

## INFLUÊNCIA DO MÉTODO DE DEPOSIÇÃO NAS PROPRIEDADES DE DISPOSITIVOS ELETROCRÔMICOS BASEADOS EM PEDOT

DA SILVA, Ana Julia Cavalcante<sup>1D</sup>; RIBEIRO, Adriana Santos<sup>2D</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal de Alagoas (UFAL), Programa de Pós-graduação em Materiais, Campus A. C. Simões, Maceió, Alagoas, ajcavalcante13@hotmail.com.

<sup>2</sup> Universidade Federal de Alagoas (UFAL), Programa de Pós-graduação em Materiais, Campus A. C. Simões, Maceió, Alagoas, drisbeiro@gmail.com.

### RESUMO

Foram construídos e caracterizados dois dispositivos eletrocrômicos com diferentes combinações de eletrodos utilizando-se o eletrólito sólido polimérico poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) (P(EPI-EO)) + LiClO<sub>4</sub>. O poli(DNBP-co-EDOT) foi empregado como eletrodo primário e o PEDOT depositado eletroquimicamente ou PEDOT depositados por spray como eletrodo secundário, a fim de investigar qual método de deposição fornece o eletrodo secundário que proporcionará os melhores resultados dos parâmetros eletrocrômicos como: contraste cromático, eficiência coulômbica e eficiência eletrocrômica.

**PALAVRAS-CHAVE:** copolímero; electrocromismo; dispositivos eletrocrômicos.

### 1. INTRODUÇÃO

Um dos principais desafios na obtenção de novos materiais poliméricos eletrocrômicos tem sido o controle de sua coloração através da modificação estrutural da cadeia principal e/ou do grupo substituinte, ou ainda através da copolimerização. A copolimerização pode resultar em uma combinação interessante das propriedades de cada polímero utilizado, resultando em materiais com novas cores, diferentes daquelas encontradas nos polímeros precursores.<sup>1</sup>

Sendo assim, foi preparado um copolímero baseado em um derivado de pirrol, o (R)-(-)-N-(3,5-dinitrobenzoi- $\alpha$ -fenilglicinato de 3-(1-pirrolil)propila, DNBP, e um derivado de tiofeno, o 3,4-etilenodioxítiofeno, EDOT.<sup>2</sup> O poli(DNBP) vem sendo investigado pelo grupo como um material que apresenta características interessantes para aplicação em capacitores ou ainda em dispositivos eletrocrômicos.<sup>3</sup> O EDOT foi escolhido como co-monômero por formar um polímero que apresenta baixa energia de *gap*, alta estabilidade e boa condutividade. O filme de copolímero apresenta três colorações diferentes (marrom, verde e azul), dependendo do seu estado de oxidação.

Neste trabalho, foram construídos e caracterizados dois dispositivos eletrocrômicos com diferentes combinações de eletrodos utilizando-se o eletrólito sólido polimérico poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) (P(EPI-EO)) + LiClO<sub>4</sub>. O poli(DNBP-co-EDOT) foi empregado como eletrodo primário e o PEDOT depositado eletroquimicamente ou PEDOT depositados por spray como eletrodo secundário, a fim de investigar qual método de deposição fornece o eletrodo secundário que proporcionará os melhores resultados dos parâmetros eletrocrômicos.

### 2. METODOLOGIA

*Síntese eletroquímica do poli(3,4-etilenodioxítiofeno), PEDOT:*

A deposição dos filmes de PEDOT sobre eletrodos ITO (*Indium Tin Oxide*, área = 1,0 cm<sup>2</sup>, R<sub>s</sub> ≤ 10 Ω cm; Delta Technologies) foi realizada utilizando um galvanostato/potenciostato Autolab PGSTAT30. Como eletrodo de referência foi usado um eletrodo de Ag/Ag<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>CN) e como contra-eletrodo foi usada uma placa de Platina (área = 1,0 cm<sup>2</sup>). A concentração do monômero EDOT foi de 0,01 mol L<sup>-1</sup> em um eletrólito suporte constituído de uma solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> em CH<sub>3</sub>CN.

Os filmes de PEDOT foram depositados através do método galvanostático ( $j = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ ) com carga de deposição de  $10 \text{ mC cm}^{-2}$ . Após o processo de eletrodeposição, os eletrodos modificados foram lavados com  $\text{CH}_3\text{CN}$  para remoção de eletrólitos e de oligômeros da superfície.

*Preparação do filme de poli(3,4-etilenodioxitiofeno), PEDOT por spray:*

Filmes finos de PEDOT foram obtidos a partir de uma suspensão aquosa comercial de poli(3,4-etilenodioxitiofeno)/poli(estireno sulfonato), onde foram utilizados 10 mL de solução para depositar 20 eletrodos de ITO com área de  $3 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$  por spray, utilizando uma bomba de ar comprimido. Os eletrodos de ITO foram marcados com fita adesiva, a fim de utilizar apenas a área de  $1 \text{ cm}^2$ . Foram realizados experimentos de cronoamperometria de duplo salto de potencial nos eletrodos modificados com poli(DNBP-co-EDOT), PEDOT eletrodepositado e PEDOT depositado por spray, para avaliar as cargas de oxidação e de redução de cada um deles.

*Montagem e Caracterização dos Dispositivos Eletrocrômicos (DEC)*

Os DEC são formados por um eletrólito, que pode ser líquido, sólido ou gel, um ou dois materiais eletrocrômicos e substratos transparentes nos quais o material eletrocrômico se encontra depositado. O eletrólito utilizado foi uma solução contendo o copolímero poli(epicloridrina-co-óxido de etileno), P(EPI-EO), contendo  $\text{LiClO}_4$ . Como materiais eletrocrômicos foram utilizados o poli(DNBP-co-EDOT), como eletrodo primário conectado ao eletrodo de trabalho e o PEDOT eletrodepositado ou depositado por spray, como eletrodo complementar ligado ao contra-eletrodo. Os dispositivos foram montados com as seguintes configurações:

ITO | poli(DNBP-co-EDOT) || P(EPI-EO) /  $\text{LiClO}_4$  || PEDOT eletrodepositado | ITO

ITO | poli(DNBP-co-EDOT) || P(EPI-EO) /  $\text{LiClO}_4$  || PEDOT depositado por spray | ITO

Para a caracterização espectroeletroquímica dos dispositivos eletrocrômicos, estes foram adequadamente adaptados no espectrofotômetro de modo que o feixe de luz os atravessasse perpendicularmente. O eletrodo modificado com poli(DNBP-co-EDOT) (eletrodo primário) foi conectado como eletrodo de trabalho e o PEDOT (eletrodo secundário) foi conectado como contra-eletrodo em curto-circuito à conexão do eletrodo de referência do potenciostato. Para aquisição dos parâmetros eletrocrômicos (contraste cromático, eficiência coulômbica e eficiência eletrocrômica), foram realizados experimentos de espectrocronoamperometria de duplo salto de potencial, utilizando o mesmo sistema mencionado anteriormente, sendo que os parâmetros utilizados foram  $E_{\text{inicial}} = 1,5$  e  $E_{\text{final}} = -1,5 \text{ V}$ ,  $t_{\text{salto}} = 20 \text{ s}$  e  $\lambda = 600 \text{ nm}$ . Nas medidas espectroscópicas dos DEC, foi utilizado como “branco” uma montagem com a seguinte configuração: ITO | P(EPI-EO) +  $\text{LiClO}_4$  | ITO.

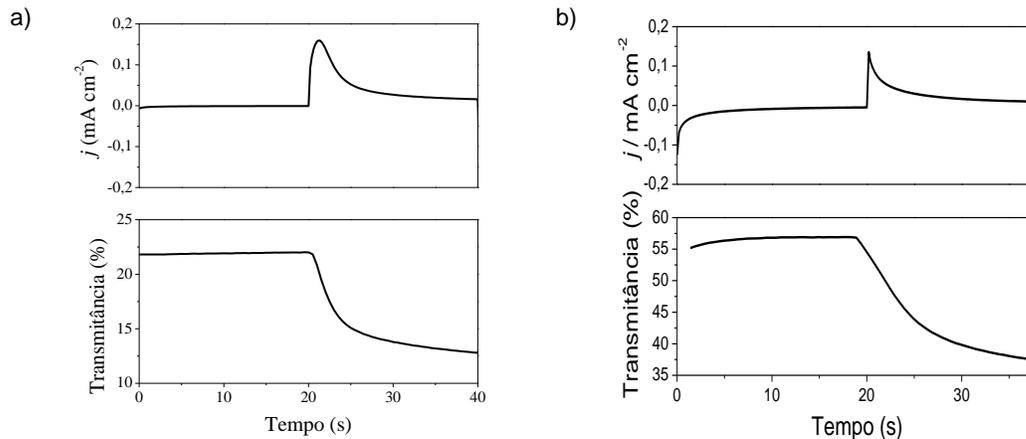
### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nos estudos de cronoamperometria foram registrados espectros para observar a variação de transmitância em  $\lambda = 600 \text{ nm}$  para o DEC com o PEDOT eletrodepositado e em  $\lambda = 620 \text{ nm}$  para o DEC com PEDOT depositado por spray, simultaneamente aos saltos de potencial. A partir dos gráficos de transmitância foi obtido o contraste cromático e através dos gráficos de cronoamperometria de duplo salto de potencial foi obtida a eficiência coulômbica no primeiro ciclo, visto que foram realizados 500 ciclos. A Figura 1 mostra os resultados obtidos para o DEC com o PEDOT eletrodepositado e o DEC com PEDOT depositado por spray.

O DEC com PEDOT eletrodepositado apresentou um contraste cromático ( $\Delta\%T$ ) em  $\lambda = 600 \text{ nm}$  de cerca de 13,5% com variação de coloração perceptível entre os dois estados (claro e escuro). A eficiência coulômbica (EC) no 1º ciclo foi de 25,5 %, entretanto, espera-se que a EC desses dispositivos sejam próximas a 100% para maior estabilidade do DEC em relação aos ciclos de carga e descarga. A eficiência de coloração ( $\eta$ ) foi calculada com base na relação entre a densidade óptica ( $\Delta OD$ ) pela carga injetada durante o processo redox, sendo encontrado  $\eta \sim 260 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ .

Já o DEC com PEDOT depositado por spray apresentou coloração perceptível entre os estados claro e escuro com  $\Delta\%T$  igual a 17,7% em  $\lambda = 620$  nm. A EC no 1º ciclo foi de 71,9% e a  $\eta$  de oxidação foi cerca de 341  $\text{cm}^2 \text{C}^{-1}$ .

Figura 1 - Variação de transmitância em a)  $\lambda = 600$  nm e cronoamperograma em  $E_1 = -1,5$  V e  $E_2 = 1,5$  V vs. PEDOT eletrodepositado e b)  $\lambda = 620$  nm e cronoamperograma em  $E_1 = -1,5$  V e  $E_2 = 1,5$  V vs. PEDOT depositado por spray.



A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos para o DEC com PEDOT eletrodepositado e para o DEC com PEDOT depositado por spray.

Tabela 1 - Parâmetros eletrocromicos para o DEC com PEDOT eletrodepositado e para o DEC com PEDOT depositado por spray.

DEC	$\Delta T$ %	EC %	$\eta_{\text{oxid}}$
PEDOT eletrodepositado	13,5	25,5	260 $\text{cm}^2 \text{C}^{-1}$
PEDOT depositado por spray	17,7	71,9	341 $\text{cm}^2 \text{C}^{-1}$

#### 4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos até o momento mostram que o copolímero obtido apresentou características interessantes para aplicação na construção de um DEC. É de fundamental importância o ajuste adequado das cargas de cada eletrodo eletrocromico para a otimização do sistema no que diz respeito ao seus parâmetros eletrocromicos, incluindo a estabilidade. Pode-se notar que o eletrodo secundário que apresentou os melhores resultados dos parâmetros eletrocromicos foi o PEDOT depositado por spray. Outra vantagem é a montagem do DEC sob condições atmosféricas e, devido ao uso do eletrólito polimérico, o mesmo não necessita de vedação.

#### Agradecimentos

CNPq, CAPES, BRASKEM, FAPEAL e CTI Renato Archer.

#### 5. REFERÊNCIAS

1. S. Varis; M. Ak; I.M. Akhmedov; C. Tanyeli; L. Toppare *J. Elect. Chem.* 2007, 603, 8.
2. C.S. Ana Julia; M.F.F. Suzany; P.S. Diego; N., Marcelo; T. Josealdo; S.R Adriana *Sol. Ener. Mater. & Sol. Cells* 2012, 103, 108.
3. L.M.O. Ribeiro; J.Z. Auad; Jr. J.G. Silva; M. Navarro; A. Mirapalheta; C. Fonseca; S. Neves; J. Tonholo; A.S. Ribeiro *J. Power Sources.* 2008, 177, 669.