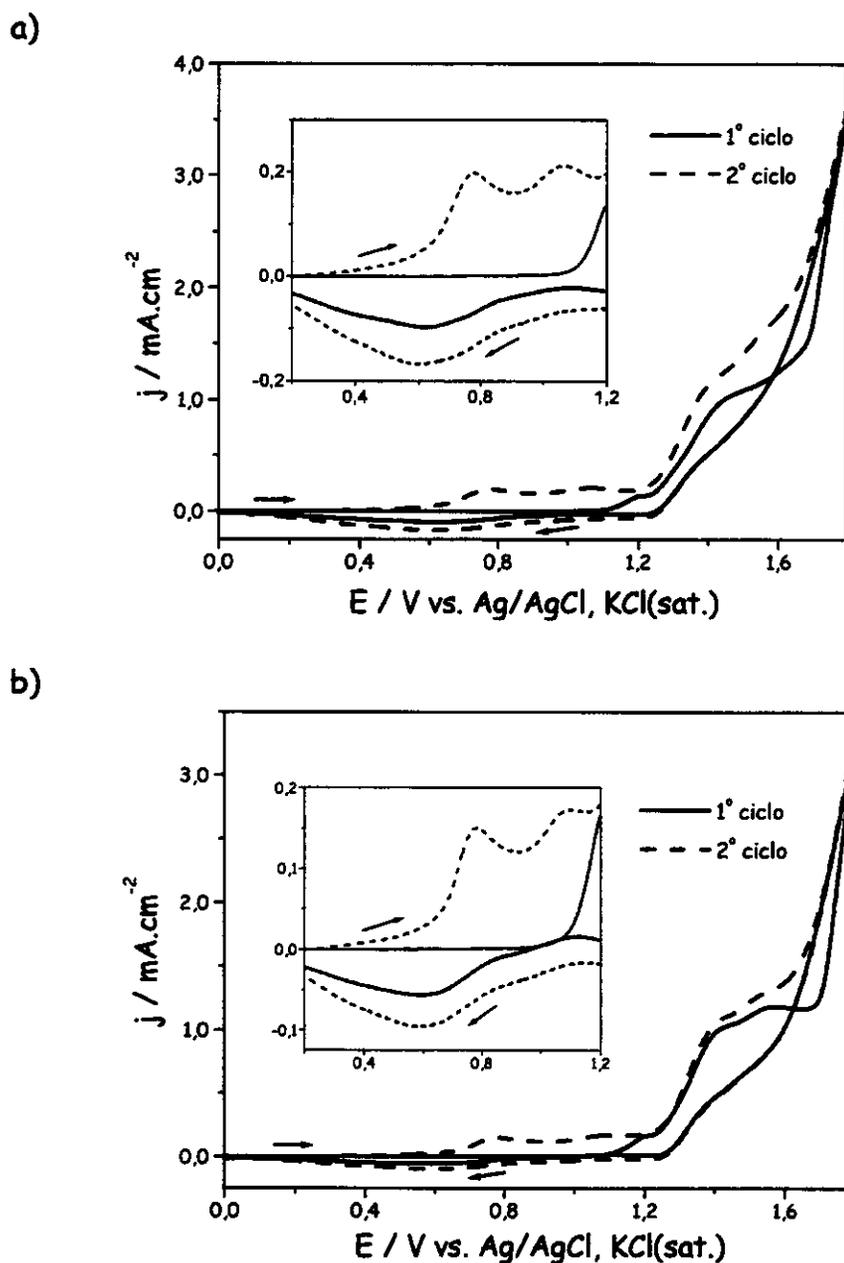


Figura 4.9: VC durante a deposição potenciodinâmica (a) do poli(10-MFDT) e (b) do poli(12-MFDDT) sobre ITO/vidro, em solução de  $\text{CH}_3\text{CN}/(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$  ( $0,10 \text{ molL}^{-1}$ ),  $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$ , (a)  $Q_{\text{dep}} = 143 \text{ mCcm}^{-2}$  e (b)  $Q_{\text{dep}} = 112 \text{ mCcm}^{-2}$ .

### Deposição potencioestática

Os filmes obtidos através da deposição potencioestática são homogêneos e aderentes à superfície do ITO/vidro. Entretanto, filmes espessos com carga de deposição,  $Q_{dep} > 250 \text{ mC cm}^{-2}$  se formam, mas após a remoção da cela eletroquímica e lavagem do eletrodo com  $\text{CH}_3\text{CN}$ , surgem rachaduras no filme e o mesmo descola da superfície do ITO/vidro na forma de pequenos pedaços, figura 4.10.



Figura 4.10: Micrografia do filme de poli(12-MFDDT) obtido através de deposição potencioestática,  $Q_{dep} = 255 \text{ mC cm}^{-2}$  mostrando as rachaduras apresentadas pelo filme.

### Deposição galvanostática

Nas tentativas de deposição dos filmes de poli(10-MFDT) e poli(12-MFDDT) pelo método galvanostático usando densidades de corrente ( $j$ ) maiores que  $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$  não foi observada a formação de filme sobre a superfície do ITO. Ao serem aplicadas  $j \leq 0,5 \text{ mA cm}^{-2}$ , foi observada mudança de coloração na superfície do ITO, indicando que houve deposição do filme,

entretanto, o mesmo não se mostrou aderente ao eletrodo, migrando para a solução no momento em que foi removido da cela eletroquímica.

As propriedades dos filmes poliméricos, dentre elas a aderência à superfície do eletrodo, dependem das condições de eletropolimerização [88,104], entretanto as causas não são tão claras. Chao e cols. [105] estudaram o crescimento de filmes de poli(3-metil tiofeno) sobre platina depositados pelos métodos galvanostático e potenciostático com o objetivo de determinar se a eletroatividade e as propriedades ópticas dos filmes formados são dependentes processo de crescimento do filme em cada um dos métodos de deposição empregados. Os autores observaram que as densidades de corrente dos depósitos potenciostático ou galvanostático apresentaram valor máximo de  $4,0 \text{ mA cm}^{-2}$ , e os potenciais situaram entre 1,25 e 1,4 V (*vs.* SCE). Nas condições experimentais usadas, a deposição potenciostática não foi possível em potenciais abaixo de 1,32 V (*vs.* SCE), sendo este o potencial limite para oxidação do monômero sobre platina.

Em relação à deposição galvanostática dos filmes de poli(10-MFDT) e poli(12-MFDDT) com  $j$  variando entre 0,1 e  $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$ , foi observado que o potencial atinge um valor máximo de 3,5 V (*vs.* Ag/AgCl, KCl(sat.)), enquanto na deposição potenciostática o potencial aplicado é de 1,8 V (*vs.* Ag/AgCl, KCl(sat.)) com  $j$  de  $\sim 3,5 \text{ mA cm}^{-2}$ , figuras 4.11a e 4.11b. Para  $j > 0,5 \text{ mA cm}^{-2}$ , o potencial máximo alcançado foi de  $\sim 5,0 \text{ V}$ .

Em valores de potencial acima de 1,8 V, pode ocorrer a clivagem do grupamento *p*-metoxifenoxi, gerando sub-produtos diferentes do polímero desejado, além da sobreoxidação do polímero. O fenômeno de sobreoxidação, bastante discutido na literatura em relação ao tiofeno e seus derivados, leva à destruição do sistema aromático, e, conseqüentemente, a um decréscimo na

conjugação da cadeia polimérica, devido à reação entre os dicátions formados no polímero oxidado (eletrófilos fortes) e os ânions do eletrólito [25,99,106,107].

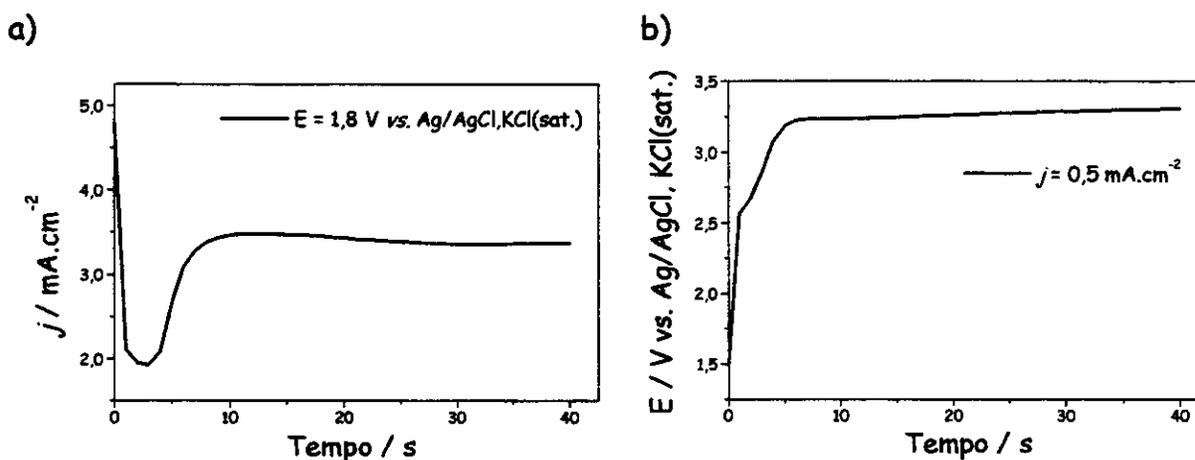


Figura 4.11: Variação da densidade de corrente e do potencial durante a deposição em função do tempo: a) potenciostática; b) galvanostática.

Este comportamento indica que, durante a síntese galvanostática, o potencial alcançado é suficiente para causar a decomposição do monômero e a sobreoxidação do polímero formado. Portanto, não foi possível obter filmes de poli(10-MFDT) ou poli(12-MFDDT) depositados galvanostaticamente usando as condições experimentais descritas neste trabalho.

#### Influência do tamanho da cadeia alquílica no processo de eletrodeposição

Os resultados observados durante a eletrodeposição do poli(4-MFBT), poli(10-MFDT) e do poli(12-MFDDT) indicam que uma cadeia alquílica lateral curta, de 4 carbonos, dificulta o processo de eletropolimerização diminuindo a

planaridade das cadeias poliméricas devido ao impedimento estérico causado pelos grupos terminais (volumosos) [31].

Polímeros portando cadeia alquílica lateral maior (10 ou 12 carbonos) foram facilmente depositados sobre ITO/vidro através dos métodos potenciostático e potenciodinâmico. Apesar disso, apresentaram uma pequena quantidade de oligômeros solúveis em  $\text{CH}_3\text{CN}$  durante o processo de polimerização. Este comportamento sugere que o tamanho da cadeia alquílica tem influência na relação entre a formação de oligômeros/polímeros no processo de eletrodeposição dos polímeros em questão.

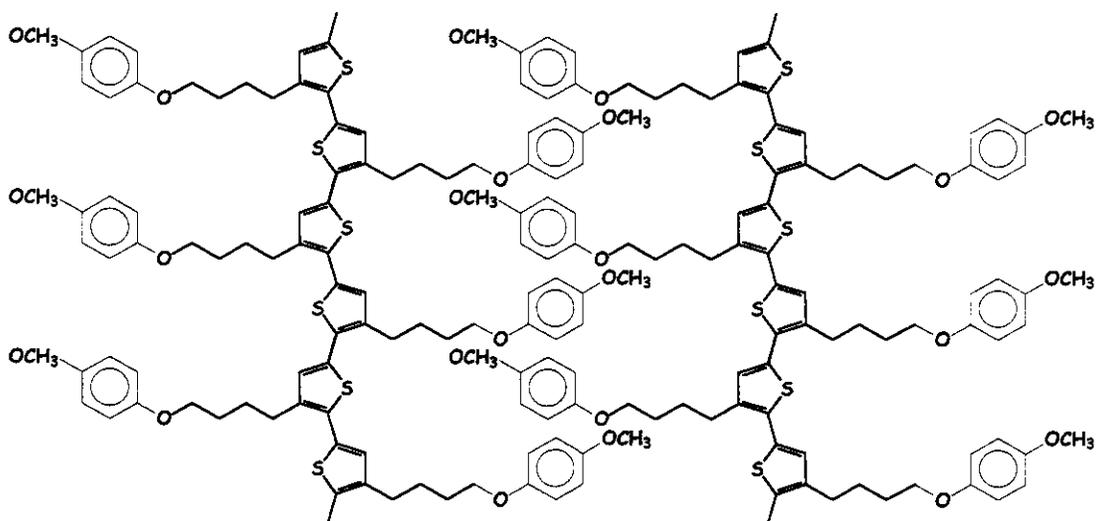


Figura 4.12: Possível arranjo espacial do poli(4-MFBT).

Roncali e cols. [108] observaram modificações na coplanaridade do esqueleto polimérico devido ao efeito estérico causado pela presença de grupamentos volumosos como substituinte no anel tiofênico, além de diminuição da condutividade em relação ao politiofeno não substituído. Isso mostra que o aumento do tamanho da cadeia alquílica produz um acréscimo consistente na condutividade com a progressiva diminuição do impedimento estérico devido a

uma maior planaridade da cadeia polimérica. No caso do poli(4-MFBT), figura 4.12, pode estar ocorrendo impedimento estérico entre os grupamentos volumosos *p*-metoxifenoxi, o que pode limitar o acoplamento entre os cátions radicais durante o processo de eletropolimerização ou ainda diminuir a planaridade do esqueleto polimérico.

### Influência do eletrólito no processo de eletrodeposição

O comportamento eletroquímico dos polímeros condutores depende da natureza do ânion e do cátion usados durante sua eletrodeposição e caracterização, pois a cinética dos processos redox envolvidos é limitada pela difusão do contra-íon no seio do filme polimérico [25,91]. Esse efeito foi estudado no politiofeno e seus derivados, sendo observado que o ânion é importante na formação da estrutura do polímero durante a eletrodeposição e o cátion afeta o comportamento do filme polimérico durante os processos de carga e descarga [85,99].

O  $(C_4H_9)_4NBF_4$  foi usado inicialmente como eletrólito com o objetivo de se obter um padrão de comparação dos resultados com o poli(3-metil tiofeno), já estudado pelo grupo [109] e relatado na literatura [98,99].

O poli(12-MFDDT) foi depositado e estudado usando o  $LiClO_4$  como eletrólito com o objetivo de melhorar a sua estabilidade e otimizar os parâmetros electrocrômicos do filme polimérico. Além disso, o  $LiClO_4$  é o eletrólito usado pelo grupo na construção dos dispositivos electrocrômicos [100-103], tornando necessário o estudo prévio do comportamento do material electrocrômico neste eletrólito.

O filme de poli(12-MFDDT) foi eletrodepositado através do método potencioestático em  $E = 1,8 V$  e  $t = 5, 10, 15$  ou  $20 s$  (diversas  $Q_{dep}$ ), usando uma

solução de  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$  como eletrólito. Os filmes depositados usando  $\text{LiClO}_4$  como eletrólito apresentaram-se aderentes e homogêneos, da mesma forma que os obtidos em  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ .

#### 4.3.1.2.3 - Caracterização do polímero depositado por FTIR (reflectância difusa)

Com o objetivo de caracterizar os filmes poliméricos obtidos, foram realizados vários procedimentos de preparação da amostra:

- a) Deposição de filmes pouco aderentes ( $Q_{\text{dep}} > 250 \text{ mC cm}^{-2}$ ) e posterior raspagem do filme para confecção de pastilhas de KBr e realização de medidas por transmitância;
- b) Deposição de filmes pouco aderentes e descolados do ITO/vidro utilizando parafilme como suporte e realização de medidas por reflectância difusa;
- c) Deposição de filmes de diferentes  $Q_{\text{dep}}$  nas formas reduzida (desdopada) e oxidada (dopada) e aquisição dos espectros dos filmes sobre ITO/vidro por reflectância difusa.

O procedimento (c) permitiu a obtenção de espectros com bandas mais definidas. A figura 4.13 mostra os espectros de FTIR do 12-MFDDT em pastilha de KBr e do filme de poli(12-MFDDT) depositado sobre ITO/vidro com  $Q_{\text{dep}} = 75 \text{ mC.cm}^{-2}$ , usando  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$  como eletrólito. Foi observado o alargamento das bandas no espectro do polímero em relação ao espectro do monômero. Essa diferença pode estar relacionada aos métodos usados na aquisição dos espectros: pastilha de KBr no caso do monômero e reflectância difusa do filme sobre um substrato de ITO/vidro. Também pode ser

ocasionada pelo fato de que o espectro (a) mostra as vibrações relativas ao monômero, enquanto que o espectro (b) mostra as vibrações relativas à uma estrutura conjugada contendo várias unidades monoméricas (polímero).

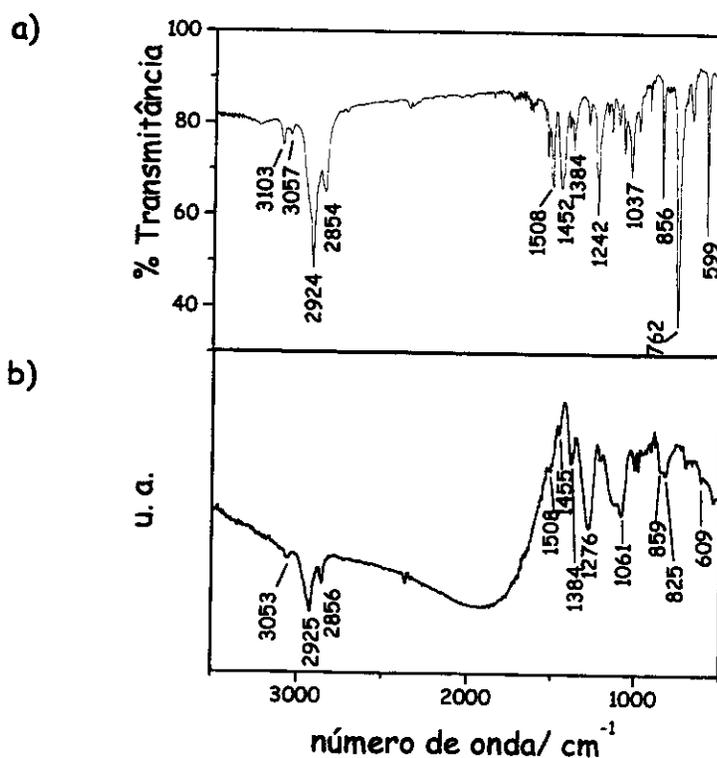


Figura 4.13: (a) Espectro de FTIR do 12-MFDDT (KBr) e (b) espectro de FTIR por reflectância difusa do filme de poli(12-MFDDT) depositado sobre ITO/vidro com  $Q_{\text{dep}} = 75 \text{ mC cm}^{-2}$ , no estado oxidado. u. a. = unidade arbitrária.

No espectro do polímero, as bandas em 3053 e 825 cm<sup>-1</sup> foram atribuídas, respectivamente, ao estiramento e à deformação angular fora do plano das ligações C-H<sub>B</sub> do anel tiofênico, respectivamente. As bandas presentes no monômero em 3103 e 762 cm<sup>-1</sup> são típicas do estiramento e deformação angular fora do plano das ligações C-H<sub>α</sub> do tiofeno, estas não foram observadas no polímero, indicando que houve acoplamento α-α de

forma predominante no filme obtido com  $Q_{\text{dep}} = 75 \text{ mC cm}^{-2}$ . Possivelmente, em filmes mais espessos ( $Q_{\text{dep}} > 75 \text{ mC cm}^{-2}$ ), o número de defeitos, ou seja, acoplamentos  $\alpha$ - $\beta$  tende a aumentar, entretanto, nos espectros FTIR dos filmes espessos não foi possível observar bandas definidas e, portanto, realizar esta comparação.

Foi possível notar o aparecimento de uma banda em  $1098 \text{ cm}^{-1}$  no espectro do polímero. Esta banda foi atribuída às vibrações correspondentes ao ânion  $\text{BF}_4^-$  do dopante. As bandas referentes ao cátion  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$ , em cerca de  $2960$  e  $2875 \text{ cm}^{-1}$ , encontram-se na mesma região atribuída às vibrações dos grupos  $\text{CH}_2$  da cadeia alquílica do poli(12-MFDDT), e portanto, estas não puderam ser visualizadas.

O espectro FTIR (reflectância difusa) do ITO/vidro, figura 4.14, mostra a presença de uma banda larga entre  $2500$  e  $500 \text{ cm}^{-1}$ . Provavelmente a banda larga observada no espectro do poli(12-MFDDT) na região entre  $2500$  e  $1500 \text{ cm}^{-1}$  se deve à interferência do ITO/vidro. Esta interferência também pode ter causado a diminuição na intensidade das bandas do espectro do polímero entre  $1500$  e  $500 \text{ cm}^{-1}$ .

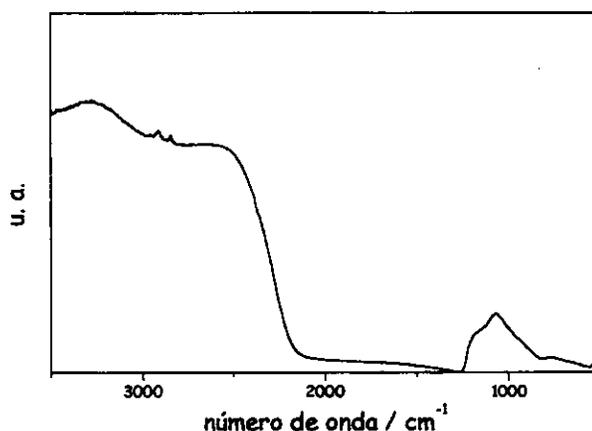


Figura 4.14: Espectro de FTIR do ITO/vidro (reflectância difusa). u. a. = unidade arbitrária.

As tentativas de obtenção dos espectros através dos procedimentos (a) e (b) foram realizadas para tentar obter resultados sem a interferência do ITO/vidro, entretanto, a quantidade de material obtido pela raspagem do filme foi insuficiente (procedimento a) e o parafilme (procedimento b) interferiu na análise dos espectros de maneira mais pronunciada que o ITO/vidro.

Tabela 4.1: Freqüências características ( $\text{cm}^{-1}$ ) para o monômero e o correspondente polímero.

12-MFDDT	poli(12-MFDDT)	atribuição
3103	-	estiramento $C-H_{\alpha}$ tiofeno
3057	3053	estiramento $C-H_{\beta}$ tiofeno
2924	2925	estiramento assimétrico $CH_2$
2854	2856	estiramento simétrico $CH_2$
1508	1508	estiramento assimétrico $C=C$ tiofeno
1452	1455	estiramento simétrico $C=C$ fenil
1384	1384	estiramento simétrico $C=C$ tiofeno
1242	1276	deformação angular no plano $C-H$ fenil
1037	1061	estiramento $=C-O-C$
856	859	deformação angular fora do plano $C-H$ fenil 1,4-dissubstituído
-	825	deformação angular fora do plano $C-H_{\beta}$ tiofeno 2,3,5-trissubstituído
762	-	deformação angular fora do plano $C-H_{\alpha}$ tiofeno

Em princípio, poderia ocorrer a clivagem do éter *p*-metoxifenoxi durante o processo de eletropolimerização originando uma quinona-hidroquinona. Entretanto as bandas características do grupamento *p*-metoxifenoxi foram

mantidas, evidenciando que não houve clivagem, tabela 4.1. A banda em  $599\text{ cm}^{-1}$  no espectro FTIR do 12-MFDDT foi atribuída a deformação angular fora do plano de C-H aromático e está relacionada a padrões de substituição de anéis aromáticos. Entretanto, a região abaixo de  $600\text{ cm}^{-1}$  não é de grande importância na caracterização de compostos orgânicos.

Segundo Iraqui e cols. [110], que realizaram a polimerização química do homólogo 3-[6-(*p*-metoxifenoxi)hexil]tiofeno, as condições necessárias à reação de clivagem são bastante severas (uso de agentes oxidantes muito fortes em polimerização química ou potenciais muito anódicos em eletropolimerização) e isto poderia levar à degradação do esqueleto polimérico.

#### 4.3.1.2.4 - Monitoramento do crescimento dos filmes poliméricos por espectroscopia UV-vis

##### Durante a deposição

Durante o processo de polimerização potenciodinâmica do poli(10-MFDT) e poli(12-MFDDT), figuras 4.9a e 4.9b, foi observada variação na cor do filme que estava sendo formado, passando de amarelo esverdeado em  $E \sim 1,3\text{ V}$ , para verde claro em  $E \sim 1,6\text{ V}$ , e finalmente para azul em  $E \sim 1,8\text{ V}$  (vs. Ag/AgCl, KCl(sat.)). Para avaliar melhor as modificações espectrais do filme em relação ao potencial aplicado durante a eletropolimerização, a cela eletroquímica foi colocada no caminho óptico de um espectrofotômetro, e a deposição do filme foi acompanhada pelo registro de espectros na região UV/visível/infra-vermelho próximo. O conjunto ITO/vidro + solução de eletrólito + cubeta de vidro com caminho óptico de  $1,0\text{ cm}^2$  foi usado como "branco" nas medidas.

Os espectros registrados durante a varredura de potencial na região anódica, durante o processo de deposição potenciodinâmica do poli(10-MFDT) e do poli(12-MFDDT) sobre ITO/vidro, figura 4.15a, mostram a formação de bandas de absorção em  $\lambda = 465$  nm (cor amarela), que predomina em potenciais entre 1,2 e 1,6 V, e em  $\lambda = 605$  nm (cor azul esverdeada) que aparece em cerca de 1,3 V e se torna predominante em 1,8 V, além de uma banda na região do infra-vermelho próximo, em  $\lambda = 965$  nm. A presença das bandas em  $\lambda = 465$  e 605 nm torna a coloração do filme esverdeada (amarelo + azul = verde) na faixa de potencial entre 1,2 e 1,6 V. Nesta mesma faixa de potencial, é possível observar a presença de ombros na varredura anódica dos voltamogramas cíclicos das figuras 4.9a e 4.9b.

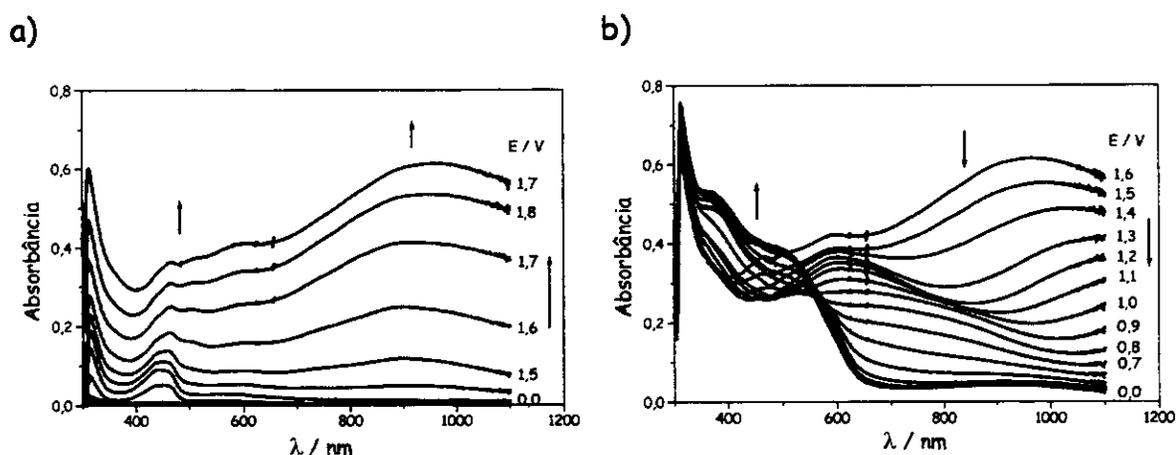


Figura 4.15: Espectros de absorção registrados durante a deposição potenciodinâmica do poli(12-MFDDT). a) varredura anódica; b) varredura catódica.

Os espectros registrados durante a varredura catódica mostram o desaparecimento das bandas em  $\lambda = 465$ , 605 e 965 nm e o surgimento de duas bandas, em  $\lambda = 370$  e 485 nm, figura 4.15b. A banda em  $\lambda = 485$  nm pode ser

atribuída a transição interbanda  $\pi-\pi^*$  [25] do polímero depositado sobre o ITO/vidro na sua forma reduzida. A banda em  $\lambda = 370$  nm é relativa aos oligômeros solúveis presentes na solução, o que foi possível confirmar através do espectro da solução contida na cela eletroquímica após o experimento de eletropolimerização e remoção do eletrodo modificado, figura 4.16.

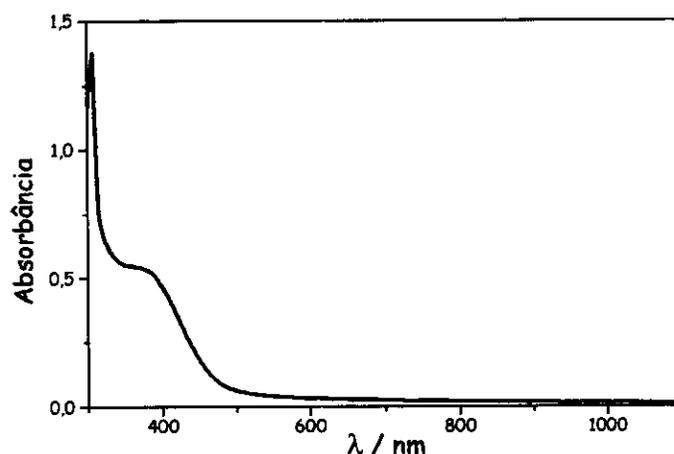


Figura 4.16: Espectro de absorção da solução resultante após o experimento de eletropolimerização do poli(12-MFDDT).

Com base nestas considerações, é possível relacionar o ombro observado inicialmente na VC registrada durante o processo de polimerização do poli(10-MFDT) e poli(12-MFDDT) em potencial entre 1,2 e 1,6 V (figuras 4.9a e 4.9b) à formação de oligômeros.

Iraqi e cols. [110] prepararam quimicamente o poli{3-[6-(*p*-metoxifenoxi)hexil]tiofeno} e estudaram as suas propriedades eletroquímicas e eletrocromáticas. Foi relatado que o polímero obtido pelos autores (massa molar  $\sim 12000$  g mol<sup>-1</sup>) possui coloração verde clara na sua forma oxidada. Confrontando os resultados mostrados pelos autores com aqueles obtidos

durante o processo de polimerização eletroquímica do poli(10-MFDT) e poli(12-MFDDT), pode-se sugerir que, a princípio, os autores obtiveram um polímero de baixa massa molar, ou ainda oligômeros. Pois o poli{3-[6-(*p*-metoxifenoxi)hexil]tiofeno} apresenta coloração verde, da mesma forma como foi observado para a formação de oligômeros durante a deposição do poli(10-MFDT) e do poli(12-MFDDT) sobre ITO/vidro.

#### Carga de deposição ( $Q_{dep}$ ) vs. variação da absorbância do polímero

A eletrodeposição potencioestática em  $E = 1,8$  V de filmes de poli(12-MFDDT) sobre ITO/vidro com diferentes tempos de deposição foi acompanhada pela variação da absorbância em  $\lambda = 725$  nm. Este comprimento de onda corresponde ao  $\lambda_{max}$  do polímero no estado oxidado, pois os filmes obtidos através do método potencioestático encontram-se neste estado.

A carga de deposição,  $Q_{dep}$ , foi obtida a partir do valor da área sob a curva  $I$  vs.  $t$  registrada no experimento de cronoamperometria (deposição potencioestática). As curvas de variação da absorbância em  $\lambda = 725$  nm vs. tempo de deposição foram agrupadas em um gráfico em função de  $Q_{dep}$ , figura 4.17. Esta figura mostra os valores de absorbância dos filmes em  $\lambda = 725$  nm registrados logo após a interrupção da aplicação de potencial ( $E = E_{cela}$ ) e após a estabilização do sistema. Esses dois valores foram registrados, pois ocorre um ligeiro decréscimo na absorbância em 725 nm após cessada a aplicação de potencial e, em seguida, o perfil da curva de absorbância vs. tempo tende a um valor constante. Neste gráfico, foi possível observar um ponto de inflexão em  $Q_{dep} \sim 65$  mCcm<sup>-2</sup>.

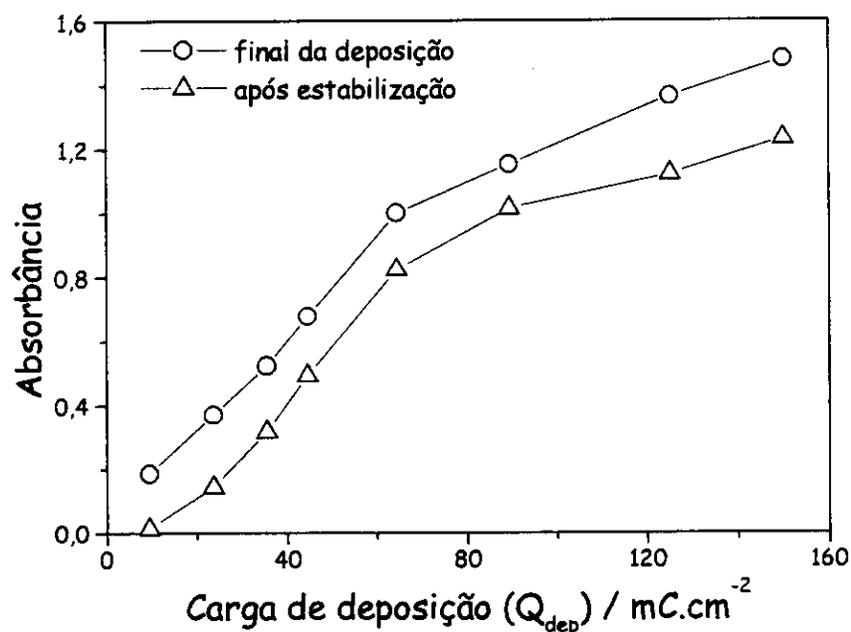


Figura 4.17: Valores de absorbância em  $\lambda = 725$  nm dos filmes de poli(12-MFDDT) com diferentes  $Q_{dep}$ , no final da deposição e após estabilização do sistema.

Bock e cols. [111] caracterizaram filmes de polibitiofeno por medidas espectroscópicas *in situ* e observaram que a dependência do espectro de absorção em relação à espessura do filme é atribuída às mudanças na morfologia durante o crescimento do filme. O comprimento da conjugação média efetiva aumenta inicialmente com o aumento da espessura, mas depois de um determinado valor, ocorre um aumento de defeitos que limita o comprimento da conjugação a um valor médio, que é constante para filmes mais espessos.

Aparentemente, a carga limite para recobrir todo o eletrodo é de  $\sim 65$  mC cm<sup>-2</sup>, acima deste valor o filme começa a crescer de forma heterogênea sobre a superfície do ITO/vidro [112].

Essa hipótese foi confirmada através da análise da morfologia dos filmes de poli(12-MFDDT), depositados com diversas  $Q_{dep}$ , por microscopia eletrônica de varredura, figuras 4.18a e 4.18b, e por microscopia de força atômica, figuras 4.19a e 4.19b.

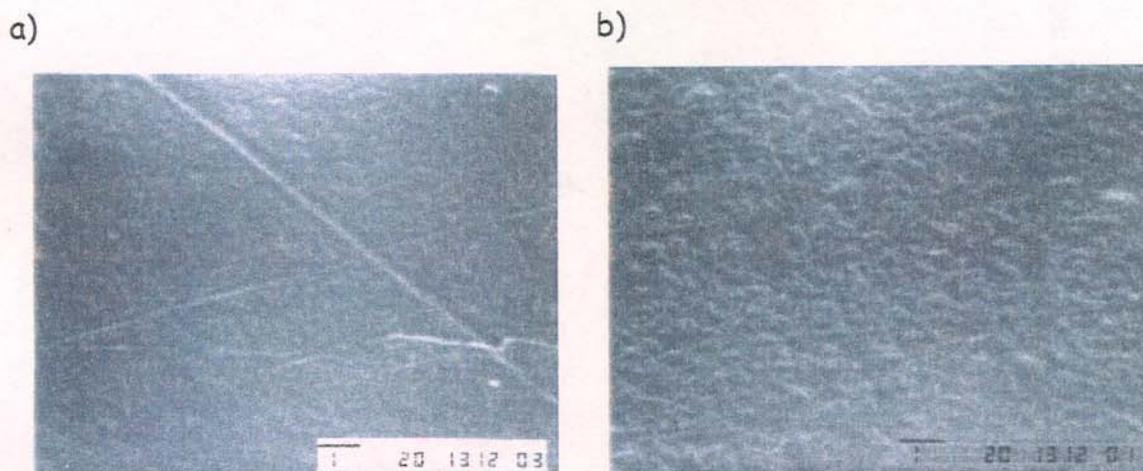


Figura 4.18: Micrografia MEV de filmes de poli(12-MFDDT) depositados com diferentes  $Q_{dep}$ . a)  $Q_{dep} = 65 \text{ mCcm}^{-2}$ ; b)  $Q_{dep} = 120 \text{ mCcm}^{-2}$ .

As figuras 4.18 e 4.19 mostram que a superfície do eletrodeposição é homogênea no caso de filmes finos, enquanto que, para filmes mais espessos nota-se uma alteração na morfologia da superfície, onde pode ser observada a presença de rugosidades.

Portanto, filmes de poli(12-MFDDT) com superfície homogênea e, segundo Bock e cols [111], com maior comprimento da conjugação média efetiva (maior condutividade), podem ser obtidos mantendo  $Q_{dep} \leq 65 \text{ mCcm}^{-2}$ .

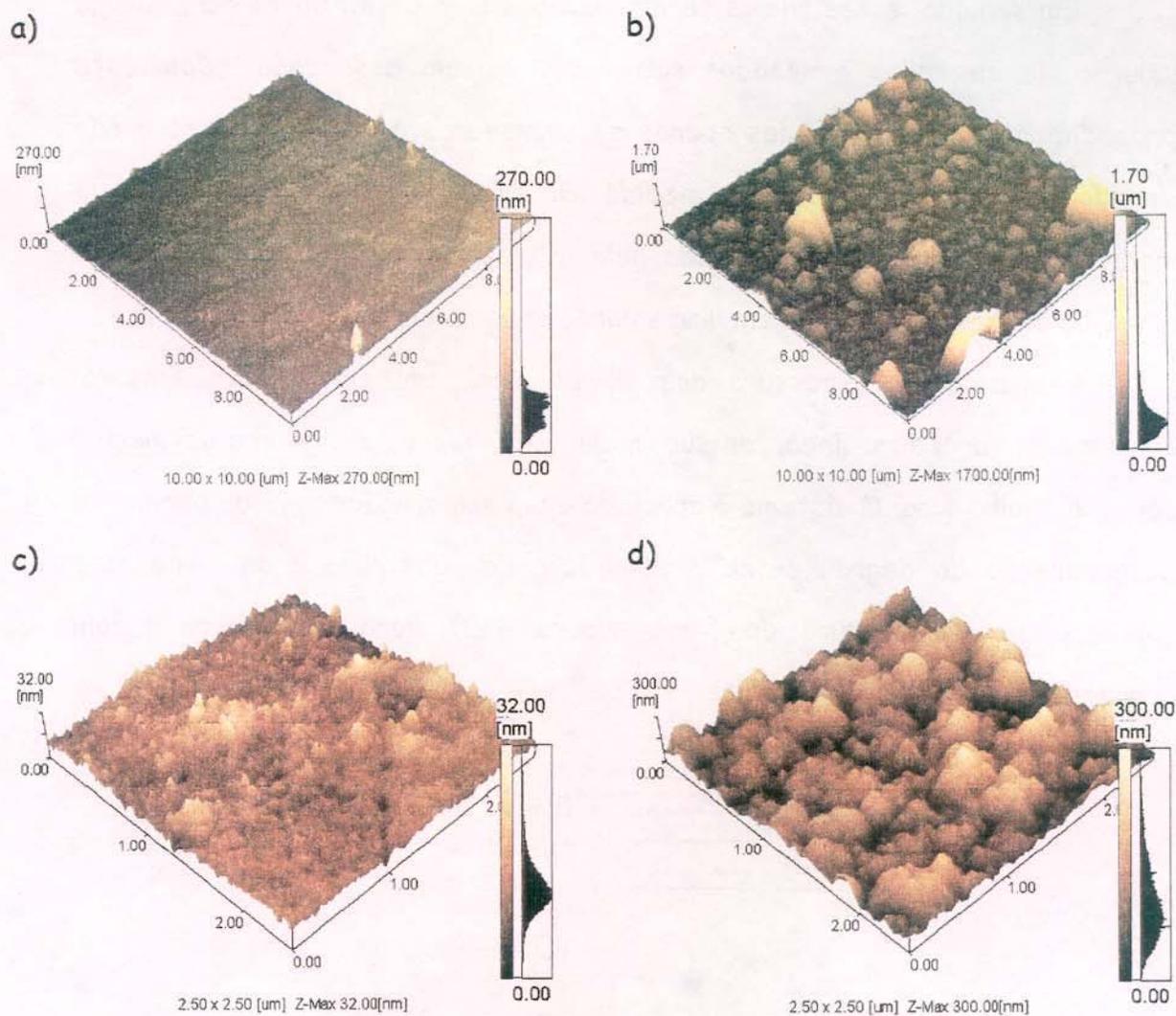


Figura 4.19: Imagens obtidas por MFA de filmes de poli(12-MFDDT) depositados com (a)  $Q_{\text{dep}} = 18 \text{ mCcm}^{-2}$ ,  $10 \times 10 \text{ }\mu\text{m}$ ; (b)  $Q_{\text{dep}} = 145 \text{ mCcm}^{-2}$ ,  $10 \times 10 \text{ }\mu\text{m}$ ; (c)  $Q_{\text{dep}} = 18 \text{ mCcm}^{-2}$ ,  $2,5 \times 2,5 \text{ }\mu\text{m}$  e (d)  $Q_{\text{dep}} = 145 \text{ mCcm}^{-2}$ ,  $2,5 \times 2,5 \text{ }\mu\text{m}$ .

#### Correlação entre carga de deposição ( $Q_{\text{dep}}$ ) e espessura do polímero

Os filmes de poli(12-MFDDT) foram depositados sobre ITO/vidro pelo método potenciostático com diversas  $Q_{\text{dep}}$ . A solução da cela eletroquímica foi trocada por outra contendo apenas o eletrólito e os filmes foram mantidos no estado reduzido através da aplicação de  $E = 0,0 \text{ V vs. Ag/AgCl, KCl(sat.)}$  por

120 s. Em seguida, estes filmes foram lavados com  $\text{CH}_3\text{CN}$  para remoção da solução de eletrólito e secados sob vácuo em um dessecador. Com este procedimento, foram medidas apenas as espessuras dos filmes secos e não dopados, ou seja, nesse tipo de medida não foi possível avaliar as possíveis modificações na espessura causada pelo intumescimento dos filmes quando estes se encontram imersos em uma solução, ou pelo processo de dopagem.

A medida de espessura dos filmes, realizada em um rugosímetro, consiste na varredura linear do substrato (ITO/vidro) e do filme polimérico por uma agulha fina. O sistema é acoplado a um registrador x-y que permite a determinação do degrau entre a varredura do substrato e do filme, isto corresponde à espessura do filme, figura 4.20. Para cada filme foram realizadas 3 varreduras paralelas.

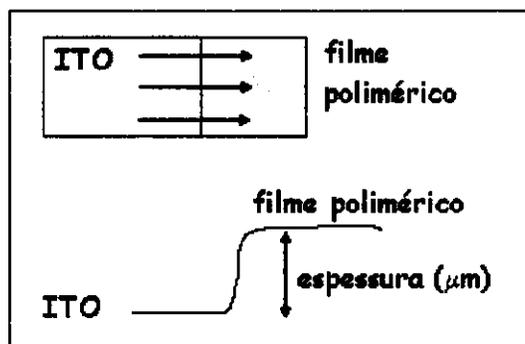


Figura 4.20: Esquema representativo do método utilizado para determinação da espessura dos filmes poliméricos no rugosímetro.

O valor da espessura dos filmes investigados foi obtido a partir da média entre as três medidas efetuadas em cada filme de poli(12-MFDDT) depositado com diferentes  $Q_{\text{dep}}$ , conforme figura 4.21. Até o limite de  $Q_{\text{dep}}$  estudado, foi observada uma variação linear na espessura dos filmes em função da densidade de carga de deposição.

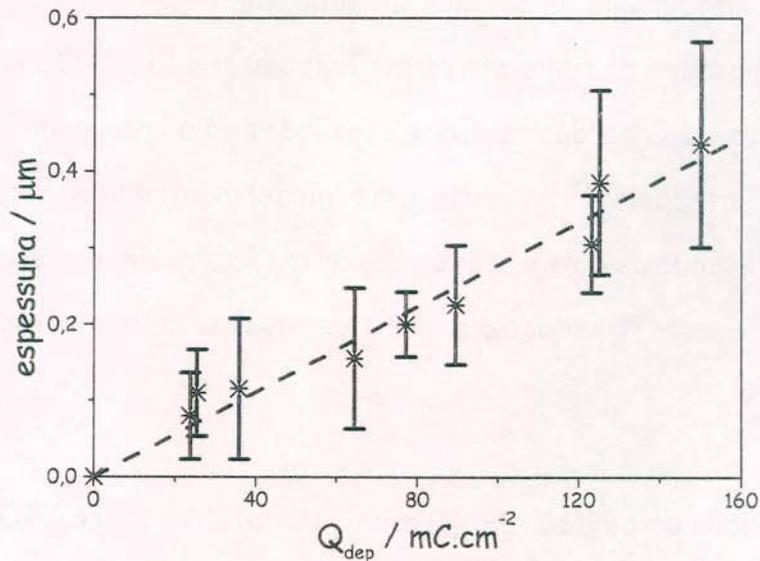


Figura 4.21: Variação da espessura média dos filmes de poli(12-MFDDT), obtidos com diferentes  $Q_{dep}$ . Ajuste linear: coeficiente de correlação = 0,982.

Esta medida também foi realizada por MFA usando o mesmo conceito do rugosímetro, onde a agulha do microscópio mapeou o "degrau" causado pela superfície do ITO/vidro e o filme depositado, figura 4.22.

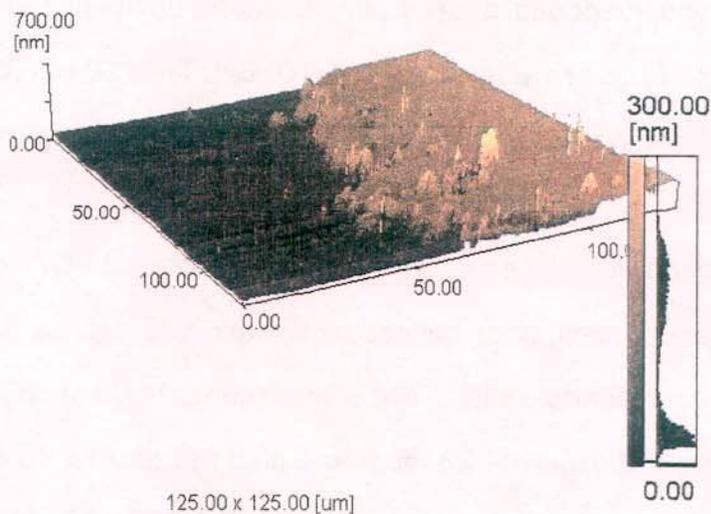


Figura 4.22: Imagem obtida por MFA do filme de poli(12-MFDDT) com  $Q_{dep} = 104 mCcm^{-2}$ , medida da espessura.

Através do histograma mostrado ao lado da figura 4.22, podemos evidenciar que a espessura do filme está distribuída entre 130 e 250 nm, esses valores estão dentro do erro das medidas efetuadas com o rugosímetro e se aproximam do valor interpolado na reta (ajuste linear) mostrada na figura 4.21. Os valores obtidos usando os dois métodos descritos foram similares, a técnica de MFA usada para esta finalidade é mais sensível e menos afetada pela dureza da superfície.

#### 4.3.2 - Eletrodeposição do poli(10-BrDT) e poli(10-OHDT) sobre ITO/vidro - influência do substituinte no processo de eletrodeposição dos derivados de tiofeno

Dentre os derivados de tiofeno, os poli[3-( $\omega$ -bromoalquil)tiofenos] e os poli[3-( $\omega$ -hidroxialquil)tiofenos] tem sido destacados na literatura por apresentarem características promissoras para a aplicação em sensores, dispositivos micro-eletrônicos e em eletrocatalise [39,40]. Com o intuito de conhecer melhor as propriedades destes politiofenos funcionalizados, foram realizadas tentativas de eletrodeposição do 10-BrDT e 10-OHDT sobre ITO/vidro para posterior caracterização dos filmes poliméricos formados.

##### 4.3.2.1 - Eletrodeposição dos filmes de poli(10-BrDT) sobre ITO/vidro

Inicialmente foram realizadas varreduras exploratórias de potencial a partir de  $E_{\text{inicial}} = 0,0 \text{ V}$ , variando-se  $E_{\text{final}}$  até o aparecimento da onda referente à oxidação do monômero. A figura 4.23 mostra o pico referente à oxidação do monômero em aproximadamente  $1,8 \text{ V vs. Ag/AgCl, KCl(sat.)}$ . O filme foi formado homogeneamente sobre a superfície do ITO/vidro e não foi observada a formação de oligômeros solúveis durante o processo.

As tentativas de deposição do polímero através do método potencioestático não forneceram filmes homogêneos.

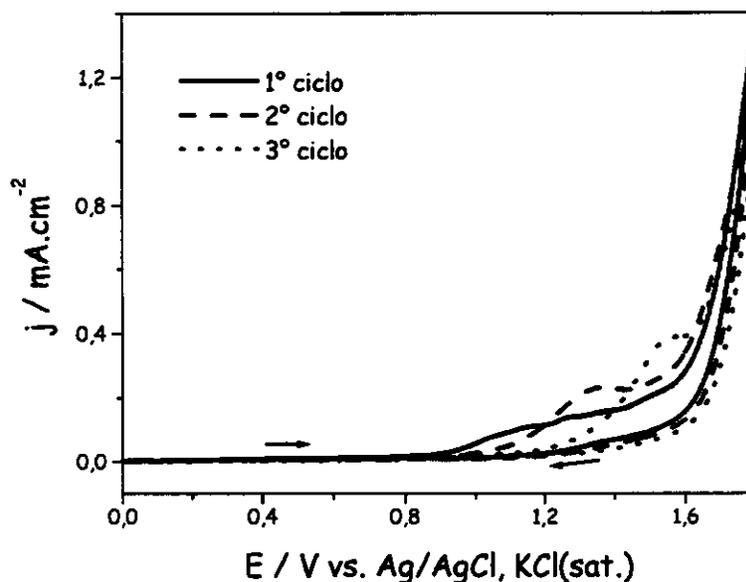


Figura 4.23: VC durante a deposição potenciodinâmica do poli(10-BrDT) sobre ITO/vidro, em solução de  $\text{CH}_3\text{CN}/(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$  ( $0,10 \text{ molL}^{-1}$ ),  $\nu = 0,02 \text{ Vs}^{-1}$

#### 4.3.2.2 - Eletrodeposição dos filmes de poli(10-OHDT) sobre ITO/vidro

Nas tentativas de eletropolimerização do 10-OHDT, através dos métodos potenciodinâmico ( $0,0 \leq E \leq 1,8; 1,9 \text{ V}; 2,0; 2,3$  ou  $2,6 \text{ V}$ ;  $n^\circ$  de ciclos = 1, 2, ou 5;  $\nu = 0,02 \text{ Vs}^{-1}$ ) e potencioestático ( $E = 1,8; 1,9; 2,0$  ou  $2,3 \text{ V}$ ,  $t = 15, 30, 60$  ou  $120 \text{ s}$ ) não foi observada a formação do filme polimérico sobre a superfície do ITO/vidro.

A literatura cita trabalhos em que a polimerização química do 10-OHDT foi realizada através da oxidação com  $\text{FeCl}_3$  [39,55]. Tentativas de polimerizar o 3-(metanol)tiofeno [113] resultaram na passivação do eletrodo de trabalho, levando a formação de um polímero não conjugado, figura 4.24. Segundo o

mecanismo proposto, é de se esperar que derivados de tiofeno portando grupos hidroxílicos apresentem o mesmo comportamento. Sendo assim, a obtenção do poli(10-OHDT) através de polimerização por métodos eletroquímicos parece ser inviável.

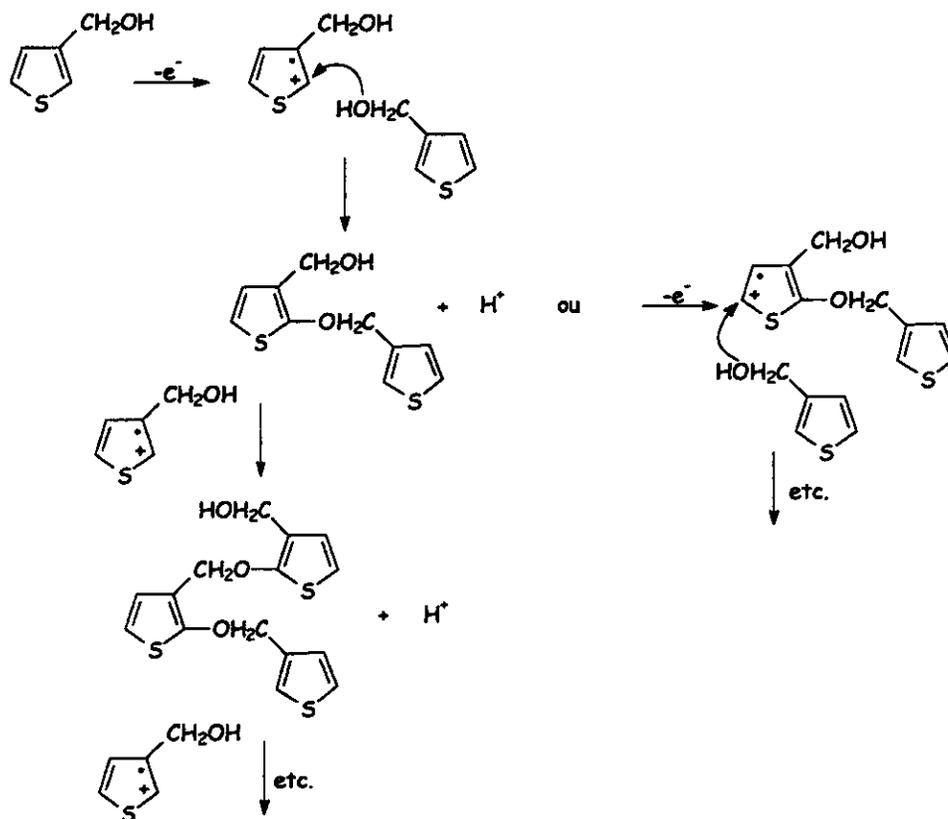


Figura 4.24: Esquema representativo do mecanismo de eletropolimerização do 3-(metanol)tiofeno, adaptado da ref. [113].

A tabela 4.2 mostra um resumo dos resultados obtidos na eletrodeposição de cada um dos polímeros investigados, nas diversas condições experimentais aplicadas.

Tabela 4.2: Resultados obtidos nos experimentos de eletrodeposição de filmes de derivados de poli(tiofeno) substituídos sobre ITO/PET ou ITO/vidro.

pd = potenciodinâmico, pst = potenciostático, gst = galvanostático.

Monômero	Substrato	Método	E / V	j/mAcm <sup>-2</sup>	Eletrólito	Resultado
10-MFDT e 12-MFDDT	ITO/PET	pd	1,8	-	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub>	filme heterogêneo
10-MFDT e 12-MFDDT	ITO/PET	pst	<2,6	-	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub>	não formou filme aderente
10-MFDT e 12-MFDDT	ITO/PET	gst	-	0,1 - 3,0	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub>	não formou filme
4-MFBT	ITO/vidro	pd	1,9	-	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub>	filme solúvel em CH <sub>3</sub> CN
4-MFBT	ITO/vidro	pst	1,8	-	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub>	filme homogêneo e aderente p/ t > 40 s
10-MFDT e 12-MFDDT	ITO/vidro	pd	1,8	-	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub>	filme homogêneo e aderente
10-MFDT e 12-MFDDT	ITO/vidro	pst	1,8	-	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> ou LiClO <sub>4</sub>	filme homogêneo e aderente p/ Q <sub>dep</sub> < 250 mCcm <sup>-2</sup>
10-MFDT e 12-MFDDT	ITO/vidro	gst	-	≤ 0,5	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub>	não formou filme aderente
10-MFDT e 12-MFDDT	ITO/vidro	gst	-	> 0,5	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub>	não formou filme
10-BrDT	ITO/vidro	pd	1,8	-	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub>	filme homogêneo e aderente
10-BrDT	ITO/vidro	pst	1,8	-	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub>	filme heterogêneo
10-OHDT	ITO/vidro	pd	<2,6	-	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub>	não formou filme
10-OHDT	ITO/vidro	pst	<2,3	-	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub>	não formou filme

#### 4.4 - Conclusões parciais

As tentativas de deposição do poli(10-MFDT) e poli(12-MFDDT) sobre ITO/PET foram infrutíferas, mesmo após a deposição de uma liga de Au/Co para melhorar a aderência do filme na superfície do ITO/PET e o tratamento de refusão desta liga para tornar a superfície dos eletrodos modificados homogênea e isenta de partículas adsorvidas. Este fato pode estar relacionado a diferenças na superfície do ITO/PET em relação ao ITO/vidro, que influenciam a adesão do filme polimérico e também à maior resistência elétrica do ITO/PET, que pode diminuir os processos de transferência eletrônica na superfície do eletrodo.

Os parâmetros relativos à eletrodeposição do poli(4-MFBT), poli(10-MFDT) e poli(12-MFDDT) sobre ITO/vidro foram estudados e otimizados. Foi observado que a presença de água dificulta, ou até mesmo impede a polimerização. Provavelmente isto se deve à reação dos cátions radicais formados no processo de eletropolimerização, com a água, e posterior formação de uma camada passivante na superfície do eletrodo. Tal mecanismo foi descrito na literatura em relação ao poli(tiofeno) e seus derivados substituídos [72,74].

O tamanho da cadeia alquílica do substituinte ligado ao anel tiofênico influencia na relação entre a formação de oligômeros/polímeros durante o processo de eletrodeposição sobre ITO/vidro. Os filmes de poli(10-MFDT) e poli(12-MFDDT) (cadeia alquílica maior) são mais facilmente depositados e mais aderentes em ITO/vidro que os de poli(4-MFBT). Os métodos potenciodinâmico e potenciostático permitiram a formação de filmes de poli(10-MFDT) e poli(12-MFDDT) uniformes e aderentes ao ITO/vidro.

Outro fator avaliado foi a dependência dos valores de absorvância do filme com a carga de síntese, que, no intervalo estudado, apresentou um ponto de inflexão, ou seja, uma alteração na inclinação da curva, para filmes preparados com  $Q_{\text{dep}} > 65 \text{ mC cm}^{-2}$ . Isso indica que o filme passa a crescer de forma heterogênea na superfície do eletrodo devido ao aumento de defeitos de ligação e desordens estruturais e conformacionais [111], o que leva à formação de filmes poliméricos com menor comprimento de conjugação da cadeia polimérica.

Os experimentos de eletrodeposição do poli(10-BrDT) mostraram que filmes aderentes e homogêneos deste polímero foram obtidos através do método potenciodinâmico ( $0,0 \leq E \leq 1,8 \text{ V}$ ; 5 ciclos;  $v = 0,02 \text{ Vs}^{-1}$ ).

Não foi possível obter filmes poliméricos derivados do 10-OHDT através dos métodos usuais de polimerização eletroquímica, provavelmente devido a influência dos grupos hidroxílicos no processo de eletropolimerização, que leva a formação de um polímero não conjugado com conseqüente passivação do eletrodo [55,113].

# Capítulo 5

Caracterização  
Espectroeletróquímica de  
Derivados de Poli(tiofeno)

## 5 - Caracterização Espectroeletróquímica de Derivados de Poli(tiofeno)

### 5.1 - Introdução

Embora as técnicas eletroquímicas forneçam uma variedade de informações cinéticas, termodinâmicas e mecanísticas relacionadas às reações eletródicas, estas técnicas proporcionam apenas uma visão limitada sobre o comportamento dos intermediários e/ou produtos formados durante o experimento.

A espectroeletróquímica utiliza técnicas espectroscópicas aliadas aos experimentos de eletroquímica e a aquisição dos resultados é realizada de forma simultânea (*in situ*). Isto permite fornecer informações adicionais sobre o que está ocorrendo durante a reação eletródica [114].

Os experimentos de espectroeletróquímica podem ser realizados com resolução espectral, temporal, potencial e/ou espacial. Várias técnicas eletroquímicas, incluindo voltametria cíclica e cronoamperometria, podem ser acopladas a medidas espectroscópicas (por exemplo: ESR, UV/visível/infravermelho próximo, FTIR, Raman ou RMN).

A combinação entre as técnicas de voltametria cíclica ou cronoamperometria e espectroscopia na região UV/visível/infravermelho próximo (200 a 1100 nm) permite a aquisição de parâmetros eletroquímicos e ópticos de filmes de polímeros condutores depositados sobre um substrato transparente. Portanto, experimentos de espectrovoltametria cíclica e espectrocronoamperometria podem ser usados para estimar a  $E_g$  e

caracterizar polímeros condutores para avaliar a possibilidade de sua aplicação como materiais eletrocromáticos.

Os requisitos mais importantes que um filme polimérico deve possuir para ser usado como material eletrocromático são: alto contraste cromático, alta eficiência coulômbica e eletrocromática, baixo tempo de resposta, boa estabilidade e memória óptica.

O contraste cromático ( $\Delta\%T$ ) corresponde a diferença de transmitância entre o estado colorido 1 e o estado colorido 2. Para um bom desempenho em janelas inteligentes, o filme polimérico deve apresentar  $\Delta\%T \geq 30\%$ .

A eficiência coulômbica (EC) é definida pela razão entre as cargas de oxidação e de redução do polímero ( $EC = Q_o/Q_r$ ). O comportamento ideal para um material eletroativo é que a EC seja igual ou próxima a 100 %, ou seja, que a carga consumida no processo de oxidação seja igual à carga consumida no processo de redução.

A eficiência eletrocromática ( $\eta$ ), expressa em  $\text{cm}^2 \text{C}^{-1}$ , é a razão entre a variação da densidade óptica em determinado comprimento de onda, e a variação de carga usada para induzir a mudança de cor por unidade de área. Está relacionada com a carga injetada no material para haver mudança de coloração. A eficiência eletrocromática é representada pela equação 5.1, onde  $\%T_f$  = transmitância do estado claro para um determinado  $\lambda$ ,  $\%T_i$  = transmitância do estado escuro para um determinado  $\lambda$ ,  $Q$  = carga total envolvida no processo (oxidação ou redução).

$$\eta(\lambda) = \frac{\Delta Abs}{Q}$$

equação 5.1

O tempo de resposta electrocrômica ( $\tau$ ) é o tempo que o polímero leva para ir do estado colorido 1 para o estado colorido 2 em resposta a um pulso de potencial.  $\tau$  está relacionado à cinética do processo de dopagem e deve ser o menor possível (em torno de 1 s ou menos). Não se deve esperar uma resposta electrocrômica muito rápida em eletrodos modificados com polímeros condutores, devido ao processo de inserção de íons na matriz polimérica.

A estabilidade do polímero quando é submetido a vários ciclos de mudança de cor deve ser a maior possível (aproximadamente 5000 ciclos). Isso quer dizer que o mesmo não deve apresentar variações na resposta electroquímica e electrocrômica durante os ciclos de carga e descarga ou coloramento/descoloramento.

O material electrocrômico deve possuir boa memória óptica, ou seja, deve manter a sua coloração durante o maior período de tempo possível em circuito aberto após a interrupção da aplicação de potencial externo ( $E = E_{\text{cela}}$ ) [2].

## 5.2 - Experimental

### 5.2.1 - Instrumentos

Os instrumentos utilizados nos experimentos e o esquema de montagem da cela electroquímica encontram-se descritos no capítulo 4.

### 5.2.2 - Caracterização espectroeletróquímica

Nos estudos de caracterização espectroeletróquímica foram utilizados os filmes de poli(4-MFBT), poli(10-MFDT), poli(12-MFDDT) ou poli(10-BrDT) depositados pelo método potencioestático ou potenciodinâmico sobre ITO/vidro, com várias cargas de deposição,  $Q_{\text{dep}}$ . Após a deposição do polímero, o eletrodo foi lavado com  $\text{CH}_3\text{CN}$  e colocado em uma cela

eletróquímica contendo uma solução  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  de  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$  ou  $\text{LiClO}_4$  em  $\text{CH}_3\text{CN}$  anidra, sob atmosfera de argônio.

A cela eletróquímica foi colocada no caminho óptico de um espectrofotômetro, onde foram registrados espectros entre  $300 \leq \lambda \leq 1100 \text{ nm}$ . Esta região foi escolhida para caracterização dos filmes porque o vidro no qual o óxido de Sn dopado com In se encontra depositado (ITO/vidro) interfere nos espectros registrados em comprimento de onda inferior a  $300 \text{ nm}$ .

Foram realizadas sucessivas varreduras de potencial ou cronoamperometrias de duplo salto de potencial, juntamente com a aquisição de espectros na região UV/visível/infra-vermelho próximo, com o objetivo de acompanhar as modificações cromáticas do filme de acordo com a variação do potencial aplicado.

Nos experimentos de cronoamperometria de duplo salto de potencial o espectrofotômetro foi ajustado para registrar a variação de absorbância nos  $\lambda_{\text{max}}$  dos estados reduzido e oxidado dos polímeros. Os potenciais aplicados e o tempo de duração de cada salto de potencial foram definidos após experimentos preliminares de VC e cronoamperometria.

Todos os experimentos de caracterização espectroeletróquímica foram realizados em duplicata ou triplicata, apresentando boa repetitividade.

### 5.3 - Resultados e Discussões:

#### 5.3.1 - Caracterização eletróquímica dos filmes de poli{3-[ $\omega$ -(*p*-metoxifenoxi)alquil] tiofenos}

Inicialmente os filmes de poli(4-MFBT), poli(10-MFDT) e poli(12-MFDDT) foram caracterizados através de experimentos de VC, usando as mesmas condições (eletrólito, método de deposição) e  $Q_{\text{dep}}$  similares.

O voltamograma cíclico do poli(4-MFBT) apresentou uma onda anódica bem definida em: potencial de pico anódico,  $E_{paI} = 0,73$  V e um ombro mal definido na região  $\sim 1,0$  V, além de duas ondas catódicas em: potencial de pico catódico,  $E_{pcI} = 0,35$  V e  $E_{pcII} = 0,78$  V, figura 5.1, tabela 5.1. Os voltamogramas cíclicos do poli(10-MFDT) e do poli(12-MFDDT) apresentaram duas ondas anódicas bem definidas em  $E_{paI} = 0,78$  V e  $E_{paII} = 1,1$  V com suas correspondentes ondas catódicas em  $E_{pcI} = 0,60$  V para o poli(10-MFDT) e  $E_{pcI} = 0,57$  V para o poli(12-MFDDT), e  $E_{pcII} = 0,85$  V. Foi possível observar um ombro catódico, mal definido próximo a 0,3 V. A separação entre os picos  $\Delta E_p$  foi de  $\Delta E_{pI} = 0,18$  V para o poli(10-MFDT),  $\Delta E_{pI} = 0,21$  V para o poli(12-MFDDT) e  $\Delta E_{pII} = 0,25$  V nos dois polímeros, esses valores de  $\Delta E_p$  são comumente observados na eletroquímica de polímeros condutores, sendo atribuídos aos processos de reorganização estrutural dentro do filme [115,116].

A comparação entre os voltamogramas cíclicos obtidos para cada um dos filmes poliméricos mostra que o poli(4-MFBT) apresentou menor potencial de oxidação em relação ao poli(10-MFDT) e poli(12-MFDDT), figura 5.1, tabela 5.1. Em relação a outros polímeros derivados de tiofeno, tais como: o poli(tiofeno) com  $E_{pa} = 0,66$  e um ombro catódico entre 0,0 e 0,3 V vs.  $Ag/Ag^+$  [117], o poli(3-metiltiofeno) com  $E_{pa} = 0,68$  V,  $E_{pcI} = 0,60$  e  $E_{pcII} = 0,30$  V vs.  $Ag/Ag^+$  [99], e o poli(3-bromotiofeno) com  $E_{pa} = 1,2$  e  $E_{pc} = 1,0$  V vs.  $Ag/Ag^+$  [118], depositados sobre Pt em condições similares, foi possível observar um deslocamento anódico do  $E_{pa}$  do poli(4-MFBT), poli(10-MFDT) e do poli(12-MFDDT), exceto no caso do poli(3-bromotiofeno), que, por possuir um substituinte eletroretirador, tem o seu potencial de oxidação deslocado para potenciais mais anódicos.

O comportamento apresentado pelo poli(4-MFBT), poli(10-MFDT) e poli(12-MFDDT) em relação ao poli(tiofeno) e alguns de seus derivados descritos na literatura (poli(3-metiltiofeno) e poli(3-bromotiofeno), indica a possível influência de efeitos estéricos e eletrônicos do substituinte 3-[ $\omega$ -(*p*-metoxifenoxi)alquil] nas propriedades dos polímeros investigados.

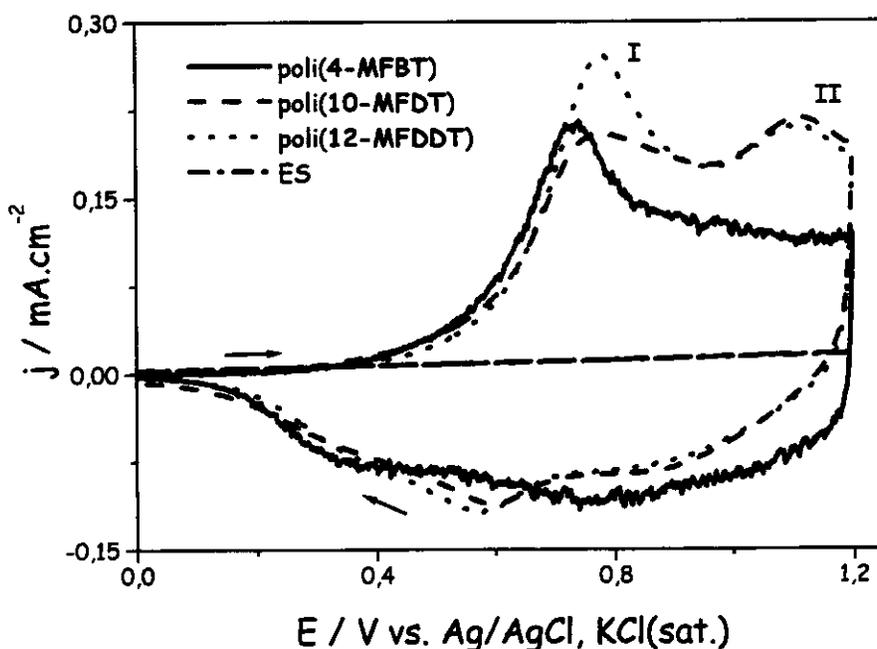


Figura 5.1: VC dos filmes de poli(4-MFBT),  $Q_{\text{dep}} = 145 \text{ mC cm}^{-2}$ , poli(10-MFDT),  $Q_{\text{dep}} = 135 \text{ mC cm}^{-2}$  e poli(12-MFDDT),  $Q_{\text{dep}} = 142 \text{ mC cm}^{-2}$ , depositados sobre ITO/vidro, em solução de  $\text{CH}_3\text{CN}/(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$  ( $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ ),  $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ; ES = eletrólito suporte.

Tabela 5.1: Valores de  $E_{\text{pa}}$  e  $E_{\text{pc}}$  dos filmes poliméricos,  $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$ .

Polímero	$E_{\text{paI}} / \text{V}$	$E_{\text{paII}} / \text{V}$	$E_{\text{pcI}} / \text{V}$	$E_{\text{pcII}} / \text{V}$
Poli(4-MFBT)	0,73	~ 1,0	0,35	0,78
Poli(10-MFDT)	0,78	1,1	0,60	0,85
Poli(12-MFDDT)	0,78	1,1	0,57	0,85

As diferenças no comportamento voltamétrico apresentado entre o poli(4-MFBT) e seus homólogos de cadeia longa poli(10-MFDT) e poli(12-MFDDT) podem ser atribuídas a influência causada pelo efeito estérico oriundo do grupamento volumoso *p*-metoxifenoxi e pelos efeitos conformacionais devido a variação no tamanho da cadeia alquílica. Com isso, o aspecto das curvas *I vs. E* (presença de apenas uma onda anódica definida) e os valores de  $E_{pa}$  e  $E_{pc}$  foram distintos para o poli(4-MFBT), em relação aos outros polímeros investigados. Para o poli(10-MFDT) e poli(12-MFDDT), os voltamogramas são semelhantes e os valores de  $E_{pa}$  e  $E_{pc}$  são muito próximos, evidenciando que um aumento de duas unidades metilênicas na cadeia alquílica não afeta significativamente as propriedades eletroquímicas do polímero.

Quando diretamente ligado ao anel tiofênico, os efeitos eletrônicos do grupamento eletrodoador *p*-metoxifenoxi afetam o polímero aumentando a energia do HOMO ("highest occupied molecular orbital", orbital molecular ocupado de mais alta energia) da espécie neutra fazendo com que o potencial necessário para oxidação deste polímero seja menos anódico [25,119]. Neste caso, como o grupo *p*-metoxifenoxi não está diretamente ligado à unidade repetitiva do polímero, os efeitos estéricos e conformacionais advindos da influência do volume deste grupo e do tamanho da cadeia alquílica ligada ao tiofeno irão afetar o seu comportamento de maneira mais significativa.

O perfil das curvas de corrente-potencial registradas durante a dopagem de poli(alquiltiofenos) tem sido fato de controvérsia na literatura [120-123]. Usualmente são detectadas duas ondas nos voltamogramas cíclicos de poli(3-alquiltiofenos), que são fortemente afetadas pelo comprimento da cadeia alquílica e pela espessura do filme [124,125]. Estas ondas são atribuídas a um processo de duas etapas, isto é, a oxidação do polímero neutro a cátions

radicais (pólarons) e, em seguida, a dicátions (bipólarons) [116,120,126]; ou ainda a dois diferentes tipos de centros de dopagem [121]. Outra hipótese apresentada na literatura [122,123,127] relaciona a presença destas ondas a uma consequência da co-existência de zonas de diferentes comprimentos de conjugação e/ou várias morfologias.

Nos polímeros estudados, a onda anódica I pode ser atribuída ao processo de oxidação ou dopagem (estado pólaron) e a onda anódica II, observada de forma clara para o poli(10-MFDT) e poli(12-MFDDT), pode ser relacionada à formação de estados bipolarônicos. O poli(10-MFDT) e o poli(12-MFDDT) apresentaram maior estabilidade dos seus estados polarônicos e bipolarônicos (ondas I e II bem definidas) provavelmente devido a conformação mais estável destes polímeros em relação ao poli(4-MFBT) [45,120].

A presença de duas ondas catódicas (ombros mal-definidos) em cada um dos polímeros se devem a dois processos de redução, que podem estar relacionados a reorganização da cadeia polimérica com a saída de ânions [76] ou ainda ao lento transporte do contra-íon no filme polimérico [126].

Em potenciais mais anódicos (acima de 1,2 V vs. Ag/AgCl), foi observado um segundo processo de oxidação que provocou perda irreversível da eletroatividade do filme devido a sobreoxidação do polímero. Esta discussão foi realizada no capítulo 4.

#### 5.3.1.1 - Influência do eletrólito

O comportamento eletroquímico de poli(tiofenos) e derivados depende significativamente da natureza do ânion e do cátion no meio eletrolítico. Trabalhos relatados na literatura mostraram que ocorrem mudanças na forma

e posição das curvas voltamétricas destes polímeros em função do eletrólito devido a modificações na cinética dos processos redox [128].

Análises sistemáticas onde apenas o ânion foi trocado por outro durante os experimentos de VC, mostraram que o ânion afeta o processo de eletrodeposição e a estrutura do polímero, e o que o polímero possui um "efeito de memória" do ânion usado na sua eletropolimerização. Em contraste, a natureza do cátion afeta essencialmente o processo de carga/descarga [99]. Esses resultados e outros estudos mostraram que o processo de descarga dos polímeros envolve não apenas expulsão de ânions, mas também a incorporação de cátions. A relativa magnitude destes dois processos depende da mobilidade das duas espécies no polímero [129-131].

O comportamento do poli(12-MFDDT) foi investigado em  $\text{LiClO}_4$  com o intuito de avaliar as propriedades eletroquímicas e eletrocromáticas do material neste eletrólito, pois o mesmo foi utilizado na construção dos dispositivos eletrocromáticos estudados neste trabalho (capítulo 6), sendo necessário o estudo prévio do comportamento do material neste eletrólito. Além disso, como a eficiência coulômbica (EC) está relacionada ao processo de inserção/deinserção de íons no polímero, o  $\text{LiClO}_4$  foi usado para avaliar a possibilidade de se obter um sistema polímero/eletrólito com maior EC.

Várias técnicas analíticas podem ser empregadas para obter informações qualitativas e quantitativas do movimento dos íons através dos filmes poliméricos [132] como por exemplo, experimentos de espectroscopia infravermelho e Raman [133] e eletrogravimetria usando a técnica de microbalança de cristal de quartzo [131,134-136], além de técnicas eletroquímicas como a VC e a cronoamperometria. Neste trabalho, as discussões sobre a cinética do processo de inserção/deinserção de íons foram tecidas com base na

determinação do coeficiente de difusão aparente,  $D_{ap}$ , das espécies iônicas envolvidas no processo de dopagem do poli(12-MFDDT) através de aproximações matemáticas dos resultados obtidos usando a técnica de VC.

De uma maneira geral, um processo eletroquímico em solução envolve etapas que consistem no transporte de massa, isto é, na transferência de espécies eletroativas do seio da solução para a superfície do eletrodo; e no transporte de elétrons, que ocorre na interface entre o eletrodo e o eletrólito.

No caso de um material eletroativo depositado sobre um substrato condutor, são consideradas duas interfaces distintas: a interface eletrodo/material eletroativo, onde ocorre a transferência eletrônica, e a interface material eletroativo/eletrólito, onde ocorre o transporte de massa. O transporte de massa consiste na inserção ou expulsão dos contra-íons no material eletroativo fazendo a compensação da carga.

Um terceiro processo, que depende da espessura e da morfologia do material eletroativo, consiste na difusão dos contra-íons no seio do próprio material. Além disso, se o material eletroativo possuir uma alta resistência elétrica, o transporte de elétrons também será afetado.

Para análise dos parâmetros eletroquímicos de polímeros condutores utiliza-se, de um modo geral, a aproximação dos modelos matemáticos usados para descrever o comportamento de espécies eletroativas dissolvidas em uma solução [137].

Em uma voltametria cíclica, onde a cinética da reação é controlada pela difusão de espécies do seio da solução para a superfície do eletrodo, o modo de transporte é chamado de difusão semi-infinita [138,139] e a corrente de pico ( $I_p$ ) é proporcional à raiz quadrada da velocidade de varredura, de acordo com a equação de Randles-Sevcik, equação 5.2, onde  $I_p$  = corrente de pico ( $A\text{cm}^{-2}$ ),

$n$  = número de elétrons envolvidos na reação redox,  $C^*$  = concentração das espécies eletroativas,  $D$  = coeficiente de difusão ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ),  $v$  = velocidade de varredura ( $\text{V s}^{-1}$ ),  $A$  = área do eletrodo de trabalho,  $R$  = constante dos gases,  $T$  = temperatura (K),  $F$  = constante de Faraday. No caso de polímeros eletrodepositados,  $C^*$  corresponde a concentração de sítios eletroativos no filme,  $D$  é o coeficiente de difusão dos íons do eletrólito.

$$I_p = 0,45(nF)^{3/2} C^* A \left( \frac{D}{RT} \right)^{1/2} v^{1/2} \quad \text{equação 5.2}$$

Quando a distância a ser percorrida pelas espécies eletroativas é muito pequena, o transporte de massa pode ser considerado desprezível, sendo caracterizado como uma reação superficial com difusão apenas no filme depositado na superfície do eletrodo. Este modo de transporte é chamado difusão em camada fina e a corrente de pico é proporcional à velocidade de varredura [139], equação 5.3, onde  $l$  é a espessura do filme aderido à superfície do eletrodo de trabalho.

$$I_p = \left[ \frac{(nF)^2 C^* v l A}{4RT} \right] \quad \text{equação 5.3}$$

A multiplicação das equações 5.2 e 5.3 por  $v^{-1/2}$ , equações 5.4 e 5.5, e a construção de um gráfico deste produto em função de  $v^{1/2}$ , torna possível distinguir o modo de transporte em uma determinada reação redox [140].

$$I_p v^{-1/2} = 0,45(nF)^{3/2} C^* A \left( \frac{D}{RT} \right)^{1/2} \quad \text{equação 5.4}$$

$$I_p v^{-1/2} = \left[ \frac{(nF)^2 C^* v^{1/2} l A}{4RT} \right] \quad \text{equação 5.5}$$

Se a cinética do processo redox for controlada por difusão semi-infinita,  $I_p v^{-1/2}$  será uma constante, equação 5.4. Por outro lado, se o modo de transporte for difusão em camada fina, o produto  $I_p v^{-1/2}$  aumentará linearmente com o valor de  $v^{1/2}$ , equação 5.5.

Para se ter uma idéia do modo de transporte de massa no filme de poli(12-MFDDT) e para calcular o coeficiente de difusão dos ânions estudados no polímero, foram registrados voltamogramas cíclicos em diversas velocidades de varredura ( $v = 1, 5, 10, 20, 35, 50, 75$  e  $100 \text{ mV s}^{-1}$ ) de filmes depositados potenciostaticamente ( $E = 1,8 \text{ V vs. Ag/AgCl, KCl(sat.)}$ ) sobre ITO/vidro com  $Q_{\text{dep}} \sim 65 \text{ mC cm}^{-2}$  em  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$  ou  $\text{LiClO}_4$ , figura 5.2. A partir dos voltamogramas cíclicos obtidos em cada um dos eletrólitos e nas diversas das velocidades de varredura, foi determinado o valor da corrente de pico anódica ( $I_{pa}$ ). Para  $v$  maiores que  $100 \text{ mV s}^{-1}$ , encontrou-se dificuldade na determinação do valor de  $I_{pa}$ , pois os voltamogramas cíclicos obtidos não apresentaram ondas bem definidas.

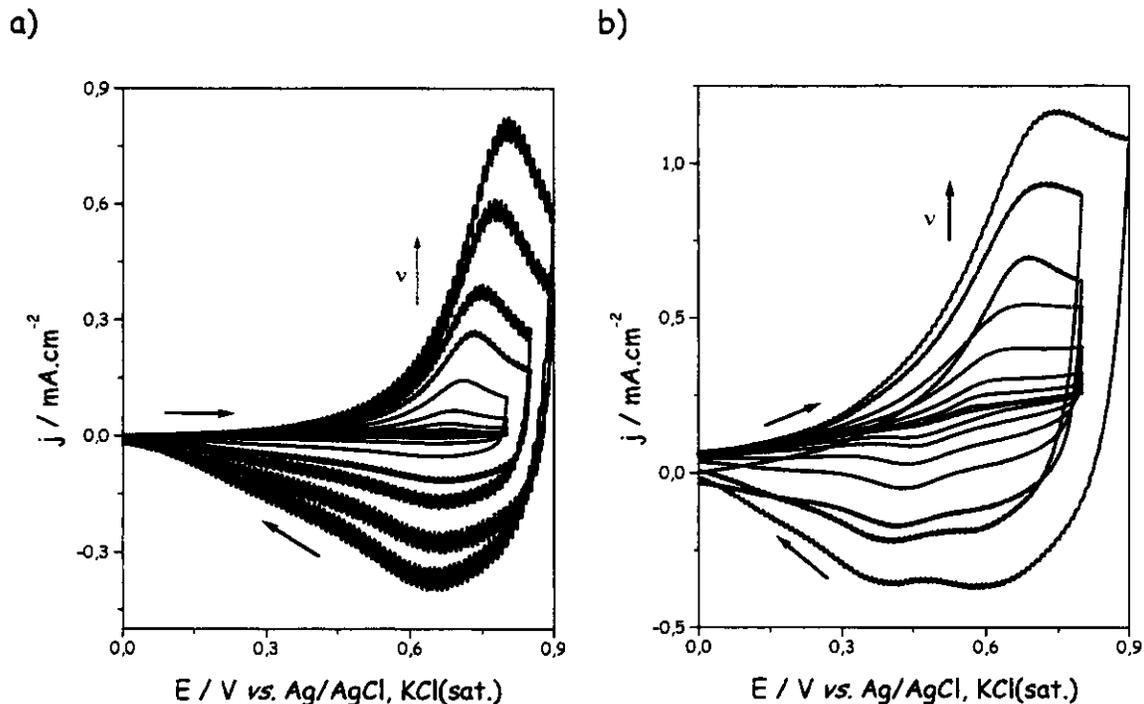


Figura 5.2: VC do poli(12-MFDDT) depositado potenciostaticamente sobre ITO/vidro com  $Q_{\text{dep}} \sim 65 \text{ mCcm}^{-2}$  variando a velocidade de varredura,  $v$ . a) em  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$  e b) em  $\text{LiClO}_4$ .

A figura 5.2 mostra também as diferenças no perfil dos voltamogramas cíclicos do poli(12-MFDDT) nos dois eletrólitos. Podemos observar que, neste intervalo de potencial há duas ondas catódicas bem definidas no caso do  $\text{LiClO}_4$ , enquanto que para o  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$  há apenas uma onda catódica definida.

As figuras 5.3a e 5.3b mostram a dependência da corrente de pico anódico ( $I_{\text{pa}}$ ) com  $v$  e com  $v^{1/2}$ , respectivamente, para os dois eletrólitos usados.

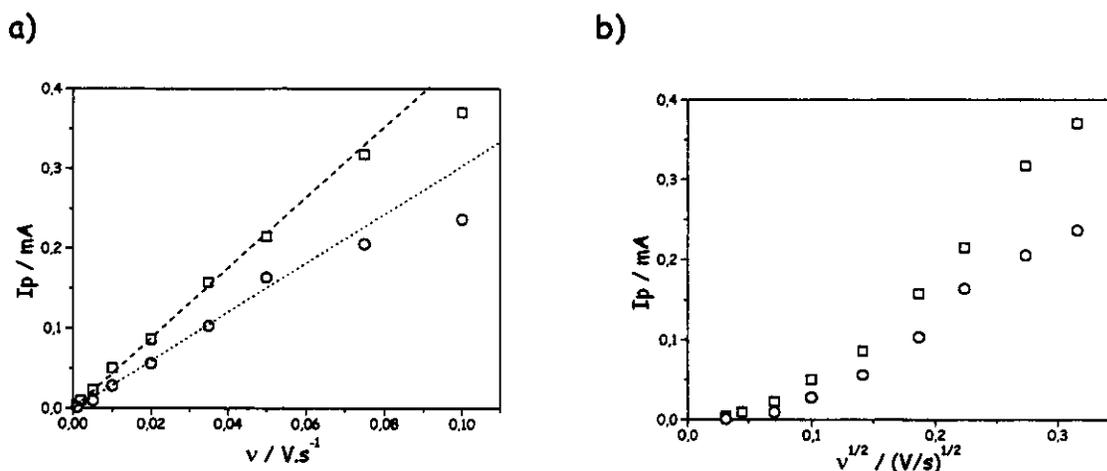


Figura 5.3: Dependência da corrente de pico anódica ( $I_{pa}$ ) com a velocidade de varredura do poli(12-MFDDT) depositado com  $Q_{dep} \sim 65 \text{ mC cm}^{-2}$ , usando (○)  $(C_4H_9)_4NBF_4$  ou (□)  $LiClO_4$  como eletrólito. a)  $I_p$  vs.  $v$ ; b)  $I_p$  vs.  $v^{1/2}$ .

A análise dos gráficos das figuras 5.3a e 5.3b mostra que, em ambos eletrólitos usados,  $I_p$  aumenta linearmente com  $v$  em baixas velocidades de varredura, e, em velocidades acima de  $\sim 0,05 \text{ Vs}^{-1}$ , aumentam linearmente com  $v^{1/2}$ . Isto indica que, em baixas velocidades de varredura, a cinética de transferência de carga é controlada pela difusão em camada fina, enquanto que, para velocidades mais altas, a cinética de transferência de carga é limitada pela difusão semi-infinita [99].

Os polímeros condutores podem apresentar uma situação intermediária entre os dois modos de transporte, e isto pode ser observado através de um gráfico de  $I_p.v^{-1/2}$  vs.  $v^{1/2}$ , conforme figura 5.4 [141], que mostra duas regiões definidas com inclinações diferentes. Com isso, pode-se estimar a velocidade de transição ( $v_T$ ) entre os dois processos e o coeficiente de difusão das espécies iônicas no filme polimérico, tabela 5.2.

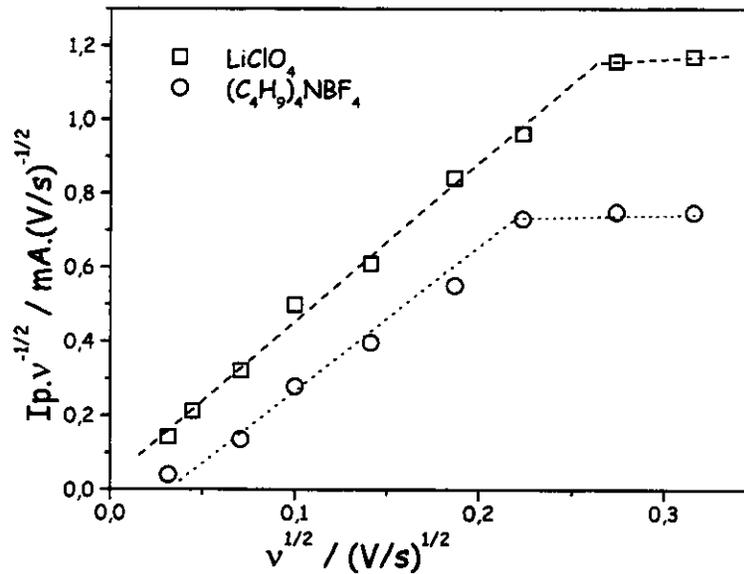


Figura 5.4: Gráfico de  $I_p \cdot v^{-1/2}$  em função de  $v^{1/2}$  do poli(12-MFDDT) usando (O)  $(C_4H_9)_4NBF_4$  ou (□)  $LiClO_4$  como eletrólito.

Quando  $v$  é igual a velocidade de transição,  $v_t$ , os termos  $I_p \cdot v^{-1/2}$  das equações 5.4 e 5.5 que descrevem as duas regiões das curvas são iguais. O coeficiente de difusão das espécies iônicas no filme polimérico pode ser estimado igualando-se estas equações e substituindo  $v$  por  $v_t$ , equação 5.6.

$$D = \left( \frac{nF l^2}{3,24RT} \right) v_t \quad \text{equação 5.6}$$

Tabela 5.2: Valores de  $v_t$  e  $D_{ap}$  calculados a partir da figura 5.3 e da equação 5.6 (considerando  $n = 0,25$  [91] e  $l = 0,18 \mu m$ ).

Polímero/eletrólito	$v_t / mVs^{-1}$	$D_{ap} / cm^2s^{-1}$
Poli(12-MFDDT)/LiClO <sub>4</sub>	70	$7 \times 10^{-11}$
Poli(12-MFDDT)/(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub>	48	$5 \times 10^{-11}$

O valor calculado deve ser uma média das velocidades de difusão dos íons que entram e saem do polímero durante a reação redox. O uso da técnica de VC para calcular o valor de D pode levar a erros, por exemplo, um dos fatores que altera os resultados é variação da resistência elétrica do filme em função do potencial. Além disso, a corrente obtida  $I_p$  corresponde à soma das correntes de origem capacitiva e faradaica. Como a corrente capacitiva pode variar com o aumento da velocidade de varredura (queda ôhmica), os resultados dos experimentos para altas velocidades de varredura podem ser distorcidos.

De acordo com a tabela 5.2, os valores obtidos para o coeficiente de difusão das espécies iônicas no filme de poli(12-MFDDT) é similar, não sendo possível tecer considerações acerca da difusão dos eletrólitos baseado nos valores encontrados através dos experimentos de VC.



Garnier e cols. [99] estudaram a influência dos cátions tetrabutilamônio,  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$ , e lítio,  $\text{Li}^+$ , no comportamento eletroquímico do poli(3-metil tiofeno). Os autores observaram que o  $\text{Li}^+$ , apesar de ser mais solvatado em  $\text{CH}_3\text{CN}$ , possui maior mobilidade que o íon  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$ , fracamente solvatado neste solvente. O cátion e o ânion estão presentes no polímero neutro. No estado oxidado existe um excesso de ânions para proporcionar a eletroneutralidade do filme polimérico. O processo de dopagem pode ser representado tanto pela inserção de ânions, como pela exclusão de cátions da matriz polimérica. No primeiro caso, o processo de oxidação pode ser favorecido pela co-inserção de moléculas do solvente com o íon  $\text{Li}^+$ , resultando em um aumento do intumescimento do polímero e permitindo um fácil acesso dos ânions dopantes.

No segundo caso, ao sair do polímero, a alta mobilidade do íon  $\text{Li}^+$  poderia explicar as diferenças nos potenciais de oxidação (Epa) dos filmes poliméricos ciclados em eletrólitos contendo  $\text{Li}^+$  e  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$  [99]. Os autores observaram, para o poli(3-metil-tiofeno) que o Epa do polímero em  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$  é mais anódico (Epa  $\sim 0,65$  V vs. SCE) que em  $\text{Li}^+$  (Epa  $\sim 0,56$  V vs. SCE).

Este resultado também foi observado comparando-se os valores do Epa do poli(12-MFDDT) nos dois eletrólitos estudados. Em  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$  o Epa foi de 0,81 V vs. Ag/AgCl, KCl(sat.) em  $v = 0,1 \text{ Vs}^{-1}$ , enquanto que para o  $\text{Li}^+$ , o valor de Epa foi de 0,74 V vs. Ag/AgCl, KCl(sat.) na mesma velocidade de varredura, figura 5.2. O perfil dos voltamogramas cíclicos do poli(12-MFDDT) nos dois eletrólitos, figura 5.2, também mostra que, no caso do  $\text{LiClO}_4$  pode estar ocorrendo a participação dos íons  $\text{Li}^+$  no processo de dopagem, evidenciado pela presença de duas ondas catódicas bem definidas.

Para uma abordagem mais detalhada sobre a influência do eletrólito no processo de dopagem do poli(12-MFDDT) seria necessário um estudo sistemático variando o cátion e mantendo o ânion do eletrólito e vice-versa, além da utilização de outras técnicas como a cronoamperometria e a eletrogravimetria. Apesar de interessante, o estudo sistemático do efeito do cátion na dopagem do poli(12-MFDDT), foge dos objetivos propostos nesta Tese.

### 5.3.2 - Caracterização espectroeletróquímica dos filmes de poli{3-[ $\omega$ -(*p*-metoxifenoxi)alquil]tiofenos}

A variação dos espectros de absorção dos filmes de poli(4-MFBT), poli(10-MFDT) e poli(12-MFDDT) em função do potencial aplicado durante os experimentos de VC, usando  $(C_4H_9)_4NBF_4$  como eletrólito, pode ser observada nas figuras 5.5a, 5.5b e 5.5c. A partir dos gráficos foi possível obter o valor do comprimento de onda de máxima absorção ( $\lambda_{max}$ ) nos estados reduzido e oxidado de cada um dos filmes poliméricos. Também foram realizados experimentos de espectroeletróquímica usando  $LiClO_4$  como eletrólito, os valores de  $\lambda_{max}$  e a feição das curvas foi similar aos resultados obtidos com  $(C_4H_9)_4NBF_4$ . Em todos os espectros mostrados neste capítulo, o conjunto ITO/vidro + solução de eletrólito + cubeta de vidro com caminho óptico de 1,0 cm foi usado como "branco".

No estado reduzido os polímeros apresentam coloração vermelha, com  $\lambda_{max} \sim 485 - 490$  nm (2,56 - 2,53 eV), característico da transição interbanda  $\pi-\pi^*$  [25]. No estado oxidado, o poli(4-MFBT) apresenta coloração azul-acinzentada ( $\lambda_{max} = 740$  nm, 1,68 eV), enquanto os seus homólogos de cadeia longa apresentam coloração azul com  $\lambda_{max} = 725$  nm (1,71 eV), ou seja, transições de menor energia, devido à presença da banda bipolaron [67]. Em todos os casos, é possível observar a presença de um ponto isobéstico em  $\lambda \sim 590$  nm, este é característico da transição do estado reduzido para o estado oxidado (polarônico/bipolarônico).

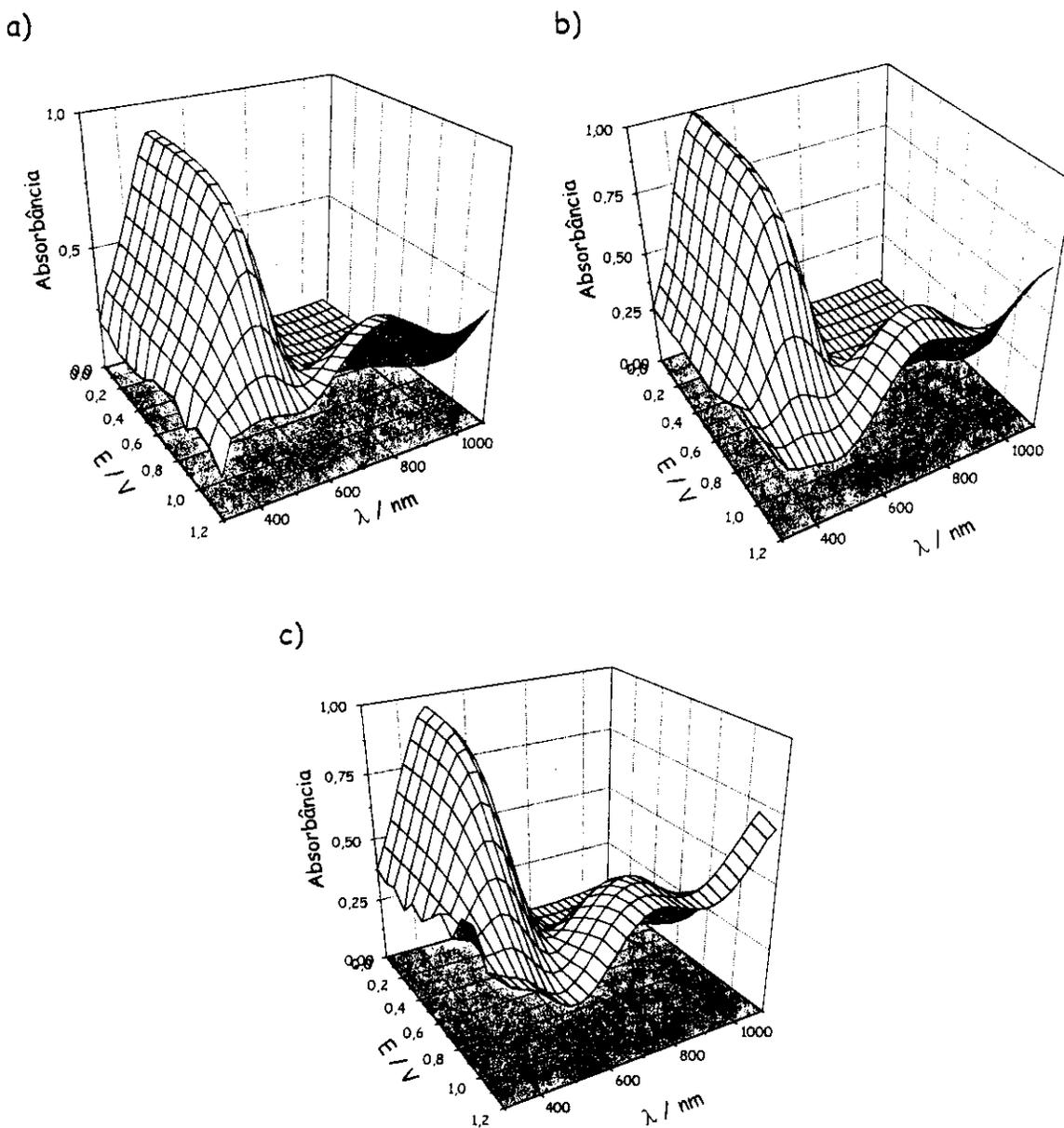


Figura 5.5: Variação dos espectros de absorção em função do potencial aplicado. a) poli(4-MFBT); b) poli(10-MFDT) e c) poli(12-MFDDT), usando  $(C_4H_9)_4NBF_4$  como eletrólito,  $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$ .

A figura 5.5 mostra também que a banda na região do infra-vermelho próximo ( $\sim 1000 \text{ nm}$ ), correspondente a outra transição de menor energia no

estado oxidado, é de maior intensidade para o poli(12-MFDDT). Esse comportamento pode ser considerado como indicativo de maior condutividade deste polímero em relação ao poli(4-MFBT) e poli(10-MFDT). No potencial aplicado (1,2 V vs. Ag/AgCl, KCl(sat.)), poderia haver interferência do ITO na resposta do espectro na região próxima a 1000 nm, visto que o óxido de In dopado com Sn é um material semiconductor. Com o propósito de avaliar a possível interferência do ITO nos espectros dos polímeros na forma oxidado, foi realizado um "branco" do ITO em  $\text{CH}_3\text{CN}/(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$  com o registro de espectros entre 300 e 1000 nm simultaneamente a uma VC, onde o potencial foi variado entre 0,0 e 1,2 V vs. Ag/AgCl, KCl(sat.), figuras 5.6a e 5.6b.

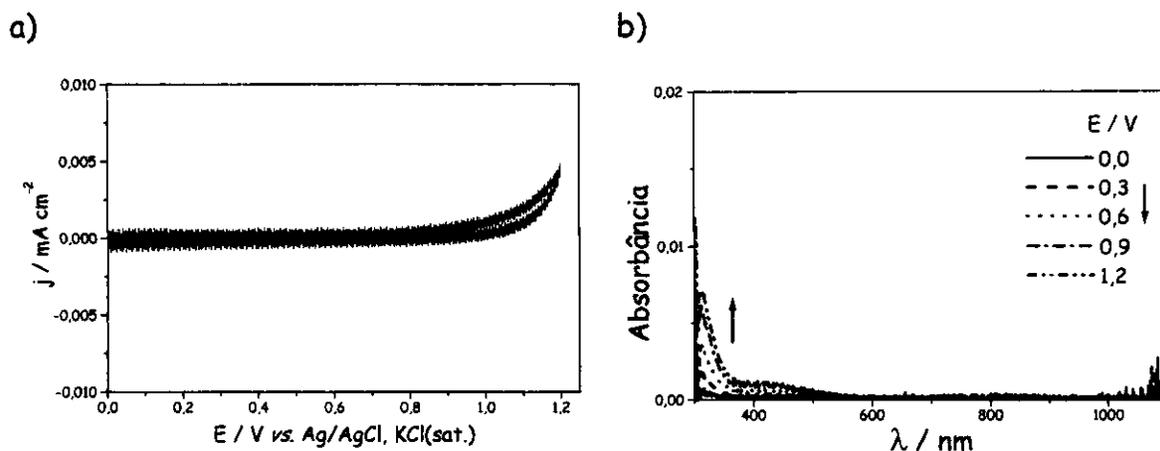


Figura 5.6: "Branco" espectroeletróquímico do ITO/vidro. (a) VC do ITO/vidro em  $\text{CH}_3\text{CN}/(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ ,  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ; (b) Espectros de absorção registrados simultaneamente à VC.

Os resultados mostrados nas figuras 5.6a e 5.6b, indicam que a banda em  $\sim 1000 \text{ nm}$  presente nos espectros dos polímeros registrados em 1,2 V se deve a transições características dos polímeros e não à interferência do ITO.

A análise dos valores de  $\lambda_{\max}$ , tabela 5.3, indica que é possível ajustar a tonalidade dos estados coloridos relacionados aos processos redox destes polímeros em função do tamanho da cadeia alquílica ligada ao tiofeno. No caso do poli(10-MFDT) e poli(12-MFDDT) não houve variação no valor de  $\lambda_{\max}$  entre eles, esse resultado já era esperado, pois o tamanho da cadeia alquílica difere muito pouco e, portanto, as propriedades do polímero também. A figura 5.7 mostra a coloração apresentada pelo poli(10-MFDT) no estado reduzido e no estado oxidado.

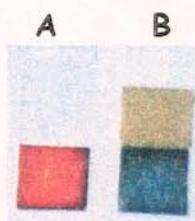


Figura 5.7: Coloração apresentada pelos filmes de poli(10-MFDT) no estado reduzido (A) e no estado oxidado (B).

Um importante valor que se pode calcular através do espectro de absorção, é a energia do gap ( $E_g$ ). A  $E_g$  de um semicondutor corresponde à diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução [142] e pode ser determinada de diferentes formas. Em uma delas, considera-se o comprimento de onda correspondente à absorção máxima ( $\lambda_{\max}$ ) no espectro [143]; outra forma consiste em considerar que a luz com comprimento de onda menor que o comprimento de onda de corte ( $\lambda_c$ ) é absorvida para gerar portadores de cargas enquanto que, luz com maior comprimento de onda atravessa o semicondutor. O  $\lambda_c$  corresponde ao comprimento de onda no início

da absorção do material, chamado de borda de absorção e, nesse caso,  $E_g$  pode ser determinada no início da transição  $\pi-\pi^*$  [144].

Neste trabalho, o método usado para o cálculo de  $E_g$  foi aquele que considera o  $\lambda_c$  no espectro, figura 5.8, através da equação 5.7, onde  $h$  é a constante de Planck ( $4,14 \times 10^{-15}$  eVs) e  $c$  a velocidade da luz ( $3,00 \times 10^8$  ms $^{-1}$ ) [142,145].

$$E_g = \frac{hc}{\lambda}$$

equação 5.7

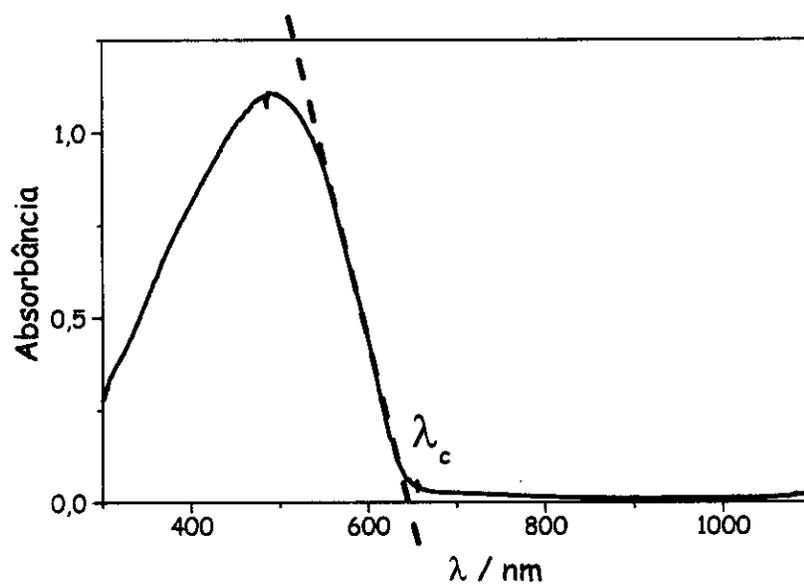


Figura 5.8: Espectro de absorção do filme de poli(4-MFBT), no estado reduzido ( $E = 0,0$  V vs Ag/AgCl, KCl(sat.)).

Tabela 5.3: Valores de  $\lambda_{\max}$  e  $E_g$  dos polímeros no estado oxidado e no estado reduzido.

Polímero	Estado	$\lambda_{\max}$ / nm	$E_g$ / eV
poli(4-MFBT)	reduzido	490	1,92
	oxidado	740	1,11
poli(10-MFDT)	reduzido	485	1,90
	oxidado	725	*
Poli(12-MFDDT)	reduzido	485	1,90
	oxidado	725	*

Obs: os valores correspondem ao valor médio obtido pelos experimentos realizados em duplicata para o poli(4-MFBT) e triplicata para o poli(10-MFDT) e poli(12-MFDDT).

Os valores em \* não puderam ser obtidos através do método de determinação de  $E_g$  usado, devido à proximidade da banda em 725 nm com a banda em 1070 nm, que impediu a interpolação do valor de  $\lambda_c$  através da tangente traçada pela inclinação da banda, figura 5.9.

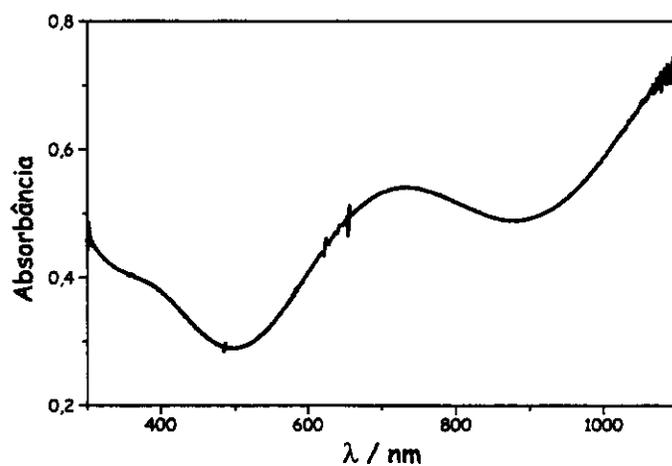


Figura 5.9: Espectro absorção do filme de poli(12-MFDDT), no estado oxidado ( $E = 1,2$  V vs. Ag/AgCl, KCl(sat.)).

### 5.3.2.1 - Propriedades eletrocromáticas

O interesse em se estudar as propriedades eletrocromáticas dos filmes de poli(4-MFBT), poli(10-MFDT) e poli(12-MFDDT) é devido à possível aplicação destes materiais na construção de dispositivos eletrocromáticos. Um dos requisitos necessários para esta aplicação é a estabilidade do material a um grande número de ciclos redox e de mudança de coloração. Para escolher qual dos polímeros estudados é o mais apropriado para a construção de um dispositivo eletrocromático, foram realizados estudos de espectrovoltametria cíclica e espectrocronoamperometria de duplo salto de potencial com o propósito de obter os parâmetros eletrocromáticos de cada um dos polímeros e avaliar a sua estabilidade frente a um grande número de ciclos redox.

#### 5.3.2.1.1 - Espectrovoltametria cíclica

Inicialmente foi realizado um estudo preliminar dos filmes poliméricos por VC variando-se o potencial entre 0,0 e 1,0 V para o poli(4-MFBT), poli(10-MFDT) e poli(12-MFDDT), em filmes depositados pelos métodos potenciodinâmico ou potenciostático com  $Q_{\text{dep}} \sim 130 \text{ mC cm}^{-2}$ . O objetivo foi determinar a faixa de potencial a ser usada nos estudos de cronoamperometria para evitar degradação do filme (estresse oxidativo) e avaliar qual o melhor método de deposição, figuras 5.10a, 5.11a e 5.12a. A escolha da faixa de potencial a ser usada nos experimentos de cronoamperometria é importante, pois otimiza os parâmetros eletrocromáticos do filme, principalmente a eficiência eletrocromática ( $\eta$ ), que depende da quantidade de carga necessária para que ocorra variação de cor no material.

O filme de poli(4-MFBT) depositado potenciostaticamente apresentou diminuição da eletroatividade após 40 ciclos de carga/descarga, mas manteve os valores de  $E_{pa}$  e  $E_{pc}$  inalterados neste intervalo, figura 5.10a.

O voltamograma cíclico do filme de poli(10-MFDT) depositado pelo método potenciodinâmico apresentou deslocamento dos valores de  $E_{pa}$  e  $E_{pc}$  com o aumento do número de ciclos redox, além da diminuição da eletroatividade após 100 ciclos, figura 5.11a. O voltamograma cíclico do poli(12-MFDDT) depositado nas mesmas condições apresentou resultado similar.

O voltamograma cíclico do filme de poli(12-MFDDT) depositado potenciostaticamente mostrou que a eletroatividade deste foi mantida praticamente inalterada, além disso, não foi observado deslocamento do  $E_{pa}$  e  $E_{pc}$  após 100 ciclos, figura 5.12a. O poli(10-MFDT) depositado potenciostaticamente apresentou o mesmo comportamento voltamétrico.

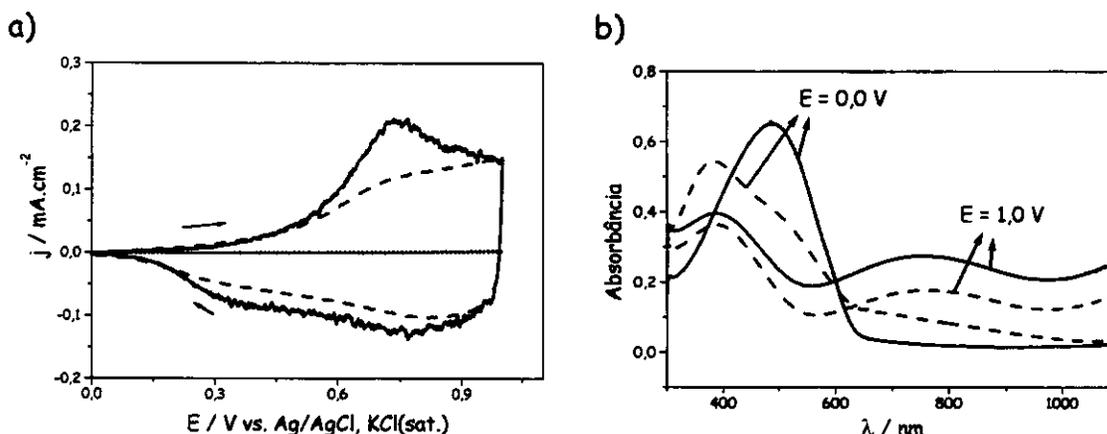


Figura 5.10: VC (a) e espectros de absorção (b) em  $E = 0,0 \text{ V}$  e  $E = 1,0 \text{ V}$  do poli(4-MFBT), depositado potenciostaticamente,  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ . — 1º ciclo, --- 40º ciclo, .... eletrólito suporte (ES).

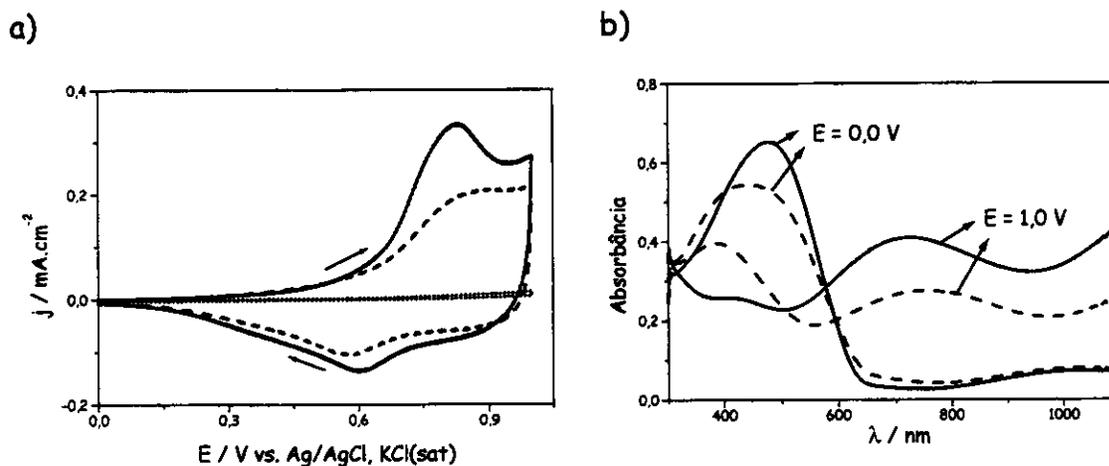


Figura 5.11: VC (a) e espectros de absorção (b) em  $E = 0,0 \text{ V}$  e  $E = 1,0 \text{ V}$  do poli(10-MFDT), depositado potenciodinamicamente,  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ . — 1º ciclo, --- 100º ciclo, .... ES.

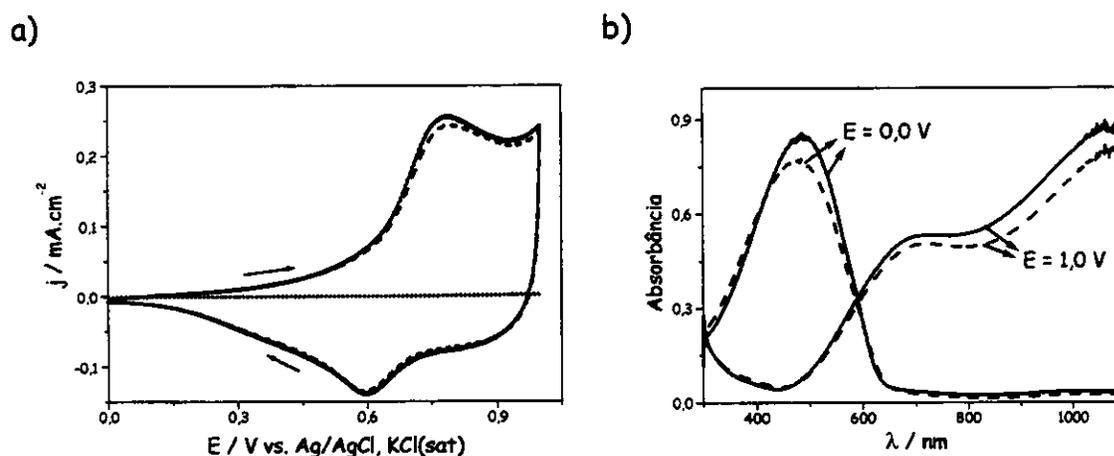


Figura 5.12: VC (a) e espectros de absorção (b) em  $E = 0,0 \text{ V}$  e  $E = 1,0 \text{ V}$  do poli(12-MFDDT), depositado potencioestaticamente,  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ . — 1º ciclo, --- 100º ciclo, .... ES.

Os filmes investigados, exceto o poli(10-MFDT) e o poli(12-MFDDT) depositados potencioestaticamente, apresentaram diminuição da carga anódica ( $Q_a$ ) e da carga catódica ( $Q_c$ ) com o número de ciclos redox, indicando que

houve diminuição da concentração de espécies eletroativas no eletrodo. Este comportamento indica que pode ter ocorrido decomposição do polímero devido a sobreoxidação no potencial aplicado ( $E = 1,0 \text{ V vs. Ag/AgCl, KCl(sat.)}$ ).

Além dos parâmetros já discutidos, a estabilidade dos filmes poliméricos também foi avaliada através dos espectros de absorção obtidos no início e no final dos estudos espectroeletróquímicos. As figuras 5.10b, 5.11b e 5.12b mostram o primeiro e o último espectro registrados simultaneamente aos experimentos de VC durante o estudo de estabilidade dos filmes de poli(4-MFBT) depositado pelo método potencioestático, poli(10-MFDT) depositado pelo método potenciodinâmico e poli(12-MFDDT) depositado pelo método potencioestático, respectivamente. Os espectros foram registrados em  $E = 0,0 \text{ V}$ , ou seja, quando o filme se apresentava no seu estado reduzido, e em  $E = 1,0 \text{ V}$ , quando o filme se encontrava no seu estado oxidado.

No estado reduzido, os espectros do poli(4-MFBT) e do poli(10-MFDT), figuras 5.10b e 5.11b, apresentaram diminuição da absorbância no  $\lambda_{\text{max}}$ , além do aparecimento de uma nova banda em um comprimento de onda menor. No caso do filme de poli(12-MFDDT) depositado potencioestaticamente, figura 5.12b, após 100 ciclos houve uma pequena diminuição da absorbância e não foi observado o surgimento de nenhuma outra banda adicional.

No estado oxidado, o espectro do poli(4-MFBT) mostra a manutenção da banda que apareceu em  $\lambda \sim 385 \text{ nm}$  desde o 1º ciclo e diminuição da absorbância da banda em  $\lambda_{\text{max}} = 740 \text{ nm}$  após 40 ciclos redox. No espectro do poli(10-MFDT) também foi possível observar a banda em  $\lambda \sim 385 \text{ nm}$  após 100 ciclos, entretanto a mesma não estava presente nos resultados obtidos no 1º ciclo redox. Além disso, ocorreu a diminuição da absorbância em  $\lambda_{\text{max}} = 725 \text{ nm}$  e o

deslocamento do máximo de absorção para  $\lambda = 750$  nm. No espectro do poli(12-MFDDT) foi observado apenas uma discreta diminuição da absorbância.

O resultado do experimento de espectrovoltametria cíclica do filme de poli(10-MFDT) depositado potenciostaticamente foi similar ao comportamento apresentado pelo poli(12-MFDDT) depositado potenciostaticamente, figura 5.11b. O poli(12-MFDDT) depositado pelo método potenciodinâmico apresentou comportamento similar ao poli(10-MFDT), figura 5.11b, depositado pelo mesmo método.

De acordo com a figura 4.16 (capítulo 4), o aparecimento da banda em  $\lambda \sim 385$  nm pode ser atribuída a presença de oligômeros na solução eletrolítica. A diminuição da absorbância em  $\lambda_{max}$  também pode estar relacionada a dissolução dos oligômeros aderidos ao eletrodo. Confrontando o comportamento apresentado pelos espectros de absorção do poli(4-MFBT) e poli(10-MFDT), com aquele apresentado nos resultados de VC, é possível relacionar a diminuição da eletroatividade e deslocamento do  $E_{pa}$  dos filmes com a diminuição da absorbância em  $\lambda_{max}$  e o surgimento de uma nova banda em menores  $\lambda$  e sugerir que pode estar ocorrendo a decomposição por sobreoxidação destes filmes no potencial aplicado. Entretanto, não é possível propor um mecanismo para determinar qual reação está ocorrendo baseado apenas nos resultados obtidos através das técnicas utilizadas (VC + espectrofotometria).

Os filmes de poli(10-MFDT) e poli(12-MFDDT) depositados potenciostaticamente apresentaram maior estabilidade a repetidos ciclos redox, pois os mesmos mantiveram a eletroatividade e as bandas de absorção dos espectros na região UV/visível/infra-vermelho próximo praticamente inalterados após 100 ciclos de oxidação e redução.

Os resultados obtidos mostraram que, para melhorar a estabilidade dos polímeros estudados, é necessário diminuir a faixa de potencial aplicado, restringindo-a de maneira a se obter os estados vermelho e azul aplicando a menor variação de potencial possível, para evitar problemas de degradação do filme em  $E = 1,0$  V. Devido a isso, a faixa de potencial usada nos estudos de espectrocronoamperometria foi fixada em  $E_1 = 0,2$  V e  $E_2 = 0,8$  V.

#### 5.3.2.1.2 - Espectrocronoamperometria

O estudo de estabilidade por cronoamperometria de duplo salto de potencial foi realizado usando filmes de poli(10-MFDT) e poli(12-MFDDT) depositados potenciodinamicamente ou potenciostaticamente com diversas  $Q_{dep}$ , conforme tabela 5.4. O poli(4-MFBT) não foi usado neste estudo, visto que os resultados obtidos por espectrovoltametria mostraram que o mesmo não é estável nas condições empregadas.

Os estudos por espectrocronoamperometria foram realizados aplicando-se saltos duplos de potencial em  $E_1 = 0,8$  V e  $E_2 = 0,2$  V com duração de 10 s. Os valores de  $E_1$ ,  $E_2$  e  $\lambda$  usados nos experimentos foram estimados a partir dos estudos realizados previamente para avaliar a faixa de potencial em que ocorrem as variações cromáticas e os comprimentos de onda onde ocorrem as maiores variações nos valores de transmitância destes filmes. A transmitância nos máximos de absorção dos estados reduzido e oxidado do poli(10-MFDT) e do poli(12-MFDDT) ( $\lambda = 485$  nm e 725 nm, respectivamente) foi registrada simultaneamente aos saltos de potencial.

Os parâmetros electrocrômicos dos filmes poliméricos foram analisados durante os primeiros 100 ciclos de carga e descarga de cada um dos filmes da

tabela 5.4. Os filmes que apresentaram resultados satisfatórios para aplicação em dispositivos electrocrômicos foram então estudados aplicando-se 1000 ciclos de carga e descarga.

Tabela 5.4: Filmes usados na caracterização espectroeletróquímica

Filme	Polímero	Condições de deposição			Eletrólito
		$t_{dep}$ /s	$Q_{dep}$ / mCcm <sup>-2</sup>	Método	
10A	Poli(10-MFDT)	5	22,2	potenciostático	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub>
10B	Poli(10-MFDT)	10	44,7	potenciostático	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub>
10C	Poli(10-MFDT)	15	62,9	potenciostático	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub>
10D	Poli(10-MFDT)	-	81,9	potenciostático	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub>
10E	Poli(10-MFDT)	40	191	potenciostático	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub>
12A	Poli(12-MFDDT)	5	27,6	potenciostático	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub>
12B	Poli(12-MFDDT)	10	44,2	potenciostático	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub>
12C	Poli(12-MFDDT)	15	68,6	potenciostático	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub>
12D	Poli(12-MFDDT)	20	93,9	potenciostático	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub>
12E	Poli(12-MFDDT)	10	45,8	potenciostático	LiClO <sub>4</sub>
12F	Poli(12-MFDDT)	15	65,4	potenciostático	LiClO <sub>4</sub>
12G	Poli(12-MFDDT)	20	91,0	potenciostático	LiClO <sub>4</sub>

As respostas electroquímicas e ópticas obtidas nos experimentos de espectrocronoamperometria dos filmes 10C, 12C e 12F, são mostradas nas figuras 5.13, 5.14 e 5.15, respectivamente. Estes filmes foram escolhidos como

exemplo por apresentarem  $Q_{dep}$  similares, em que um deles (10C) é o derivado com cadeia alquílica de 10 carbonos, investigado em  $(C_4H_9)_4NBF_4$ , e os outros (12C e 12F) são derivados com cadeia alquílica de 12 carbonos, investigados em diferentes eletrólitos:  $(C_4H_9)_4NBF_4$  e  $LiClO_4$ .

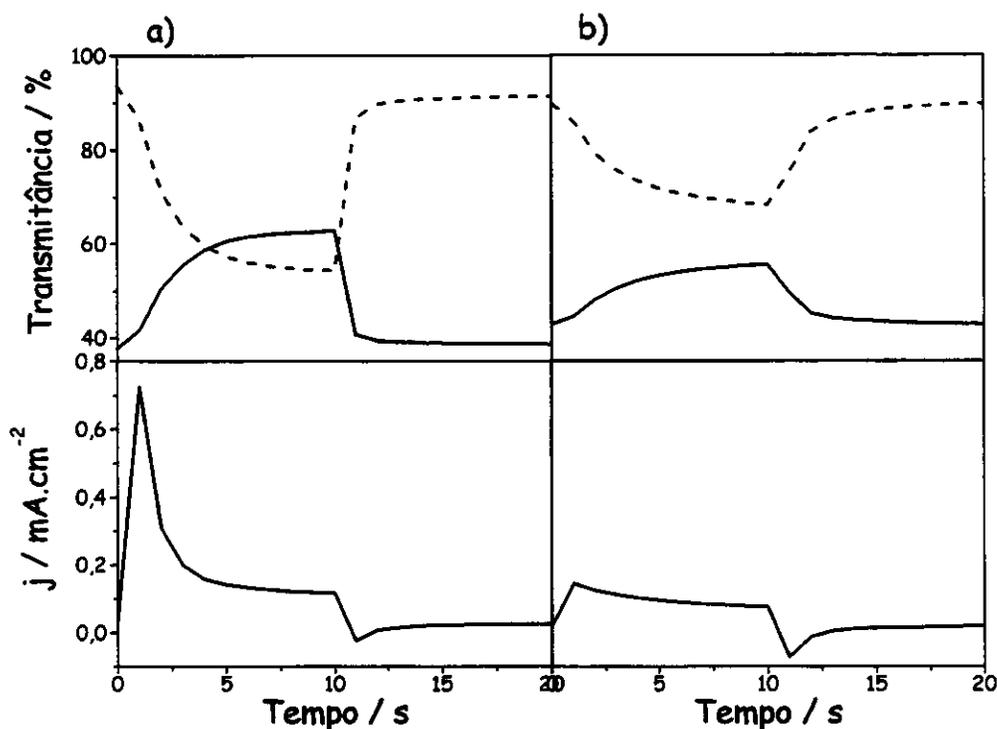


Figura 5.13: Variação de transmitância em  $\lambda = 485$  nm (—) e 725 nm (---), e cronoamperometrias com  $E_1 = 0,2$  V e  $E_2 = 0,8$  V, para o filme 10C de poli(10-MFDT) em  $(C_4H_9)_4NBF_4$ . a) 1º ciclo, b) 100º ciclo. 1 ciclo corresponde a 1 salto duplo de potencial.

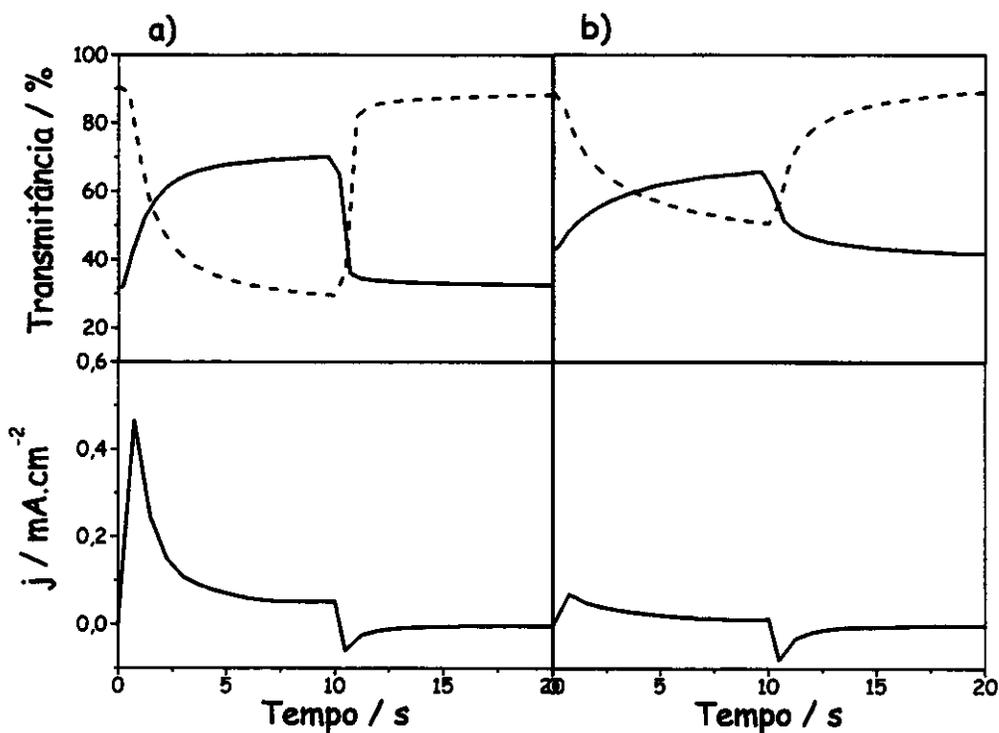


Figura 5.14: Variação de transmitância em  $\lambda = 485 \text{ nm}$  (—) e  $725 \text{ nm}$  (---), e cronoamperometrias com  $E_1 = 0,2 \text{ V}$  e  $E_2 = 0,8 \text{ V}$ , para o filme 12C de poli(12-MFDDT) em  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ . a) 1º ciclo, b) 100º ciclo. 1 ciclo corresponde a 1 salto duplo de potencial.

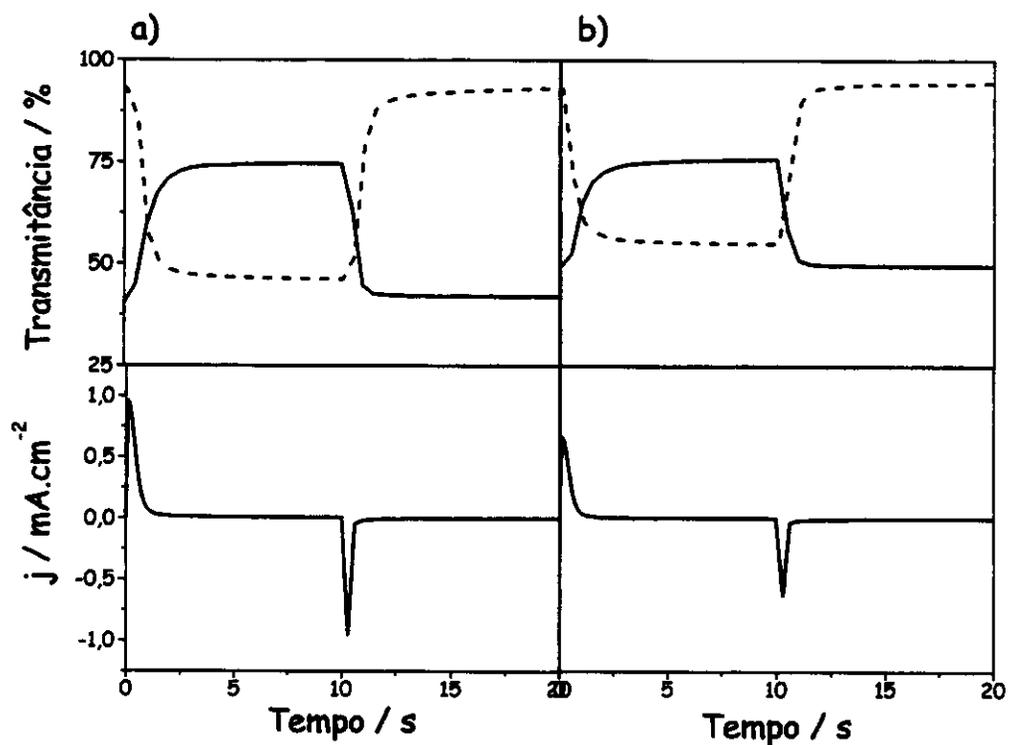


Figura 5.15: Variação de transmitância em  $\lambda = 485 \text{ nm}$  (—) e  $725 \text{ nm}$  (---), e cronoamperometrias com  $E_1 = 0,2 \text{ V}$  e  $E_2 = 0,8 \text{ V}$ , para o filme 12F de poli(12-MFDDT) em  $\text{LiClO}_4$ . a) 1º ciclo, b) 1000º ciclo. 1 ciclo corresponde a 1 salto duplo de potencial.

### Eficiência coulômbica (EC)

As cargas de oxidação ( $Q_o$ ) e de redução ( $Q_r$ ) dos filmes 10A a 12G foram calculadas a partir da integração (área sob a curva) dos gráficos de  $I$  vs.  $t$  obtidos nos experimentos de cronoamperometria, figura 5.16.

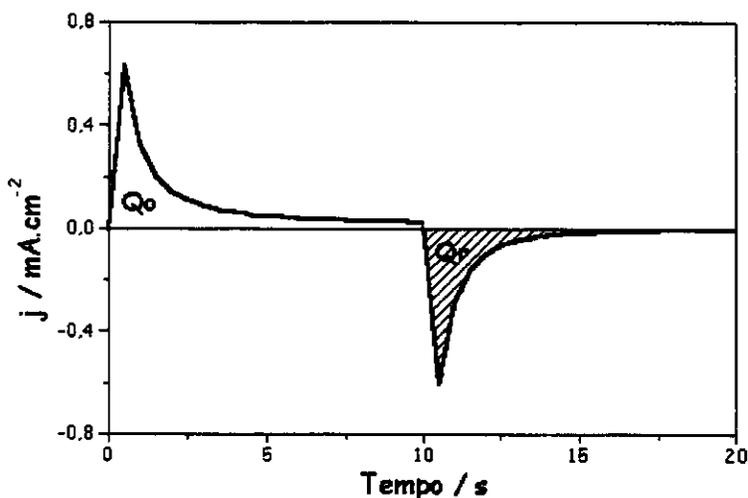
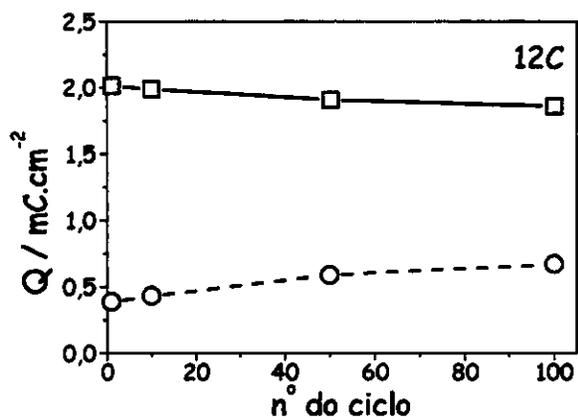
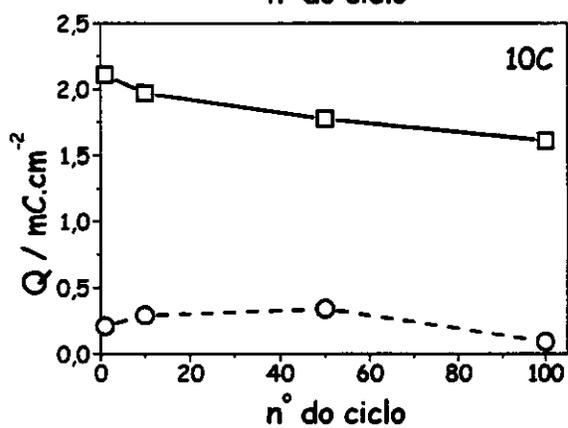
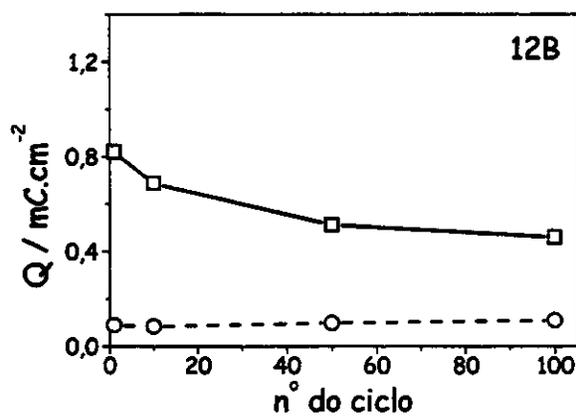
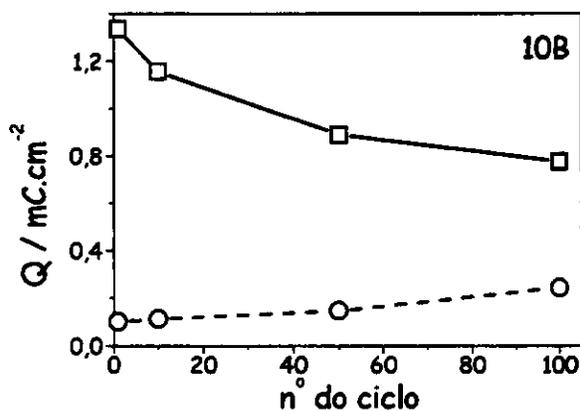
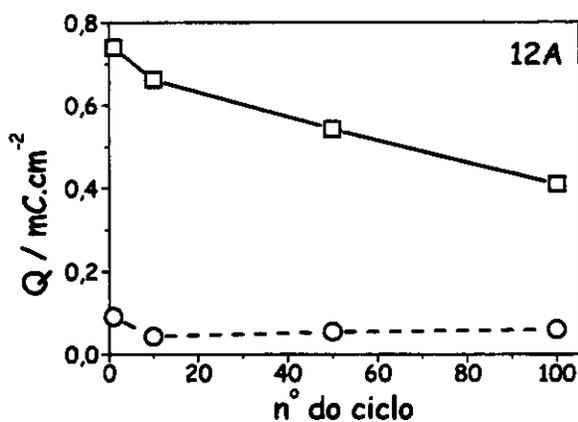
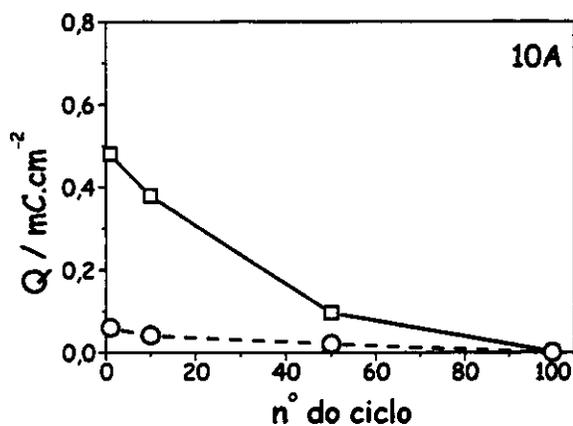


Figura 5.16: Cronoamperograma ilustrativo representando o método usado para calcular as cargas  $Q_o$  e  $Q_r$ .

A figura 5.17 (filmes 10A - 12G) mostra as cargas  $Q_o$  e  $Q_r$  de cada um dos filmes poliméricos obtidos a partir das curvas  $I$  vs.  $t$  dos experimentos de cronoamperometria de duplo salto de potencial.



Continua na página 120

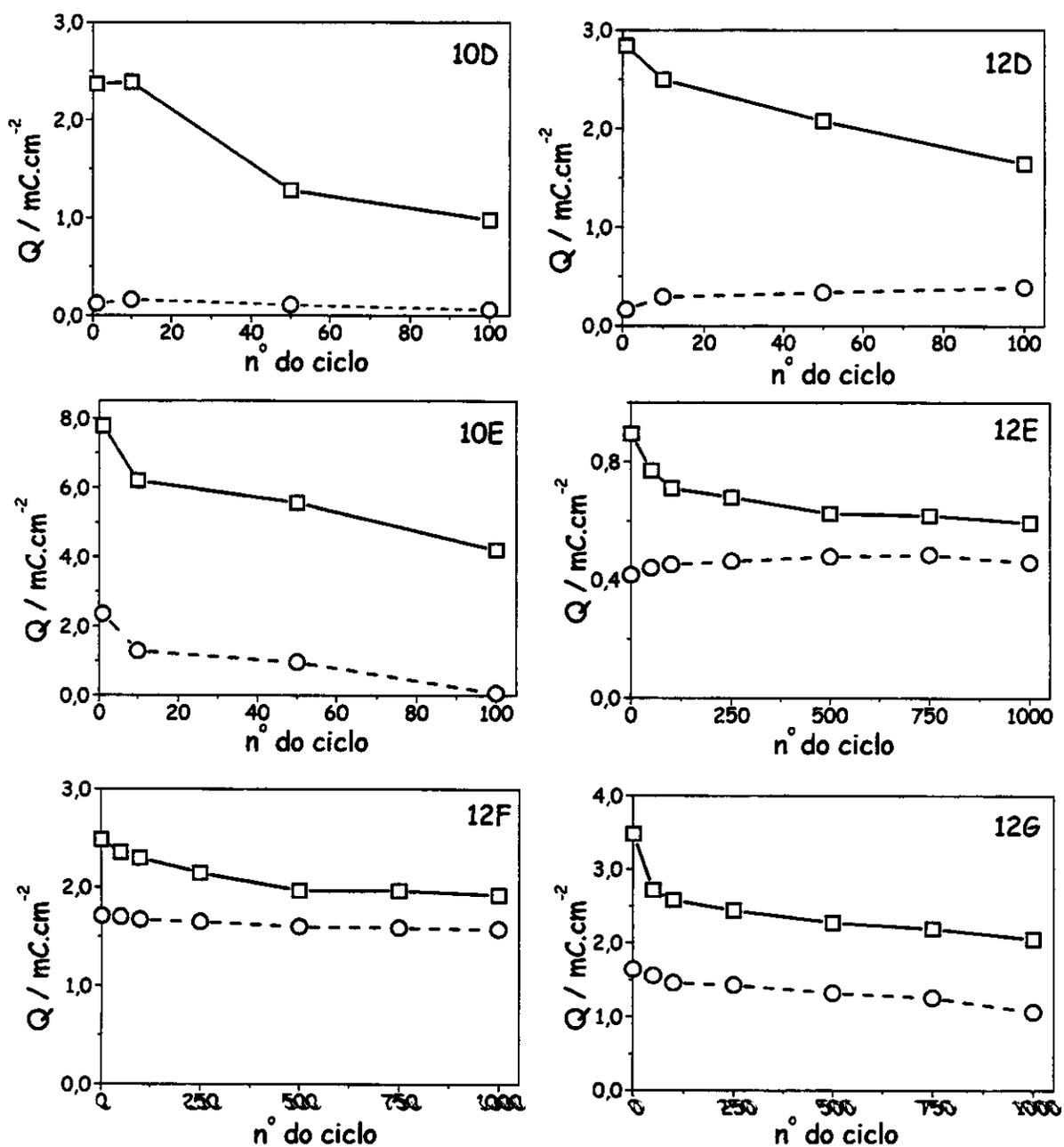


Figura 5.17: Cargas anódica e catódica em função do número de ciclos, filmes 10A - 12G, tabela 5.5. (-O-) Q<sub>r</sub>; (-□-) Q<sub>o</sub>. 1 ciclo corresponde a 1 salto duplo de potencial.

A EC de cada um dos filmes foi obtida a partir da razão entre as cargas  $Q_r/Q_o$ , sendo mostrada na figura 5.18a - 5.18c em função do número de ciclos redox. As curvas foram agrupadas relacionando os filmes depositados com  $Q_{dep}$  similares: 10A e 12A,  $Q_{dep} \sim 25 \text{ mCcm}^{-2}$ ; 10B, 12B e 12E,  $Q_{dep} \sim 45 \text{ mCcm}^{-2}$ ; 10C, 12C e 12F,  $Q_{dep} \sim 65 \text{ mCcm}^{-2}$ ; e 10D, 12D, 10E e 12G,  $Q_{dep} > 80 \text{ mCcm}^{-2}$ .

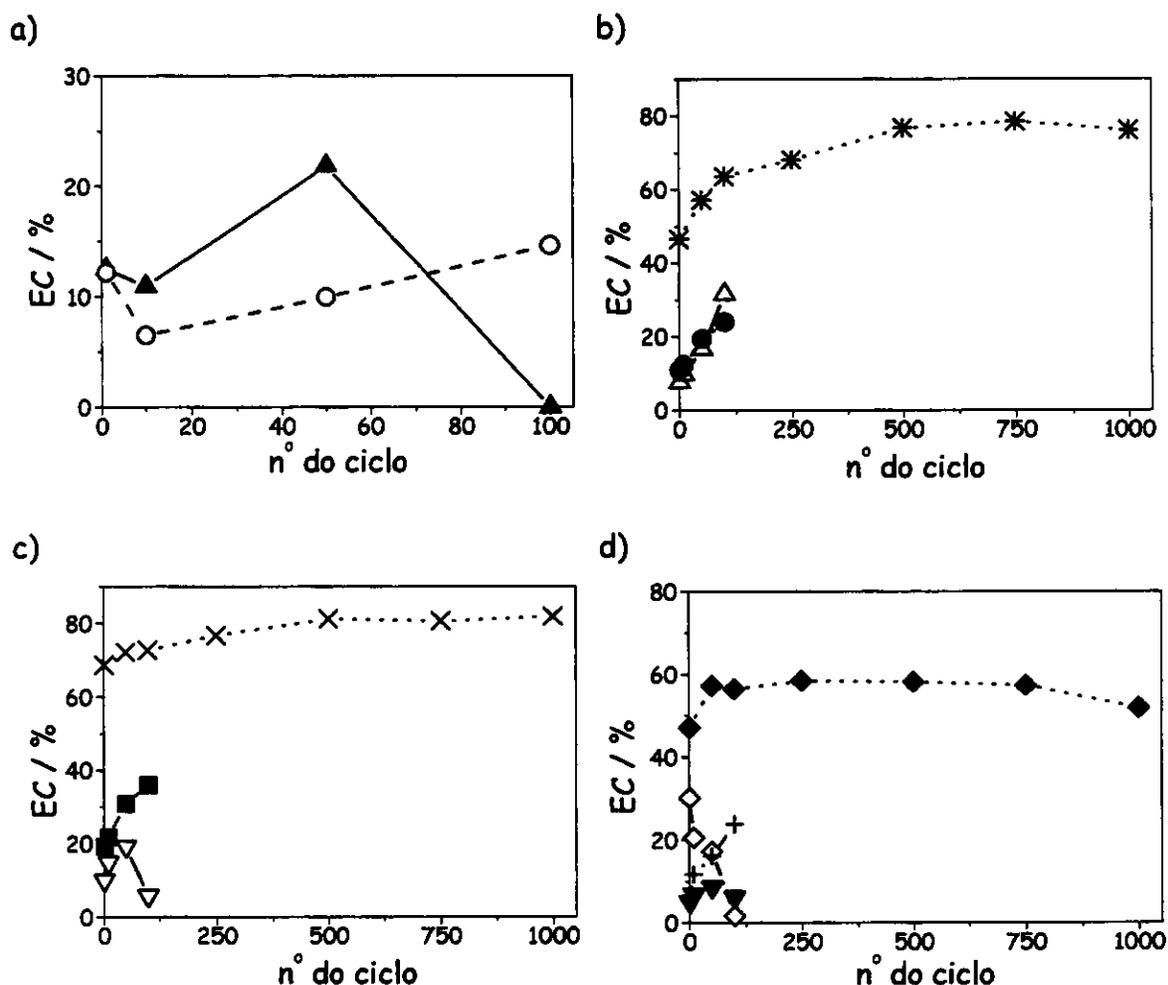
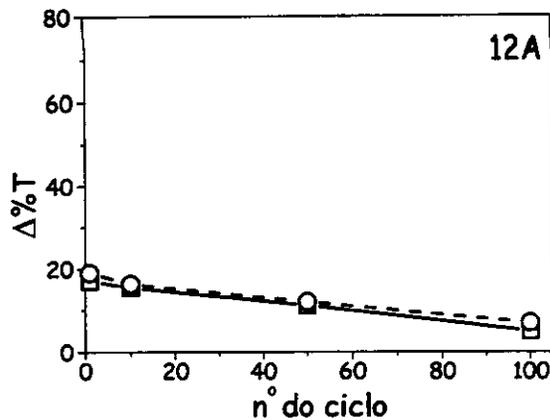
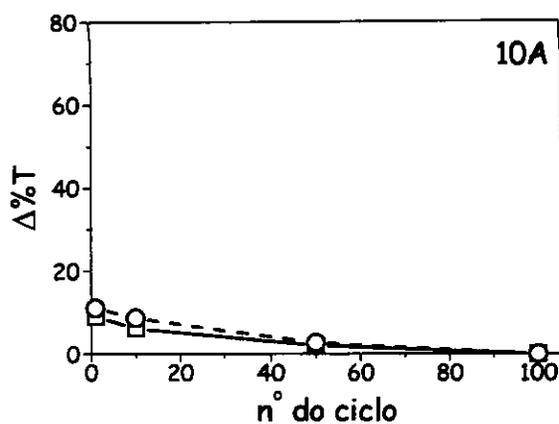


Figura 5.18: Eficiência coulômbica em função do número de ciclos. a) filmes 10A (—▲—) e 12A (--O--); b) filmes 10B (—△—), 12B (--●--), e 12E (·\*·); c) filmes 10C (—▽—), 12C (--■--), e 12F (·X·); d) filmes 10D (—▼—), 10E (·◇·), 12D (--+--), e 12G (·◆·), tabela 5.5.

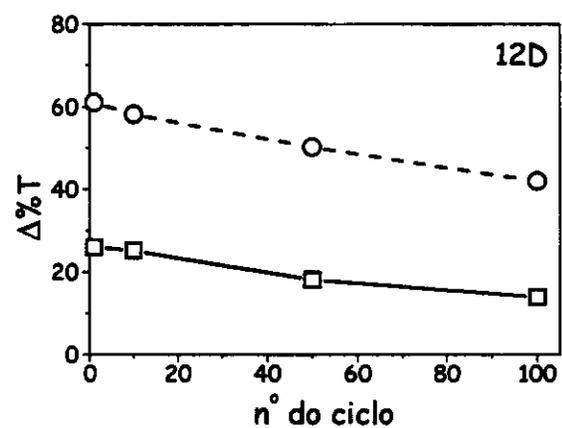
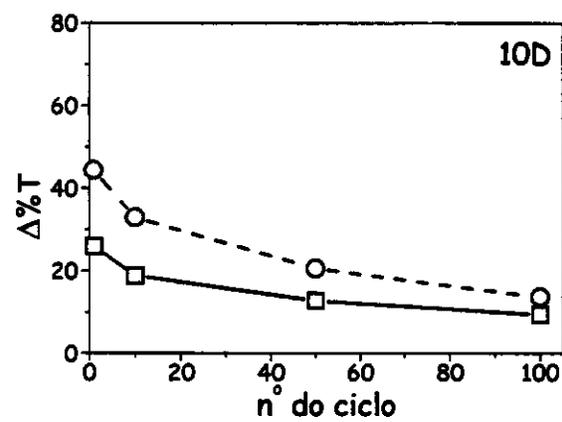
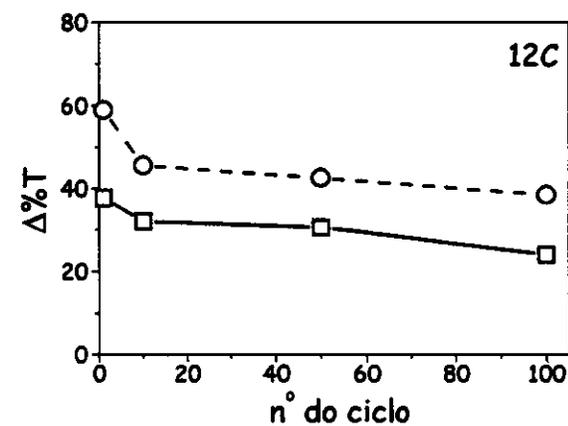
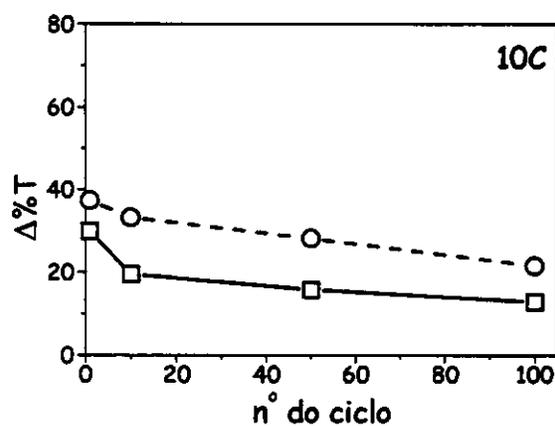
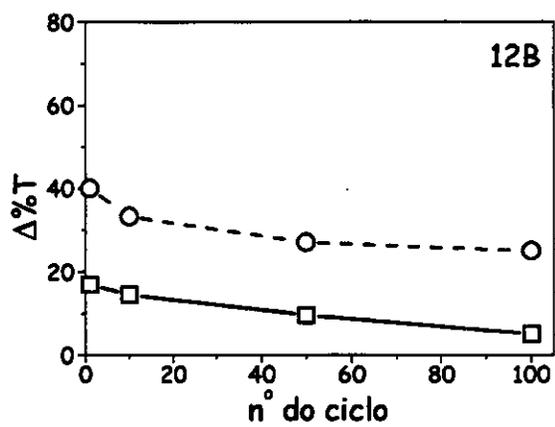
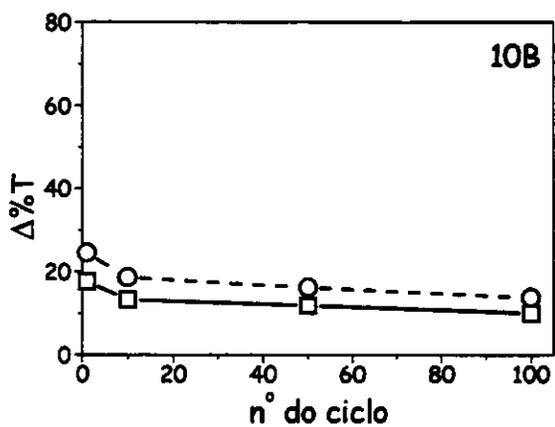
Para um processo totalmente reversível, os valores de EC devem ser próximos de 100 %, pois as cargas de oxidação e redução devem ser praticamente iguais. Segundo os resultados apresentados na figura 5.18, os valores de EC obtidos nos experimentos encontram-se abaixo do esperado. Em todos os casos foi possível observar que  $Q_o > Q_r$ . Isto se deve a diferenças na cinética do processo de inserção/deinserção de íons do dopante. Os filmes estudados usando  $\text{LiClO}_4$  como eletrólito, 12E, 12F e 12G na tabela 5.4, apresentaram os melhores resultados, com EC entre 60 - 80 %. Além disso, esses filmes mostraram ser mais estáveis a repetidos ciclos de carga/descarga (> 1000 ciclos) que os filmes caracterizados usando  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$  como eletrólito.

#### Contraste cromático ( $\Delta\%T$ )

O contraste cromático em  $\lambda = 485 \text{ nm}$  (vermelho) e  $\lambda = 725 \text{ nm}$  (azul) de cada um dos filmes estudados foi obtido a partir dos valores de transmitância registrados simultaneamente aos saltos de potencial, figura 5.19 (filmes 10A - 12G, tabela 5.4).



Continua na página 123.



Continua na página 124.

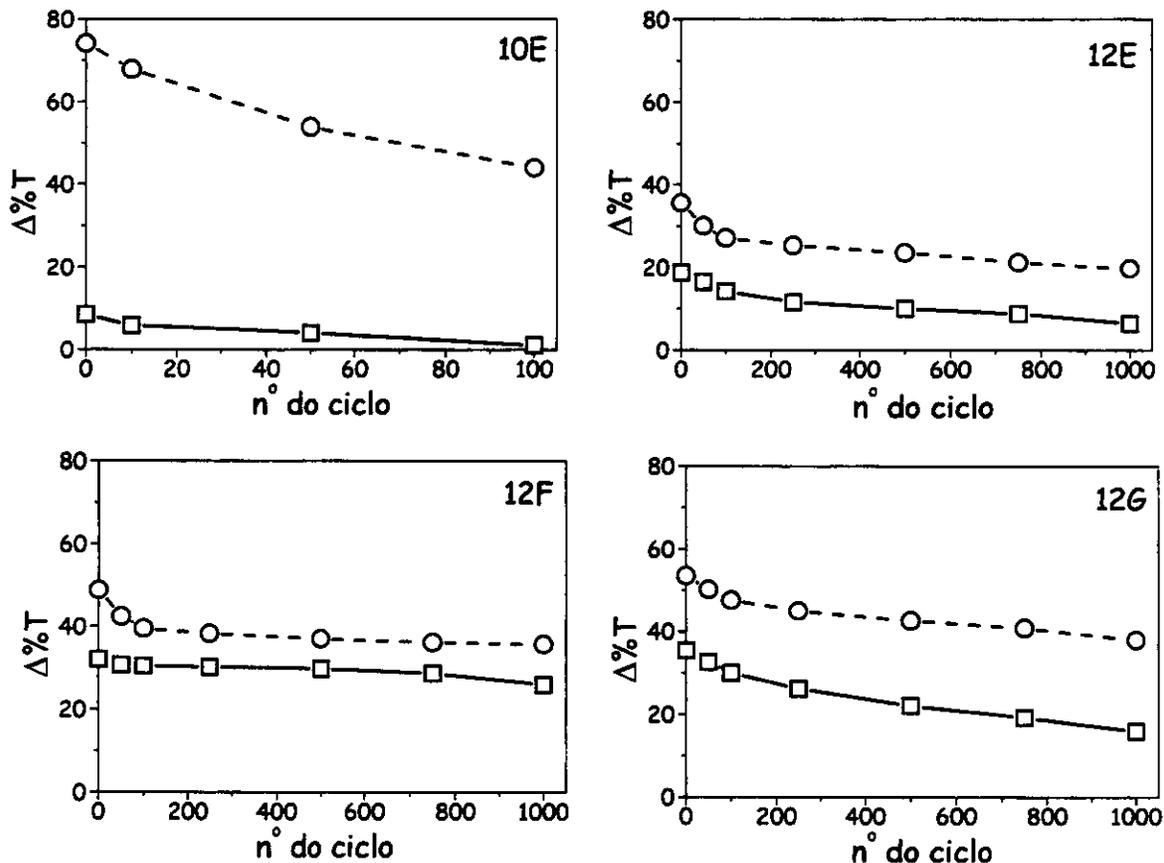


Figura 5.19: Variação da transmitância em 725 nm (--O--) e 485 nm (—□—) em função do número de ciclos, filmes 10A - 12G, tabela 5.5. 1 ciclo corresponde a um salto duplo de potencial.

Para aplicação em janelas inteligentes, um filme polimérico deve apresentar 30% de contraste cromático [2]. Neste caso, apenas o filme 12F apresentou  $\Delta\%T \geq 30\%$  nos dois comprimentos de onda estudados durante todo o experimento (1000 ciclos). Os filmes com  $\Delta\%T \sim 15\%$  possuem um bom contraste visível, podendo ser empregados na construção de outros tipos de dispositivos eletrocromáticos.

### Tempo de resposta ( $\tau$ )

O tempo de resposta foi estimado a partir das curvas de transmitância em  $\lambda = 485$  e  $725$  nm vs.  $t$ , obtidas para cada um dos filmes investigados a partir dos experimentos de espectrocronoamperometria. A figura 5.20 mostra um exemplo da maneira como  $\tau$  foi estimado.

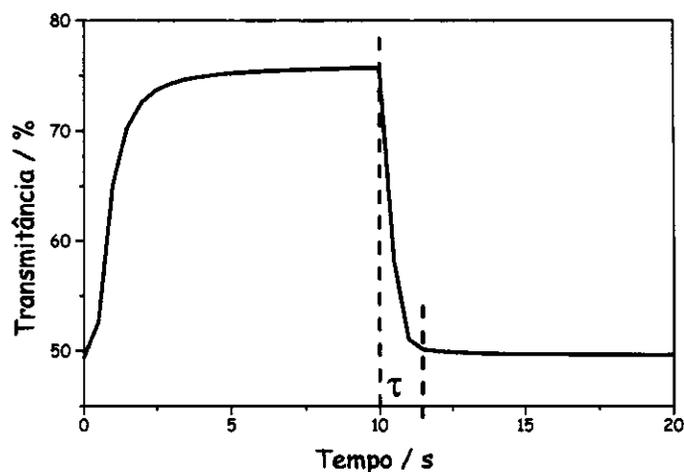


Figura 5.20: Gráfico ilustrativo representado a maneira como  $\tau$  foi estimado.

Na tabela 5.5, pode ser observado que, de uma maneira geral, os valores de  $\tau$  são maiores quando os filmes passam do estado reduzido (vermelho) para o estado oxidado (azul), em ambos os comprimentos de onda estudados, tanto em  $(C_4H_9)_4NBF_4$  como em  $LiClO_4$ . Este comportamento indica que a cinética de inserção do ânion é mais lenta que a de inserção e pode ser atribuído a mudanças conformacionais no polímero para que ocorra a entrada do ânion.

Foi observado também que  $\tau_{ox}$  é mais curto para os filmes investigados em  $LiClO_4$ , o que pode ser mais um indício do processo da entrada e saída do cátion na matriz polimérica durante a dopagem do polímero, conforme discutido na seção 5.3.1.1 deste capítulo.

Tabela 5.5: Tempo de resposta electrocrômica dos polímeros, valor médio entre os filmes investigados relacionados na tabela 5.4.

Polímero	$\lambda$ / nm	$\tau_{ox}$ / s	$\tau_{red}$ / s
Poli(10-MFDT), 10A a 10E	485 725	7 8	3 3
Poli(12-MFDDT) / $(C_4H_9)_4NBF_4$ , 12A a 12D	485 725	10 8	3 4
Poli(12-MFDDT) / $LiClO_4$ , 12E a 12G	485 725	4 4	2 2

#### Eficiência electrocrômica

A eficiência electrocrômica foi calculada de acordo com a equação 5.1, usando os dados obtidos nos experimentos de espectrocronoamperometria, apenas para os filmes que forneceram os melhores resultados: 12E, 12F e 12G. A figura 5.21 mostra as curvas de variação da eficiência electrocrômica com o número de saltos duplos de potencial para os máximos de absorção da forma reduzida ( $\eta_{cat}$ ) e da forma oxidada ( $\eta_{an}$ ).

Os valores de  $\eta$  (entre 100 - 200  $cm^2 C^{-1}$ ) calculados para esses filmes poliméricos estão de acordo com os valores relatados na literatura para derivados de tiofeno e de pirrol (entre 100 e 300  $cm^2 C^{-1}$ ) [146,147], indicando que o poli(12-MFDDT) é um material promissor para aplicação em dispositivos electrocrômicos no que se refere ao consumo de energia, visto que é necessário uma pequena quantidade de carga injetada por área para que ocorra a mudança de coloração.

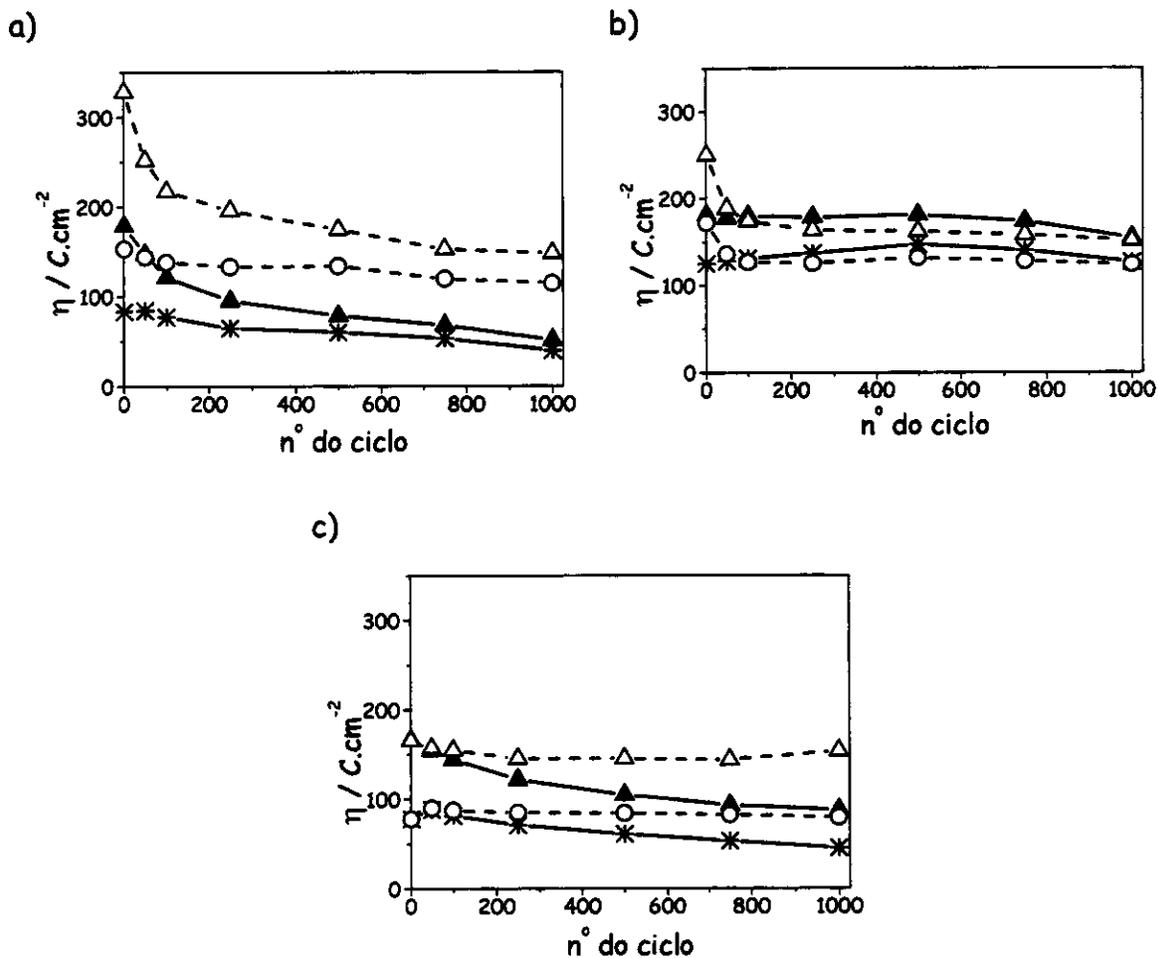


Figura 5.21: Eficiências electrocrômicas ( $\eta$ ) anódica e catódica em  $\lambda = 485$  e  $725 \text{ nm}$ . a) filme 12E; b) filme 12F; c) filme 12G.  $-\ast-$   $\eta_{an}(485 \text{ nm})$ ;  $-\blacktriangle-$   $\eta_{cat}(485 \text{ nm})$ ;  $--\circ--$   $\eta_{an}(725 \text{ nm})$ ;  $--\triangle--$   $\eta_{cat}(725 \text{ nm})$ .

### Memória óptica

A memória óptica representa a persistência da coloração do material após a interrupção do estímulo elétrico. O experimento consiste na aplicação do potencial desejado ao material durante um determinado período de tempo e, cessado esse período, no registro de espectros na região visível, sob condições de circuito aberto, em intervalos de tempo pré-definidos.

Foi registrada a variação da absorbância em  $\lambda = 485$  e  $725$  nm quando o filme de poli(12-MFDDT) foi deixado em circuito aberto após ser mantido por 30 s em  $E = 0,2$  V, figura 5.22a, ou  $E = 0,8$  V, figura 5.22b. Através das figuras, podemos observar que, após o filme ser mantido no estado reduzido, praticamente não ocorre variação na transmitância de ambos comprimentos de onda estudados no período de 5 horas. Entretanto, após ser mantido no estado oxidado, os valores de transmitância tanto em 485 como em 725 nm variam bastante no mesmo período. Nota-se que a transmitância tende ao valor do filme quando este se encontra no estado reduzido. Este comportamento indica que o filme possui maior estabilidade quando permanece, sob condições de circuito aberto, no estado reduzido que no estado oxidado. Foi observado também que, filmes muito finos ( $Q_{\text{dep}} \leq 10 \text{ mC cm}^{-2}$ ), após serem aplicados potenciais acima de 1,0 V, retornam imediatamente à coloração vermelha (característica do filme no estado reduzido).

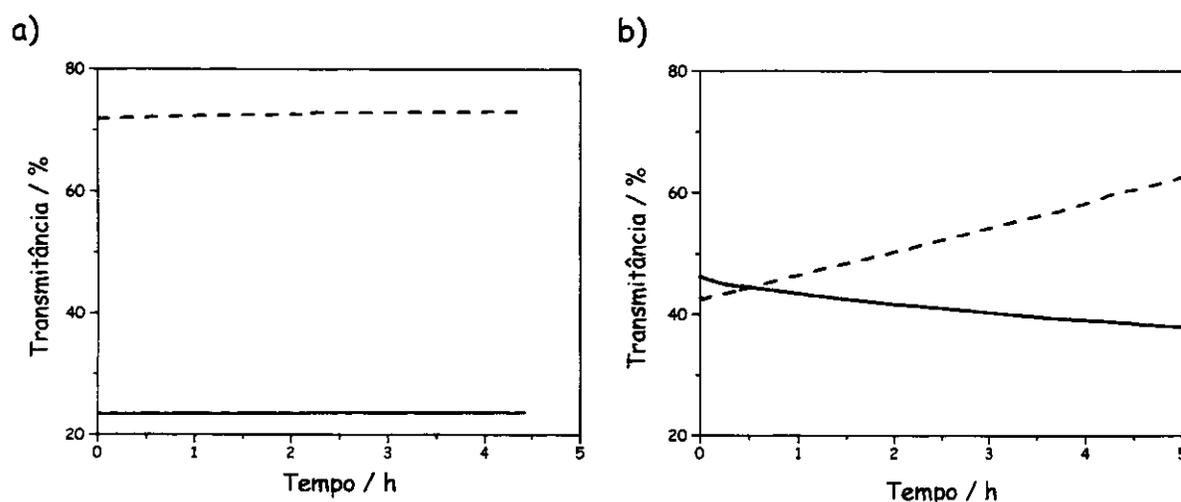


Figura 5.22: Variação da transmitância do poli(12-MFDDT) em  $\lambda = 485$  nm (—) e 725 nm (---) em função do tempo, sob circuito aberto. a) após aplicação de  $E = 0,2$  V por 30 s; b) após aplicação de  $E = 0,8$  V por 30 s.

Esta característica pode ser considerada uma vantagem, visto que a maioria dos polímeros condutores (por exemplo: polipirrol [8], polianilina [3] e poli(3,4-etilenodioxítiofeno [103]) são mais estáveis, em condições de circuito aberto, na sua forma oxidada que na sua forma reduzida. Portanto, o poli(12-MFDDT) pode ser usado como eletrodo complementar na construção de um dispositivo eletrocromático atuando de maneira sinérgica com outros materiais, como, por exemplo, o poli(3,4-etilenodioxítiofeno).

### 5.3.3 - Influência do substituinte nas propriedades eletrocromáticas dos derivados de poli(3-alkiltiofenos)

#### 10-BrDT

Filmes de poli(10-BrDT) depositados potenciostaticamente foram caracterizados através de experimentos de espectrovoltametria cíclica e espectrocronoamperometria. Os resultados obtidos mostraram que é possível ajustar a tonalidade dos estados coloridos relacionados aos processos redox destes polímeros de acordo com a funcionalidade do grupo ligado ao tiofeno, tabela 5.6.

Tabela 5.6: Valores de  $\lambda_{max}$  para os filmes de poli(10-MFDT) e poli(10-BrDT) nos estados reduzido e oxidado.

Polímero	E / V vs. Ag/AgCl, KCl(sat.)	$\lambda_{max}$ / nm
Poli(10-MFDT)	0,0	430
	1,3	610
Poli(10-BrDT)	0,0	485
	1,2	725

Os parâmetros electrocrômicos dos filmes estudados por espectrocronoamperometria de duplo salto de potencial ( $E_1 = 0,6 \text{ V}$  e  $E_2 = 1,2 \text{ V}$ ) foram obtidos a partir dos resultados mostrados na figura 5.23 e encontram-se na tabela 5.7.

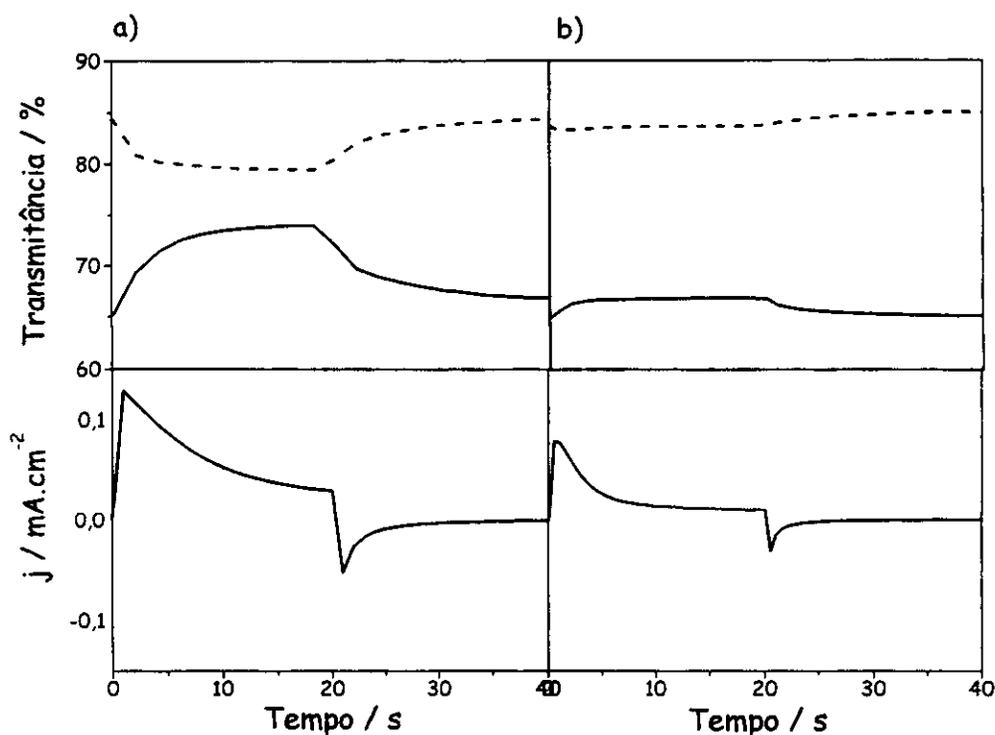


Figura 5.23: Variação de transmitância em  $\lambda = 430 \text{ nm}$  (—) e  $610 \text{ nm}$  (---), e cronoamperometrias com  $E_1 = 0,6 \text{ V}$  e  $E_2 = 1,2 \text{ V}$ , para o filme de poli(10-BrDT) depositado sobre ITO/vidro com  $Q_{\text{dep}} = 22,0 \text{ mC cm}^{-2}$ , usando uma solução de  $\text{CH}_3\text{CN}/(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$  como eletrólito. a) 1º ciclo, b) 100º ciclo. 1 ciclo corresponde a 1 salto duplo de potencial.

Pode ser observado que o filme apresentou baixa EC e baixo  $\Delta\%T$ ,  $\tau$  alto, além da baixa estabilidade (< 100 ciclos). A baixa estabilidade do material pode ser devido a ampla faixa de potencial usada, que causa sobreoxidação do filme levando a degradação da cadeia polimérica.

Tabela 5.7: Parâmetros electrocrômicos do filme de poli(10-BrDT) estudado

Polímero	$\lambda / \text{nm}$	$\Delta\%T$	$\tau / \text{s ox.}$	$\tau / \text{s red.}$	EC / %
Poli(10-BrDT)	430	9,4	> 15	> 15	9,2
	610	5,7	> 15	> 15	

Foram estudados filmes com diversas  $Q_{\text{dep}}$  ( $22,0 < Q_{\text{dep}} < 66,3 \text{ mC cm}^{-2}$ ), entretanto os resultados obtidos não foram satisfatórios para aplicação na construção de um dispositivo electrocrômico.

#### 5.4 - Conclusões parciais

Os resultados obtidos indicam que os polímeros preparados apresentam diferentes propriedades eletroquímicas e eletrocromáticas relacionadas ao tamanho da cadeia alquílica ligada ao anel tiofênico.

O tamanho da cadeia alquílica do substituinte ligado ao anel tiofênico influencia na relação entre a formação de oligômeros/polímeros durante o processo de eletropolimerização, sendo que os filmes de poli(10-MFDT) e poli(12-MFDDT) (cadeia alquílica maior) são mais aderentes em ITO que os de poli(4-MFBT). O método de deposição que permitiu a formação de filmes mais aderentes, uniformes e estáveis foi o método potenciostático.

Os espectros de absorção dos polímeros estudados mostraram que a variação do tamanho da cadeia alquílica permite o ajuste da cor do polímero, o que foi evidenciado pelo deslocamento dos  $\lambda_{\max}$  de cada um deles.

Os filmes de poli(12-MFDDT) depositados potenciostaticamente com  $Q_{\text{dep}} \sim 65 \text{ mC cm}^{-2}$  e estudados usando  $\text{LiClO}_4$  como eletrólito, apresentaram a melhor relação entre contraste cromático, tempo de resposta cromática e estabilidade (1000 ciclos). O estudo da memória óptica destes filmes sugere que os mesmos são mais estáveis, sob condições de circuito aberto, na sua forma reduzida, que na forma oxidada.

Nas condições experimentais empregadas, os filmes de poli(10-BrDT) apresentaram valores de  $\Delta\%T$ , EC e estabilidade abaixo do requerido para utilização deste material na construção de um dispositivo eletrocromático.

Conclui-se que, dentre os polímeros investigados neste trabalho, o poli(12-MFDDT) depositado sobre ITO/vidro pelo método potenciostático ( $E = 1,8 \text{ V vs. Ag/AgCl, KCl(sat.)}$ ), com  $Q_{\text{dep}} \sim 65 \text{ mC cm}^{-2}$  é o mais indicado para a construção de um dispositivo eletrocromático.

# Capítulo 6

## Dispositivo Eletrocrômico

## 6 - Dispositivo Electrocrômico

### 6.1 - Introdução

Dispositivos electrocrômicos, DEC, são construídos com três componentes: um eletrólito, que pode ser líquido, sólido ou gel, um ou dois materiais electrocrômicos, e substratos transparentes nos quais o material electrocrômico se encontra depositado [148], figura 6.1. Usualmente existem dois materiais electrocrômicos, o primário é conectado ao eletrodo de trabalho e o secundário ao contra-eletrodo [149]. O correspondente material no contra-eletrodo é também chamado de eletrodo complementar. A mudança de coloração do dispositivo ocorre devido aos processos de carga e descarga da cela electroquímica [1,2,12].

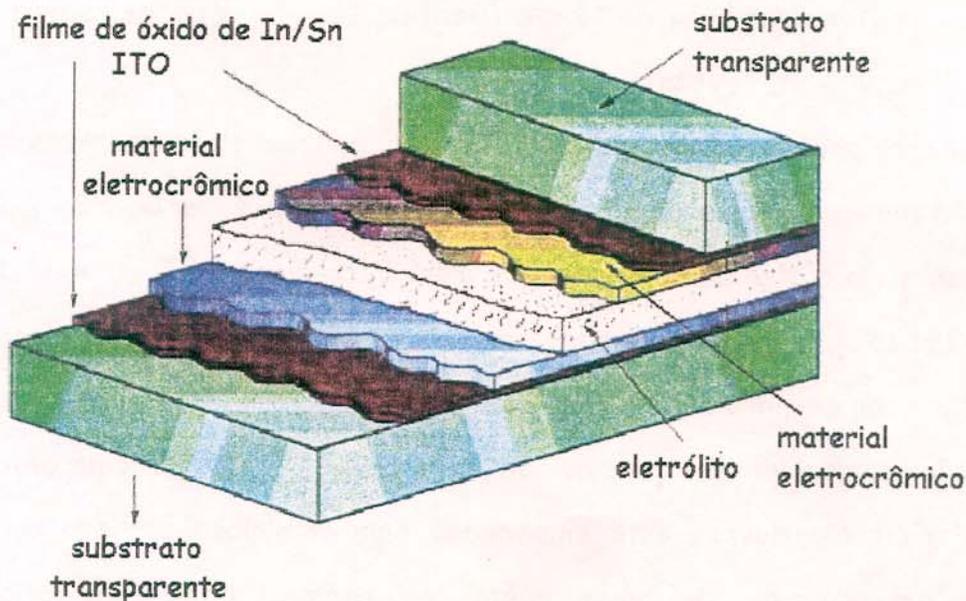


Figura 6.1: Esquema representativo de um DEC.

Os DEC podem operar de dois modos: através da transmissão de luz ou calor (janela inteligente ou eletrocromica), ou através da reflexão da luz (displays). Os principais aspectos funcionais de DEC que operam no modo transmissivo são a redução de luz e o controle de temperatura para conforto térmico e visual para aplicação na indústria arquitetônica e automotiva [2,148,150]. Os DEC que operam no modo refletivo são usados, desde a década de 90, como "displays" ou para bloquear/diminuir a intensidade de luz refletida, como por exemplo, em espelhos retrovisores de automóveis [148]. A figura 6.2 ilustra os dois tipos de dispositivos.

Nos últimos anos as indústrias estão mostrando grande interesse em relação ao desenvolvimento e produção em escala comercial de dispositivos eletrocromicos poliméricos. As principais empresas envolvidas na pesquisa e aplicação desses dispositivos estão localizadas na Europa (Isoclima, Saint Gobain, Pilkington), na América do Norte (Gentex, Donnelly, Apogee, Sage) e Ásia (Asahi Glass, Nikon, Toyota).

Atualmente pode-se encontrar protótipos de janelas eletrocromicas na qual um polímero condutor como polipirrol ou polianilina é usado no modo complementar a um material eletrocromico inorgânico como  $WO_3$  ou Azul da Prússia [14,151,152], dentre eles podemos citar o desenvolvimento de um dispositivo baseado em polianilina e  $WO_3$  pela Toyota Central R&D Laboratories com aplicação comercial em janelas de automóveis [153]. A companhia americana Pacific Northwest está empenhada num ambicioso projeto para desenvolver um processo de baixo custo que permita a fabricação de dispositivos eletrocromicos utilizando plásticos transparentes como substratos, nesse caso, já existem protótipos funcionando com aproximadamente 15 x 20 cm [12,154].

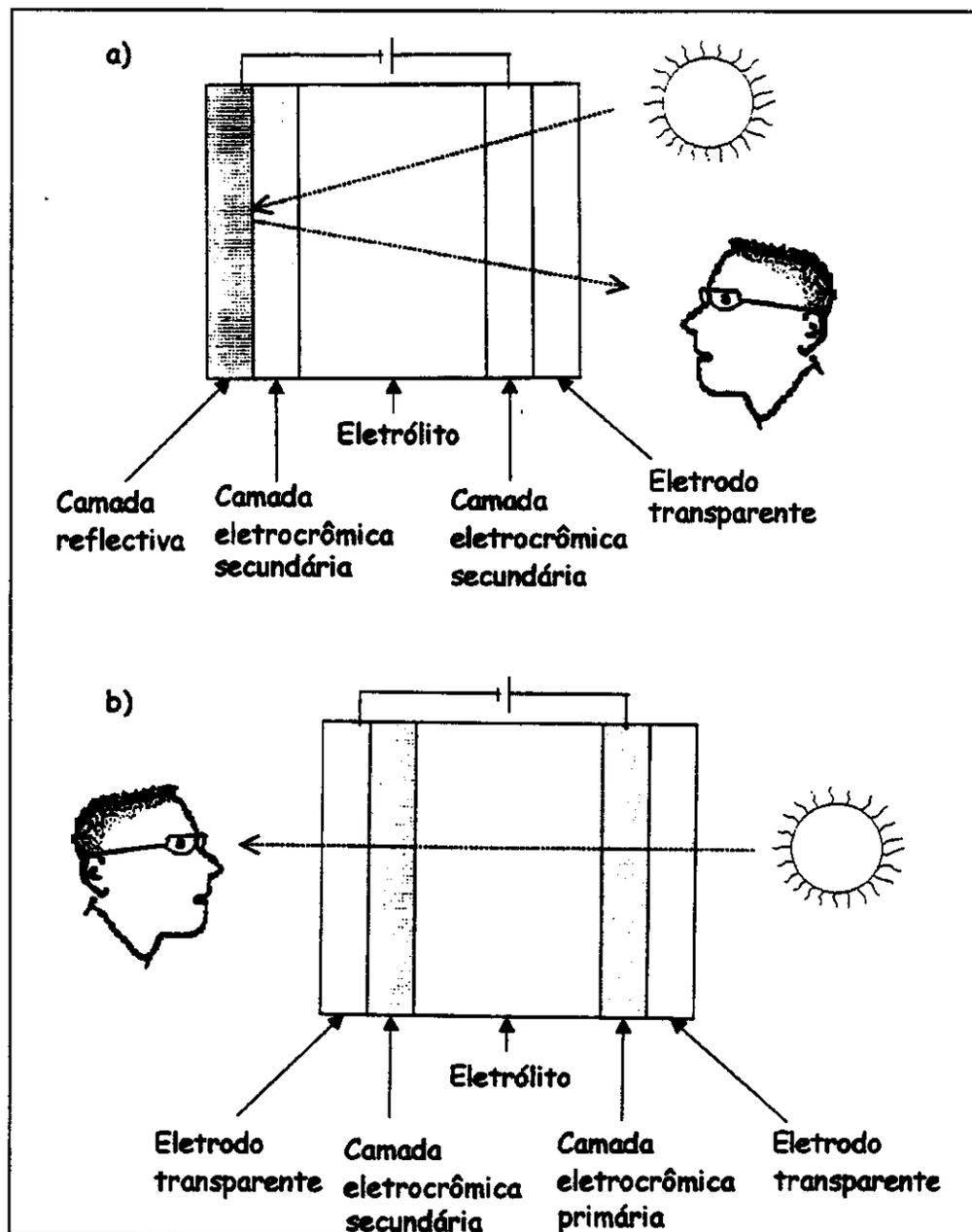
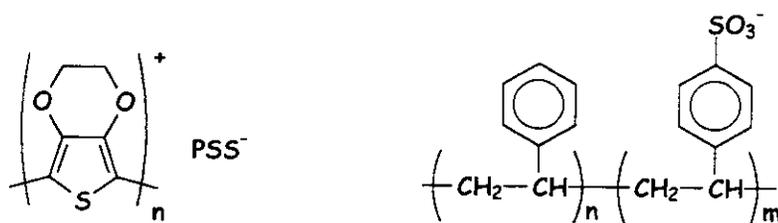


Figura 6.2: Esquema representativo mostrando os dois tipos básicos de dispositivos electrocrômicos. a) operando em modo refletivo; b) operando em modo transmissivo [148].

Em nosso grupo (Laboratório de Polímeros Condutores e Reciclagem, LPCR) foram montados dispositivos electrocrômicos usando os seguintes materiais: polipirrol e  $WO_3$  [8,27,147]; poli(4,4'-dipentoxi-2,2'-bitiofeno), poli(o-metoxianilina) e poli(*N,N'*-dimetil-bipirrol) [101,155,156]; poli(o-metoxianilina) e poli(3,4-etilenodioxitiofeno) [103]; polipirrol / dodecilsulfato / índigo carmim [101,102,156]. Foram usados eletrodos de ITO/vidro ou ITO/PET e, de um modo geral, eletrólitos poliméricos.

Os resultados obtidos nesta Tese com o poli(12-MFDDT) como eletrodo electrocrômico motivaram a construção de um dispositivo electrocrômico. Como este polímero apresenta variação de coloração entre o vermelho no estado reduzido e o azul no estado oxidado, sugere-se a aplicação do mesmo na construção de painéis mostradores ou "displays".

O poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDT) é produzido pela Bayer com o nome comercial de Baytron-P e foi escolhido como eletrodo complementar na construção do dispositivo electrocrômico por apresentar variações de cor entre semi-transparente no estado oxidado e azul escuro no estado reduzido (coloração catódica). A caracterização espectroelectroquímica do eletrodo ITO/PET modificado com PEDT foi realizada por anteriormente [103].



PSS = poli(sulfonato de estireno)

Figura 6.3: PEDT e seu dopante PSS.

## 6.2 - Experimental

### Filmes de poli(12-MFDDT)

Os filmes foram depositados sobre eletrodos ITO/vidro (Delta Technologies,  $R_s \sim 10 \Omega \text{cm}$ ) através do método potenciostático ( $E = 1,8 \text{ V vs Ag/AgCl, KCl(sat.)}$ ) variando-se a carga de deposição entre  $9,0$  e  $100 \text{ mCcm}^{-2}$ .

### Eletrólito polimérico

Como eletrólito polimérico foi usado um filme contendo uma mistura de poli(epicloridrina-co-óxido de etileno), P(EPI-EO) apresentando a relação 16:84 entre os comonômeros, e  $\text{LiClO}_4$ , obtido pela evaporação de uma solução em THF. As propriedades deste eletrólito foram descritas por De Paoli e *cols.* [155].

O P(EPI-EO), figura 6.4, é um copolímero produzido pela Daiso Co. Ltd. Osaka, Japão, em diversas proporções entre os comonômeros. O copolímero 1:1 é comercializado com o nome de Epichlomer-C e copolímeros com outras proporções são produzidos em escala piloto.

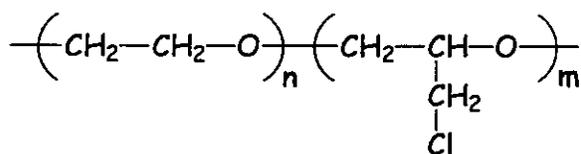


Figura 6.4: Copolímero P(EPI-EO)

O eletrólito polimérico foi preparado de acordo com o procedimento descrito por De Paoli e *cols.* [155]. O filme de eletrólito polimérico foi depositado sobre os eletrodos eletrocromicos pela evaporação de uma solução contendo  $0,60 \text{ g}$  de P(EPI-EO) (Daiso Co., Ltd.) e  $0,032 \text{ g}$  de  $\text{LiClO}_4$  (Aldrich)

dissolvidos em 10 mL de THF (Merck). Essa solução forneceu um filme polimérico contendo ~ 5 % em massa de  $\text{LiClO}_4$ .

#### Filmes de poli(3,4-etilenodioxitiofeno), PEDT

Os filmes de PEDT depositados sobre substrato de ITO/PET-60® (Innovative Sputtering Technology S.A.,  $R_s \sim 60 \Omega\text{cm}$ ) foram fornecidos pela Bayer A. G. (Ludwigshafen). Estes foram depositados por "spray" a partir de uma solução aquosa comercial (Baytron P, Bayer) misturada em  $\text{CH}_3\text{CN}$  na proporção de 1:1.

#### Montagem dos dispositivos eletrocromicos

Inicialmente foram realizados separadamente experimentos de cronoamperometria com os dois eletrodos modificados utilizados na construção do dispositivo, para avaliar as cargas de oxidação e de redução de cada um deles. Em seguida os eletrodos modificados com poli(12-MFDDT) ou PEDT foram mantidos nos estados oxidado em  $E = 0,8 \text{ V}$  e  $t = 120 \text{ s}$ , ou reduzido em  $E = -0,8 \text{ V}$  e  $t = 120 \text{ s}$ , respectivamente.

A solução de eletrólito polimérico (200  $\mu\text{L}$ ) foi gotejada uniformemente sobre a superfície dos eletrodos modificados (100  $\mu\text{L}$  em cada eletrodo) e o solvente foi evaporado até que se formasse um filme plástico. Os eletrodos de poli(12-MFDDT) e PEDT foram cuidadosamente pressionados até a fixação destes pelo eletrólito.

Os DEC estudados apresentaram a seguinte configuração:

PET/ITO | PEDT-PSS || P(EPI-EO) /  $\text{LiClO}_4$  || poli(12-MFDDT) | ITO/vidro

Os dispositivos foram montados sob condições atmosféricas, com área útil de  $1,0 \text{ cm}^2$ . Após a montagem foram medidos o potencial de circuito aberto e a resistência elétrica do dispositivo.

### Caracterização dos dispositivos

Os dispositivos foram caracterizados por técnicas espectroeletroquímicas (VC e cronoamperometria com registro de curvas de absorvância e/ou transmitância na região do UV/visível/infravermelho próximo) para aquisição dos parâmetros: contraste cromático, tempo de resposta eletrocrômico, eficiência coulômbica, eficiência eletrocrômica e memória óptica.

Nas medidas espectroscópicas dos DEC, foi usado um "sanduíche" de vidro/ITO/eletrólito polimérico/ITO/PET como "branco".

## 6.3 - Resultados e Discussões

### 6.3.1 - Montagem dos dispositivos eletrocrômicos

#### Filmes de poli(12-MFDDT) e PEDT

Foi realizado um estudo prévio dos filmes de poli(12-MFDDT) e PEDT usados na construção do dispositivo eletrocrômico para avaliar as cargas de oxidação e redução de cada um deles. Para um bom desempenho do dispositivo, as cargas  $Q_o$  e  $Q_r$  dos dois materiais devem ser iguais ou próximas para se construir um dispositivo eletrocrômico com  $EC \sim 100 \%$ .

Os experimentos de cronoamperometria para aquisição dos valores de  $Q_o$  e  $Q_r$  de cada um dos filmes foram realizados usando uma solução de  $\text{LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$  como eletrólito,  $E_1 = 0,8 \text{ V}$  e  $E_2 = -0,2 \text{ V}$  para o poli(12-MFDDT)

e  $E_1 = -0,8$  V e  $E_2 = 0,2$  V para o PEDT ( $E / V$  vs.  $Ag/AgCl, KCl(sat.)$ ), figura 6.5.

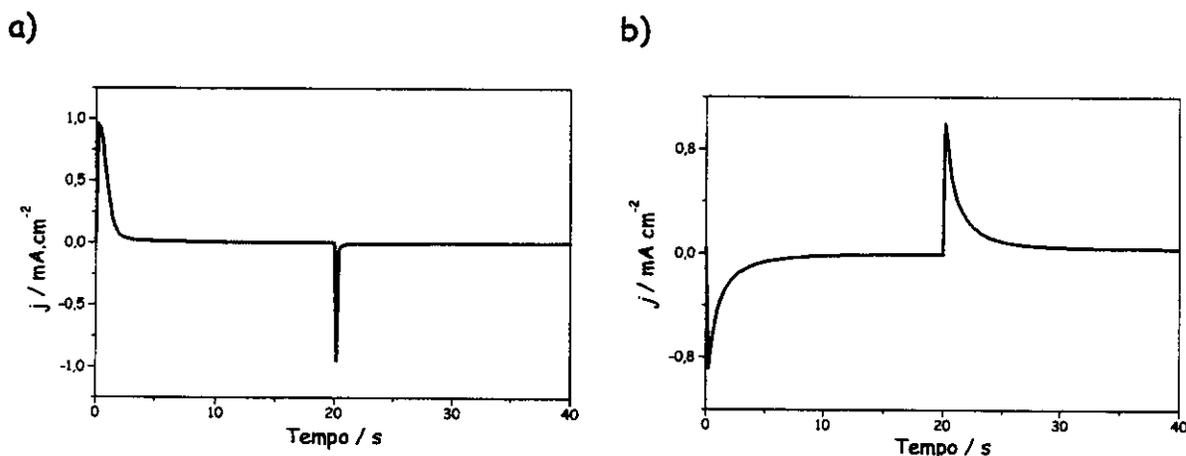


Figura 6.5: Cronoamperogramas (a) do filme de poli(12-MFDDT) depositado sobre ITO/vidro em  $E_1 = 0,8$  V e  $E_2 = -0,2$  V, e (b) do PEDT-PSS depositado sobre ITO/PET em  $E_1 = -0,8$  V e  $E_2 = 0,2$  V, em solução de  $CH_3CN/LiClO_4$ , usados no cálculo das cargas  $Q_0$  e  $Q_r$  para construção de um dos dispositivos.

Cada par de filmes de poli(12-MFDDT) e PEDT-PSS que apresentou maior proximidade entre os valores de  $Q_0$  e  $Q_r$  foi usado para construir um dispositivo, conforme relacionado na tabela 6.1. Apesar de ser um requisito importante, a construção de um dispositivo com cargas  $Q_0$  e  $Q_r$  iguais para os dois materiais, poli(12-MFDDT) e PEDT, não é uma tarefa fácil. Isso se deve às diferenças no método de deposição de cada filme (eletrodeposição para o poli(12-MFDDT) e "spray" para o PEDT), que dificultam a obtenção de filmes de mesma espessura.

Além disso, a partir dos valores de  $Q_0$  e  $Q_r$  mostrados na tabela 6.1, foi possível observar que os filmes de poli(12-MFDDT) apresentaram  $Q_0 > Q_r$ , e os filmes de PEDT-PSS apresentaram  $Q_0 < Q_r$  em todos os experimentos

realizados. Este comportamento pode ser atribuído à diferenças no processo de dopagem dos dois polímeros, visto que o processo de dopagem do poli(12-MFDDT) tende a ocorrer prioritariamente através da inserção/deinserção de ânions e o processo de dopagem do PEDT-PSS tende a ocorrer através da incorporação de cátions na matriz polimérica.

Tabela 6.1: Cargas de oxidação e redução dos filmes usados na montagem dos dispositivos eletrocrômicos estudados.

DEC	Poli(12-MFDDT)		PEDT	
	Qo / mCcm <sup>-2</sup>	Qr / mCcm <sup>-2</sup>	Qo / mCcm <sup>-2</sup>	Qr / mCcm <sup>-2</sup>
D1	0,492	0,030	0,230	0,492
D2	1,358	1,040	0,546	1,386
D3	1,535	0,305	0,590	1,323
D4	1,903	1,070	1,423	1,908
D5	1,982	1,297	1,404	1,803
D6	2,182	1,433	1,490	2,090
D7	2,400	1,563	1,613	2,349
D8	1,500	0,953	1,731	2,293
D9	1,142	0,295	2,614	3,264
D10	0,805	0,087	1,580	2,211

Os dispositivos mostrados na tabela 6.1 são aqueles que apresentaram variação cromática perceptível e ausência de imperfeições (bolhas devido a má fixação do eletrólito polimérico) que poderiam alterar os resultados das medidas. Entretanto, foram montados mais de 50 dispositivos.

### Eletrólito polimérico

Apesar de possuírem menor condutividade iônica que os eletrólitos líquidos, os eletrólitos poliméricos atuam na vedação dos dispositivos, dispensando processos adicionais para evitar a evaporação do eletrólito durante a montagem destes [102]. Além disso, os eletrólitos poliméricos devem ser termicamente estáveis, para permitir o seu uso durante longos períodos de tempo em temperatura ambiente, sem que ocorra degradação da cadeia polimérica.

A mistura do copolímero P(EPI-EO)<sub>16:84</sub> com LiClO<sub>4</sub> apresenta valores de condutividade iônica entre 10<sup>-4</sup> e 10<sup>-5</sup> Scm<sup>-1</sup> em ambiente seco e à temperatura ambiente, sendo transparente na região visível e infravermelho próximo [157]. Estudos mostraram que a condutividade desse eletrólito aumenta com a concentração de LiClO<sub>4</sub> e atinge um valor máximo quando a mistura de P(EPI-EO)<sub>84:16</sub> e LiClO<sub>4</sub> apresenta a relação  $\eta_{EO} \sim 30$ . O valor  $\eta$  corresponde à razão entre o número de moles dos átomos de oxigênio do óxido de etileno na matriz polimérica e o número de moles de cátions Li<sup>+</sup> dissolvidos nessa matriz ( $\eta = [O]_{EO} / [Li^+]$ ), ou seja, significa o número de sítios de óxido de etileno que interagem com o cátion Li<sup>+</sup> na matriz polimérica [157]. Este eletrólito vem sendo utilizado pelo grupo em diversos trabalhos visando à construção de dispositivos eletrocrômicos e células fotoeletroquímicas [101,103,157].

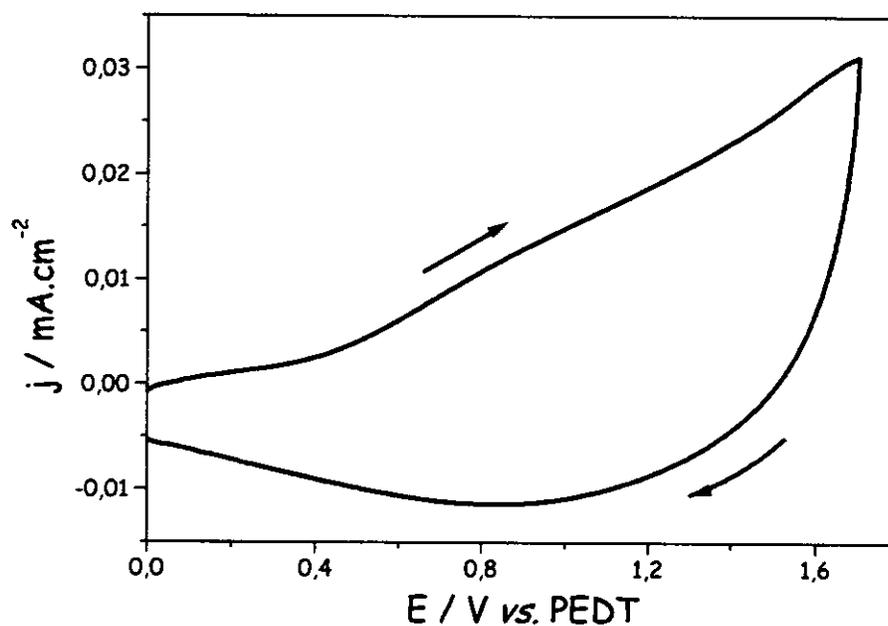
#### 6.3.2 - Caracterização dos dispositivos eletrocrômicos

A espessura total dos dispositivos ficou em torno de 1,0 mm e a espessura aproximada de cada um dos componentes encontra-se na tabela 6.2. O potencial de circuito aberto, medido após a montagem dos DEC's, ficou em torno de 60 mV e a resistência elétrica em torno de 100 k $\Omega$ .

Tabela 6.2: Espessuras aproximadas de cada componente do DEC.

Componente	Espessura / $\mu\text{m}$
ITO/PET	160
PEDT	10
Eletrólito polimérico	80
Poli(12-MFDDT)	0,1
ITO/vidro	700

Devido à impossibilidade de se trabalhar com um eletrodo de referência padrão entre os eletrodos do dispositivo, foi necessário realizar uma voltametria cíclica utilizando o próprio eletrodo modificado com PEDT como pseudo-referência para avaliar a faixa de potencial útil do dispositivo, figura 6.6.

Figura 6.6: VC do DEC D2 vs. PEDT,  $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$ .

A figura 6.7. mostra a variação da absorbância do DEC em função do potencial registrada simultaneamente à varredura anódica do experimento de VC (figura 6.6). A maior variação de absorbância/transmitância do dispositivo ocorre em  $\lambda = 650$  nm numa faixa de potencial entre 0,0 V (estado vermelho) e 1,7 V (estado azul). Na varredura catódica, os espectros apresentaram o mesmo perfil, ou seja, o DEC retornou ao seu estado vermelho em  $E = 0,0$  V apresentado apenas uma banda em  $\lambda = 485$  nm.

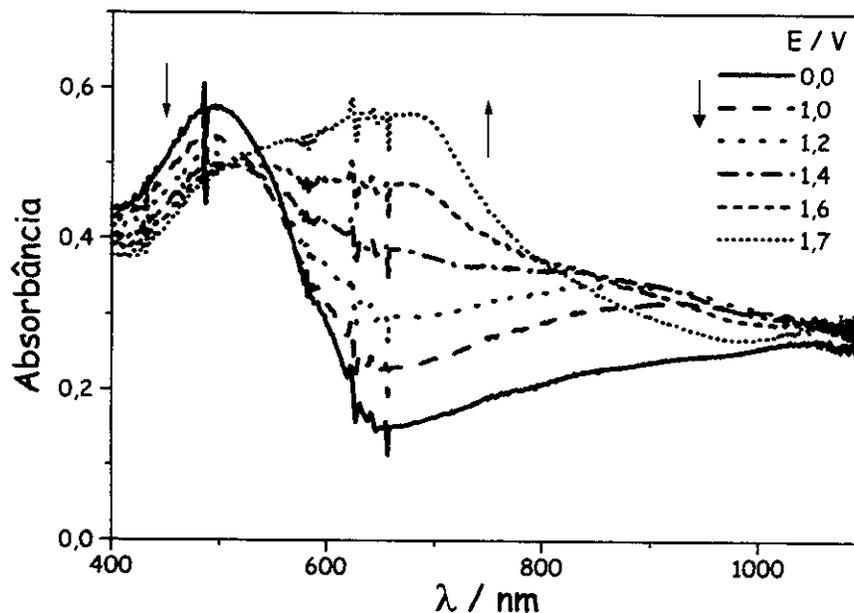


Figura 6.7: Espectros de absorção do DEC D2 registrados simultaneamente à VC.

Nos estudos de cronoamperometria, foram aplicados saltos duplos de potencial variando  $E_1$  entre 0,0 e 0,3 V, e  $E_2$  entre 1,3 e 1,7 V, com duração de 20 ou 30 s usando o poli(12-MFDDT) como eletrodo de trabalho e o PEDT como contra eletrodo. Foram registrados espectros para observar as variações de transmitância em  $\lambda = 485$  e 650 nm simultaneamente aos saltos de

potencial. Esses valores de  $\lambda$  foram escolhidos para monitorar a variação cromática do dispositivo, pois correspondem aos comprimentos de onda onde ocorre maior variação de absorbância na conforme a figura 6.7.

A figura 6.8 mostra um dos dispositivos em funcionamento, onde o estado vermelho corresponde à aplicação de  $E = 0,0 \text{ V}$  e o estado azul corresponde à aplicação de  $E = 1,7 \text{ V}$ .

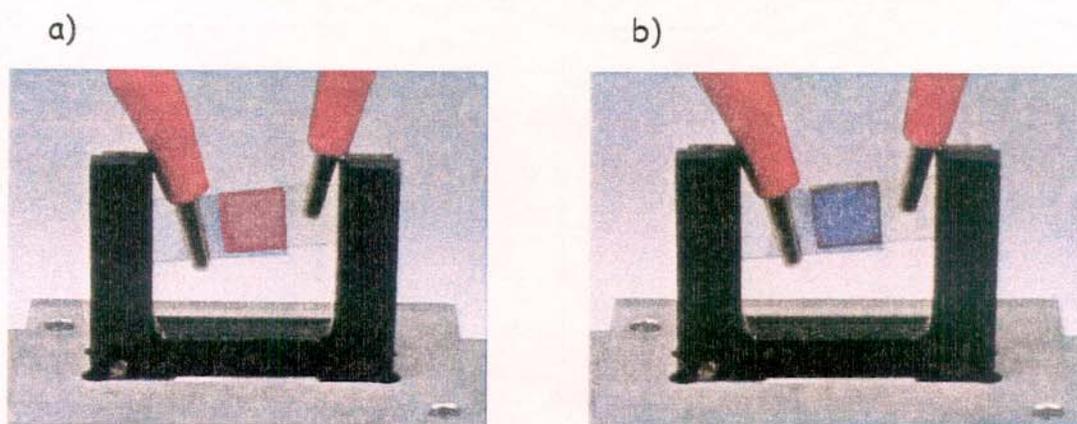


Figura 6.8: DEC em funcionamento. a)  $E = 0,0 \text{ V}$ ; b)  $E = 1,7 \text{ V}$ .  $E / \text{V vs. PEDT}$ .

A partir dos gráficos de transmitância foram obtidos os parâmetros de contraste cromático ( $\Delta\%T$ ) e tempo de resposta eletrocromica ( $\tau$ ). Através dos gráficos de cronoamperometria de duplo salto de potencial foi obtida a eficiência coulômbica ( $EC$ ) de cada um dos dispositivos estudados. Estes parâmetros estão relacionados na tabela 6.3 e as figuras 6.9 e 6.10 mostram os resultados obtidos para os DEC que apresentaram melhor desempenho nas condições experimentais empregadas.

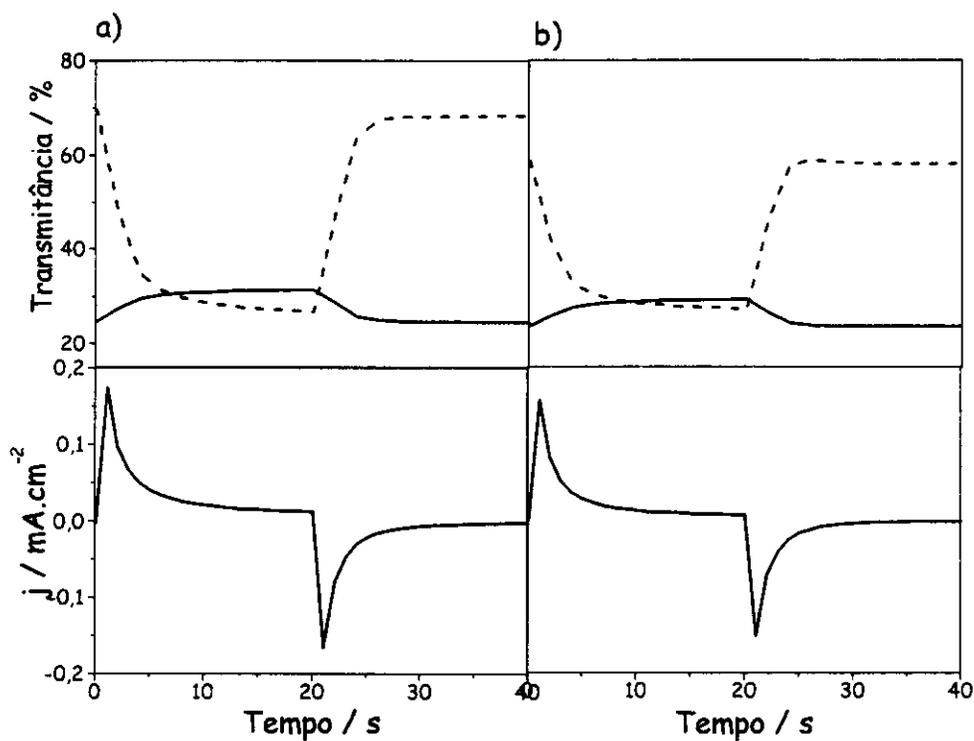


Figura 6.9: Variação de transmitância em  $\lambda = 485$  nm (—) e 650 nm (---) e cronoamperogramas em  $E_1 = 0,0$  e  $E_2 = 1,7$  V vs. PEDT para o dispositivo D2. a) 1º ciclo; b) 200º ciclo. 1 ciclo corresponde a 1 salto duplo de potencial.

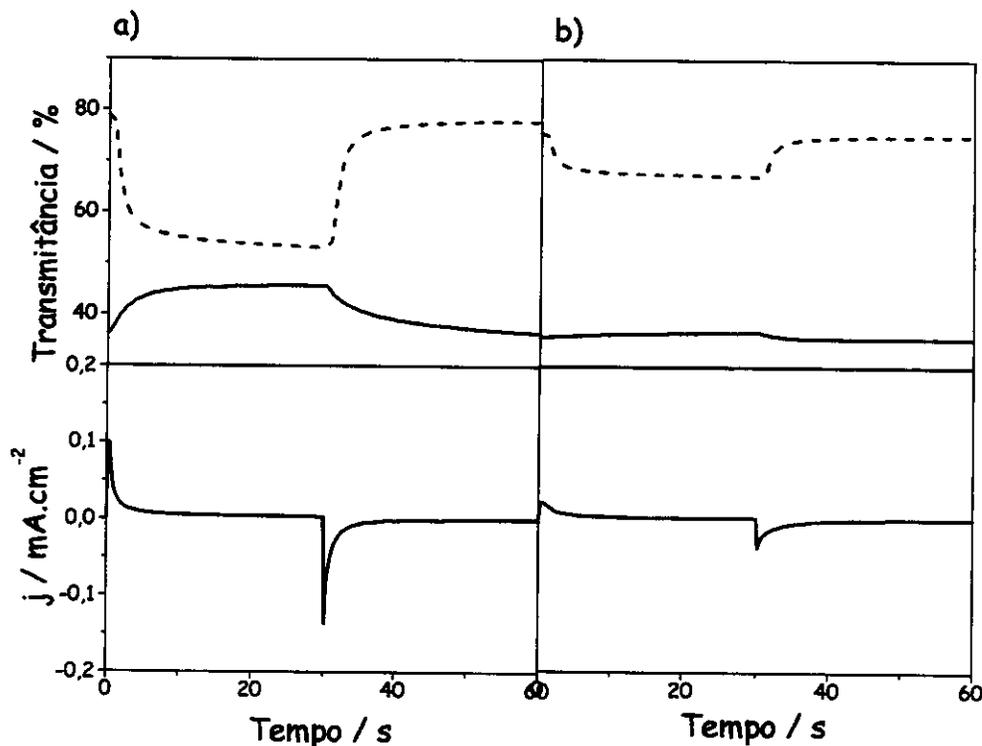


Figura 6.10: Variação de transmitância em  $\lambda = 485$  nm (—) e  $650$  nm (---) e cronoamperogramas em  $E_1 = 0,3$  e  $E_2 = 1,6$  V vs. PEDT para o dispositivo D5. a) 1º ciclo; b) 500º ciclo. 1 ciclo corresponde a 1 salto duplo de potencial.

Foi observado que, ao se aplicar saltos de potencial com  $E_1 = 0,0$  e  $E_2 = 1,7$  V, os valores de  $\Delta\%T$  atingiam cerca de 40 % em  $\lambda = 650$  nm, entretanto, a estabilidade do dispositivo era inferior a 500 ciclos de carga/descarga. Ao se diminuir a janela de potencial para  $E_1 = 0,3$  e  $E_2 = 1,6$  V, foi possível chegar a realização de 500 ciclos sem perda total da eletroatividade deste, mas os valores de  $\Delta\%T$  ficaram em torno de 25 % no 1º ciclo. O contraste cromático

do estado vermelho ( $\lambda = 485 \text{ nm}$ ) foi sempre menor que 30 %, independente das condições experimentais utilizadas.

Tabela 6.3: Parâmetros electrocrômicos para os dispositivos D1 - D10. i = inicial, f = final.

DEC	n° ciclos $t_{\text{salto}} / \text{s}$	$E_1$ e $E_2$	$\lambda / \text{nm}$	$\Delta\%T_i$	$\Delta\%T_f$	$EC_i / \%$	$EC_f / \%$																																																																																																								
D1	100	0,0 e 1,7	485	5,5	3,0	82	88																																																																																																								
	30		650	17	9,5			D2	200	0,0 e 1,7	485	7,5	5,0	61	72	20	650	42	31	D3	200	0,0 e 1,7	485	7,5	4,5	67	74	30	650	32	10	D4	200	0,0 e 1,7	485	7,0	4,0	84	90	20	650	36	18	D5	500	0,3 e 1,6	485	9,0	1,1	77	98	30	650	25	7,0	D6	300	0,0 e 1,6	485	7,0	2,0	74	79	20	650	21	5,0	D7	100	0,0 e 1,7	485	9,0	5,0	75	80	30	650	36	12	D8	500	0,3 e 1,6	485	6,5	3,0	63	68	20	650	17	6,5	D9	300	0,3 e 1,6	485	6,0	3,5	61	66	20	650	15	6,0	D10	200	0,0 e 1,7	485	10	3,5	60	64
D2	200	0,0 e 1,7	485	7,5	5,0	61	72																																																																																																								
	20		650	42	31			D3	200	0,0 e 1,7	485	7,5	4,5	67	74	30	650	32	10	D4	200	0,0 e 1,7	485	7,0	4,0	84	90	20	650	36	18	D5	500	0,3 e 1,6	485	9,0	1,1	77	98	30	650	25	7,0	D6	300	0,0 e 1,6	485	7,0	2,0	74	79	20	650	21	5,0	D7	100	0,0 e 1,7	485	9,0	5,0	75	80	30	650	36	12	D8	500	0,3 e 1,6	485	6,5	3,0	63	68	20	650	17	6,5	D9	300	0,3 e 1,6	485	6,0	3,5	61	66	20	650	15	6,0	D10	200	0,0 e 1,7	485	10	3,5	60	64	30	650	48	22								
D3	200	0,0 e 1,7	485	7,5	4,5	67	74																																																																																																								
	30		650	32	10			D4	200	0,0 e 1,7	485	7,0	4,0	84	90	20	650	36	18	D5	500	0,3 e 1,6	485	9,0	1,1	77	98	30	650	25	7,0	D6	300	0,0 e 1,6	485	7,0	2,0	74	79	20	650	21	5,0	D7	100	0,0 e 1,7	485	9,0	5,0	75	80	30	650	36	12	D8	500	0,3 e 1,6	485	6,5	3,0	63	68	20	650	17	6,5	D9	300	0,3 e 1,6	485	6,0	3,5	61	66	20	650	15	6,0	D10	200	0,0 e 1,7	485	10	3,5	60	64	30	650	48	22																				
D4	200	0,0 e 1,7	485	7,0	4,0	84	90																																																																																																								
	20		650	36	18			D5	500	0,3 e 1,6	485	9,0	1,1	77	98	30	650	25	7,0	D6	300	0,0 e 1,6	485	7,0	2,0	74	79	20	650	21	5,0	D7	100	0,0 e 1,7	485	9,0	5,0	75	80	30	650	36	12	D8	500	0,3 e 1,6	485	6,5	3,0	63	68	20	650	17	6,5	D9	300	0,3 e 1,6	485	6,0	3,5	61	66	20	650	15	6,0	D10	200	0,0 e 1,7	485	10	3,5	60	64	30	650	48	22																																
D5	500	0,3 e 1,6	485	9,0	1,1	77	98																																																																																																								
	30		650	25	7,0			D6	300	0,0 e 1,6	485	7,0	2,0	74	79	20	650	21	5,0	D7	100	0,0 e 1,7	485	9,0	5,0	75	80	30	650	36	12	D8	500	0,3 e 1,6	485	6,5	3,0	63	68	20	650	17	6,5	D9	300	0,3 e 1,6	485	6,0	3,5	61	66	20	650	15	6,0	D10	200	0,0 e 1,7	485	10	3,5	60	64	30	650	48	22																																												
D6	300	0,0 e 1,6	485	7,0	2,0	74	79																																																																																																								
	20		650	21	5,0			D7	100	0,0 e 1,7	485	9,0	5,0	75	80	30	650	36	12	D8	500	0,3 e 1,6	485	6,5	3,0	63	68	20	650	17	6,5	D9	300	0,3 e 1,6	485	6,0	3,5	61	66	20	650	15	6,0	D10	200	0,0 e 1,7	485	10	3,5	60	64	30	650	48	22																																																								
D7	100	0,0 e 1,7	485	9,0	5,0	75	80																																																																																																								
	30		650	36	12			D8	500	0,3 e 1,6	485	6,5	3,0	63	68	20	650	17	6,5	D9	300	0,3 e 1,6	485	6,0	3,5	61	66	20	650	15	6,0	D10	200	0,0 e 1,7	485	10	3,5	60	64	30	650	48	22																																																																				
D8	500	0,3 e 1,6	485	6,5	3,0	63	68																																																																																																								
	20		650	17	6,5			D9	300	0,3 e 1,6	485	6,0	3,5	61	66	20	650	15	6,0	D10	200	0,0 e 1,7	485	10	3,5	60	64	30	650	48	22																																																																																
D9	300	0,3 e 1,6	485	6,0	3,5	61	66																																																																																																								
	20		650	15	6,0			D10	200	0,0 e 1,7	485	10	3,5	60	64	30	650	48	22																																																																																												
D10	200	0,0 e 1,7	485	10	3,5	60	64																																																																																																								
	30		650	48	22																																																																																																										

Os dispositivos montados usando filmes finos de poli(12-MFDDT), com  $Q_{dep} < 30 \text{ mC cm}^{-2}$ , apresentaram baixo contraste cromático e baixa estabilidade. Os melhores resultados foram obtidos com os dispositivos construídos a partir de filmes de poli(12-MFDDT) com  $Q_{dep} \sim 70 \text{ mC cm}^{-2}$ . Como os filmes de PEDT foram depositados por spray, apresentaram espessura, e portanto  $Q_o$  e  $Q_r$ , praticamente constante.

Em relação ao tempo de resposta eletrocrômica do dispositivo, o valor médio encontrado para passar do estado azul para o estado vermelho foi de 10 s, e para passar do estado vermelho para o estado azul, de 15 s. Em comparação ao  $\tau$  do filme de poli(12-MFDDT), mostrado no capítulo 5, tabela 5.6, o tempo de resposta do dispositivo é maior durante a passagem para o estado azul. Além disso, o fato de utilizar um eletrólito polimérico, torna a cinética de difusão dos íons do dopante bem mais lenta que em um eletrólito líquido, fazendo com que o tempo de resposta do dispositivo seja maior.

As eficiências eletrocrômicas foram calculadas para os dispositivos nos estados azul ( $\eta_{anódica}$ ) e vermelho ( $\eta_{catódica}$ ) em  $\lambda = 650 \text{ nm}$ . Os valores obtidos variaram entre 100 e 400  $\text{cm}^2 \text{ C}^{-1}$  e indicam um bom contraste cromático alcançado com uma baixa carga injetada.

Os experimentos realizados para avaliar a memória óptica dos dispositivos, figuras 6.11a e 6.11b, mostram que estes são mais estáveis, sob condições de circuito aberto, em seu estado vermelho ( $E = 0,0 \text{ V}$ ), pois praticamente não há variação nos valores de transmitância nos comprimentos de onda estudados. A forma como a transmitância varia na figura 6.11b, comparada com o resultado apresentado na figura 5.24b, sugere que a memória óptica do dispositivo é determinada pelo filme de poli(12-MFDDT).

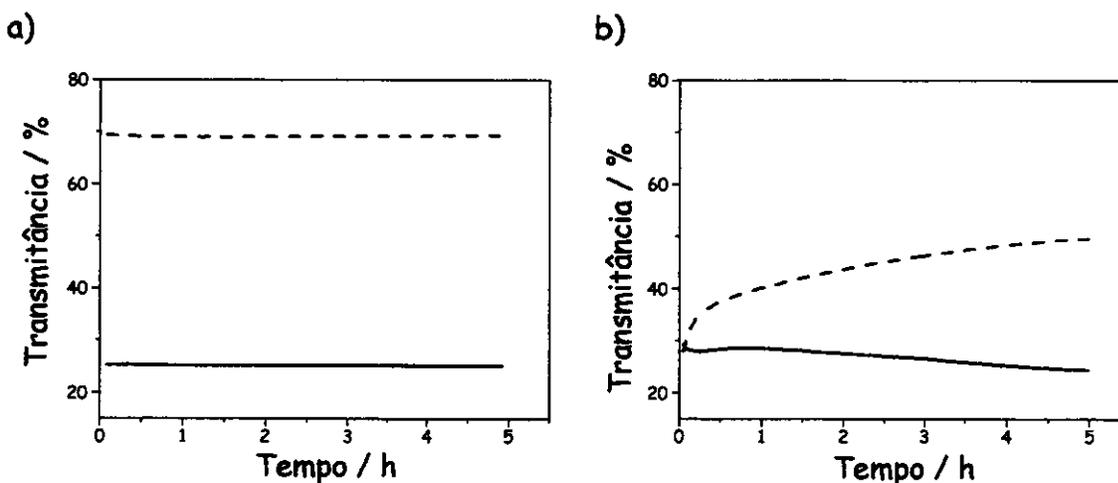


Figura 6.11: Variação da absorbância do dispositivo em  $\lambda = 485$  nm (—) e 650 nm (---) em função do tempo, sob circuito aberto, a) após aplicação de  $E = 0,0$  V por 60 s; b) após aplicação de  $E = 1,7$  V por 60 s.

Após ser mantido no estado azul ( $E = 1,7$  V), os valores de transmitância aumentam drasticamente em curto espaço de tempo, em  $\lambda = 650$  nm, sendo necessário manter a aplicação constante de potencial para obter a coloração azul do dispositivo.

Quanto à estabilidade dos dispositivos montados, podemos observar que os mesmos apresentaram apenas uma pequena variação nos valores relativos aos parâmetros eletrocromicos estudados após a aplicação de 200 ciclos de cronoamperometria de duplo salto de potencial, entretanto, não alcançaram estabilidade de 500 ciclos. Comparando com outros dispositivos eletrocromicos baseados em polímeros condutores encontrados na literatura [8,101,103,155], pode-se afirmar que estes possuem uma boa variação de cor (próxima a 30 % em  $\lambda = 650$  nm), mas um curto tempo de vida quando submetidos a sucessivos ciclos de oxidação e redução.

#### 6.4 - Conclusões parciais

Os dispositivos que forneceram os melhores desempenhos foram aqueles construídos usando filmes de poli(12-MFDDT) depositados potenciostaticamente com  $Q_{\text{dep}} \sim 70 \text{ mC cm}^{-2}$ . Os filmes de PEDT e poli(12-MFDDT) devem ter cargas de oxidação e de redução similares, para que a EC seja próxima a 100 %, melhorando a estabilidade deste à repetidos ciclos de carga/descarga.

Os maiores valores de contraste cromático ( $\Delta\%T$ ) foram obtidos aplicando potenciais entre  $E_1 = 0,0$  e  $E_2 = 1,7 \text{ V vs. PEDT}$ , entretanto a estabilidade foi muito baixa ( $\sim 200$  ciclos). Diminuindo-se a janela de potencial para  $E_1 = 0,3$  e  $E_2 = 1,6 \text{ V}$ , foi possível realizar 500 ciclos sem perda total da eletroatividade e do eletrocromismo do DEC.

Foi observado que o tempo de resposta ( $\tau$ ) é maior durante a passagem para o estado azul, indicando que a cinética de difusão dos íons do dopante é mais lenta neste processo. Além disso,  $\tau$  é maior para os DECs que nos filmes de poli(12-MFDDT) investigados em eletrólito líquido, isto se deve ao contato polímero/eletrólito. No caso de um eletrólito líquido, este pode intumescer o polímero com mais facilidade, proporcionando um melhor transporte de massa na interface polímero/eletrólito, aumentando assim a razão de transferência eletrônica durante os processos redox [90].

Embora os dispositivos não tenham apresentado boa estabilidade nas condições experimentais usadas, estes podem ser de interesse para aplicações tecnológicas após a otimização dos métodos de montagem e/ou preparação dos filmes poliméricos.

Mesmo com as dificuldades encontradas, os resultados obtidos abrem perspectivas entusiásticas em relação à aplicação do poli(12-MFDDT) na construção de dispositivos eletrocromicos. Além disso, algumas vantagens podem ser ressaltadas para utilização deste tipo de DEC: estes podem ser construídos sob condições atmosféricas e, após a montagem, permanece estável (no período de tempo estudado) se deixado exposto ao ambiente.

# Capítulo 7

Conclusões

Gerais

## 7 - Conclusões Gerais:

A escolha do método mais adequado para síntese de tiofenos substituídos depende, em princípio, da estrutura final desejada para a molécula. Com isso, o conhecimento sobre síntese de derivados de tiofeno deve se estender não apenas à elaboração da rota sintética mais adequada para cada caso, e sim aos parâmetros (natureza dos substituintes) ideais para cada tipo de aplicação. Dentre os métodos de derivatização de tiofenos existentes foi realizada uma adaptação do método que utiliza reagentes de Grignard e bromotiofeno, em presença de um catalisador de níquel, a partir daí, foi possível obter os derivados de tiofeno substituídos descritos neste trabalho.

Quanto à polimerização dos derivados de tiofeno, o método potencioestático foi aquele que permitiu o crescimento de filmes mais homogêneos e aderentes sobre a superfície do eletrodo. A natureza do substituinte também foi de fundamental importância no processo de eletrodeposição, visto que as propriedades do polímero são alteradas pela presença de grupos funcionais. Além disso, o tamanho da cadeia alquílica ligada ao tiofeno e a presença de água, interferiram na obtenção de filmes poliméricos aderentes ao substrato.

A variação do tamanho da cadeia alquílica ligada ao tiofeno ou a presença de diferentes substituintes faz com que as propriedades eletrocrômicas dos derivados de poli(tiofeno) sejam modificadas. O estudo destas propriedades permitiu adequar o material à sua aplicação para a construção de um dispositivo eletrocrômico.

Um dispositivo eletrocromico com a configuração:  
vidro/ ITO/poli(12-MFDDT) // P(EPI-EO) + LiClO<sub>4</sub> // PEDT-PSS/ITO/PET  
foi montado sob atmosfera ambiente e apresentou os parâmetros  
eletrocromicos requeridos para um bom desempenho. Entretanto, nas  
condições experimentais descritas neste trabalho o dispositivo não alcançou a  
estabilidade necessária para sua aplicação comercial.

As considerações tecidas a respeito dos politiofenos substituídos levam  
a crer que ainda há muito o que "imaginar" em relação à criação de novos  
materiais e suas aplicações. As ferramentas estão à disposição de toda a  
classe de pesquisadores (químicos, físicos, engenheiros), basta apenas ousar.

# Capítulo 8

## Perspectivas

## 8 – Perspectivas:

Com relação a trabalhos futuros envolvendo os polímeros investigados neste trabalho, há vários caminhos a serem seguidos.

Em relação aos derivados poli{3-[ $\omega$ -(*p*-metoxifenoxi)alquil]tiofenos}, estes podem ser estudados e caracterizados com a finalidade de aplicação em baterias poliméricas. Este trabalho está sendo desenvolvido em colaboração com as profas. Silmara das Neves e Carla Fonseca, no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCAM) da Universidade São Francisco.

Para dar continuidade ao estudo realizado para avaliar a influência do eletrólito no processo de dopagem dos filmes de poli(12-MFDDT), sugere-se a utilização da técnica de eletrogravimetria (microbalança de cristal de quartzo).

Os dispositivos eletrocromicos estão sendo investigados por espectroscopia de impedância eletroquímica. Além disso, o desempenho destes dispositivos pode ser otimizado mediante a utilização de eletrólitos poliméricos mais condutores e estáveis ou ainda com a utilização de outro eletrodo eletrocromico complementar no lugar do PEDT. Portanto, a continuidade deste trabalho pode levar a produção de um dispositivo com melhores propriedades, principalmente estabilidade, ou ainda a fabricação de um protótipo com maiores dimensões.

# Referências Bibliográficas

## Referências Bibliográficas

- [1] Mortimer, R. J.: *Chemical Society Review* 26, 1997, 147.
- [2] Mastragostino, M., em "Applications of Electroactive Polymers"; B. Scrosati (ed.), Chapman & Hall Inc., New York, 1993, cap. 7.
- [3] Bernard, M.-C.; Hugot-Le Goff, A.; Zeng, W.: *Electrochim. Acta* 44, 1998, 781.
- [4] Li, Y.; Hagen, J.; Haarer, D.: *Synth. Met.* 94, 1998, 273.
- [5] Gazotti Jr., W. A.; Jannini, M. J. D. M.; Torresi, S. I. C.; De Paoli, M. -A.: *J. Electroanal. Chem.* 440, 1997, 193.
- [6] Masetti E.; Grilli, M. L.; Dautzenberg, G.; Macrelli, G.; Adamik, M. *Sol. Energy Mater. Solar Cells* 56, 1999, 259.
- [7] Azens, A.; Kullman, L.; Vaivars, G.; Nordborg, H.; Granqvist, C. G.: *Solid State Ionics* 113, 1998, 449.
- [8] Rocco, A. M.; De Paoli, M. -A.; Zanelli, A.; Mastragostino, M.: *Electrochim. Acta* 41, 1996, 2805.
- [9] Schmitt, M.; Heusing, S.; Aegerter, M. A.; Pawlicka, A.; Avellaneda, C.: *Sol. Energy Mater. Solar Cells* 54, 1998, 9.
- [10] Avellaneda, C. O.; Aegerter, M. A.; Pawlicka, A.: *Quim. Nova* 21, 1998, 365.
- [11] Matthews, J. P.; Bell, J. M.; Skryabin, I. I.; *Electrochim. Acta* 44, 1999, 3245.
- [12] Oliveira, S. C.; Torresi, R. M.; Torresi, S. I. C.: *Quim. Nova* 1, 2000, 23.

- [13] Arbizzani, C.; Mastragostino, M.; Scrosati, B.; em "Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers"; H. S. Nalwa (ed.), vol. 4, John Wiley & Sons Ltd., New York, 1997, cap. 11.
- [14] Di Marco, G.; Lanza, M.; Pennisi, A.; Simone, F.: *Solid State Ionics* 127, 2000, 23.
- [15] Cinnsealach, R.; Boschloo, G.; Rao, S.N.; Fitzmaurice, D.: *Sol. Energy Mater. Solar Cells* 57, 1999, 107.
- [16] Cantão, M. P.; Cisneros, J. I.; Torresi, R. M.: *J. Phys. Chem.* 98, 1994, 4865.
- [17] Arbizzani, C.; Cerroni, M. G.; Mastragostino, M.: *Sol. Energy Mater. Solar Cells* 56, 1999, 205.
- [18] Tourillon, G.: em "Handbook of Conducting Polymers", T. A. Skotheim (ed.), vol. 1, Marcel Dekker Inc., New York, 1986.
- [19] Patil, A. O.; Heeger, A. J.; Wudl, F.: *J. Am. Chem. Soc.* 88, 1988, 183.
- [20] Garnier, F.; Tourillon, G.; Gazard, M.; Dubois, J. C.: *J. Electroanal. Chem.* 148, 1983, 299.
- [21] De Paoli, M. -A.; Panero, S.; Paserini, S.; Scrosati, B.: *Adv. Mater.* 2, 1990, 480.
- [22] Peres, R. C. D.; Pernault, J. M.; De Paoli, M. -A.: *J. Polym. Sci. Part A* 29, 1991, 225.
- [23] Bernard, M. C.; Córdoba de Torresi, S. I.; Hugot-LeGoff, A.: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 25, 1992, 225
- [24] Torresi, R. M.; Córdoba de Torresi, S. I.; Gabrieli, C.; Keddani, M.; Takenouti, H.: *Synth. Met.* 61, 1993, 291.
- [25] Roncali, J.: *Chem. Rev.* 92, 1992, 711.
- [26] Leclerc, M.: *Adv. Mater.* 11, 1999, 1491.

- [27] Rocco, A. M.: Tese de doutorado: Dispositivo eletrocromico poli(pirrol)/WO<sub>3</sub>: Síntese, Montagem e Caracterização: Inst. de Química - UNICAMP; 1994.
- [28] Patil, A. O.; Ikenoue, Y.; Wudl, F.; Heeger, A. J.: *J. Am. Chem. Soc.* 109, 1987, 1858.
- [29] Büchner, W.; Garreau, R.; Lemaire, M.; Roncali, J.: *J. Electroanal. Chem.* 277, 1990, 355.
- [30] Lemaire, M.; Delabouglise, D.; Garreau, R.; Guy, A.; Roncali, J.: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 658.
- [31] Bäuerle, P.; Gaudl, K. U.: *Synth. Met.* 41, 1991, 3037.
- [32] Micaroni, L.; Fonseca, C. M. N. P.; Decker, F.; De Paoli, M.-A., *Solar Energy Mater. Solar Cells* 60, 2000, 27.
- [33] Glenis, S.; Horowitz, G.; Tourillon, G.; Garnier, F.: *Thin Solid Films* 111, 1984, 93.
- [34] Arbizzani, C.; Mastragostino, M.; Meneghello, L.; Morselli, M.; Zanelli, A.: *J. Appl. Electrochem.* 26, 1996, 121.
- [35] Minett, M. G.; Owens, J. R.: *Synth. Met.* 1989, 414.
- [36] Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B.: *Nature* 347, 1990, 539.
- [37] Garnier, F.; Tourillon, G.; Gazard, M.; Dubois, J. C.: *J. Electroanal. Chem.* 148, 1983, 299.
- [38] Guerrero, D. J.; Ren, X. M.; Ferraris, J. P.: *Chem. Mater.* 6, 1994, 1437.
- [39] Ng, S. C.; Ma, Y.F.; Chan, H.S.O.; Dou, Z.L.: *Synth. Met.* 100, 1999, 269.
- [40] Ng, S.C.; Fu, P.; Yu, W.-L.; Chan, H.S.O.; Tan, K.L.: *Synth. Met.* 87, 1997, 119.
- [41] Lowe, J.; Holderoft, S.: *Synth. Met.* 85, 1997, 1427.

- [42] Lanzi, M.; Costa-Bizzarri, P.; Della-Casa, C.; Paganin, L.; Fraleoni, A.; *Polymer* 44, 2003, 535.
- [43] McCullough, R. D.; *Adv. Mater.* 10(2), 1998, 93.
- [44] Kaeriyama, K.; em "Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers", H. S. Nawa (ed.), vol. 2, John Wiley & Sons Ltd., New York, cap. 7, 1997.
- [45] Casalbore-Miceli, G.; Camaioni, N.; Gallazzi, M. C.; Albertin, L.; Fichera, A. M.; Geri, A.; Giroto, E. M. *Synth. Met.*, 125, 2002, 307.
- [46] Tae-Young, L.; Yoon-Bo, S.; Sung, C. S. *Synth. Met.*, 126, 2002, 105.
- [47] Ikenoue, Y.; Saída, Y.; Kira, M.; Tomozawa, H.; Yashima, H.; Kobayashi, M. *J. Chem Soc. Chem. Commun.*, 1990, 1694.
- [48] Havinga, E. E.; Horssen, L. W.; Hoeve, W.; Wynberg, H.; Meijer, E. W. *Polymer Bull.*, 18, 1987, 277.
- [49] Stéphan, O.; Schottland, P.; Le Gall, P.-Y.; Chevrot, C.; Mariet, C.; Carrier, M. *J. Electroanal. Chem.*, 433, 1998, 217.
- [50] Dietrich, M.; Heinze, J.; Heywang, G.; Jonas, F.; *J. Electroanal. Chem.* 369, 1994, 87.
- [51] McCullough, R. D.; Tristram-Nagle, S.; Williams, S. P.; Lowe, R. D.; Jayaraman, M.; *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 4910.
- [52] Abdou, M. S. A.; Holderoft, S.; em "Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers", H. S. Nawa (ed.), vol. 2, John Wiley & Sons Ltd., New York, cap. 20, 1997.
- [53] Ziegler, K.; Weber, H.; *Chem. Ber.* 70, 1937, 1275.
- [54] Bäuerle, P.; Würthner, F.; Heid, S.; *Angew. Chem. Int. Eng.* 29(4), 1990, 419.

- [55] Della Casa, C.; Bertinelli, F.; Bizzarri, P. C.; Salatelli, E.; *Adv. Mater.* 7(12), 1995, 1005.
- [56] Cagniant, P.; Merle, G.; Cagniant, D.; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1970, 308.
- [57] Vogel, A. I.; em "Análise Orgânica Qualitativa", Ao Livro Técnico S.A., São Paulo, 1984, p. 563.
- [58] Kucharski, S.; Janik, R.; Wielowski, M.; *Polish J. Chem.*, 68, 1994, 247.
- [59] Oh, S.-G.; Kizling, J.; Holmberg, K.; *Colloids and Surfaces A*, 97, 1995, 169.
- [60] Yamamoto, T.; Sanechika, K.; Yamamoto, A.; *J. Polym. Sci., Polym. Lett.* 18, 1980, 9.
- [61] Lin, J. W. P.; Dudek, L. P.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 18, 1980, 2869.
- [62] Yoshino, K.; Hayashi, S.; Sugimoto, R.; *Jpn. J. Appl. Phys.* 23, 1984, L899.
- [63] Zotti, G.; Schiavon, G.; *J. Electroanal. Chem.* 163, 1984, 385.
- [64] Lund, H.; Baizer, M. M.; em "Organic Electrochemistry", M. Greef (ed.), Marcel Dekker Inc., New York, 1991.
- [65] Heinze, J.; *Synth. Met.* 41-43, 1991, 2805.
- [66] Brédas, J. L.; Street, G. B.; *Acc. Chem. Res.*, 18, 1985, 309.
- [67] Brédas, J. L.; Thémans, B.; Fripiat, J. G.; André, J. M.; Chance, R. R.; *Phys. Rev. B* 29, 1984, 6761.
- [68] Brédas, J. L.; Thémans, B.; André, J. M.; Chance, R. R.; Silbey, R.; *Synth. Met.* 9, 1984, 265.
- [69] Brédas, J. L.; Chance, R. R.; Silbey, R.; *Phys. Rev. B* 26, 1982, 5843.
- [70] Lauchlan, L.; Etamad, S.; Chung, T. C.; Heeger, A. J.; MacDiarmid, A. G.; *Phys. Rev. B* 24, 1981, 3701.
- [71] Chung, T. C.; Kaufman, J. H.; Heeger, A. J.; Wudl, F.; *Phys. Rev. B* 30, 1984, 702.

- [72] Downard, A. J.; Pletcher, D.; *J. Electroanal. Chem.* 206, 1986, 147.
- [73] Hilman, A. R.; Mallen, E.; *J. Electroanal. Chem.* 243, 1988, 403.
- [74] Delabouglise, D.; Garreau, R.; Lemaire, M.; *New J. Chem.* 12, 1988, 155.
- [75] Otero, T. F.; Rodriguez, J.; *J. Electroanal. Chem.* 310, 1991, 219.
- [76] Tourillon, G.; Garnier, F.; *J. Electroanal. Chem.* 135, 1982, 173.
- [77] Tourillon, G.; Garnier, F.; *J. Phys. Chem.* 87, 1983, 2289.
- [78] Kaneto, K.; Kohno, Y.; Yoshino, K.; Inuishi, Y.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 382.
- [79] Hotta, S.; Hosaka, T.; Shimotsuma, W.; *Synth. Met.* 6, 1983, 317.
- [80] Sato, M.; Tanaka, S.; Kaeriyama, K.; *Synth. Met.* 14, 1986, 279.
- [81] Nilsson, J. D.; Inganäs, O.; *Synth. Met.* 31, 1989, 359.
- [82] Roncali, J.; Garnier, F.; *New J. Chem.*, 4-5, 1986, 237.
- [83] Roncali, J.; Garnier, F.; *J. Phys. Chem.* 92, 1988, 833.
- [84] Roncali, J.; Yassar, A., Garnier, F.; *J. Chem. Soc. Chem Commun.* 1988, 581.
- [85] Yassar, A., Roncali, J.; Garnier, F.; *Macromolecules* 22, 1989, 804.
- [86] Roncali, J.; Yassar, A.; Garnier, F.; *Synth. Met.* 28, 1989, C275.
- [87] Zotti, G.; Cattarin, S.; Comisso, N.; *J. Electroanal. Chem.* 235, 1987, 259.
- [88] Hillman, A. R.; Mallen, E. F.; *J. Electroanal. Chem.* 220, 1987, 351.
- [89] Czerwinski, A.; Zimmer, H.; Pham, C. V.; Mark, H. B.; *J. Electrochem. Soc.* 132, 1985, 2669.
- [90] Lemaire, M.; Buchner, W.; Garreau, R.; Huynh, A. H.; Guy, A.; Roncali, J.; *J. Electroanal. Chem.* 281, 1990, 293.
- [91] Tourillon, G.; Garnier, F.; *J. Electroanal. Chem.* 161, 1984, 51.
- [92] Salmon, M.; Carbajal, M. E.; Juarez, J. C.; Diaz, A. F.; Rock, M.; *J. Electrochem. Soc.* 131, 1984, 1802.

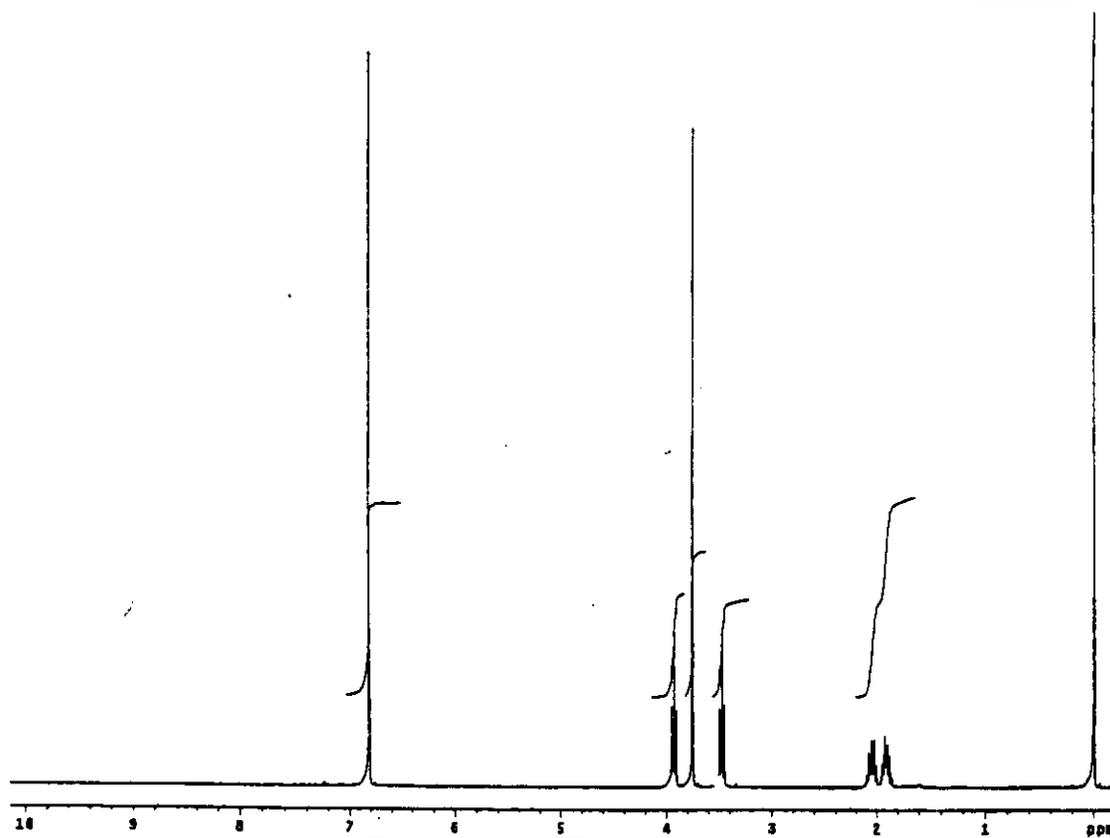
- [93] Bidan, G.; Gugliemi, M.: *Synth. Met.* 15, 1986, 49.
- [94] Salmon, M.; Carbajal, M. E.; Aguilar, M.; Saloma, M.; Juarez, J. C.: *J. Chem. Soc.: Chem. Commun.* 24, 1983, 1532.
- [95] Gamaggi, G. M.; Deluca, G.; Tundo, A.: *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1972, 1594.
- [96] Waltman, R. J.; Bargon, J.: *Tetrahedron* 40, 1984, 3963.
- [97] Tanaka, K.; Shichiri, T.; Wang, S.; Yamobe, T.: *Synth. Met.* 24, 1988, 203.
- [98] Tourillon, G.; Garnier, F.: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 22, 1984, 33.
- [99] Marque, P.; Roncali, J.; Garnier, F.: *J. Electroanal. Chem.* 218, 1987, 107.
- [100] Gazotti, W. A.; Casalbore-Miceli, G.; Geri, A.; Berlin, A.; De Paoli, M.-A.: *Adv. Mater.* 10, 1998, 1522.
- [101] De Paoli, M.-A.; Casalbore-Miceli, G.; Giroto, E.; Gazotti, W. A.: *Electrochim. Acta* 44, 1999, 2983.
- [102] Giroto, E. M.; De Paoli, M. A.: *J. Braz. Chem. Soc.* 10, 1999, 394.
- [103] De Paoli, M.-A.; Nogueira, A. F.; Machado, D. A.; Longo, C.: *Electrochim. Acta* 46, 2001, 4243.
- [104] Lang, P.; Chao, F.; Costa, M.; Garnier, F.: *Polymer* 28, 1987, 668.
- [105] Chao, F.; Costa, M.; Museux, E.; Levart, E.; Abrantes, L. M.: *J. Chim. Phys.* 89, 1992, 1009.
- [106] Harada, H.; Fuchigami, T.; Nonaka, T.: *J. Electroanal. Chem.* 303, 1991, 139.
- [107] Krischa, B.; Zagorska, M.: *Synth. Met.* 28, 1989, C257.
- [108] Roncali, J.; Garreau, R.; Delabouglise, D.; Garnier, F.; Lemaire, M.: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 679.
- [109] Micaroni, L.; De Paoli, M.-A.: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 43, 1996, 79.
- [110] Iraqui, A.; Crayston, J. A.; Walton, J. C.: *J. Mater. Chem.* 5, 1995, 1831.

- [111] Bock, A.; Topeters, A.; Kryschi, C.; *Synth. Met.* 75, 1995, 133.
- [112] Torresi, S. I. C.; Tulio, P. C.; Carlos, I. A.; *X Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, São Carlos - SP, 1996, CE19.*
- [113] Pohjakallio, M.; Sundholm, G.; *Synth. Met.* 55, 1993, 1590.
- [114] Speiser, B.; *Current Organic Chemistry* 3, 1999, 171.
- [115] Meerholz, K.; Heinze, J.; *Angew. Chem. Int. Engl.*, 29, 1990, 692.
- [116] Glenis, S.; Benz, M.; LeGoff, E.; Kanatzidis, M. G.; DeGroot, D. C.; Schindler, J. L.; Kannewurf, C. R.; *Synth. Met.* 75, 1995, 213.
- [117] Laforgue, A.; Simon, P.; Fauvarque, J.-F.; *Synth. Met.* 123, 2001, 311.
- [118] Shi, L. H.; Roncali, J.; Garnier, F.; *J. Electroanal. Chem.* 263, 1989, 155.
- [119] Smie, A.; Synowczyk, A.; Heinze, J.; Alle, R.; Tschuncky, P.; Götz, G.; Bäuerle, P.; *J. Electroanal. Chem.* 452, 1998, 87.
- [120] Trznadel, M.; Zagórska, M.; Lapkowski, M.; Louarn, G.; Lefrant, S.; Prón, A.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 92(8), 1996, 1387.
- [121] Li, Y.; Qian, R.; *J. Electroanal. Chem.* 362, 1993, 267.
- [122] Sato, M.; Tanaka, S.; Kaeriyama, K.; *Makromol. Chem.* 188, 1987, 1763.
- [123] Skompska, M.; *Electrochim. Acta* 44, 1998, 357.
- [124] Roncali, J.; Garreau, R.; Garnier, F.; Lemaire, M.; *Synth. Met.* 36, 1990, 267.
- [125] Roncali, J.; Yassar, A.; Marque, P.; Garnier, F.; Lemaire, M.; *J. Phys. Chem.* 91, 1987, 6706.
- [126] Zotti, G.; Schiavon, G.; *Synth. Met.*, 31, 1989, 347.
- [127] Skompska, M.; Szkurlat, A.; *Electrochimica Acta*, 46, 2001, 4007.
- [128] Diaz, A. F.; Castillo, J. I.; Logan, J. A.; Lee, W. Y.; *J. Electroanal. Chem.* 129, 1981, 115.

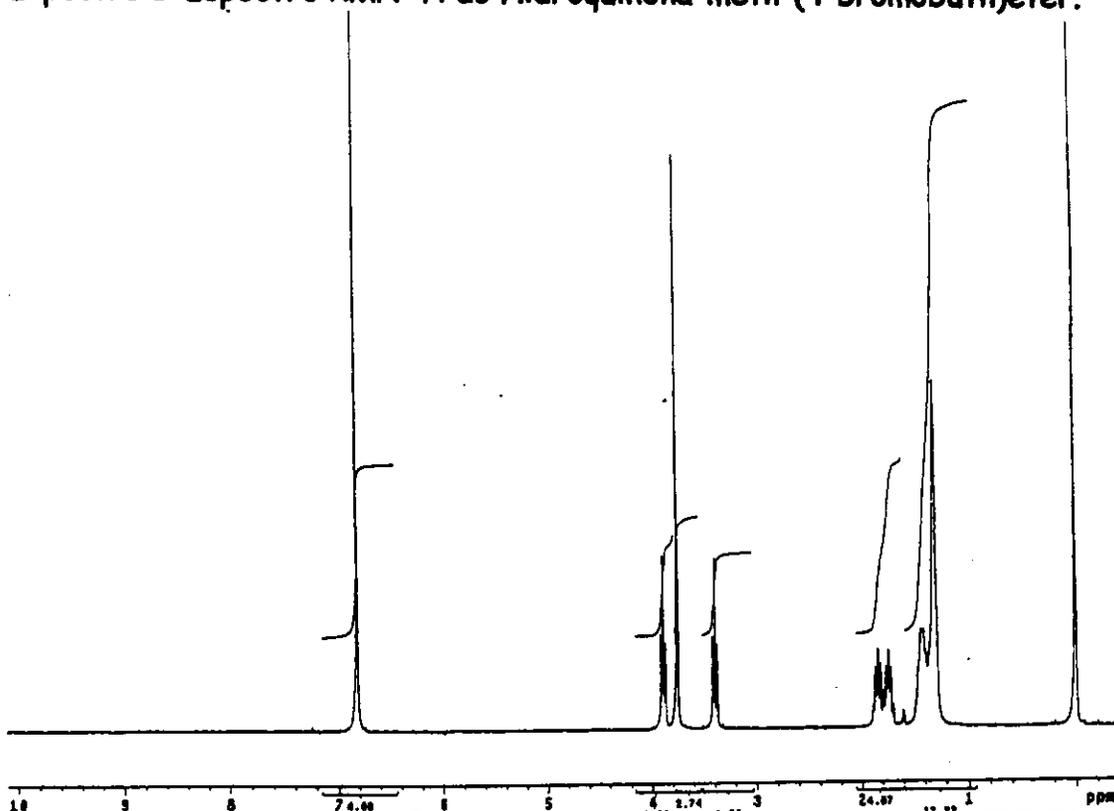
- [129] Zhou, Q.-X.; Kolaskie, C. J.; Miller, L. L.; *J. Electroanal. Chem.* 23, 1987, 283
- [130] Baudoin, J. L.; Chao, F.; Costa, M.; *J. Chim. Phys.* 86, 1989, 181.
- [131] Servagent, S.; Vieil E.; *J. Electroanal. Chem.* 280, 1990, 227.
- [132] Matencio, T.; De Paoli, M.-A.; Peres, R. C. D.; Torresi, R. M. Torresi; Cordoba de Torresi, S. I.; *Synth. Met.* 72, 1995, 59.
- [133] Christensen, P. A.; Hamnet, A.; Hillman, A. R.; *J. Electroanal. Chem.*, 242, 1988, 47.
- [134] Feldman, B. J.; Melroy, O. R.; *J. Electroanal. Chem.* 234, 1987, 213.
- [135] Cordoba-Torresi, S.; Gabrielli, C.; Keddani, M.; Takenouti, H.; Torresi, R.; *J. Electroanal. Chem.* 2909, 1990, 269.
- [136] Peres, R. C. D.; De Paoli, M.-A.; Torresi, R.; *Synth. Met.* 48, 1992, 259.
- [137] Bard, A. J.; Faulkner, L. R.; em "Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications", John Wiley & Sons, New York, 1980.
- [138] Vieil, E.; *J. Electroanal. Chem.* 297, 1991, 61.
- [139] Rusling, J. F.; Suib, S. L.; *Adv. Mater.* 6, 1994, 922.
- [140] Hinman, A. S.; Pons, S.; Cassidy, J.; *Electrochim. Acta* 30, 1985, 89.
- [141] Gazotti, W. A.; Faez, R.; De Paoli, M.-A.; *J. Electroanal. Chem.* 415, 1996, 107.
- [142] White, M. A.; em "Properties of Materials"; Oxford University Press, New York, 1999.
- [143] Finklea, *J. Chem. Education*, 60, 1983, 325.
- [144] Kittel, C.; em "Introduction to Solid State Physics", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1986.
- [145] Finklea, H. O., em "Semiconductor Electrodes", Elsevier, 1988.

- [146] Rauh, R. D.; Wang, F.; Reynolds, J. R.; Meeker, D. L.; *Electrochim. Acta* 46, 2001, 2023.
- [147] De Paoli, M.-A.; Zanelli, A.; Mastragostino, M.; Rocco, A. M.; *J. Electroanal. Chem.* 435, 1997, 217.
- [148] Gazotti, W. A.; Nogueira, A. F.; Girotto, E. M.; Micaroni, L.; Martini, M.; das Neves, S.; De Paoli, M.-A.; em "Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices", H. S. Nalwa (ed.), New York, vol. 10, cap. 2, 2001.
- [149] Monk, P. M. S.; Mortimer, R. J.; Rosseinsky, D. R.; em "Electrochromism: Fundamentals and Applications", VCH, 1995.
- [150] Lampert, C. M.; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 52, 1998, 207.
- [151] Jelle, B. P.; Hagen, G.; Odegard, R.; *Electrochim. Acta*, 37, 1992, 1377.
- [152] Jelle, B. P.; Hagen, G.; Hesjevik, S. M.; Odegard, R.; *Mat. Sci. Eng. B* 13, 1992, 239.
- [153] Asaoka, T.; Okabayashi, K.; Abe, T.; Yoshida, T.; 40<sup>th</sup> ISE Meeting (Kyoto), 1989, Ext. Abs., I, 245
- [154] [http://pprc.pnl.gov/pprc/rpd/fedfund/doc/doc\\_nist/electroc.html](http://pprc.pnl.gov/pprc/rpd/fedfund/doc/doc_nist/electroc.html), em 17/09/2000.
- [155] Gazotti, W. A.; Casalbore-Miceli, A. G.; De Paoli, M.-A.; *Adv. Mater.* 10, 1998, 60.
- [156] Gazotti, W. A.; Nogueira, A. F.; Girotto, E. M.; Gallazzi, M. C.; De Paoli, M.-A.; *Synth. Met.*, 108, 2000, 151.
- [157] Gazotti, W. A.; Spinacé, M. A. S.; Girotto, E. M.; M.-A. De Paoli; *Solid State Ionics*, 130, 2000, 281.

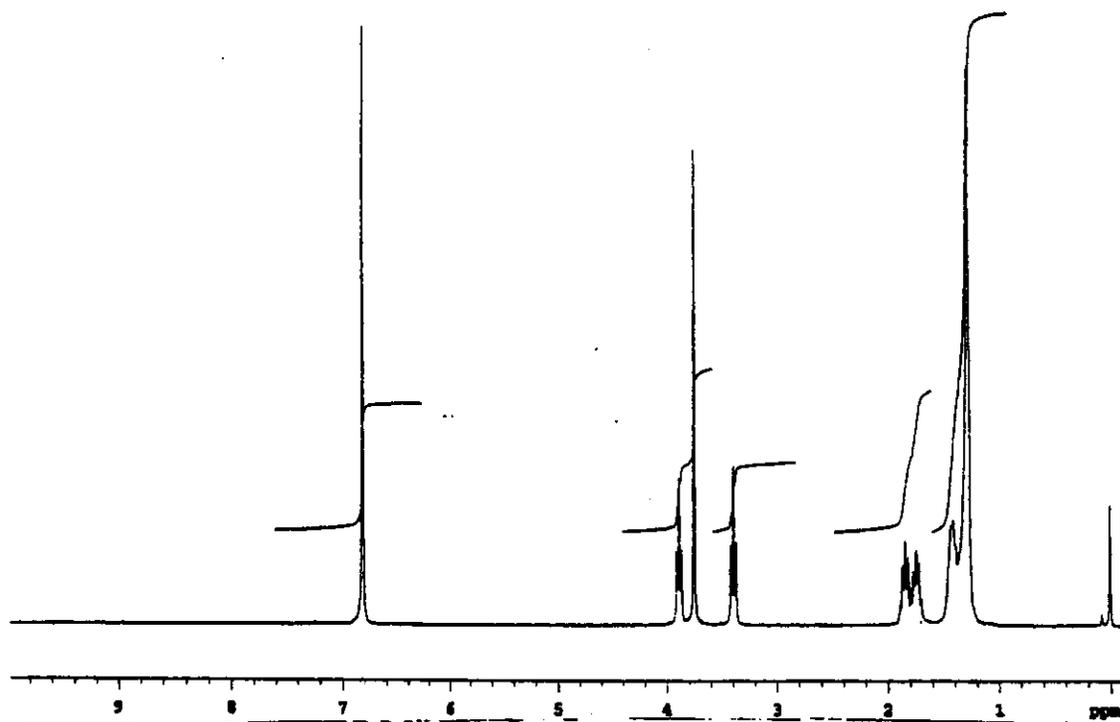
Espectros



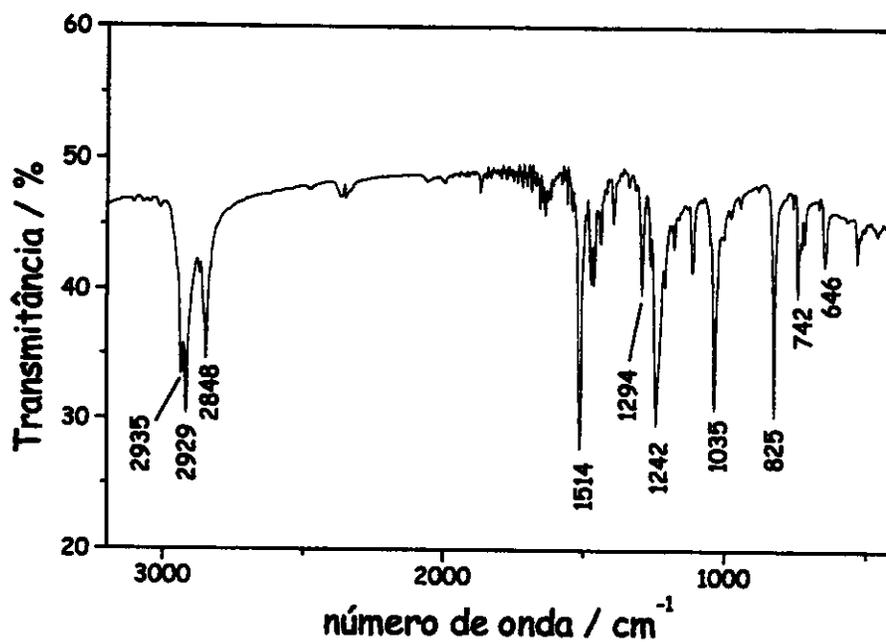
Espectro 1: Espectro RMN-<sup>1</sup>H do Hidroquinona-metil-(4-bromobutil)éter.



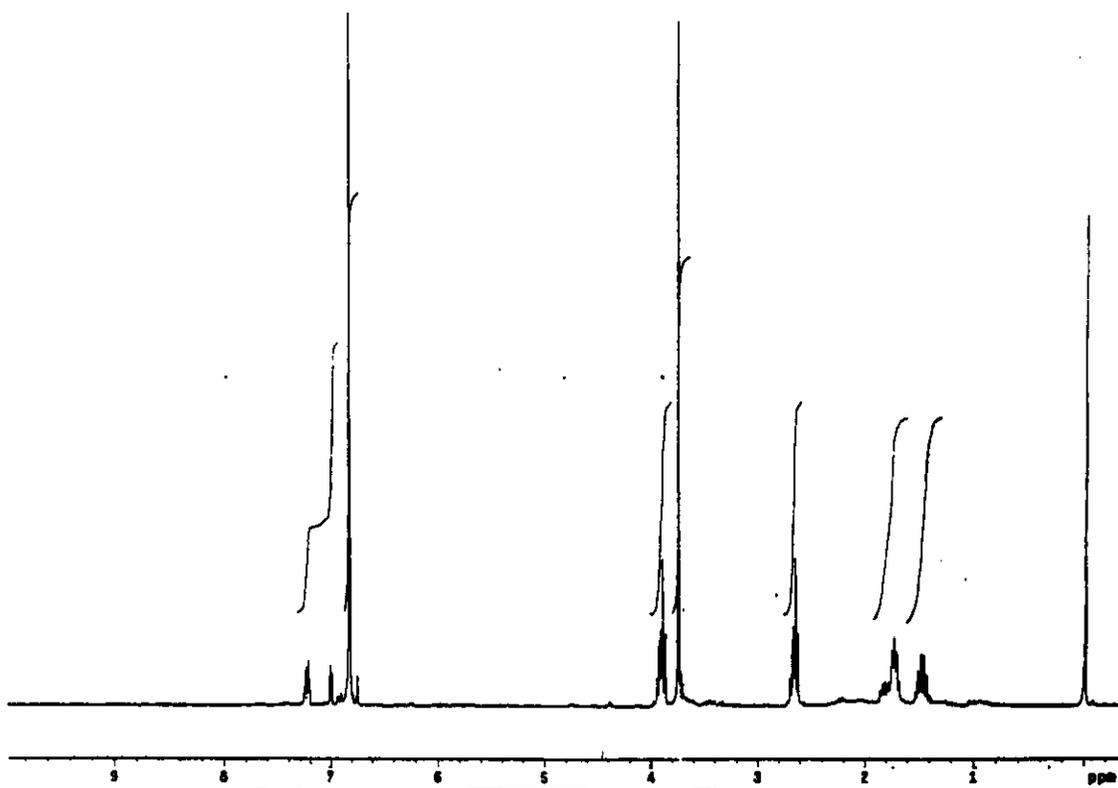
Espectro 2: Espectro RMN-<sup>1</sup>H do Hidroquinona-metil-(10-bromodecil)éter.



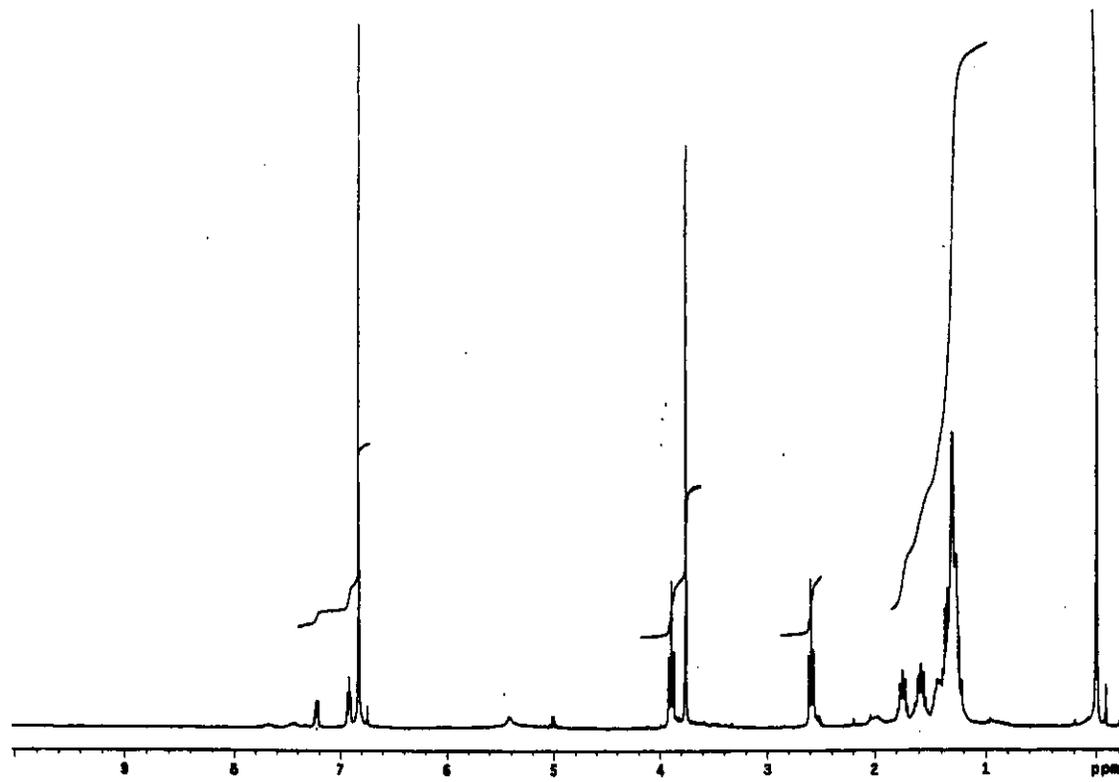
Espectro 3: Espectro RMN-<sup>1</sup>H do Hidroquinona-metil-(12-bromododecil)éter.



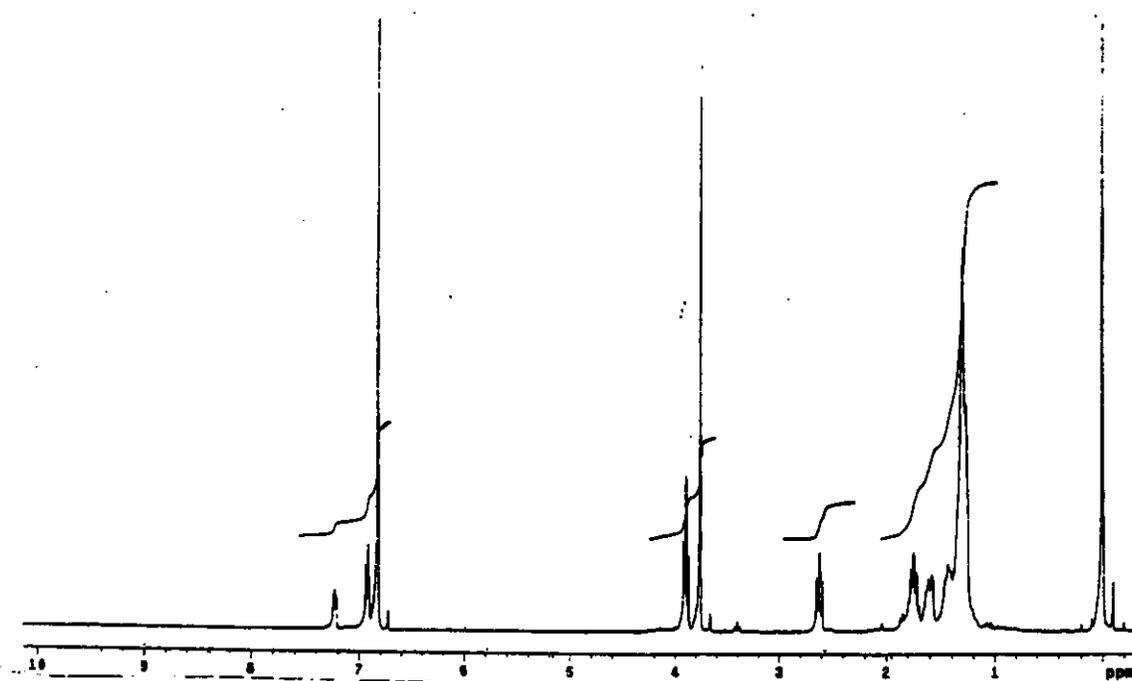
Espectro 4: Espectro FTIR do Hidroquinona-metil-(12-bromododecil)éter.



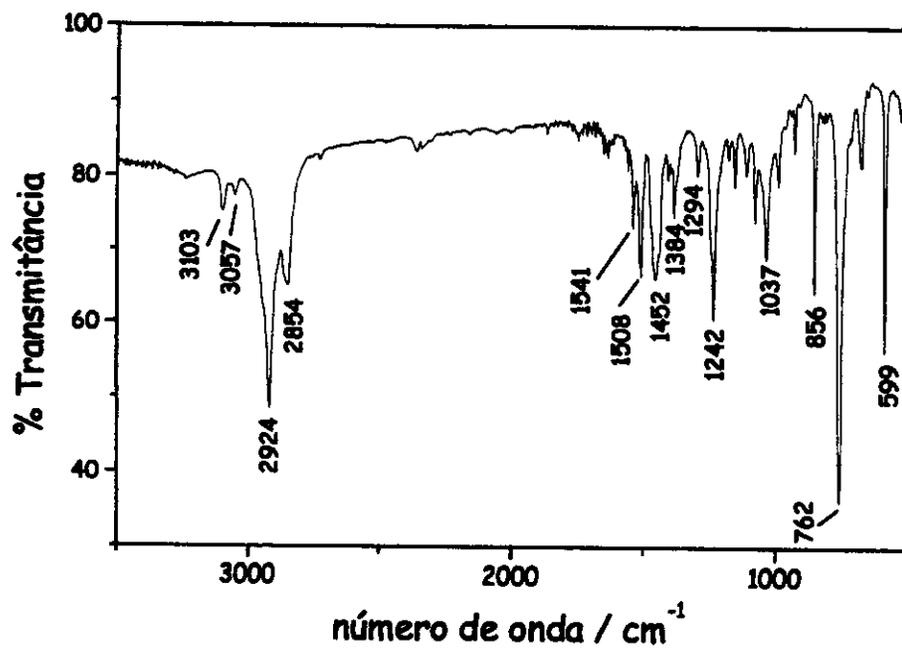
Espectro 5: Espectro RMN- $^1\text{H}$  do 3-[4-(*p*-metoxifenoxi)butil]tiofeno.



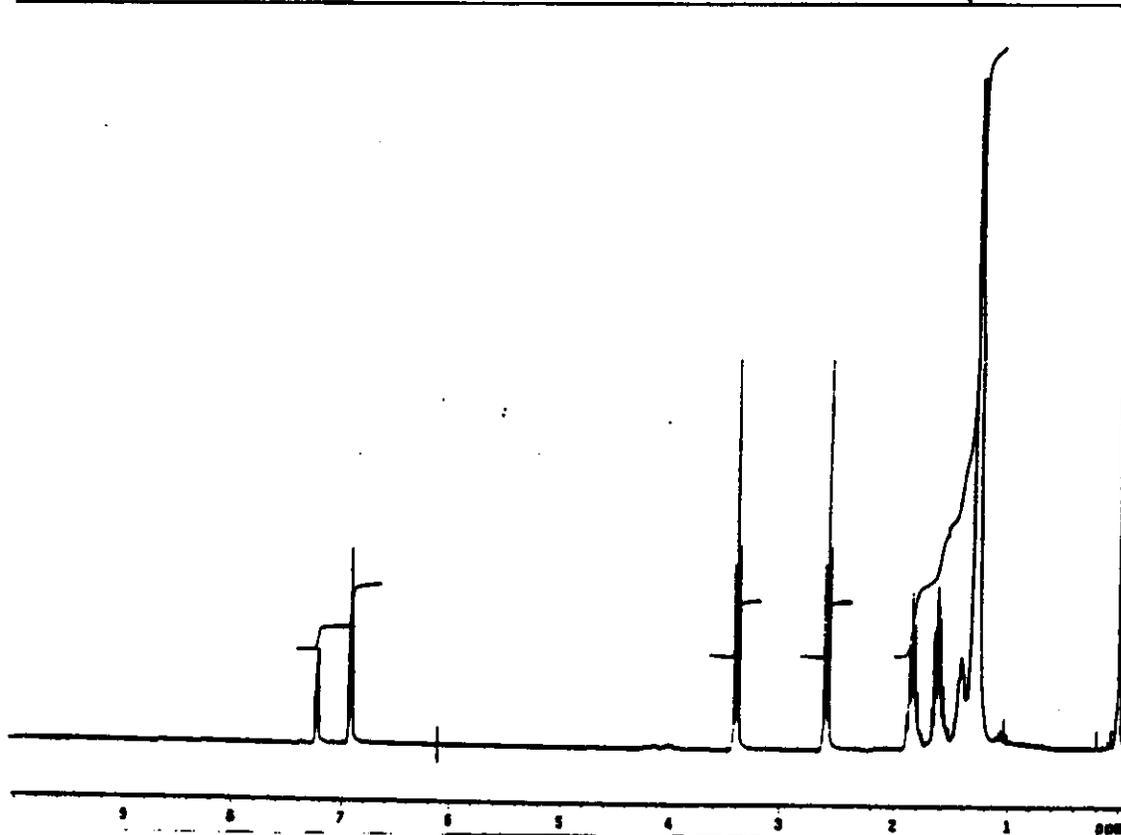
Espectro 6: Espectro RMN- $^1\text{H}$  do 3-[10-(*p*-metoxifenoxi)decil]tiofeno.



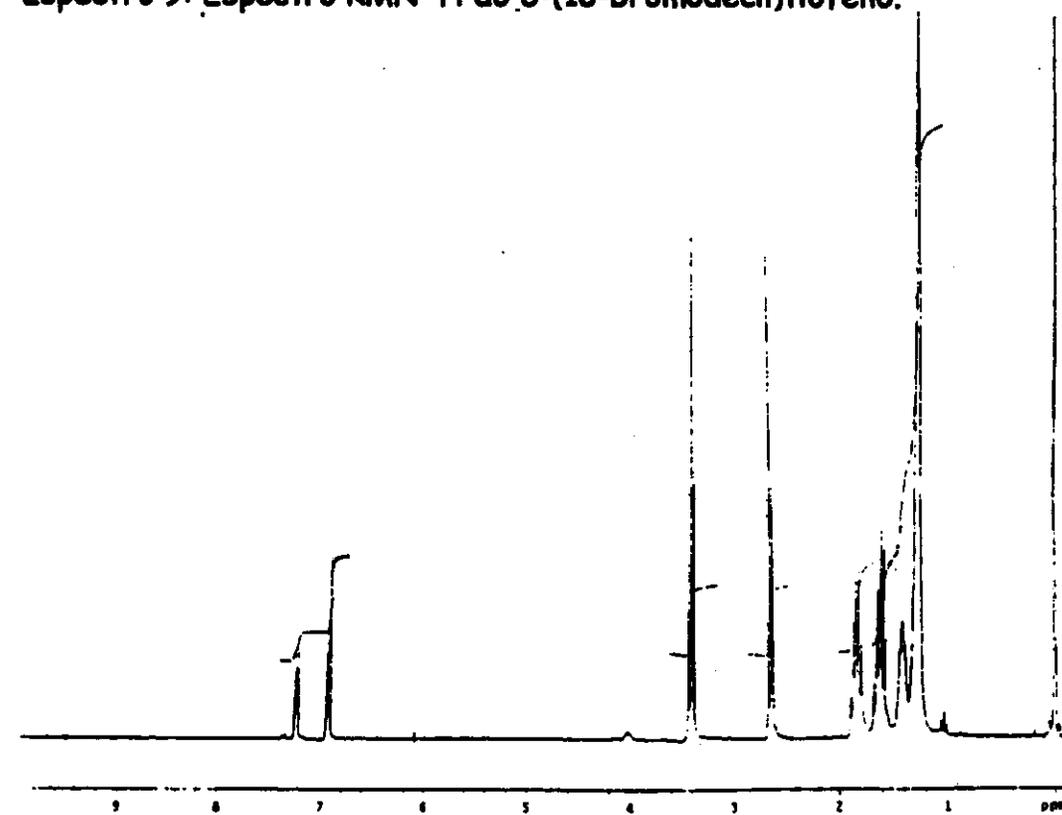
Espectro 7: Espectro RMN-<sup>1</sup>H do 3-[12-(*p*-metoxifenoxi)dodecil]tiofeno.



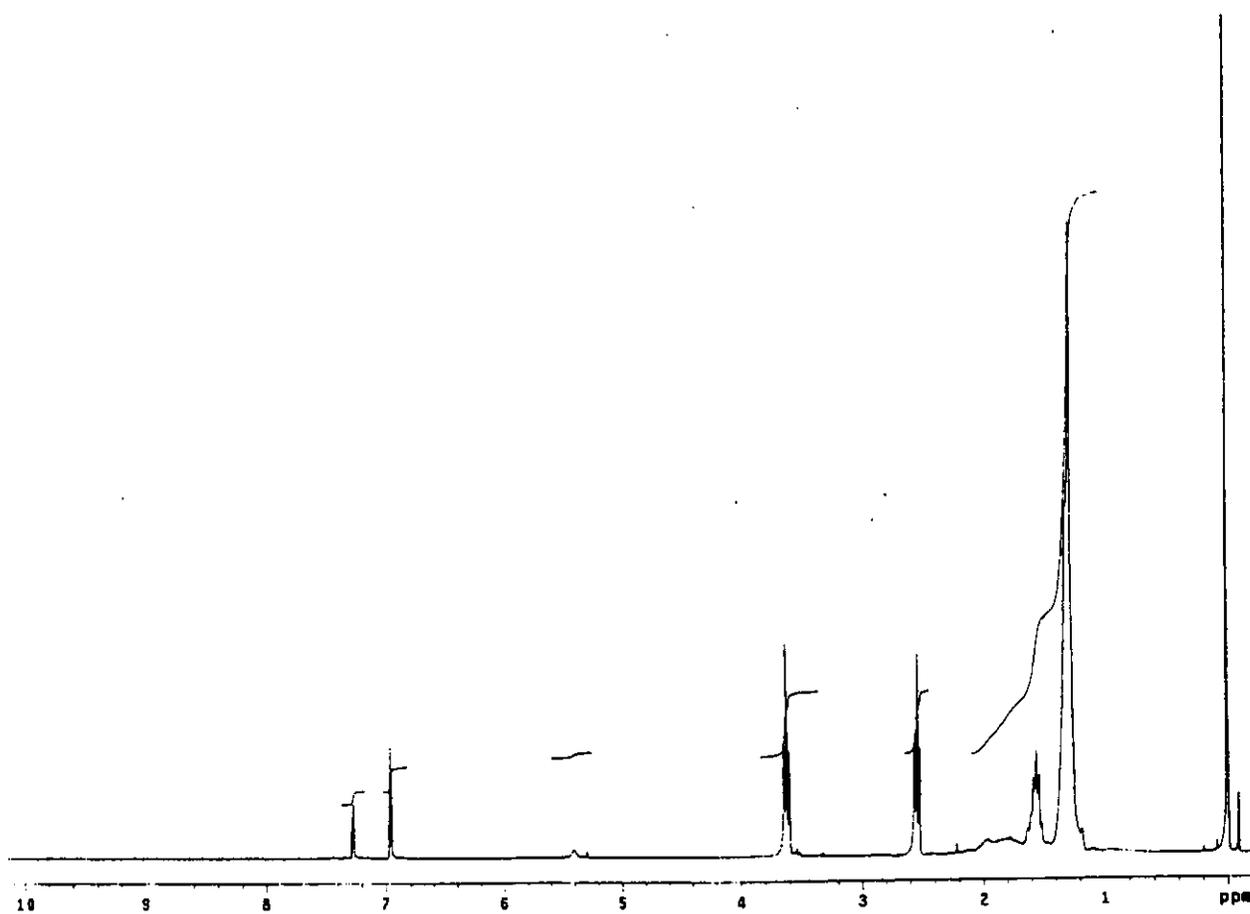
Espectro 8: Espectro FTIR do 3-[12-(*p*-metoxifenoxi)dodecil]tiofeno.



Espectro 9: Espectro RMN- $^1\text{H}$  do 3-(10-bromodecil)tiofeno.



Espectro 10: Espectro RMN- $^1\text{H}$  do 3-(12-bromododecil)tiofeno.



Espectro 11: Espectro RMN-<sup>1</sup>H de 3-(10-hidroxidecil)tiofeno.