



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA

ANA JÚLIA CAVALCANTE DA SILVA

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE UM COPOLÍMERO
MULTIELETROCRÔMICO PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS ÓPTICOS**

Maceió – AL

2012

ANA JÚLIA CAVALCANTE DA SILVA

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE UM COPOLÍMERO
MULTIELETROCRÔMICO PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS ÓPTICOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, como requisito para obtenção do título de mestre em Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Adriana Santos
Ribeiro

Maceió – AL

2012

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecária Responsável: Fabiana Camargo dos Santos

S586p Silva, Ana Júlia Cavalcante da.
Preparação e caracterização de um copolímero multieletrocromico para aplicação em dispositivos ópticos / Ana Júlia Cavalcante da Silva. – 2012.
106 f. : il., grafs., tabs.

Orientadora: Adriana Santos Ribeiro.
Dissertação (Mestrado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2012.

Bibliografia: f. 100-106.

1. Copolimerização. 2. Poli(DNPBP-CO-EDOT). 3. Dispositivos eletrocromicos. I. Título.

CDU: 547.7:544



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E
BIOTECNOLOGIA

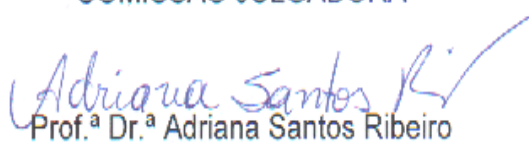


BR 104 Km14, Campus A. C. Simões
Cidade Universitária, Tabuleiro dos Martins
57072-970, Maceió-AL, Brasil
Fone: (82) 3214-1384
Email: ppgqb.ufal@gmail.com

FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação de Mestrado de **Ana Júlia Cavalcante da Silva**, intitulada: **“Preparação de um Copolímero Multieletocrômico para Aplicação em Dispositivos Ópticos”**, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas em 28 de junho de 2012, às 14h, na Sala de Reuniões do Instituto de Química da UFAL.

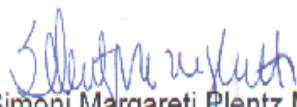
COMISSÃO JULGADORA



Prof.^a Dr.^a Adriana Santos Ribeiro
Orientadora/Presidenta – PPGQB/IQB/UFAL



Prof.^a Dr.^a Silvia Beatriz Beger Uchôa
CTEC/UFAL



Prof.^a Dr.^a Simoni Margareti Plentz Meneghetti
PPGQB/IQB/UFAL

Não sei por que você se foi
Quantas saudades eu senti
E de tristezas vou viver
E aquele adeus não pude dar...
E eu ...
Gostava tanto de você
Gostava tanto de você ...
Gostava Tanto de Você, Édson Trindade.

*Em homenagem a minha segunda mãe
Maria do Socorro, que nos deixou de
maneira tão triste...*

09/11/2010

AGRADECIMENTOS

Ao meu bom Deus, por iluminar e proteger o meu caminho.

Aos meus pais, Genaldi e Manoel, pelo amor e apoio incondicional.

Ao meu namorado, Elton Elias pelo carinho e companheirismo.

À Profa. Dra. Adriana Santos Ribeiro, pela atenção, confiança, muita paciência e, sobretudo, pela oportunidade concedida;

Às minhas amigas Dayanne, Judy e Myka por todo o apoio e amizade.

À Andresa pela amizade construída, pelo carinho, confiança e por todos os conselhos dados.

À Anny pelas brincadeiras, pelo carinho, atenção e por sempre atender os meus pedidos para desenhar as estruturas, esquemas e gráficos dessa dissertação.

À Wanessa por todas as palavras de conforto e conselhos dados nos momentos mais difíceis.

Ao Nereu por sempre atender os meus pedidos para fazer o download de filmes e seriados.

À Suzany pela ajuda na parte experimental deste trabalho e pela experiência como minha aluna de Iniciação Científica.

À minha querida Fátima por toda a preocupação e amizade.

Ao Gleidson por sempre atender os meus pedidos para lavar os eletrodos ITO.

À todos os colegas do Grupo Polímeros e do Laboratório de Eletroquímica pelas trocas de conhecimentos e experiências.

Aos professores Dr Marcelo Navarro e Dr Severino Alves Junior pela importante cooperação no desenvolvimento deste trabalho e acolhimento em seus laboratórios na Universidade Federal de Pernambuco - UFPE.

À Jéssica pela síntese do DNBP.

Ao Eduardo e Elaine pelas medidas de MEV.

Ao Diego de Paula pelos cálculos computacionais.

Ao Prof. Dr Petrus Santa Cruz por ceder gentilmente o software (SpectraLux[®]).

À Profa. Dra. Ana Flávia Nogueira (IQ/UNICAMP) pela doação do eletrólito.

Ao INCT-INAMI pelo apoio financeiro durante as viagens para Recife e para congressos.

Aos professores, técnicos e corpo administrativo do Instituto de Química e Biotecnologia.

Aos velhos e novos amigos, bem como os familiares que de alguma forma colaboraram para a realização deste trabalho.

À CAPES pela bolsa concedida.

“Saudade é o amor que fica!”

Anjinho do Médico Oncologista Rogério Brandão

RESUMO

A copolimerização de monômeros diferentes é uma alternativa interessante para combinar as propriedades dos homopolímeros como também produzir novas cores, visando aplicações eletrocromáticas. A síntese eletroquímica do poli(DNBP-co-EDOT) foi alcançada com sucesso pelos métodos potenciodinâmico e galvanostático na superfície do eletrodo. Durante a deposição do copolímero foi observado que o método potenciodinâmico formava filmes não homogêneos devido a presença de sítios de nucleação isolados. Em contra partida os filmes depositados pelo método galvanostático apresentaram-se homogêneos e aderentes à superfície do eletrodo. Os filmes de poli(DNBP), poli(DNBP-co-EDOT) e PEDOT foram caracterizados através da técnica de espectroscopia de infravermelho, confirmando a presença dos principais grupos funcionais dos homopolímeros no copolímero formado. Durante a caracterização eletroquímica por voltametria cíclica dos homopolímeros e do copolímero foi possível observar que o poli(DNBP-co-EDOT) possui características intermediárias aos voltamogramas dos homopolímeros, apresentando um voltamograma característico de um dispositivo capacitivo e exibindo três cores distintas dependendo do potencial aplicado, além de apresentar uma alta absorção na região do infravermelho próximo. Os filmes de poli(DNBP), poli(DNBP-co-EDOT) e PEDOT caracterizados por MEV apresentaram morfologias diferentes, confirmando a copolimerização. Os filmes de poli(DNBP-co-EDOT) com $Q_{dep} = 30, 45$ e 60 mC cm^{-2} foram caracterizados por técnicas espectroeletroquímicas, onde apresentaram uma eficiência coulômbica de aproximadamente 80 %, contraste cromático da ordem de 30 % em $\lambda = 585 \text{ nm}$ e 50 % em $\lambda = 1065 \text{ nm}$ e eficiência eletrocromática na faixa de 177 C cm^{-2} para a redução e $79,7 \text{ C cm}^{-2}$ para a oxidação. Comparando estes valores com os dados para o poli(DNBP) pode-se confirmar que os filmes de poli(DNBP-co-EDOT) mostraram melhores propriedades eletrocromáticas e são promissores como camada ativa em dispositivos optoeletrônicos, tais como *displays* e janelas inteligentes. Foram construídos dispositivos eletrocromáticos usando o poli(DNBP-co-EDOT) como eletrodo eletrocromático e o PEDOT como eletrodo secundário. Os dispositivos apresentaram valores de $\Delta T\%$ próximos a 13% em $\lambda = 600 \text{ nm}$, com boa estabilidade até 500 ciclos de carga/descarga.

Palavras-chave: Copolimerização. poli(DNBP-co-EDOT). Dispositivos eletrocromáticos.

ABSTRACT

The copolymerization of different monomers is an interesting alternative to combine the properties of homopolymers as well as to obtain new colors in order to apply in electrochromic devices. The electrochemical synthesis of poly(DNBP-co-EDOT) was successfully achieved by the potentiodynamic and galvanostatic methods on the electrode surface. During the deposition of the copolymer it was observed that the films deposited by the potentiodynamic method were heterogeneous due to the presence of isolated nucleation sites. The films deposited by the galvanostatic method showed to be homogeneous and adherent to the electrode surface. The films of poly(DNBP), poly(DNBP-co-EDOT) and PEDOT were characterized by infrared spectroscopy technique, confirming the presence of major functional groups of the homopolymers in the structure of the copolymer. During electrochemical characterization by cyclic voltammetry of homopolymers and the copolymer it was possible to observe that the poly(DNBP-co-EDOT) has intermediate characteristics of the voltammograms of the homopolymers, showing a voltammogram characteristic of a capacitive device and displaying three different colors depending on the applied potential, besides having a high absorption in the near infrared region. The films of poly(DNBP), poly(DNBP-co-EDOT) and PEDOT characterized by SEM showed different morphologies, confirming the copolymerization. The films of poly(DNBP-co-EDOT) with $Q_{dep} = 30, 45$ and 60 mC cm^{-2} were characterized by spectroelectrochemical, which techniques presented a coulombic efficiency of approximately 80%, chromatic contrast on the order of 30% in $\lambda = 585 \text{ nm}$ and 50% in $\lambda = 1065 \text{ nm}$ and coloration efficiency in the range of 177 C cm^{-2} for the reduction and 79.7 C cm^{-2} for the oxidation. Comparing these values with the data for the poly(DNBP) can be confirm that the films of poly(DNBP-co-EDOT) showed better electrochromic properties and are promising as active layer in optoelectronic devices such as displays and smart windows. Electrochromic devices was constructed with poly(DNBP-co-EDOT) an electrochromic electrode and PEDOT as an secondary electrode. The devices showed values of chromatic contrast of 13%, with good stability up to 500 cycles of charging / discharging.

Keywords: Copolymerization. Poly(DNBP-co-EDOT). Electrochromic devices.

LISTA DE FIGURAS

| | | | |
|------------------|---|---|----|
| Figura 1 | - | Esquema representativo de um dispositivo eletrocromico. | 20 |
| Figura 2 | - | Esquema representativo mostrando os dois tipos básicos de dispositivos eletrocromicos: a) operando em modo transmissivo e b) operando em modo refletivo. | 22 |
| Figura 3 | - | Estrutura química dos polímeros condutores mais conhecidos | 27 |
| Figura 4 | - | Mecanismo de polimerização eletroquímica do pirrol, onde ocorrem acoplamentos do tipo cátion-radical/ cátion-radical. | 28 |
| Figura 5 | - | Visão geral das propriedades dos Polímeros condutores e as possíveis aplicações. | 31 |
| Figura 6 | - | Processo redox e mudança de coloração do polipirrol de acordo com o estado de oxidação. Na forma não-dopada (isolante) apresenta uma coloração amarelo-esverdeada, ao sofrer oxidação reversível a forma condutora, apresenta coloração azul-violeta com inserção de contra-íons. | 32 |
| Figura 7 | - | Esquema representativo da estrutura de bandas de um polímero condutor. | 33 |
| Figura 8 | - | Estrutura química do polaron e bipolaron para o polipirrol. | 34 |
| Figura 9 | - | Reação do Nylon 66. | 35 |
| Figura 10 | - | Estrutura química do PEDOT. | 39 |
| Figura 11 | - | Estrutura química do DNBP. | 41 |
| Figura 12 | - | Eletrodos utilizados na deposição eletroquímica dos filmes poliméricos. a) contanto elétrico de cobre, b) eletrodo de platina e c) eletrodo de Ag/Ag ⁺ em CH ₃ CN | 46 |
| Figura 13 | - | Foto da montagem da cela eletroquímica para os experimentos de deposição e caracterização eletroquímica: (1) eletrodo de referência, (2) eletrodo de trabalho e (3) contra-eletrodo | 47 |

| | | |
|--------------------|--|----|
| Figura 14 - | Estrutura do copolímero P(EPI-EO) | 46 |
| Figura 15 - | Representação do processo de montagem dos dispositivos electrocrômicos | 49 |
| Figura 16 - | VC da deposição potenciodinâmica (apenas o primeiro ciclo de deposição, o qual está relacionado ao <i>loop</i> de nucleação) do DNBP, da mistura 1:1 (mol/mol) DNBP e EDOT, e do EDOT sobre ITO em solução de $(C_4H_9)_4NBF_4$ em CH_3CN ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ | 55 |
| Figura 17 - | VC de A) poli(DNBP), B) mistura 1:1 (mol/mol) DNBP e EDOT, C) PEDOT sobre ITO em solução de $CH_3CN/(C_4H_9)_4NBF_4$ ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$), $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$ | 57 |
| Figura 18 - | Copolimerização eletroquímica do DNBP e EDOT | 58 |
| Figura 19 - | Cronopotenciograma obtido durante a deposição galvanostática do poli(DNBP), poli(DNBP-co-EDOT) e PEDOT sobre ITO em solução de $(C_4H_9)_4NBF_4$ em CH_3CN ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), $j = 1,0 \text{ mA cm}^{-2}$ com $Q_{dep} = 30 \text{ mC cm}^{-2}$. | 59 |
| Figura 20 - | Imagem dos filmes de poli(DNBP-co-EDOT) depositados pelos métodos: A) galvanostático e B) potenciodinâmico. | 61 |
| Figura 21 - | Espectros de FTIR por reflectância difusa do A) poli(DNBP), B) poli(DNBP-co-EDOT) e C) PEDOT depositado sobre Pt, no estado oxidado. u. a. = unidade arbitrária | 62 |
| Figura 22 - | Micrografias MEV dos filmes de A) poli(DNBP), B) poli(DNBP-co-EDOT) e C) PEDOT | 65 |
| Figura 23 - | VC do filmes de poli(DNBP), poli(DNBP-co-EDOT) e PEDOT em solução de $CH_3CN/(C_4H_9)_4NBF_4$ ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$), $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$ | 66 |
| Figura 24 - | VC do filme de poli(DNBP-co-EDOT) depositado pelo método galvanostático variando a velocidade de varredura ($v = 2, 5, 10, 20, 35, 50, 75, 100 \text{ mV s}^{-1}$). Detalhe: dependência das correntes de pico I_{pa} e I_{pc} com o aumento da velocidade de varredura | 69 |

- Figura 25 -** Variação dos espectros de absorção em função do comprimento de onda para o filme de poli(DNBP), usando $(C_4H_9)_4NBF_4$ como eletrólito, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ 71
- Figura 26 -** Variação dos espectros de absorção em função do comprimento de onda para o filme de PEDOT, usando $(C_4H_9)_4NBF_4$ como eletrólito, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. 72
- Figura 27 -** A) variação dos espectros de absorção em função do comprimento de onda e B) variação dos espectros de absorção em função do potencial aplicado para o filme de poli(DNBP-co-EDOT), usando $(C_4H_9)_4NBF_4$ como eletrólito, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. 73
- Figura 28 -** Cálculos TFD dos níveis HOMO e LUMO das estruturas geométricas otimizadas do poli(DNBP), poli(DNBP-co-EDOT) e PEDOT. 75
- Figura 29 -** VC do filme de poli(DNBP-co-EDOT) depositado pelo método galvanostático com $Q_{dep} = 30 \text{ mC cm}^{-2}$ 76
- Figura 30 -** As cores dos filmes de poli(DNBP), poli(DNBP-co-EDOT) e PEDOT nos estados reduzido e oxidado. 78
- Figura 31 -** Diagrama CIE e as coordenadas de cor para o poli(DNBP-co-EDOT) 79
- Figura 32 -** Variação de transmitância em $\lambda = 585 \text{ nm}$ (—) e 1065 nm (---), e cronoamperometrias com $E_1 = -0,5 \text{ V}$ e $E_2 = 0,5 \text{ V}$, para o filme de poli(DNBP-co-EDOT) com $Q_{dep} = 30 \text{ mC cm}^{-2}$ 80
- Figura 33 -** Variação de transmitância em $\lambda = 585 \text{ nm}$ (—) e 1065 nm (---), e cronoamperometrias com $E_1 = -0,5 \text{ V}$ e $E_2 = 0,5 \text{ V}$, para o filme de poli(DNBP-co-EDOT) com $Q_{dep} = 45 \text{ mC cm}^{-2}$ 81
- Figura 34 -** Variação de transmitância em $\lambda = 585 \text{ nm}$ (—) e 1065 nm (---), e cronoamperometrias com $E_1 = -0,5 \text{ V}$ e $E_2 = 0,5 \text{ V}$, para o filme de poli(DNBP-co-EDOT) com $Q_{dep} = 60 \text{ mC cm}^{-2}$. 82

| | | |
|--------------------|---|----|
| Figura 35 - | Cronoamperograma ilustrativo representando o método usado para calcular as cargas Q_{oxi} e Q_{red} | 84 |
| Figura 36 - | Cargas anódica e catódica em função do número de ciclos. (—○—) Q_{red} e (—□—) Q_{oxi} para os filmes de poli(DNBP-co-EDOT) com: a) 30 mC cm^{-2} , b) 45 mC cm^{-2} e c) 60 mC cm^{-2} . 1 ciclo corresponde a um salto de potencial | 85 |
| Figura 37 - | Gráfico ilustrativo representando a maneira como τ foi estimado | 87 |
| Figura 38 - | Cronoamperogramas dos filmes de a) poli(DNBP-co-EDOT) e b) PEDOT usados no cálculo das cargas Q_{oxi} e Q_{red} para construção de um dos dispositivos | 90 |
| Figura 39 - | VC do DEC D3 vs. PEDOT, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ | 92 |
| Figura 40 - | Espectros de absorção do DEC D3 registrados simultaneamente à VC | 93 |
| Figura 41 - | As cores do DEC no estado reduzido e oxidado | 94 |
| Figura 42 - | Varição de transmitância em $\lambda = 600 \text{ nm}$ e cronoamperograma | 95 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|-----------------|--|----|
| Tabela 1 | - Características necessárias para um dispositivo eletrocromico ser aplicado em <i>displays</i> , espelhos retrovisores e janelas eletrocromicas. | 22 |
| Tabela 2 | - Frequências características (cm^{-1}) para o poli(DNBP), poli(DNBP-co-EDOT) e PEDOT. | 63 |
| Tabela 3 | - Valores de E_{pa} e E_{pc} dos filmes de poli(DNBP), poli(DNBP-co-EDOT) e PEDOT, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. | 67 |
| Tabela 4 | - Propriedades ópticas e eletroquímicas do poli(DNBP), poli(DNBP-co-EDOT) e PEDOT. | 77 |
| Tabela 5 | - Contraste cromático nos comprimentos de onda de 585 nm e 1065 nm dos filmes de poli(DNBP-co-EDOT) com $Q_{dep} = 30, 45$ e 60 mC cm^{-2} . | 83 |
| Tabela 6 | - Eficiência coulômbica em função do número de ciclos dos filmes de poli(DNBP-co-EDOT) com $Q_{dep} = 30, 45$ e 60 mC cm^{-2} . | 86 |
| Tabela 7 | - Tempo de resposta eletrocromica dos filmes de poli(DNBP-co-EDOT) com $Q_{dep} = 30, 45$ e 60 mC cm^{-2} . | 88 |
| Tabela 8 | - Eficiência eletrocromica dos filmes de poli(DNBP-co-EDOT) com $Q_{dep} = 30, 45$ e 60 mC cm^{-2} . | 89 |
| Tabela 9 | - Cargas de oxidação e redução dos filmes usados na montagem dos dispositivos eletrocromicos | 91 |

LISTA DE ABREVIATURAS

| | |
|-----------------------------------|--|
| CIE | <i>International Commission on Illumination</i> |
| DEC | Dispositivo eletrocrômico |
| DNBP | (R)-(-)-3-(1-pirrolil)propil-N-(3,5-dinitrobenzoil)- α -fenilglicinato |
| E | Potencial |
| EC | Eficiência coulômbica |
| EDOT | 3,4 etilenodióxitiofeno |
| E_g | <i>gap</i> de energia |
| E_g^{el} | <i>gap</i> de energia eletroquímico |
| E_g^{op} | <i>gap</i> de energia óptico |
| E_{pa} | Potencial de pico anódico |
| E_{pc} | Potencial de pico catódico |
| FTIR | Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier |
| HOMO | Orbital molecular de maior energia ocupado (<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>) |
| ITO | Óxido de índio dopado com estanho |
| I_p | Corrente de pico |
| OLED | Diodo emissor de luz orgânico (<i>Organic Light Emitting Diode</i>) |
| LUMO | Orbital molecular de menor energia desocupado (<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>) |
| MEV | Microscopia Eletrônica de Varredura |
| MFA | Microscopia de Força Atômica |
| PEDOT | Poli(3,4-etilenodioxítiofeno) |
| P(EPI-EO) | Poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) |

| | |
|-------------|--------------------------------------|
| PICs | Polímeros intrinsecamente condutores |
| Pt | Platina |
| Q | Carga elétrica |
| Qdep | Carga de deposição |
| Qoxi | Cargas de oxidação |
| Qred | Cargas de redução |
| Rms | Rugosidade média quadrática |
| TFD | Teoria funcional da densidade |
| THF | Tetrahidrofurano |
| UV | Ultravioleta |
| V | Volts |
| VC | Voltametria cíclica |

LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|---------------|-----------------------------------|
| A | Ampères |
| cm | Centímetros |
| eV | Eletrovolts |
| g | Gramas |
| h | Constante de Planck |
| j | Densidade de corrente |
| m | Metro |
| mA | Miliampères |
| mC | Milicoulomb |
| mL | Mililitro |
| mV | Milivolts |
| η | Eficiência eletrocromática |
| s | Segundos |
| t | Tempo |
| τ | Tempo de resposta eletrocromática |
| V | Volts |
| μL | Microlitros |
| $\Delta\%T$ | Contraste cromático |

| | |
|-------------------------|--|
| λ | Comprimento de onda |
| λ_c | Comprimento de onda de corte |
| $\lambda_{m\acute{a}x}$ | Comprimento de onda de máxima absorção |
| v | Velocidade de varredura de potencial |

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| 1 INTRODUÇÃO | 19 |
| 1.1 Dispositivos Eletrocrômicos | 20 |
| 1.2 Materiais Eletrocrômicos | 23 |
| 1.3 Polímeros Condutores | 25 |
| 1.4 Copolímeros | 35 |
| 1.4.1 Poli 3,4-etilenodioxitiofeno (PEDOT) | 38 |
| 1.4.2 Poli (R)-(-)-N-(3,5-dinitrobenzoil)- α -fenilglicinato de 1-(3-pirrolil)propila (poli DNBP). | 40 |
| 2 OBJETIVOS | 43 |
| 2.1 Gerais | 43 |
| 2.2 Específicos | 43 |
| 3 EXPERIMENTAL | 44 |
| 3.1 Materiais e reagentes | 44 |
| 3.1.1 Materiais | 44 |
| 3.1.2 Reagentes | 44 |
| 3.1.3 Equipamentos | 44 |
| 3.2 Preparações auxiliares | 45 |
| 3.2.1 Tratamento dos eletrodos ITO com Extran | 45 |
| 3.2.2 Limpeza dos eletrodos de referência e contra-eletrodo | 45 |
| 3.3 Montagem da cela eletroquímica | 46 |
| 3.4 Eletrodeposição dos filmes de poli(DNBP-co-EDOT) | 47 |
| 3.5 Eletrodeposição dos filmes de poli(DNBP) e PEDOT | 47 |
| 3.6 Preparação do eletrólito polimérico | 48 |
| 3.7 Montagem dos dispositivos eletrocrômicos | 49 |
| 3.8 Caracterização dos filmes de poli(DNBP-co-EDOT) | 50 |

| | |
|---|-----------|
| 3.8.1 Caracterização por FTIR (reflectância difusa) | 50 |
| 3.8.2 Caracterização por Microscopia de Eletrônica de Varredura | 50 |
| 3.8.3 Caracterização eletroquímica | 50 |
| 3.8.4 Cálculos Teóricos | 51 |
| 3.8.5 Caracterização Espectroeletroquímica | 51 |
| 3.9 Caracterização dos Dispositivos Eletrocromicos | 52 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES | 54 |
| 4.1 Eletrodeposição dos filmes de poli(DNBP), poli(DNBP-co-EDOT) e PEDOT | 54 |
| 4.2 Caracterização dos filmes de poli(DNBP), poli(DNBP-co-EDOT) e PEDOT | 61 |
| 4.2.1 Caracterização por FTIR (reflectância difusa) | 61 |
| 4.2.2 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura | 64 |
| 4.2.3 Caracterização Eletroquímica | 66 |
| 4.2.4 Caracterização Espectroeletroquímica | 70 |
| 4.2.5 Cálculos Teóricos | 74 |
| 4.3 Propriedades eletrocromicas dos filmes de poli(DNBP-co-EDOT) depositados pelo método galvanostático com $Q_{dep} = 30, 45$ e 60 mC cm^{-2} | 79 |
| 4.4 Dispositivos Eletrocromicos | 89 |
| 4.4.1 Montagem dos Dispositivos Eletrocromicos | 90 |
| 4.4.2 Caracterização dos Dispositivos Eletrocromicos | 91 |
| 5 CONCLUSÕES | 97 |
| 6 PERSPECTIVAS | 99 |
| REFERÊNCIAS | 97 |

1 INTRODUÇÃO

O interesse no desenvolvimento de novas tecnologias alternativas para melhor aproveitamento de energia elétrica vem se intensificando nos últimos anos. Sendo assim, há uma grande motivação, tanto a nível acadêmico como industrial, direcionada à tecnologia de *displays* e dispositivos eletrocromáticos no intuito de aumentar a eficiência do uso e/ou consumo de energia elétrica.

O avanço na tecnologia de *displays*, que apresentam espessuras cada vez menores, aplicados a monitores de TV, celulares, computadores e outros, é de fundamental importância para o aprimoramento de seus componentes. Este desenvolvimento proporciona diminuição dos custos de processabilidade e fabricação dos dispositivos, além de melhor desempenho e maior durabilidade, com redução do consumo de energia elétrica do produto final.

Os dispositivos eletrocromáticos apresentam coloração variável conforme a aplicação de potencial elétrico. Dependendo do comprimento de onda no qual o material absorve energia, estas alterações de cor podem filtrar de maneira seletiva a radiação solar, atenuando o ingresso de raios infravermelhos em construções e edificações. Desta forma, é possível controlar os efeitos da radiação na região do infravermelho próximo nos ambientes internos. Neste caso, dispositivos construídos a partir de materiais com capacidade de regular a luminosidade e o calor em ambientes fechados, contribuem para que o consumo de energia elétrica também seja diminuído, tendo em vista uma necessidade menor de uso de lâmpadas para iluminação e de aparelhos de condicionamento de ar para manter o ambiente a uma temperatura agradável.

Sendo assim, a busca por materiais capazes de atuar na construção de *displays* ou ainda como reguladores da luminosidade e do aquecimento interno de ambientes é de fundamental interesse para aplicação em novas tecnologias na área de optoeletrônica.

1.1 Dispositivos Eletrocrômicos

Os materiais eletrocrômicos geralmente são depositados sobre substratos transparentes recobertos com uma camada condutora de óxido de índio dopado com estanho (ITO) e técnicas eletroquímicas, tais como voltametria cíclica, coulometria e cronoamperometria são utilizadas *in situ* com medições espectroscópicas para a caracterização de tais eletrodos modificados (SOMANI e RADHAKRISHNAN, 2002).

Os dispositivos eletrocrômicos (DEC) são constituídos por cinco camadas como mostrado na **Figura 1**, estes atuam basicamente como uma célula eletroquímica na qual o eletrodo de trabalho (filme eletrocrômico) é separado do contra-eletrodo (filme opticamente passivo ou eletroquimicamente complementar) por um eletrólito sólido, líquido ou gel transparente e a mudança de coloração ocorre devido aos processos de carga e descarga da célula eletroquímica mediante aplicação de um potencial (BEAUJUGE e REYNOLDS, 2010; GAZOTTI *et al*, 2001).

Figura 1 - Esquema representativo de um dispositivo eletrocrômico.



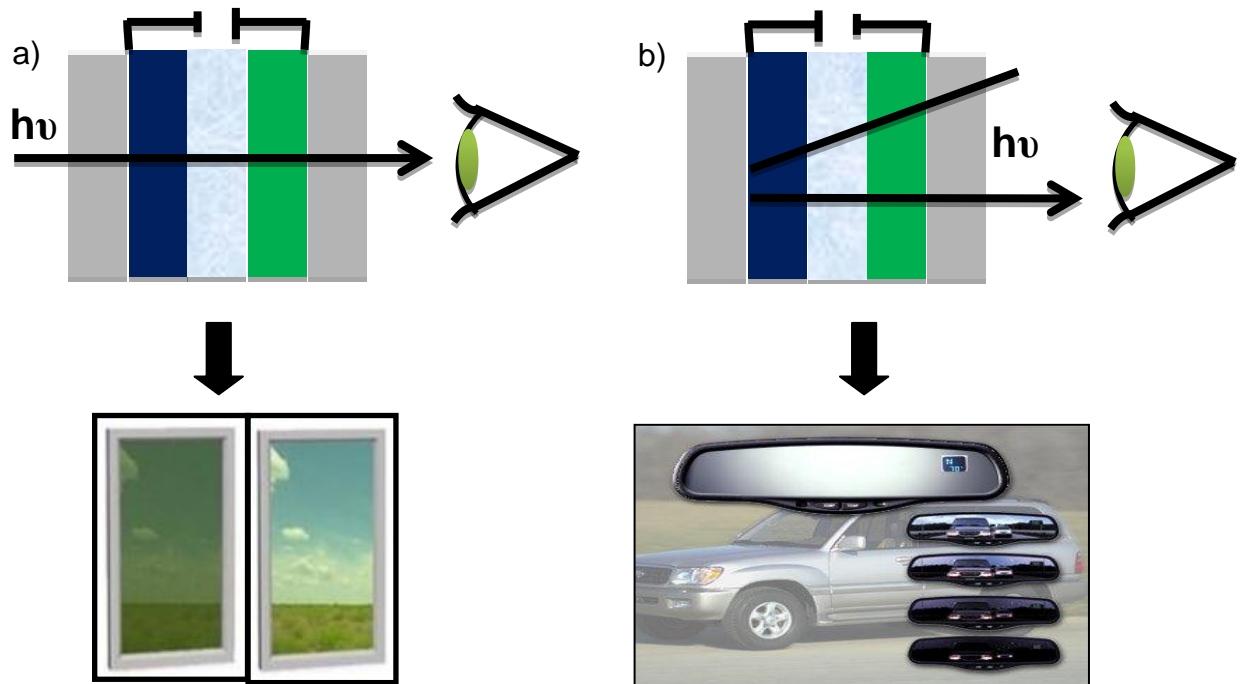
Fonte: Autora, 2012 - Adaptação de BEAUJUGE e REYNOLDS, 2010.

Materiais que se tornam coloridos quando oxidados são chamados de materiais eletrocromicos anódicos e aqueles que se tornam coloridos quando são reduzidos são chamados de materiais eletrocromicos catódicos, sendo que existem alguns materiais que podem apresentar coloração catódica e anódica (MASTRAGOSTINO, 1993). Quando se utiliza dois materiais eletrocromicos complementares no DEC, um deles se oxida e o outro se reduz e seus estados coloridos e descoloridos coincidem.

Desse modo, na construção de um DEC, um dos materiais ativos eletroquimicamente deve possuir coloração anódica (material no seu estado oxidado) e o outro, quando existir, deve possuir coloração catódica (material no estado reduzido) (OLIVEIRA *et al*, 2000). O eletrólito sólido, líquido ou gel deve ser um condutor iônico de forma que os íons contrabalanceiem as cargas injetadas (GAZOTTI *et al*, 2001).

Dependendo dos materiais utilizados, os DEC podem operar de dois modos diferentes: através da reflexão da luz, os quais encontram aplicação na indústria automotiva como tetos solares, espelhos retrovisores, vidros ou para-brisas e em outros setores tecnológicos como na construção de *displays* e óculos eletrocromicos, ou através da transmissão de luz ou calor, cujas as aplicações mais visadas encontram-se na indústria arquitetônica onde os DEC podem ser usados como janelas eletrocromicas para controlar a luminosidade e a troca de calor com o ambiente externo (DE PAOLI e GAZOTTI, 2002; PIERRE e REYNOLDS, 2010). A **Figura 2** mostra o principio de funcionamento desses dois modos de operação dos DECs.

Figura 2 - Esquema representativo mostrando os dois tipos básicos de DEC: a) operando em modo transmissivo e b) operando em modo refletivo.



Fonte: Autora, 2012 - Adaptação de GAZOTTI *et al.*, 2001.

Na **Tabela 1** são mostradas as características desejáveis para que um DEC possa ser aplicado em *displays*, espelhos retrovisores e janelas eletrocromáticas.

Tabela 1 - Características necessárias para um DEC ser aplicado em *displays*, espelhos retrovisores e janelas eletrocromáticas.

| | Displays | Espelhos | Janelas |
|-------------------------------------|-----------------------------------|-----------------|-----------------------------------|
| Área / cm ² | 1 – 50 | 150 | 10 ⁴ - 10 ⁸ |
| nº de ciclos | 10 ⁶ - 10 ⁸ | 10 ⁵ | 10 ⁴ |
| Contraste Cromático ($\Delta\%$ T) | > 20 | > 20 | > 30 |
| Eficiência coulômbica (EC / %) | ~ 100 | ~ 100 | ~ 100 |
| Tempo de resposta / s | 0,1 – 10 | 1 – 10 | 10 - 10 ⁴ |
| Tempo de vida / anos | > 5 | > 5 | 10 – 20 |
| Cor | variável | neutra | neutra |

Fonte: Autora, 2012 - Adaptação de RAUH, 1999.

Nos últimos anos as indústrias estão mostrando grande interesse em relação ao desenvolvimento e produção em escala comercial de dispositivos eletrocromicos poliméricos. No grupo de Eletroquímica da Universidade Federal de Alagoas – UFAL foram montados DEC usando os seguintes materiais eletrocromicos poliméricos: poli(DNBP) e PEDOT, depositados sobre ITO/vidro e utilizado como condutor iônico o eletrólito polimérico poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) P(EPI-EO) com LiClO_4 na proporção 84:16, produzido por Daiso Co., Ltd. (Osaka) (DA SILVA *et al*, 2011).

1.2 Materiais Eletrocromicos

A produção industrial de materiais eletrocromicos é crescente, visando à aplicação nos diferentes tipos de dispositivos optoeletrônicos, pois esses possuem a propriedade de mudar sua coloração de forma reversível a partir de algum estímulo físico, tal como, quando expostos à luz visível ou ultravioleta, quando sofrem uma variação de temperatura, pela variação da pressão ou através de algum estímulo elétrico. Esta propriedade de alteração na cor do material é chamada de cromismo, e recebe um nome específico de acordo com a origem do estímulo físico que ocasiona esse efeito, tal como fotocromismo, termocromismo, barocromismo ou eletrocromismo (BAMFIELD *et al*, 2001; MORTIMER *et al*, 2006).

Um material eletrocromico é aquele em que uma mudança de cor reversível ocorre após a redução (ganho de elétrons) ou oxidação (perda de elétrons), na passagem de corrente elétrica após a aplicação de um potencial elétrico adequado (LEVENTIS, 2002; MORTIMER e ROWLEY, 2004).

Muitas espécies químicas podem ser alternadas entre os estados redox que apresentam diferentes espectros de absorção eletrônica. Tais espectros surgem a partir de qualquer energia moderada de excitação eletrônica interna ou por uma transferência de carga de intervalência óptica onde a espécie química tem dois centros de valência ou estados de oxidação diferentes (MORTIMER *et al*, 2006). Entre os materiais eletrocromicos mais estudados podem-se destacar os óxidos de metais de transição (WO_3), o azul da Prússia (hexacianoferrato (II) de ferro (III)), os derivados de viologênio (sais de piridínio) e os polímeros condutores (polipirrol,

politiofeno, polianilina e seus derivados) (RIOS *et al*, 2010). Apesar da diversidade de materiais que apresentam eletrocromismo, apenas aqueles com desempenho favorável em relação aos seus parâmetros eletrocromáticos são potencialmente úteis em aplicações comerciais. Portanto, para a operação eficiente de um DEC os requisitos básicos que um material eletrocromático deve possuir são: alto contraste cromático, alta eficiência coulômbica e eletrocromática, baixo tempo de resposta e boa estabilidade.

Um dos parâmetros mais importantes é o cálculo do contraste cromático (variação da porcentagem máxima de transmitância), representado por $\Delta\%T$, em um determinado comprimento de onda (λ), e é dado por:

$$\Delta\%T = \Delta DO = \log \left[\frac{T_{claro}}{T_{escuro}} \right] \quad (1)$$

em que T_{claro} e T_{escuro} são os valores de transmitância no estado claro e escuro (Argun *et al.*, 2004). Vale salientar que, para um bom desempenho em janelas eletrocromáticas, o material eletrocromático deve apresentar $\Delta\%T \geq 30 \%$ (MASTRAGOSTINO, 1993).

A eficiência coulômbica (EC) é definida pela razão entre as cargas de oxidação (Q_{oxid}) e de redução (Q_{red}) do material:

$$(EC\%) = 100 \cdot \frac{\Delta Q_{oxid}}{\Delta Q_{red}} \quad (2)$$

O valor 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.

Outro parâmetro importante é a eficiência eletrocromática (η), esta é determinada pela 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 (KOVAL'CHUK *et al*, 2001), ou seja,

$$\eta = \frac{\Delta DO}{\Delta Q} \quad (3)$$

O tempo de resposta eletrocromica (τ) é o tempo que o material leva para alterar sua coloração entre dois estados de densidade óptica (DO, onde $\Delta DO = DO_{max} - DO_{min}$), em resposta há um estímulo elétrico (CUMMINS *et al.*, 2000). O tempo de resposta é influenciado por vários fatores entre eles a condutividade iônica do eletrólito, a acessibilidade dos íons nos sítios ativos (difusão iônica) e o potencial aplicado (DA ROCHA *et al.*, 2000).

A estabilidade do material é determinada submetendo-o a vários ciclos de mudança de clareamento e escurecimento, a fim de verificar quantos ciclos o material suporta sem grandes alterações em suas propriedades (ARGUN *et al.*, 2004).

Além da estabilidade, os materiais eletrocromicos devem apresentar memória óptica, também chamada de memória em circuito aberto, que consiste em não haver mudança de coloração depois que cessa a aplicação de um potencial. Para o monitoramento da memória óptica, o eletrodo é condicionado em um potencial de oxidação ou redução, de maneira que adquira a coloração referente a esse estado, logo após o circuito é desligado e pode-se acompanhar a variação de cor (MASTRAGOSTINO, 1993).

1.3 Polímeros Condutores

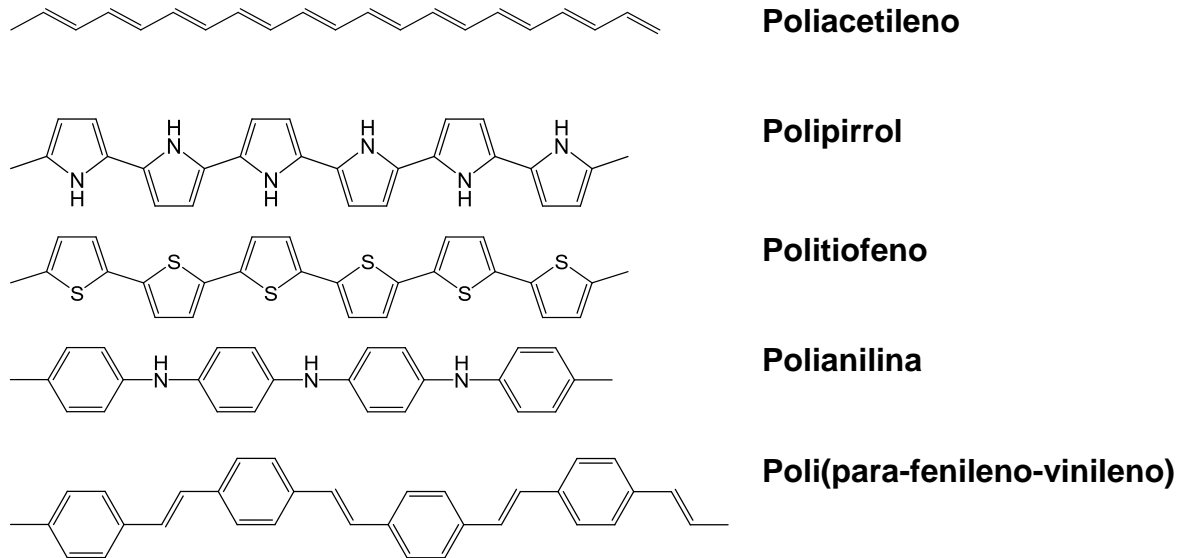
Um histórico sobre a tecnologia de polímeros evidenciaria, sem dúvida alguma, que uma das propriedades mais importantes destes materiais sintéticos é a capacidade de comportarem-se como excelentes isolantes elétricos, tanto para altas frequências quanto para voltagens (DAL TAMIR *et al.*, 2000). Este conceito, no entanto mudou em 1977 quando acidentalmente H. Shirakawa e um de seus alunos na tentativa de sintetizar o poliacetileno, obteve um lustroso filme prateado que parecia uma folha de alumínio (SVIRSKIS *et al.*, 2010). Revendo a metodologia aplicada, o estudante percebeu que havia utilizado uma quantidade de catalisador 1000 vezes maior que a necessária. Estes filmes de poliacetileno apresentaram

características bem diferentes das até então conhecidas, pois ao adicionar elementos dopantes, tais como Br_2 , I_2 e AsF_5 o poliacetileno passava de isolante (10^{-6} S/m) para n- ou p-dopado apresentando assim alta condutividade (10^2 S/m) (ATES, 2011; INZELT, 2008; RAMOS *et al*, 2010). Esse fato chamou a atenção de A. G. MacDiarmid que, juntamente com H. Shirakawa e A. J. Heeger estudaram diversas propriedades desse “novo polímero”. Verificaram que o tratamento do poliacetileno com ácidos ou bases de Lewis aumentava sua condutividade em até dez ordens de grandeza (DE PAOLI e MANESCAL, 1986). Esse fato despertou grande interesse por parte de um número significativo de grupos de pesquisa criando a área de polímeros intrinsecamente condutores (PICs). Graças a esta descoberta, os pesquisadores H. Shirakawa, A. G. MacDiarmid e A. G. Heeger foram laureados com o prêmio Nobel de Química em 2000 (LU *et al*, 2011).

A característica fundamental para a condução em polímeros é a π -conjugação, ou seja, a existência de uma cadeia de duplas ligações conjugadas (cadeias de átomos de carbono com ligações duplas alternadas com ligações simples). Cada ligação dupla contém uma ligação “sigma” (σ) que forma uma ligação química forte. Por outro lado, esta mesma ligação dupla contém uma ligação “pi” (π) menos localizada e, por isso, mais fraca (AKCELRUD, 2003). Entretanto, essa condição não é suficiente para que ele se torne um condutor elétrico, essa dupla ligação deve ser perturbada, tanto por meio da remoção de seus elétrons (oxidação) como por meio da inserção de elétrons (redução); ou seja, passam de isolantes a condutores através de um processo de oxirredução, também chamado de “dopagem”, por analogia à inserção de elétrons ou formação de vacâncias nos semicondutores inorgânicos (GAZOTTI *et al*, 2001).

Dentre os representantes dessa classe, podemos observar na **Figura 3** o poliacetileno e os poli-heterociclos de 5 membros como polipirrol e politiofeno, e poliaromáticos como a anilina e poli(p-fenileno-vinileno) (AMADO *et al*, 2008; PENG *et al*, 2009).

Figura 3 - Estrutura química dos polímeros condutores mais conhecidos.



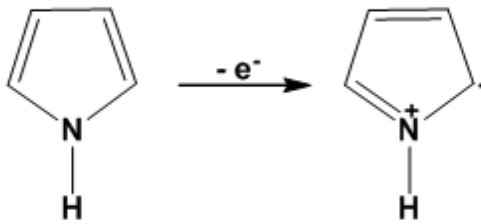
Fonte: Autora, 2012 - Adaptação de CARROLL e ROTH, 2004.

Os polímeros condutores podem ser sintetizados, principalmente, a partir de dois métodos de polimerização: química e eletroquímica (SOMANI e RADHAKRISHNAN, 2002). A síntese química é utilizada principalmente quando se deseja obter grandes quantidades de material, polímeros com um alto grau de regioregularidade em sua estrutura polimérica ou também quando se deseja a polimerização de monômeros específicos presentes em uma solução (WALLACE *et al*, 2009). O método eletroquímico é o mais utilizado e o polímero é obtido a partir da oxidação anódica do monômero, em condições controladas (ARSLAN *et al*, 2007). As vantagens desse tipo de síntese são a obtenção de um filme polimérico uniforme depositado sobre um eletrodo metálico ou semicondutor na sua forma oxidada e condutora, e sua propriedade elétrica que pode ser facilmente controlada pela dopagem eletroquímica (GROENENDAAL *et al*, 2003).

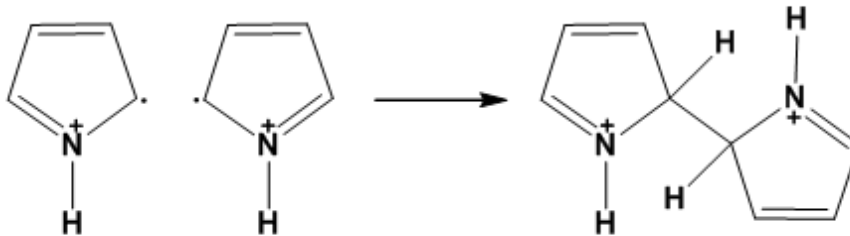
A oxidação química ou eletroquímica de moléculas aromáticas estabilizadas por ressonância tais como pirrol, tiofeno, anilina, furano, carbazol, azuleno e outras, produzem polímeros conjugados eletrônicos. A polimerização de heterocíclicos de cinco membros pode envolver acoplamento cátion-radical/cátion-radical ou reações de um cátion-radical com um monômero neutro (YAVUZ *et al*, 2010). O mecanismo de eletropolimerização de uma molécula heterocíclica com anel de cinco membros, o pirrol, com acoplamento cátion-radical/cátion-radical é mostrado na **Figura 4**.

Figura 4 - Mecanismo de polimerização eletroquímica do pirrol, onde ocorrem acoplamentos do tipo cátion-radical/ cátion-radical.

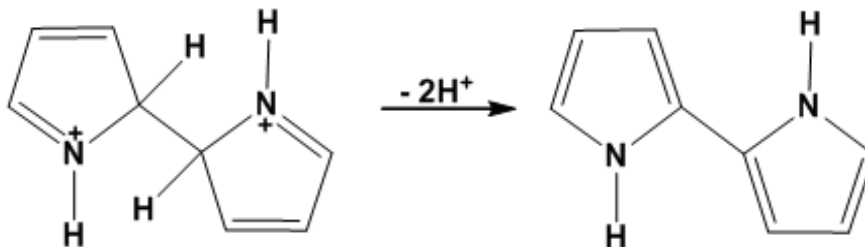
Etapa 1. Oxidação do monômero

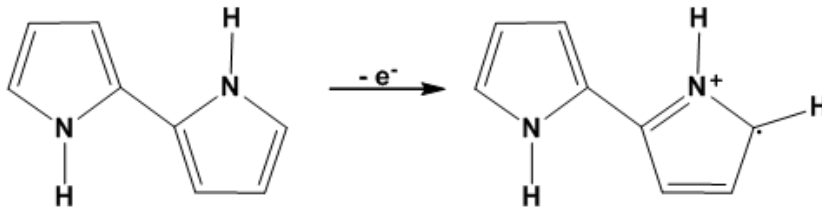
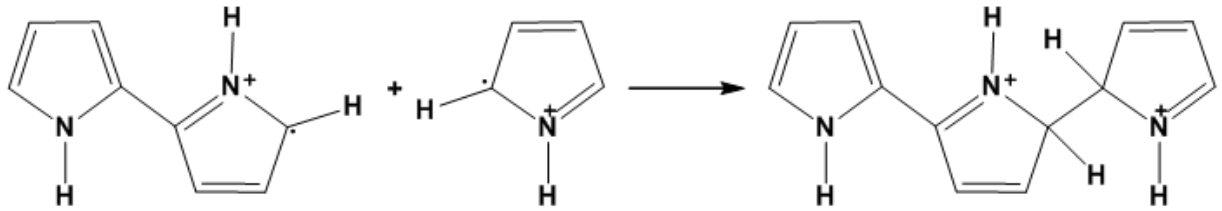
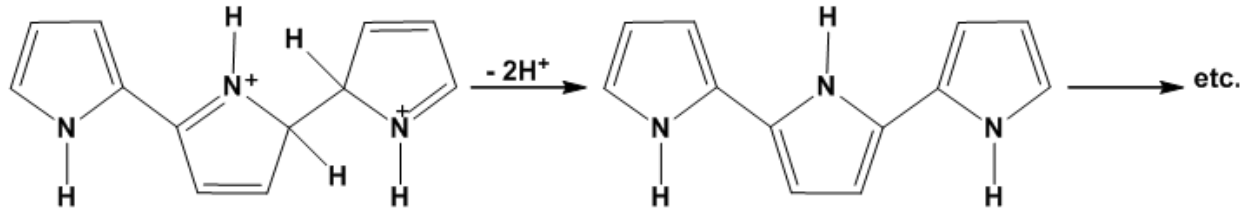


Etapa 2. Acoplamento cátion-radical/ cátion-radical



Etapa 3. Desprotonação e Re-aromatização



Etapa 4. Oxidação do dímero**Etapa 5. Acoplamento cátion-radical/ cátion-radical****Etapa 6. Desprotonação e Re-aromatização**

Fonte: Autora, 2012 - Adaptação de MORTIMER *et al*, 2006.

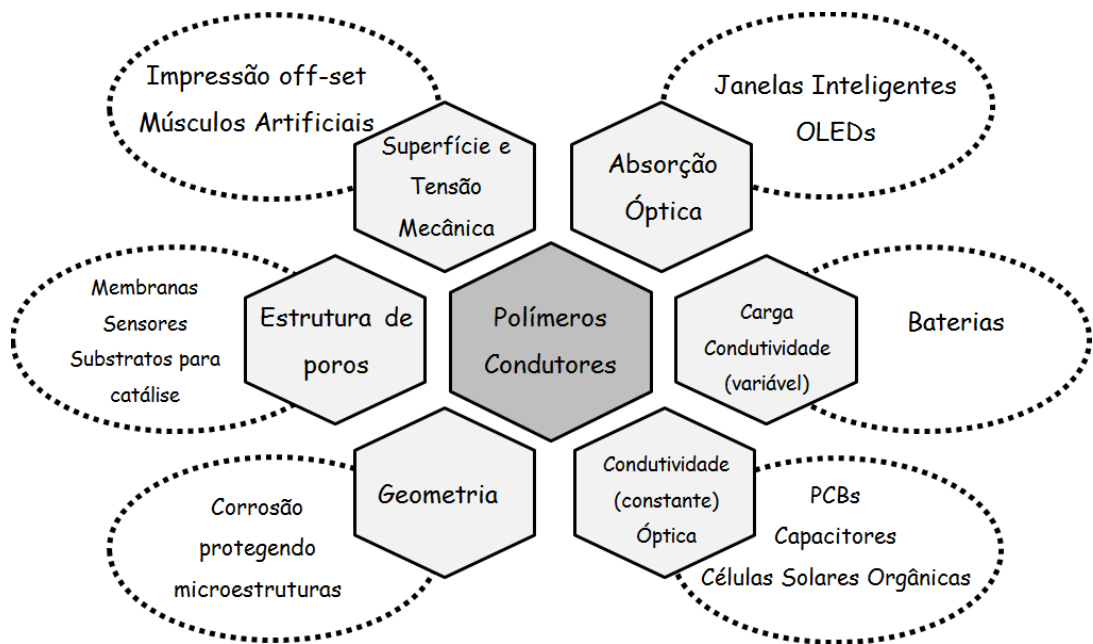
A primeira etapa da reação é a determinante do processo, onde ocorre a oxidação do monômero. Na segunda etapa ocorre acoplamento entre radicais, formando assim um dímero. Depois da perda de dois prótons e re-aromatização, o dímero forma o dímero di-cátion di-hidro na terceira etapa. O dímero (e sucessivos oligômeros) é mais fácil oxidar que o monômero e então na quarta etapa da reação o dímero cátion radical sofre mais reações acopladas, perda de prótons e re-aromatização (COSNIER e KARYAKIN, 2010).

Todos os polímeros condutores são potencialmente eletrocromáticos, assim ao mudar o estado redox, novas bandas de absorção óptica são geradas e estas por sua vez são acompanhadas com o transporte simultâneo de carga eletrônica e contra-íons na matriz polimérica. A cor exibida pelo polímero está diretamente relacionada com o *gap* de energia, definido como o início da transição $\pi - \pi^*$, após a oxidação do polímero (dopagem p), a intensidade da transição $\pi - \pi^*$ diminui e transições de baixa energia emergem para produzir uma segunda cor (BULUT e CIRPAN, 2005). A mudança de cor ou o contraste entre as formas dopada e não

dopada do polímero depende da magnitude do *gap* de energia do polímero não dopado. Por exemplo, filmes finos de polímeros condutores com E_g superior a 3 eV (400 nm) são incolores e transparentes sob a forma não dopada, enquanto que na forma dopada geralmente absorvem energia na região do visível. Aqueles com E_g igual ou inferior a 1,5 eV (~ 800 nm) apresentam alta absorção na forma não dopada mas, após a dopagem, a absorção de energia pelos portadores de carga livres é relativamente fraca na região do visível, uma vez que a mesma é transferida para o infravermelho próximo (MORTIMER *et al*, 2006).

Existe um crescente interesse nos estudos dos materiais poliméricos condutores, devido ao seu baixo custo, tempo de resposta rápido, leves (em comparação com metais ou outros materiais inorgânicos) e as suas diversas aplicações potenciais, como em baterias, capacitores, células fotovoltaicas, músculos artificiais e especialmente na área de dispositivos eletrônicos (WANG *et al*, 2011). Tais polímeros podem ainda ser usados como um ânodo transparente no campo da eletrônica óptica, em dispositivos eletrocromáticos, em diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs) e *displays* ópticos (SOMBOONSUB *et al*, 2010) (**Figura 5**).

Figura 5 - Visão geral das propriedades dos polímeros condutores e as possíveis aplicações.

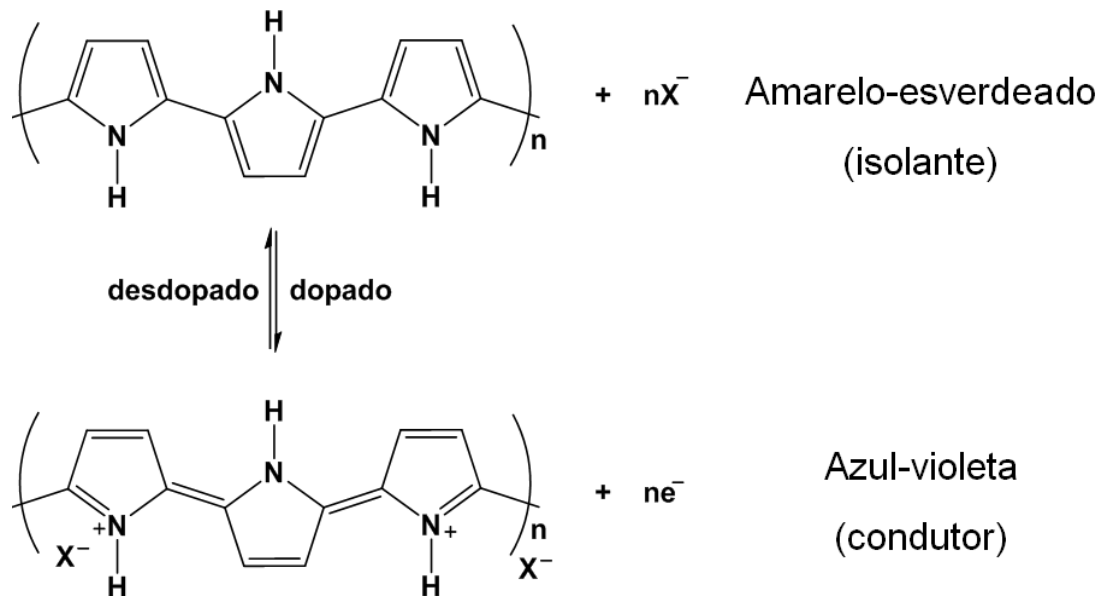


Fonte: Autora, 2012 - Adaptação de SCHULTZE e KARABULUT, 2005.

A maioria dos polímeros conjugados possui a propriedade de mudar de cor de acordo com o estado de oxidação, uma vez que o *gap* de energia encontra-se dentro da região visível e/ou infravermelho próximo, sendo então estes chamados de polímeros condutores eletrocromicos.

Para estes polímeros o eletrocromismo está relacionado com a modificação da sua estrutura devido aos processos de dopagem e desdopagem, gerando assim novos estados eletrônicos no *gap* de energia, com consequente mudança de coloração (WANG *et al*, 2011). Isto é ilustrado na **Figura 6** com o polipirrol.

Figura 6 - Processo redox e mudança de coloração do polipirrol de acordo com o estado de oxidação. Na forma não-dopada (isolante) apresenta uma coloração amarelo-esverdeada, ao sofrer oxidação reversível a forma condutora, apresenta coloração azul-violeta com inserção de contra-íons.



Fonte: Autora, 2012 - Adaptação de MORTIMER *et al*, 2006.

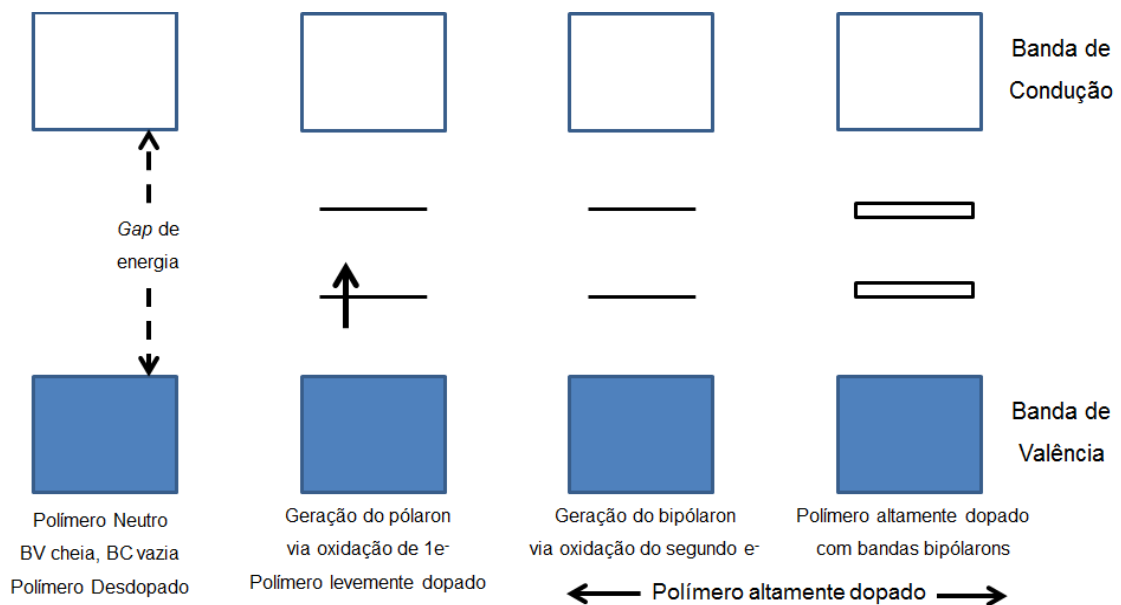
O polímero depositado sobre a superfície do eletrodo pode ser reversivelmente ciclado entre os estados oxidado e reduzido sem perda da eletroatividade (CARROL e ROTH, 2004). No estado oxidado, ocorre a inserção de contra-ânions oriunda do eletrólito, passando então o material para o estado dopado, ocorrendo assim uma deslocalização na estrutura π -conjugada. A redução por sua vez ocorre de forma contrária, ou seja, com a saída simultânea dos contra-ânions (ou incorporação do cátion do eletrólito), a conjugação eletrônica é removida e o material retorna ao estado neutro (desdopado) de forma eletricamente isolante (ARSLAN *et al*, 2007).

Brédas *et al* em 1985, desenvolveu o modelo de bandas para explicar o processo de dopagem nos polímeros condutores (**Figura 7**). Inicialmente um elétron é removido do topo da banda de valência de um polímero conjugado e uma vacância (ou cátion radical) é criada. No entanto, este cátion radical não deslocaliza-se completamente pela cadeia, ocorrendo apenas uma deslocalização parcial sobre algumas unidades monoméricas, causando uma distorção estrutural local. O nível de

energia associado a este cátion radical encontra-se no *gap* de energia do material e este cátion radical recebe o nome de pólaron (PRON e RONNOU, 2002; PENG *et al*, 2009).

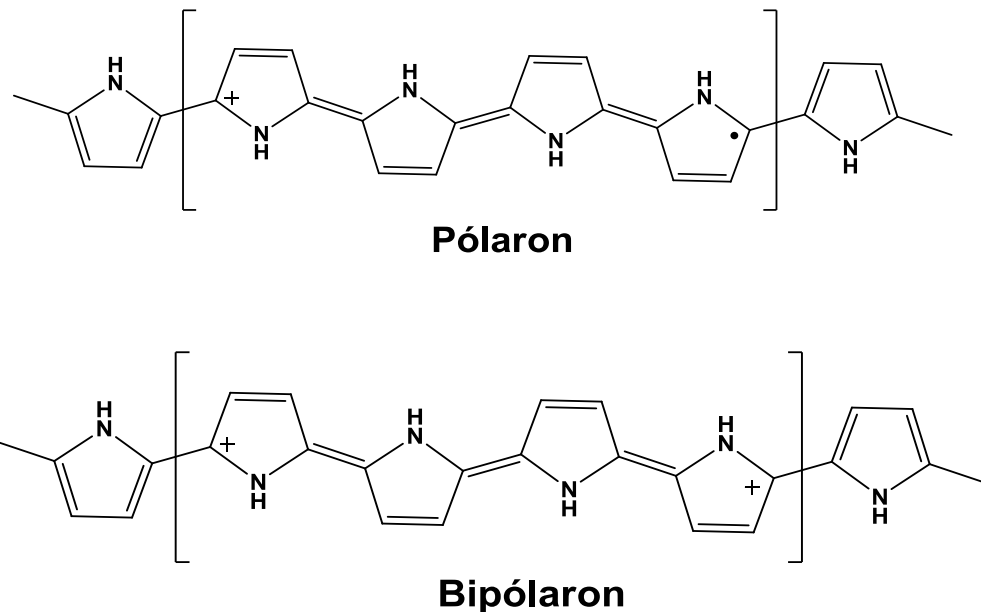
Se um segundo elétron for removido de um polímero já oxidado, duas situações podem ocorrer: este elétron pode ser retirado de um segmento diferente da cadeia polimérica, criando um novo pólaron independente, ou o elétron pode ser retirado de um nível polarônico já existente (remoção do elétron desemparelhado), levando à formação de um dicátion radical, chamado de bipólaron (KANATZIDIS, 1990; PRON e RONNOU, 2002). Na **Figura 8** observa-se a estrutura química do pólaron e do bipólaron para o polipirrol.

Figura 7 - Esquema representativo da estrutura de bandas de um polímero condutor.



Fonte: Autora, 2012 - Adaptação de SOMANI e RADHAKRISHNAN, 2002.

Figura 8 - Estrutura química do pólaron e bipólaron para o polipirrol.



Fonte: Autora, 2012.

A energia necessária para a criação de um bipólaron é exatamente igual à energia necessária para a formação de dois pólarons independentes. Entretanto, a formação de um bipólaron leva a uma diminuição da energia de ionização do polímero, motivo pelo qual um bipólaron é termodinamicamente mais estável que dois pólarons. Tanto pólarons como bipólarons podem mover-se ao longo da cadeia polimérica através de um rearranjo das ligações duplas e simples que ocorre em um sistema conjugado, quando exposto a um campo elétrico (KANATZIDIS, 1990). Ao aumentar o nível de dopagem, formam-se mais estados bipolarônicos que se sobrepõem dando origem a bandas bipolarônicas no *gap* (BARISCI *et al*, 2000).

O *gap* de energia, juntamente com o preenchimento dos níveis eletrônicos da banda de valência, determina as propriedades ópticas (absorção na região UV-vis e/ou infravermelho próximo) e elétricas (isolante, semicondutor ou metálico) dos polímeros condutores (MASTRAGOSTINO, 1993). Por definição, materiais condutores possuem o *gap* de energia entre 0,0 e 1,5 eV, os materiais isolantes possuem *gap* de energia maior que 3,5 eV e os materiais semicondutores possuem

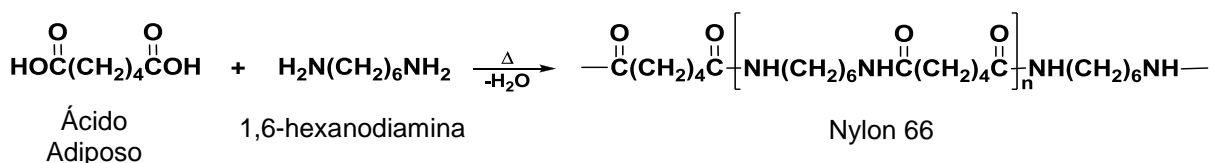
gap de energia entre 1,5 eV e 3,5 eV (responsável pela absorção e emissão de luz na região UV-vis) (BRUTTING, 2005).

Hoje a busca por novos materiais poliméricos eletrocromáticos é crescente e um dos principais desafios na obtenção de tais materiais tem sido o controle de sua coloração através da modificação estrutural da cadeia principal e/ou do grupo substituinte, ou ainda através da copolimerização (HO *et al*, 1999; SONMEZ *et al*, 2003). A copolimerização é uma das estratégias para controlar as propriedades eletrocromáticas, pois pode resultar em uma combinação interessante das propriedades de cada polímero utilizado, resultando em materiais com novas cores, diferentes daquelas encontradas nos polímeros precursores (BEAUJUGE e REYNOLDS, 2010; BULUT e CIRPAN, 2005).

1.4 Copolímeros

As macromoléculas são compostos orgânicos ou inorgânicos de massa molar elevada e constituídos, em sua maioria, por átomos não pesados, como o carbono e o nitrogênio. Os polímeros por sua vez são incluídos entre as macromoléculas, pois são compostos de cadeias longas (estas cadeias podem ser lineares, ramificadas ou ainda apresentar ligações cruzadas), formada a partir de uma única molécula de partida, que recebe o nome de monômero (CANEVAROLO Jr, 2006). Às vezes, como na formação do Nylon 66, dois monômeros diferentes (ácido adípico e 1,6-hexanodiamina) reagem de modo a obter um composto polimérico com apenas uma unidade de repetição (HOLZE, 2011), tal composto é conhecido como polímero de crescimento por etapas, como pode ser observado na reação abaixo (**Figura 9**).

Figura 9 - Reação do Nylon 66.



Fonte: Autora, 2012 - BRUICE, 2006.

Deste modo, dois ou mais monômeros diferentes podem reagir simultaneamente para formar um copolímero, sendo este processo chamado de copolimerização, onde as unidades de repetição são diferentes (MARINHO, 2005). Desta forma, à medida que aumenta o número de monômeros diferentes usados para formar o copolímero, aumenta-se drasticamente o número de copolímeros diferentes que podem ser formados. Mesmo que sejam usados somente dois tipos de monômeros, copolímeros com propriedades diferentes podem ser preparados variando a quantidade de cada monômero (BRUICE, 2006).

Dependendo da razão de reatividade do par monomérico, das condições de polimerização e do sistema catalítico utilizado, os copolímeros são divididos em uma série de classes dependendo da forma em que as diferentes unidades de repetição são distribuídas nas cadeias poliméricas durante a polimerização (AKCELRUD, 2007). A seguir, serão apresentadas algumas destas classes.

O copolímero alternado é aquele que apresenta as unidades monoméricas em quantidades equimolares e com distribuição regular.



O copolímero em bloco é aquele que apresenta longas sequências lineares de cada monômero ao longo da cadeia polimérica. Geralmente isso ocorre porque a polimerização entre os grupamentos funcionais de um mesmo monômero são mais favorecidas em relação à polimerização entre grupamentos funcionais de diferentes monômeros. Entretanto, à medida que a reação entre monômeros iguais é encerrada, a polimerização continua entre os blocos formados de cada monômero respectivamente.



O que difere o copolímero em bloco do polímero enxertado ou grafitizado é que a cadeia principal do polímero e as ramificações apresentam composições diferentes. Além disso, o material grafitizado é quase sempre produzido em várias etapas, sendo os ramos inseridos na cadeia após a formação da cadeia principal.

~AAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAA~

B **B** **B**
B **B** **B**
B **B** **B**

Copolímeros estatísticos apresentam uma distribuição das unidades de repetição aleatória. São reguladas pelas concentrações relativas de cada monômero usado na síntese e também pela reatividade de cada um em relação a si mesmo e ao outro. Por ser aleatório, podem ser encontrados blocos onde os monômeros estão perfeitamente alternados e blocos onde há somente a presença de uma das unidades repetitivas (AKCELRUD, 2007; CANEVAROLO Jr, 2006; MARINHO, 2005):

~**AABBBABABAABABABBBAAABBBB**~

Os copolímeros possuem enorme aceitação comercial, por isso, a atividade de pesquisa nesta área é contínua, com o objetivo de encontrar combinações de unidades repetitivas com propriedades únicas. Diferenças semelhantes nas propriedades de novos materiais diferentes dos materiais de origem pode também ser observadas em outros materiais binários ou multinários, por exemplo, materiais compósitos ou nanocompósitos e materiais híbridos, como as blendas poliméricas. No entanto, uma simples e estrita distinção entre estes tipos de materiais é a presença de ligações covalentes entre os monômeros utilizados no copolímero, diferentemente das blendas e compósitos onde há apenas uma interação física entres os compotos utilizados. Portanto, a produção de copolímeros oferece a oportunidade de modificar as propriedades do homopolímero através da introdução dos monômeros apropriados (HOLZE, 2011; ODIAN, 2004).

A copolimerização eletroquímica aleatória de monômeros que possuem baixos potenciais de oxidação tem sido proposta por Reynolds et al., como uma estratégia que permite o ajuste fino da tonalidade do estado neutro de vários polímeros condutores. (GAUPP e REYNOLDS, 2003).

Toppare *et al.*, têm copolimerizado eletroquimicamente uma série de macromônmeros de ditienopirrol com 3,4-etilenodioxitiofeno (EDOT), demonstrando novos materiais com distintos *gaps* de energia e comportamento eletrocromico. Por exemplo, a copolimerização de um ditienopirrol substituído com um grupamento *p*-

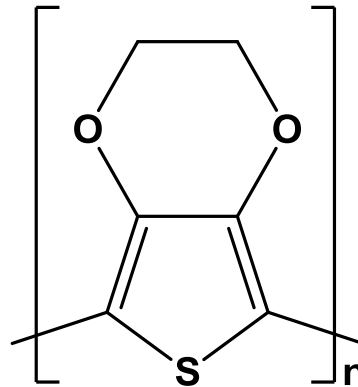
tolil com EDOT (1:2) leva a um polímero que apresenta variação múltipla de cores entre o castanho para o caqui, verde e azul após oxidação, respectivamente, e apresenta um *gap* de energia de 1,65 eV. Um outro copolímero baseado em ditenopirrol substituído com um grupamento fenila e EDOT (1:1) possui *gap* de energia de 1,9 eV e alterna apenas entre duas cores: vermelho claro e azul (TARKUC *et al*, 2008).

Entre os polímeros condutores, o poli 3,4-etilenodioxitiofeno (PEDOT) tornou-se um dos materiais mais populares devido às suas interessantes propriedades em comparação com outros derivados de politiofeno, tais como baixa energia de *gap*, alta estabilidade e boa condutividade (ATILGAN *et al*, 2010; NIE *et al*, 2008). A fim de modificar e melhorar as propriedades de alguns homopolímeros, muitos trabalhos têm focado a copolimerização eletroquímica do EDOT com monômeros diferentes, tais como derivados de tiofeno (MCDONAGH *et al*, 2000; CHANDRASEKHAR *et al*, 2001), pirrol (SCHWENDEMAN *et al*, 2001; MENG *et al*, 2003), carbazol (ERTAS *et al*, 2004; GIANNI *et al*, 2002), e indol (SONMEZ *et al*, 2004).

1.4.1 Poli 3,4-etilenodioxitiofeno (PEDOT)

Na década de 1980, um novo derivado de politiofeno, o poli (3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT) foi sintetizado pela primeira vez por cientistas da Bayer (BAYER, 1988). Desde então, especialmente nos últimos anos, este polímero tem sido um assunto de interesse em numerosos estudos. A razão para isto é devido as suas excelentes propriedades, como alta condutividade, interessantes propriedades elétricas e espectroeletroquímicas relacionadas com o baixo *gap* de energia, bem como propriedades eletrocromáticas e antiestáticas, que já possuem aplicações práticas (ZYKWINSKA *et al*, 2003). Estas propriedades resultam principalmente da alta regularidade do esqueleto do polímero que é puramente acoplado α - α' devido à presença do substituínte cíclico 3,4-dioxi (**Figura 10**).

Figura 10 - Estrutura química do PEDOT.



Fonte: Autora, 2012.

A presença dos dois átomos de oxigênios ligados diretamente ao esqueleto do tiofeno enriquece a ligação π -conjugada com elétrons, diminuindo assim o potencial de oxidação do polímero. Além disso, o caráter cíclico do substituinte etilenodioxí minimiza a desordem no arranjo das cadeias do polímero que os grupos secundários lineares podem introduzir (GROENENDAAL *et al*, 2002).

O PEDOT é quimicamente estável na sua forma oxidada, é relativamente insensível a variações de pH, e pode formar filmes finos quase transparentes. O método mais utilizado para preparar tais filmes é através da eletropolimerização do seu monômero, EDOT, em uma superfície condutora (GROENENDAAL *et al*, 2003). Estas características tornam o PEDOT um material de grande interesse para uma variedade de aplicações, tais como em materiais anti-estáticos, células fotovoltaicas para a conversão de luz solar, supercapacitores, biossensores, diodos orgânicos emissores de luz e também como eletrodo secundário na preparação de dispositivos eletrocromáticos (KING *et al*, 2011).

Muitos estudos sobre a eletropolimerização do EDOT e a caracterização eletroquímica do PEDOT são realizados em soluções orgânicas e aquosas, porém devido à baixa solubilidade do PEDOT em água à temperatura ambiente, é mais preferível que a eletropolimerização seja realizada em uma solução orgânica, onde acetonitrila é o solvente mais frequentemente utilizado (TAMBURRI *et al*, 2009).

Quando o PEDOT ou qualquer outro polímero é sintetizado eletroquimicamente, as condições de eletropolimerização, tais como o solvente, o eletrodo de trabalho, o eletrólito de suporte, o potencial de polimerização e o método eletroquímico aplicado, possuem efeitos importantes sobre as propriedades dos filmes formados (DU e WANG, 2003).

Neste trabalho, o EDOT foi copolimerizado eletroquimicamente com um derivado de pirrol já estudado pelo grupo anteriormente, o (R)-(-)-N-(3,5-dinitrobenzoil)- α -fenilglicinato de 1-(3-pirrolil)propila (DNBP), com o intuito de melhorar as propriedades de tal monômero e também obter novas cores diferentes daquelas dos polímeros precursores.

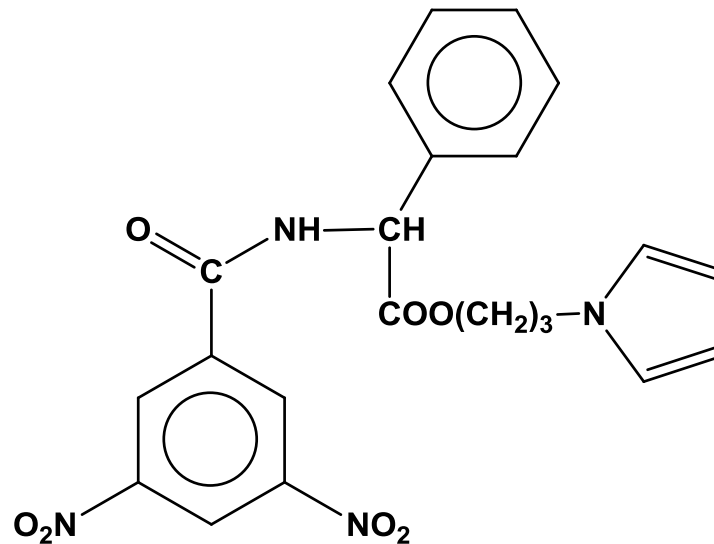
1.4.2 Poli (R)-(-)-N-(3,5-dinitrobenzoil)- α -fenilglicinato de 1-(3-pirrolil)propila (poli(DNBP))

No grupo de Eletroquímica da UFAL os monômeros (R)-(-)- e (S)-(+)-N-(3,5-dinitrobenzoil)- α -fenilglicinato de 1-(3-pirrolil) propila, DNBP, foram sintetizados, eletropolimerizados sobre eletrodos de ITO/vidro e seu comportamento eletroquímico investigado (RIBEIRO *et al*, 1999; RIBEIRO *et al*, 2005). O poli(DNBP) apresenta variação cromática quando submetido a ciclos redox, e comportamento de um semicondutor que pode ser n-dopado ou p-dopado, portanto este derivado de pirrol foi utilizado na obtenção de eletrodos modificados para a construção de dispositivos eletrocromáticos e capacitores (RIBEIRO *et al*, 2008).

O DNBP é uma molécula volumosa (**Figura 11**), o que, durante o processo de deposição, da origem a uma superfície mais porosa com tamanho de poro grande. Isto facilita o processo de entrada/saída dos íons do dopante durante o processo redox do polímero (RIBEIRO *et al*, 2005). Como resultados para a preparação de filmes poliméricos para a construção de dispositivos eletrocromáticos, foi observado um tempo de resposta relativamente rápido de 5 segundos e uma boa estabilidade até 450 ciclos, o que é considerado baixo para aplicação em dispositivos

eletrocromicos, além de possuir eficiência coulômbica de aproximadamente 76%, onde esta por sua vez deve ser próxima a 100% (RIBEIRO *et al*, 2006).

Figura 11 - Estrutura química do DNBP.



Fonte: Autora, 2012.

A fim de melhorar as propriedades do poli(DNBP) para a construção de dispositivos eletrocromicos, foi adicionada a cadeia deste derivado de pirrol o PEDOT, devido as suas propriedades já mencionadas e assim construir um copolímero com propriedades e cores diferentes daquelas dos polímeros precursores.

Os resultados obtidos a partir da caracterização do copolímero poli(DNBP-co-EDOT) como eletrodo eletrocromico motivaram a construção de um dispositivo eletrocromico. Como este copolímero apresenta variação de coloração entre marrom no estado reduzido, verde no estado neutro e azul no estado oxidado, sugere-se a aplicação do mesmo na construção de janelas eletrocromicas.

O PEDOT foi escolhido como eletrodo complementar na construção do dispositivo eletrocromico por apresentar variações de cor entre azul claro no estado oxidado e azul escuro no estado reduzido.

2 OBJETIVOS

2.1 Gerais

Preparação e caracterização de um copolímero baseado em um derivado de pirrol, o (R)-(-)-N-(3,5-dinitrobenzoil- α -fenilglicinato de 3-(1-pirrolil)propila, DNBP, e um derivado de tiofeno, o 3,4-etilenodioxitiofeno, EDOT, como também a montagem de dispositivos eletrocromáticos constituídos com o copolímero preparado, poli(DNBP-co-EDOT), como material principal e poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT), como material eletrocromático secundário.

2.2 Específicos

- Eletrodeposição dos comonômeros: DNBP e EDOT, através dos métodos de deposição potenciodinâmico e galvanostático;
- Caracterização deste novo material, por Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR);
- Avaliação as propriedades morfológicas do material obtido em comparação com os materiais precursores;
- Caracterização dos filmes obtidos pelas técnicas espectroeletroquímicas de espectrovoltametria cíclica e espectrocronoamperometria de duplo salto de potencial;
- Aquisição dos parâmetros eletrocromáticos dos filmes de copolímero: contraste cromático, eficiência coulômbica, eficiência eletrocromática, tempo de resposta e estabilidade a ciclos redox.
- Construção e caracterização de um dispositivo eletrocromático baseado no copolímero obtido como material primário e PEDOT como material secundário.

3 EXPERIMENTAL

3.1 Materiais e Reagentes

3.1.1 Materiais

- Eletrodo de referência: eletrodo Ag/Ag⁺ em CH₃CN (+ 0,404 V vs. NHE) (construído no laboratório).
- Eletrodo de trabalho: ITO (*Indium Tin Oxide*, vidro recoberto com uma camada de óxido de índio dopado com estanho, Delta Technologies, Rs ~ 10 Ω cm⁻²) com área ativa de 1,0 cm².
- Contra-eletrodo: placa ou fio de platina

3.1.2 Reagentes

- Extran MA 01 alcalino (Merck)
- (*R*)-(-)-3-(1-pirrolil)propil-*N*-(3,5-dinitrobenzoil)- α -fenilglicinato, DNBP.
- 3,4 etilenodióxitiófenol, EDOT (Aldrich)
- Acetonitrila Anidra, CH₃CN, (Sigma-Aldrich, PA 99.8 %)
- Tetrafluorborato de tetrabutílamônio, (C₄H₉)₄NBF₄, (Aldrich)
- Poli(epicloridrina-co-óxido de etileno), Hydrin-C® (Dayso Co. Ltd.) 84:16
- Perclorato de Lítio Anidro P. A., LiClO₄, (Vetec)
- Tetrahidrofurano (THF), C₄H₈O, (Vetec)

3.1.3 Equipamentos

- Os filmes poliméricos foram depositados usando um Potenciostato/Galvanostato Autolab PGSTAT30, acoplado a um computador.
- Os espectros na região UV/visível/infravermelho próximo foram registrados em um espectrofotômetro de arranjo de diodos Hewlett Packard 8453 acoplado a um computador.
- Os espectros de infravermelho por reflectância difusa foram obtidos em um espectrofotômetro Bruker IFS66 com acessório para reflectância difusa.

- As micrografias das superfícies dos filmes poliméricos foram obtidas em um “JEOL-JSM-6306LZ Scanning Electron Microscopy”.

3.2 Preparações auxiliares

3.2.1 Tratamento dos eletrodos ITO com Extran

Os eletrodos ITO foram imersos em uma solução 10% de Extran e mantidos por 30 minutos. Após esse tempo, cada eletrodo foi lavado com água destilada e mantido em recipiente contendo a mesma, por mais 30 minutos. A fim de retirar todo o Extran ainda contido nos eletrodos, os mesmos foram lavados novamente com água destilada e mantidos em álcool isopropílico por 30 minutos. Decorrido esse tempo, os eletrodos foram retirados e secados à temperatura ambiente.

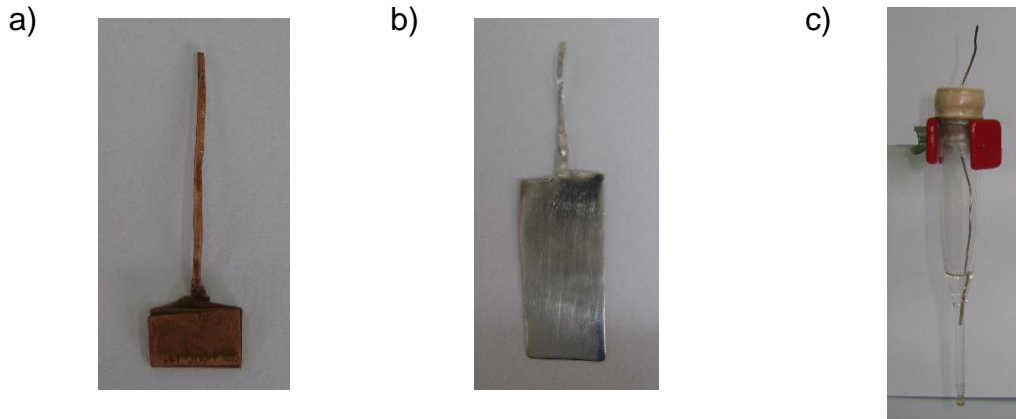
Após a secagem, a área de 1,0 cm² foi delimitada com uma fita adesiva aplicada no lado condutor do eletrodo, que foi verificado através da medida de resistência utilizando um multímetro digital, logo após os eletrodos ITO foram armazenados em dessecador à vácuo.

3.2.2 Limpeza dos eletrodos de referência e contra-eleto-rodo

Os eletrodos utilizados na deposição eletroquímica (**Figura 12**) foram limpos antes e depois da realização dos experimentos, os óxidos presentes na superfície do eletrodo de cobre utilizado como contato elétrico do eletrodo de trabalho (ITO) foram removidos com o uso de uma lixa d`água; o eletrodo de platina utilizado como contra eletrodo foi polido com um feltro umedecido com alumina, e o eletrodo de Ag/Ag⁺ em CH₃CN utilizado como eletrodo de referência foi lavado com água e CH₃CN e em seguida seco com lenços de papel.

Figura 12 - Eletrodos utilizados na deposição eletroquímica dos filmes poliméricos.

a) contato elétrico de cobre, b) eletrodo de platina e c) eletrodo de Ag/Ag⁺ em CH₃CN.

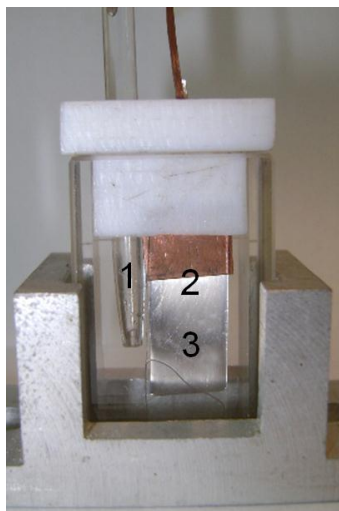


Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

3.3 Montagem da cela eletroquímica

A cela eletroquímica (**Figura 13**) 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. O eletrodo de trabalho (ITO) foi colocado paralelo a uma distância fixa do contra-eletrodo (placa de platina) e o eletrodo de referência de Ag/Ag⁺ em CH₃CN foi fixado o mais próximo possível do eletrodo de trabalho.

Figura 13 - Foto da montagem da cela eletroquímica para os experimentos de deposição e caracterização eletroquímica: (1) eletrodo de referência, (2) eletrodo de trabalho e (3) contra-eletrodo.



Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

3.4 Eletrodeposição dos filmes de poli(DNBP-co-EDOT)

Para os experimentos de eletrodeposição dos filmes de poli(DNBP-co-EDOT) foi utilizada uma solução com os monômeros DNBP ($7,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) e EDOT ($7,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) em CH_3CN contendo $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ como eletrólito de suporte.

Os filmes de poli(DNBP-co-EDOT) foram depositados em ITO através dos métodos potenciodinâmico ($0,0 \leq E \leq 0,81 \text{ V}$) com velocidade de varredura (v) = 20 mV s^{-1} e galvanostático ($j = 1,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $30 \leq t \leq 60 \text{ s}$). Os filmes obtidos foram lavados várias vezes com CH_3CN para remover excessos de eletrólito.

3.5 Eletrodeposição dos filmes de poli(DNBP) e PEDOT

Foram obtidos filmes de poli(DNBP) e PEDOT para fazer comparações das suas propriedades em relação ao novo copolímero obtido, além de utilizar os filmes de PEDOT como eletrodo secundário na preparação de dispositivos eletrocromáticos.

A eletrodeposição foi realizada utilizando uma solução com o monômero DNBP ou EDOT ($7,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) em CH_3CN contendo $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ como eletrólito de suporte.

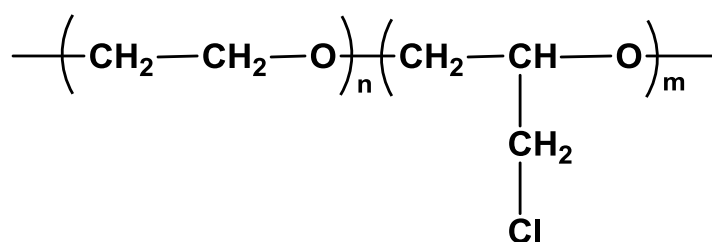
Foram preparados filmes pelos mesmos métodos utilizados para o poli(DNBP-co-EDOT).

3.6 Preparação do 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 LiClO_4 , obtido pela evaporação de uma solução em THF. As propriedades deste eletrólito foram descritas por GAZOTTI *et al*, 1998.

O P(EPI-EO) (**Figura 14**) 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 (RIBEIRO, 2003).

Figura 14 - Estrutura do copolímero P(EPI-EO).



Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

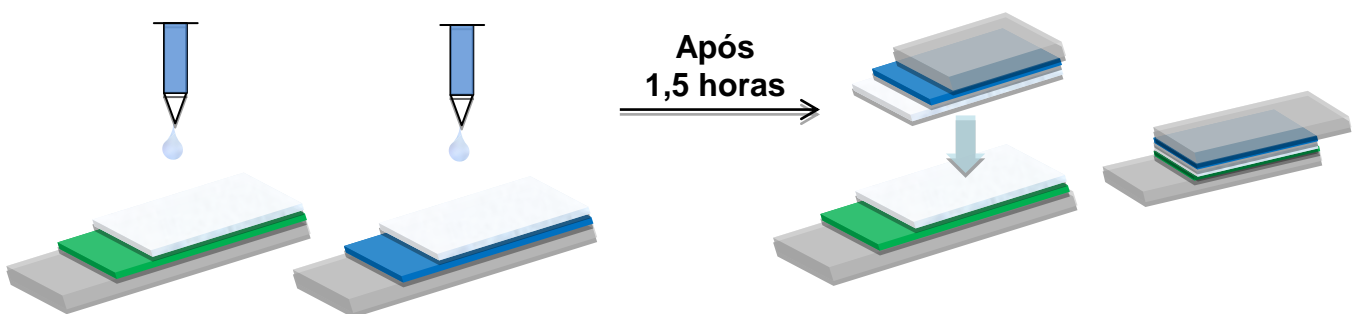
O eletrólito polimérico foi preparado pela dissolução de 0,30 g de P(EPI-EO) e 0,016 g de LiClO_4 (15 % m/m) em 5,0 mL de THF sob constante agitação por 48 horas em temperatura ambiente.

3.7 Montagem dos dispositivos eletrocromicos

Antes de iniciar o processo de montagem dos dispositivos, os filmes eletrocromicos de poli(DNBP-co-EDOT) e PEDOT foram submetidos a experimentos de cronoamperometria em soluçao eletrolitica de $(C_4H_9)_4NBF_4$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em CH_3CN , para avaliar as cargas de oxidaçao (Q_{oxid}) e reduçao (Q_{red}) de cada um deles. O poli(DNBP-co-EDOT) foi reduzido aplicando-se um potencial de $-0,5 \text{ V}$ por 40 s e o PEDOT foi oxidado aplicando-se um potencial de $+0,5 \text{ V}$ por 40 s .

Um volume de $100 \mu\text{L}$ do eletrólito polimérico foram gotejados uniformemente com o auxílio de uma micropipeta sobre a superfície dos eletrodos de poli(DNBP-co-EDOT) e PEDOT que apresentaram maior proximidade entre os valores de Q_{oxid} e Q_{red} . Em seguida, esperou-se aproximadamente $1,5 \text{ h}$ para evaporação parcial do solvente, onde os eletrodos permaneceram apoiados em uma superfície nivelada e protegidos por uma cápsula de vidro. Em seguida o dispositivo foi montado, unindo cuidadosamente os dois eletrodos até a fixação destes pelo eletrólito, como mostrado na **Figura 15**. Os dispositivos eletrocromicos permaneceram pressionados por um grampo por 48 h em dessecador a vácuo.

Figura 15 - Representação do processo de montagem dos dispositivos eletrocromicos.



Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

Os dispositivos montados obedeceram a seguinte configuração:

ITO | poli(DNBP-co-EDOT) | P(EPI-OE) + $LiClO_4$ | PEDOT | ITO

3.8 Caracterização dos filmes de poli(DNBP-co-EDOT)

3.8.1 Caracterização por FTIR (reflectância difusa)

Com o objetivo de caracterizar os filmes de copolímero, foram obtidos espectros do copolímero e dos homopolímeros precursores. Foi realizado o seguinte procedimento para a preparação das amostras: foram eletrodepositados sobre uma placa de platina (Pt) por voltametria cíclica (VC) filmes espessos ($0,0 \leq E \leq 0,9$ V, $v = 50$ mV s⁻¹; n° de ciclos = 50) utilizando (C₄H₉)₄NBF₄ como eletrólito de suporte.

As medidas foram realizadas na Central Analítica do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco - UFPE.

3.8.2 Caracterização por Microscopia de Eletrônica de Varredura

As imagens da superfície dos filmes de poli(DNBP), poli(DNBP-co-EDOT) e PEDOT foram obtidas a partir da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para essas medidas os filmes foram desdopados aplicando-se um potencial de -0,5 V, em seguida foram lavados com CH₃CN e metalizados com ouro.

As análises foram realizadas na Central Analítica do Departamento de Química Fundamental da UFPE.

3.8.3 Caracterização Eletroquímica

Os filmes poli(DNBP), poli(DNBP-co-EDOT) e PEDOT depositados pelo método galvanostático foram caracterizados eletroquimicamente através de experimentos de voltametria cíclica ($-0,4 \leq E \leq 0,6$ V, $v = 20$ mV s⁻¹), utilizando (C₄H₉)₄NBF₄ como eletrólito de suporte.

Foram também registrados, voltamogramas cíclicos do filme de poli(DNBP-co-EDOT) depositado pelo método galvanostático em diversas velocidades de varredura ($v = 2, 5, 10, 20, 35, 50, 75, 100$ mV s⁻¹).

3.8.4 Cálculos Computacionais

Os cálculos quânticos foram realizados usando o programa Gaussian 09 (FRISCH et al 2009). As estruturas para o poli(DNBP), poli(DNBP-co-EDOT) e PEDOT foram avaliadas usando o nível de teoria funcional da densidade (TFD) utilizando o funcional B3LYP (BECKE, 1993) e o conjunto de funções de base 6-31G (d,p) para todos os átomos do sistema. Foram calculadas as energias dos orbitais HOMO e LUMO e os *gaps* de energia para os homopolímeros poli(DNBP) e PEDOT. Os *gaps* de energia foram determinados pela aproximação de uma relação linear entre os *gaps* de energia calculados pela diferença entre as energias HOMO-LUMO e $1/n$, em que n é o número de anéis conjugados. Para o copolímero a diferença entre os orbitais HOMO-LUMO foi suficiente para representar adequadamente o *gap* de energia. Todas as estruturas foram desenhadas utilizando o software Chemcraft.

Os cálculos quânticos foram realizados pelo aluno Diego de Paula Santos no Laboratório de Química Teórica e Computacional do Departamento de Química Fundamental da UFPE.

3.8.5 Caracterização Espectroeletróquímica

Para a caracterização espectroeletróquímica foram utilizados os filmes de poli(DNBP-co-EDOT) depositados pelo método galvanostático com cargas de 30, 45 e 60 mC cm^{-2} como eletrodo de trabalho, um fio de platina como contra-eletrodo e Ag/Ag^+ em CH_3CN como eletrodo de referência.

A cela eletroquímica foi colocada no caminho óptico de um espectrofotômetro, tomando-se o cuidado de posicionar os eletrodos metálicos de modo que o feixe de luz atravessasse apenas o eletrodo de trabalho. Os eletrodos foram conectados ao potenciostato possibilitando a aplicação dos potenciais desejados sobre os filmes e o simultâneo monitoramento de seus espectros. O modo cinético foi escolhido no espectrofotômetro e programado para registrar um espectro a cada 5 s, durante a variação de potencial. Foram obtidos espectros dos filmes em seus diferentes estados de coloração na região do UV/visível/infravermelho próximo ($300 \leq \lambda \leq 1100$ 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 nm.

Foram realizadas varreduras de potencial e cronoamperometria de duplo salto de potencial, juntamente com a aquisição de espectros na região UV/visível/infravermelho 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 comprimentos de máxima absorção ($\lambda_{\text{máx}}$) dos estados reduzido e oxidado do copolímero, sendo estes comprimentos de onda 585 nm e 1065 nm, respectivamente. Os potenciais aplicados foram de $E_{\text{inicial}} = -0,5$ e $E_{\text{final}} = +0,5$ V e o tempo de duração de cada salto de potencial de 20 s simultaneamente, esses parâmetros foram definidos após experimentos preliminares de voltametria cíclica e cronoamperometria.

O diagrama de cromaticidade CIE (International Commission on Illumination) e as coordenadas de cor para o filme de poli(DNBP-co-EDOT) nos estados reduzido, neutro e oxidado foram obtidos usando um software v.2.0 Beta SpectraLux ® (SANTA-CRUZ e TELES, 2003), gentilmente cedido pelo Profº Dr Petrus Santa Cruz do Departamento de Química Fundamental da UFPE.

3.9 Caracterização dos Dispositivos Eletrocromicos

Para a caracterização espectroeletroquímica dos dispositivos eletrocromicos, estes também 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. Foram registrados espectros na região do UV/visível/infravermelho próximo ($300 \leq \lambda \leq 1100$ nm) simultaneamente aos experimentos de voltametria cíclica com o potencial variando entre $-1,5 \leq E \leq 1,5$ V.

Para aquisição dos parâmetros electrocrômicos (contraste cromático, tempo de resposta electrocrômico, eficiência coulômbica e eficiência electrocrômica), 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 $E_{\text{final}} = -1,5$ V, $t_{\text{salto}} = 20$ s e $\lambda = 600$ nm. Nas medidas espectroscópicas dos DEC, foi utilizado como “branco” uma montagem com a seguinte configuração: ITO | P(EPI-OE) + LiClO₄ | ITO.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Eletrodeposição dos filmes de poli(DNBP), poli(DNBP-co-EDOT) e PEDOT

Os filmes de poli(DNBP-co-EDOT) foram obtidos através de dois métodos eletroquímicos: potenciodinâmico e galvanostático.

Método Potenciodinâmico

O método de deposição potenciodinâmico baseia-se na aplicação da técnica de voltametria cíclica que é uma técnica de varredura reversa de potencial, em que o potencial aplicado ao eletrodo é variado numa velocidade conhecida e, ao atingir o potencial final desejado, a varredura é revertida ao valor inicial, na mesma velocidade. Como resposta a essa perturbação é obtido um par de picos, catódico (E_{pc}) e anódico (E_{pa}). Um experimento envolvendo VC pode empregar um ciclo inteiro, um ciclo parcial ou ainda vários ciclos (BRETT e BRETT, 1993; SKOOG *et al*, 2002).

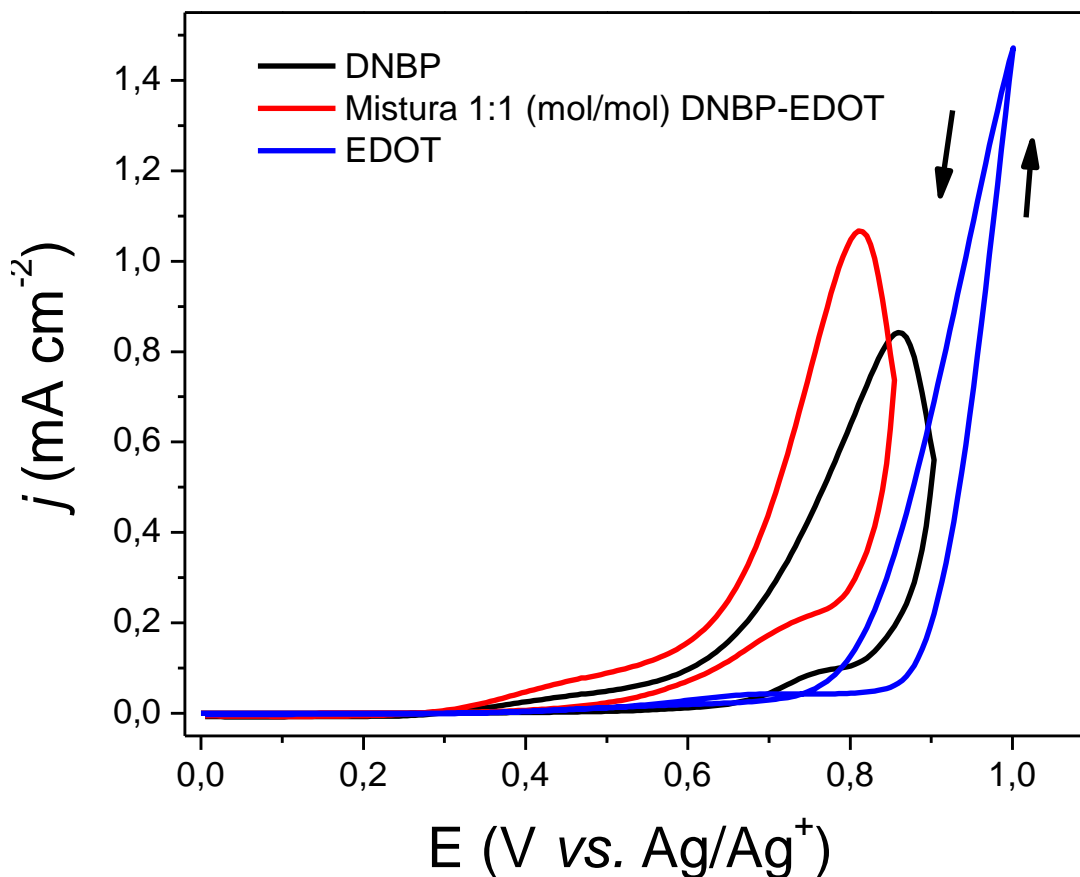
Uma importante vantagem do processo de voltametria cíclica é a possibilidade de traçar a evolução da resposta redox do polímero durante todo processo de deposição, acompanhando desta forma, a deposição camada por camada do filme polimérico eletroativo, além de possibilitar a vantagem de finalizar o processo no momento em que a resposta redox do polímero alcança uma intensidade planejada (COSNIER e KARYAKIN, 2010; INZELT, 2008).

Para a síntese eletroquímica da mistura DNBP e EDOT foi utilizada uma solução com os monômeros na proporção 1:1 (mol/mol) em CH_3CN contendo $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ como eletrólito de suporte. Foram realizadas varreduras de potencial exploratórias a partir de $E_{\text{inicial}} = 0,0 \text{ V vs. Ag/Ag}^+$ em CH_3CN até o surgimento do *loop* de nucleação ($E = 0,81 \text{ V}$) referente à oxidação do monômero, onde houve a formação do filme sobre a superfície do eletrodo ITO. Foram obtidos filmes com três e cinco ciclos de deposição.

A **Figura 16** mostra os voltamogramas cíclicos do primeiro ciclo referentes à eletrodeposição do poli(DNBP), da mistura DNBP-EDOT e do PEDOT. Pode-se observar que os potenciais de oxidação do poli(DNBP) e PEDOT são de $0,87 \text{ V}$ e

1,00 V, respectivamente. O potencial de oxidação para a mistura DNBP-EDOT é de aproximadamente 0,81 V, sendo este menor em relação aos potenciais de oxidação dos homopolímeros precursores.

Figura 16 - VC da deposição potenciodinâmica (apenas o primeiro ciclo de deposição, o qual está relacionado ao *loop* de nucleação) do DNBP, da mistura 1:1 (mol/mol) DNBP e EDOT, e de EDOT sobre ITO em solução de $(C_4H_9)_4NBF_4$ em CH_3CN ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.



Fonte: Autora, 2012.

É bem conhecido que, para que ocorra um processo de copolimerização eficiente o potencial de oxidação dos monómeros de partida devem ser relativamente próximos, principalmente quando se deseja preparar cadeias copoliméricas com unidades monoméricas alternadas. De modo geral, quando os potenciais de cada monômero não são próximos, utiliza-se como estratégia o

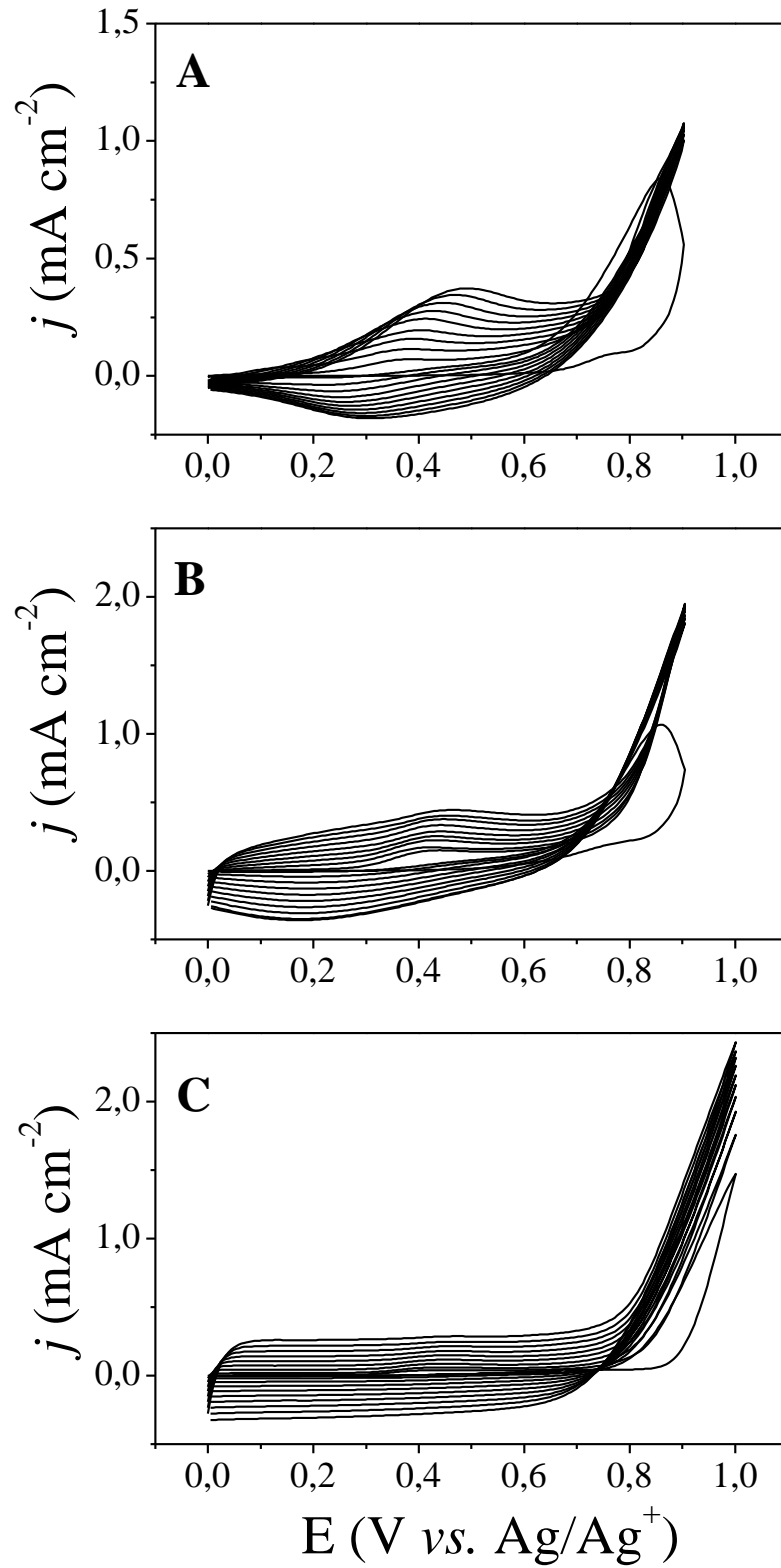
método estabelecido por Kuwabata et al., que consiste em variar as proporções dos comonômeros envolvidos no processo (KUWABATA *et al*, 1961).

A fim de verificar o comportamento voltamétrico do copolímero e dos homopolímeros precursores, foram obtidos filmes com dez ciclos, como pode ser observado na **Figura 17**.

Pode-se observar que o potencial de oxidação dos monômeros são próximos, o que permite a preparação de cadeias copoliméricas com unidades monoméricas alternadas (LATONEN *et al*, 1999; WAN *et al*, 1999). Nos três voltamogramas houve um aumento gradual na intensidade de corrente, o que indica que os filmes foram formados na superfície do eletrodo ITO. Os repetidos ciclos resultam em uma pequena diminuição no potencial de oxidação inicial.

A **Figura 17 A** mostra as curvas voltamétricas para o poli(DNBP), onde é possível notar a presença de um par redox em 0,53 V e 0,34 V referente a dopagem/desdopagem do polímero, enquanto que as curvas voltamétricas da **Figura 17 C** mostram a ausência de pares redox, sendo este comportamento característico do PEDOT (TAMBURRI *et al*, 2009; ZHOU *et al*, 2010). Os voltamogramas cíclicos registrados da solução de DNBP e EDOT na proporção 1:1 (mol/mol) apresentaram diferenças em relação aos voltamogramas referentes aos homopolímeros (**Figura 17 B**). Pode-se notar a presença de um par redox em 0,43 V e 0,23 V, diferente, mas atribuído aquele encontrado para o poli(DNBP), além disso pode também ser observado que a densidade de corrente aumentou em comparação com a densidade de corrente para o poli(DNBP), e tal aumento pode ser devido a incorporação das unidades do EDOT nas cadeias do poli(DNBP), visto que o PEDOT possui uma alta condutividade. Portanto, a mistura obtida apresenta voltamogramas com aspectos diferentes, mas relacionados aos dois homopolímeros precursores, o que indica a formação de um copolímero de DNBP e EDOT, ou seja, poli(DNBP-co-EDOT). A **Figura 18** mostra o esquema da síntese eletroquímica para o poli(DNBP-co-EDOT).

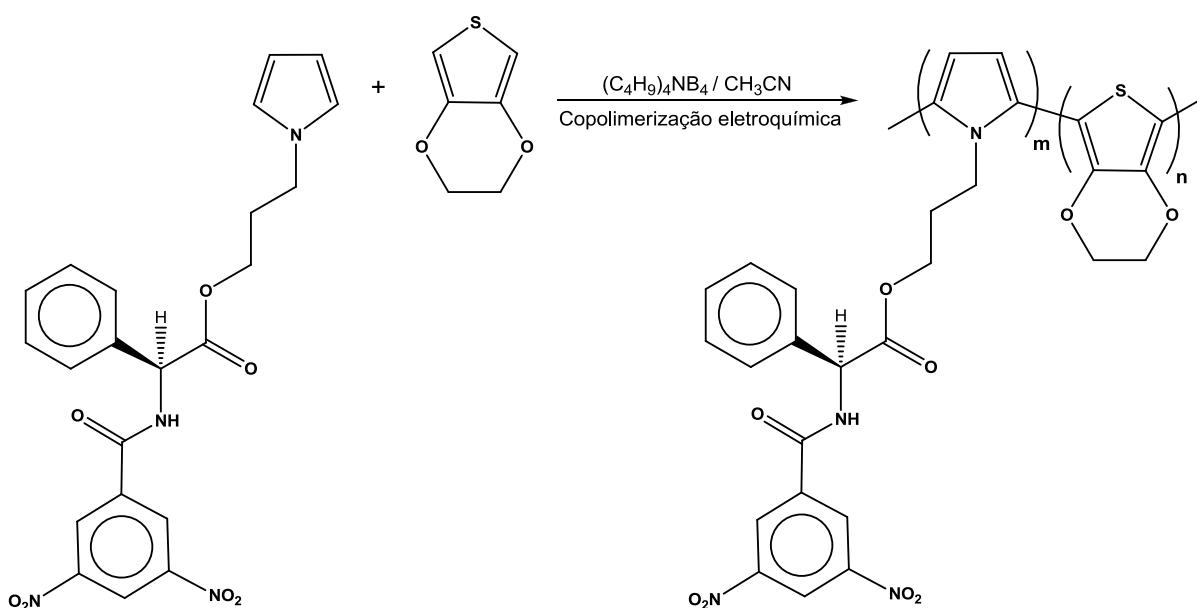
Figura 17 - VC de A) poli(DNBP), B) mistura 1:1 (mol/mol) DNBP e EDOT, C) PEDOT sobre ITO em solução de $\text{CH}_3\text{CN}/(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$), $\nu = 20 \text{ mVs}^{-1}$.



Fonte: Autora, 2012.

Comumente observa-se que o potencial de oxidação da mistura de comonômeros é intermediário ao potencial de oxidação de cada monômero em separado. Esse comportamento foi descrito por alguns autores como Toppare *et al*, 2007 e Nie *et al*, 2008 que copolimerizaram derivados de tiofeno e indol com EDOT, respectivamente, e obtiveram para a mistura, potencial de oxidação intermediário entre os dois monômeros utilizados.

Figura 18 - Copolimerização eletroquímica do DNBP e EDOT.



Fonte: Autora, 2012.

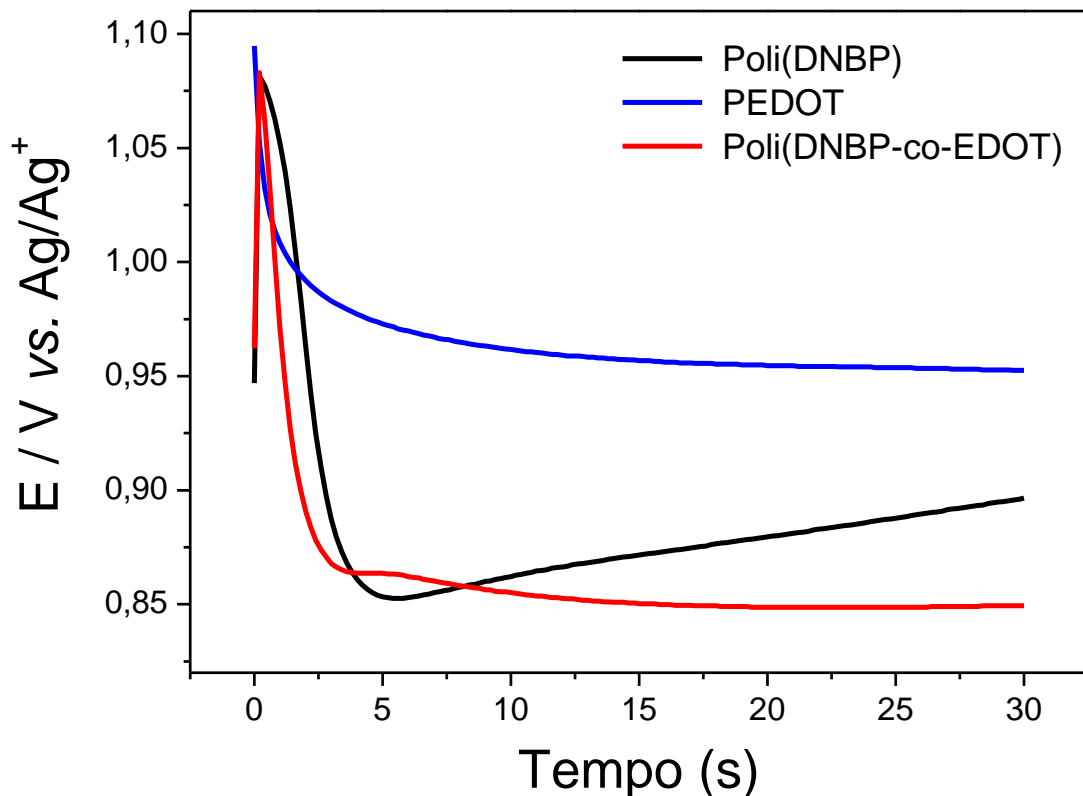
Método Galvanostático

O método de deposição galvanostático baseia-se na aplicação da técnica de cronopotenciometria que consiste em aplicar uma densidade de corrente e medir o potencial entre os eletrodos de trabalho e de referência. Como resposta obtém-se um gráfico de potencial em função do tempo. (BRETT e BRETT, 1993; SKOTHERM, 1998).

Os filmes de poli(DNBP-co-EDOT) foram obtidos com aplicação de densidade de corrente constante de $1,0 \text{ mA cm}^{-2}$, controlando-se o tempo de polimerização para obter filmes com diferentes densidades de cargas de deposição na faixa de 30 a 60 mC cm^{-2} , obtendo-se assim filmes com diferentes espessuras. A **Figura 19** mostra as curvas obtidas durante a deposição galvanostática dos filmes

de poli(DNBP), poli(DNBP-co-EDOT) e PEDOT com cargas de deposição de 30 mC cm^{-2} .

Figura 19 - Cronopotenciograma obtido durante a deposição galvanostática do poli(DNBP), poli(DNBP-co-EDOT) e PEDOT sobre ITO em solução de $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ em CH_3CN ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), $j = 1,0 \text{ mA cm}^{-2}$ com $Q_{\text{dep}} = 30 \text{ mC cm}^{-2}$.



Fonte: Autora, 2012.

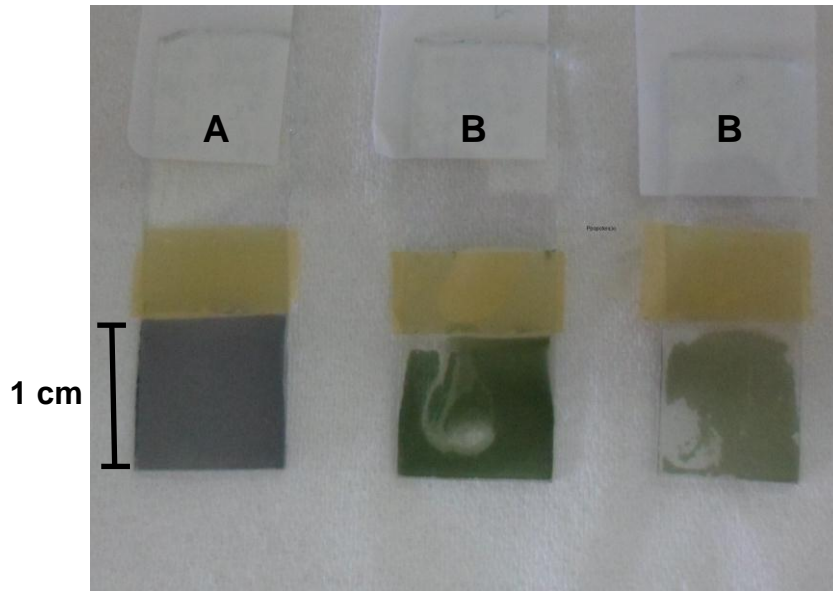
Durante o processo inicial de polimerização observa-se um aumento no valor do potencial até cerca de $1,09 \text{ V}$ para os homopolímeros e para o copolímero. O aumento no valor do potencial pode ser atribuído à formação do cátion radical. Esse potencial inicial maior é necessário para que ocorra a oxidação dos monômeros. Em seguida, a curva tende rapidamente a estabilizar em uma faixa média de potencial de $0,85 \text{ V}$ para o copolímero, $0,95 \text{ V}$ para o PEDOT e o poli(DNBP) possui uma curva mais acentuada, onde o potencial varia de $0,85 \text{ V}$ a $0,89 \text{ V}$ no decorrer do tempo programado. A estabilização do potencial é necessária para o crescimento da cadeia polimérica (acoplamento dos dímeros, trímeros, etc.). Pode-se notar que o

comportamento visto no método potenciodinâmico tende a se repetir no método galvanostático, onde o potencial de estabilização do copolímero é menor que o potencial do DNBP, que por sua vez é menor que o potencial do PEDOT.

Os filmes de poli(DNBP-co-EDOT) depositados pelo método potenciodinâmico não foram homoganeamente formados sobre a superfície do eletrodo ITO, como pode ser observado na **Figura 20**. Isso pode ser devido às diferenças no processo de nucleação em função do método de deposição utilizado. No método potenciodinâmico o potencial varia gradual e lentamente até o potencial de oxidação do material, formando sítios de nucleação isolados. Já os filmes de poli(DNBP-co-EDOT) obtidos através da deposição galvanostática são homogêneos e aderentes à superfície do ITO, pois no método galvanostático o potencial de oxidação é rapidamente alcançado, uma vez que o sistema é perturbado com uma variação súbita na corrente e responde com uma variação súbita de potencial. Desta forma, a nucleação acontece abruptamente originando homoganeamente sítios em toda a superfície do eletrodo.

Como os filmes depositados pelo método potenciodinâmico apresentaram imperfeições, estes não puderam ser utilizados para a construção de dispositivos eletrocrômicos, visto que os filmes poliméricos devem ser homogêneos. Portanto, apenas os filmes depositados pelo método galvanostático com $Q_{dep} = 30, 45$ e 60 mC cm^{-2} foram caracterizados e empregados na construção dos dispositivos.

Figura 20 - Imagem dos filmes de poli(DNBP-co-EDOT) depositados pelos métodos: A) galvanostático e B) potenciostático.



Fonte: Autora, 2012.

Após depositar eletroquimicamente os filmes de poli(DNBP-co-EDOT), estes foram caracterizados juntamente com os homopolímeros precursores, a fim de investigar seus diferentes comportamentos e propriedades.

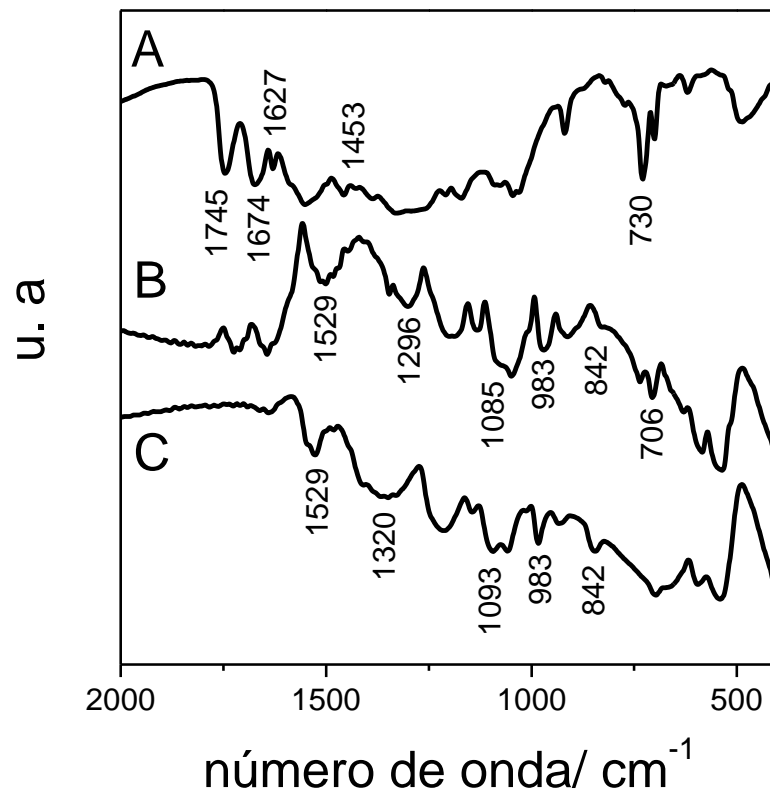
4.2 Caracterização dos filmes de poli(DNBP), poli(DNBP-co-EDOT) e PEDOT

4.2.1 Caracterização por FTIR (reflectância difusa)

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica instrumental simples e rápida que pode evidenciar a presença de vários grupos funcionais (SOLOMONS e FRYHLE, 2000). Os resultados provenientes desta técnica fornecem dados de fundamental importância para comprovar a presença dos principais grupos funcionais dos homopolímeros no novo copolímero formado.

A **Figura 21** mostra os espectros de FTIR por reflectância difusa dos filmes de poli(DNBP), poli(DNBP-co-EDOT) e PEDOT depositados pelo método potenciostático na superfície de Pt, usando $(C_4H_9)_4NBF_4$ como eletrólito.

Figura 21 - Espectros de FTIR por reflectância difusa do A) poli(DNBP), B) poli(DNBP-co-EDOT) e C) PEDOT depositado sobre Pt, no estado oxidado. u. a. = unidade arbitrária.



Fonte: Autora, 2012.

No espectro do PEDOT, a banda em 1529 e a banda larga na região de 1430-1320 cm^{-1} (mal definida) são originadas a partir dos modos de estiramento das ligações C=C e C-C do anel tiofênico (SEO e CHUNG, 2000). As bandas em 1093 e 1058 cm^{-1} são relacionadas ao estiramento da ligação C-O-C (KVARNSTROM *et al*, 1999), que se desloca para 1085 e 1053 cm^{-1} , respectivamente, no espectro do copolímero, sugerindo que as unidades de EDOT foram incorporados a cadeia principal do copolímero. Além disso, as vibrações da ligação C-S do anel tiofeno do PEDOT aparecem em 983, 933 e 842 cm^{-1} (INZELT *et al*, 2000), e também podem ser observadas no espectro do copolímero. No caso do poli(DNBP), as bandas em 1745 e 1674 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento da ligação C=O do éster e da amida, respectivamente, e ambos os picos podem ser observados no espectro do copolímero. Os picos em 1627, 1453, e 730 cm^{-1} são atribuídos aos modos de estiramento e deformação angular do anel benzênico. Devido à baixa intensidade dos picos em 1627 e 1453 cm^{-1} , não foi possível identificá-los no espectro do

copolímero, mas o pico em 730 cm^{-1} foi deslocado para 706 cm^{-1} e pode ser claramente observado. Isto indica que as unidades do DNBP foram incorporadas na cadeia do poli(DNBP-co-EDOT). As principais bandas com as frequências características para distinguir os homopolímeros e o copolímero são ilustradas na **Tabela 2**.

Tabela 2 - Frequências características (cm^{-1}) para o poli(DNBP), poli(DNBP-co-EDOT) e PEDOT.

| Poli(DNBP) | Poli(DNBP-co-EDOT) | PEDOT | Atribuição |
|-------------------|--------------------|----------------|---|
| - | 1529 | 1529 | Estiramento C=C do anel tiofênico. |
| - | 1296 | 1430 - 1320 | Estiramento C-C do anel tiofênico. |
| - | 1085 e 1053 | 1093 e 1058 | Estiramento C-O-C. |
| - | 983, 933 e 842 | 983, 933 e 842 | Estiramento C-S do anel tiofênico. |
| 1745 e 1674 | 1745 e 1674 | - | Estiramento C=O do éster e da amida, respectivamente. |
| 1627, 1453, e 730 | 706 | - | Alongamento e flexão do anel benzenico. |

Fonte: Autora, 2012.

Portanto, o espectro do poli(DNBP-co-EDOT) indica a interação entre as unidades do DNBP e EDOT, evidenciando assim que a copolimerização entre esses dois monômeros foi alcançada com sucesso.

4.2.2 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura

Um filme de material eletrocromico deve possuir boa homogeneidade não apenas macroscopicamente, mas também em dimensões microscópicas. Para avaliar as superfícies desses filmes uma das técnicas que podem ser utilizadas é a Microscopia Eletrônica de Varredura, em que são produzidas imagens de alta resolução. Devido à maneira com que as imagens são criadas, imagens de MEV tem uma aparência bidimensional característica e são úteis para avaliar a estrutura superficial de uma dada amostra.

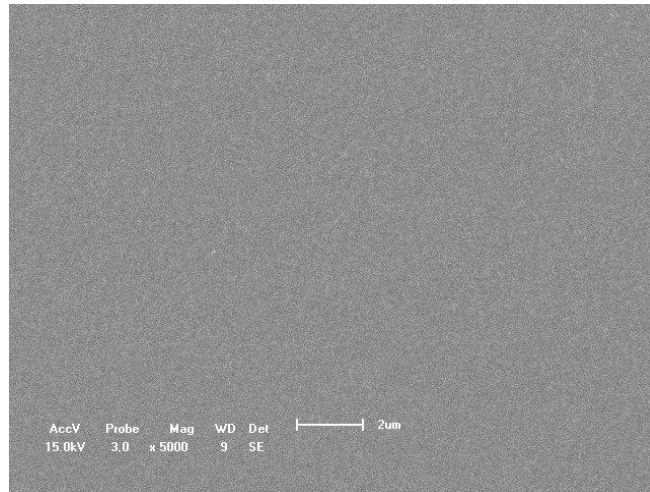
Ribeiro *et al.*, discutiu as diferenças na morfologia de filmes de poli(DNBP) depositados pelos métodos potenciodinâmico e galvanostático por microscopia de força atômica (MFA), onde relatou que as morfologias são semelhantes e apresentam grãos globulares (RIBEIRO *et al*, 2005).

Ouyang *et al.*, discutiu as diferenças nas morfologias de dois homopolímeros, o poli 1,4-di(tiofen-3-il)benzeno (PDTB) e PEDOT, e do copolímero formado a partir desses dois materiais, onde foi encontrando uma superfície lisa para o PTDB, com glóbulos para o copolímero e uma rede esponjosa para o PEDOT (OUYANG *et al*, 2011).

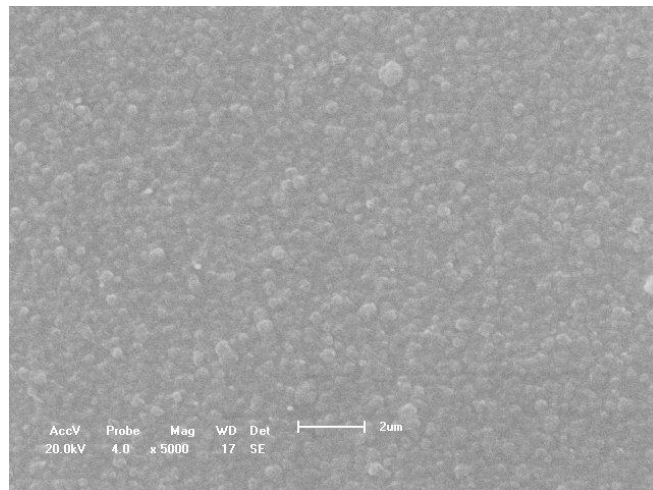
A fim de conhecer a superfície morfológica dos filmes de poli(DNBP), poli(DNBP-co-EDOT) e PEDOT, estes foram investigados por MEV. Os filmes poliméricos foram eletrodepositados pelo método galvanostático nas mesmas condições já citadas anteriormente. Através das imagens de MEV com ampliação de 5000 vezes mostradas na **Figura 22**, pode-se notar que o poli(DNBP) possui uma superfície lisa e homogênea ao contrario do filme de PEDOT, onde é possível observar a presença de uma rede esponjosa. Já o filme de poli(DNBP-co-EDOT) possui uma superfície com aglomerados de glóbulos. Esta diferença nas três superfícies analisadas pode ser atribuída ao efeito da copolimerização.

Figura 22 - Micrografias MEV dos filmes de A) poli(DNBP), B) poli(DNBP-co-EDOT) e C) PEDOT.

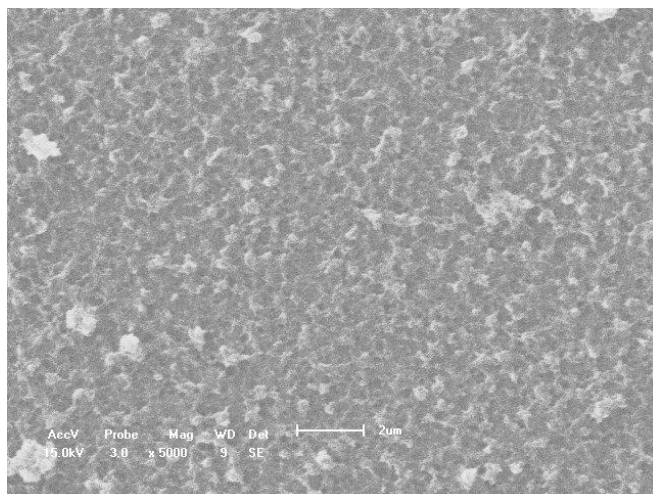
A)



B)



C)

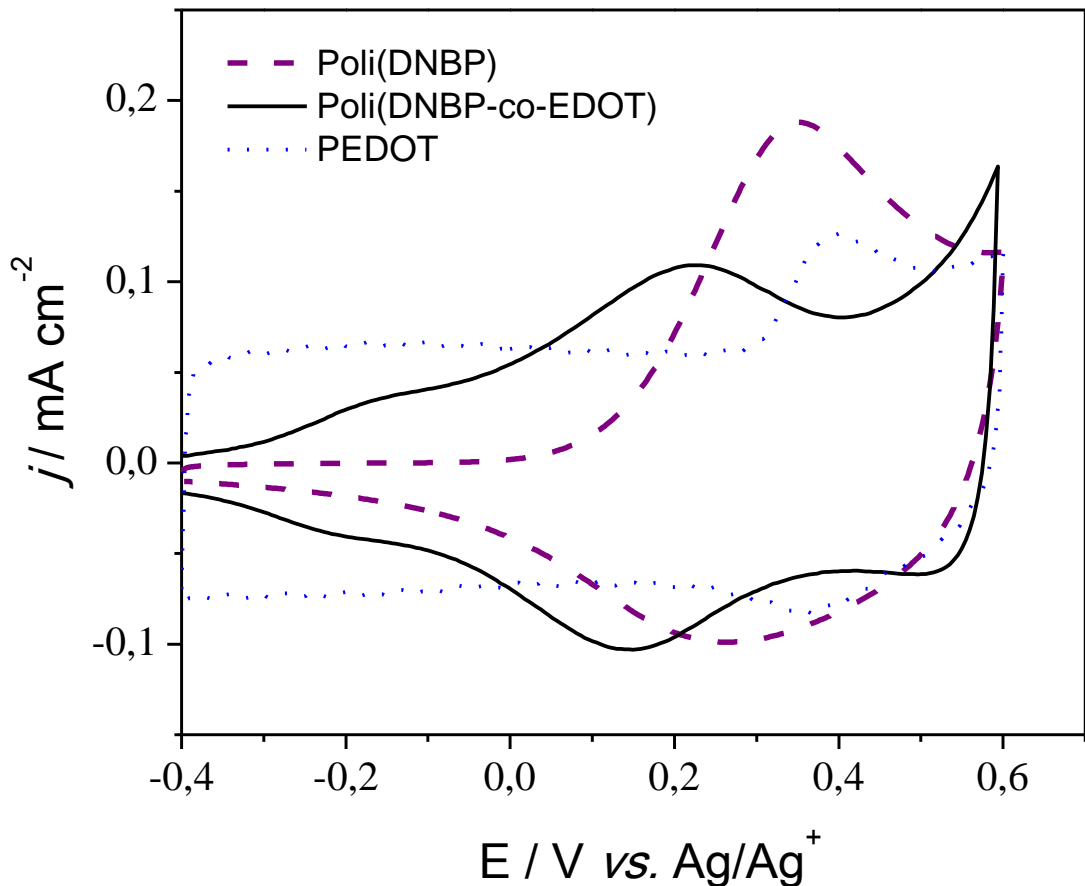


Fonte: Autora, 2012.

4.2.3 Caracterização Eletroquímica

Os filmes de poli(DNBP), poli(DNBP-co-EDOT) e PEDOT depositados pelo método galvanostático com Q_{dep} de 30 mC cm^{-2} foram caracterizados por voltametria cíclica, variando-se o potencial entre $-0,4$ e $0,6 \text{ V}$ com $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. Os voltamogramas mostrados são aqueles obtidos para o primeiro ciclo de varredura do poli(DNBP), poli(DNBP-co-EDOT) e PEDOT, como pode ser observado na **Figura 23**.

Figura 23 - VC do filmes de poli(DNBP), poli(DNBP-co-EDOT) e PEDOT em solução de $\text{CH}_3\text{CN}/(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$), $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$.



Fonte: Autora, 2012.

O voltamograma cíclico do filme de poli(DNBP) apresentou um par redox bem definido na região anódica com $E_{pa} = 0,350 \text{ V}$ e $E_{pc} = 0,276 \text{ V}$, atribuído ao processo de dopagem/desdopagem do polímero.

Pode-se notar que o voltamograma cíclico do filme de PEDOT apresenta uma grande corrente capacitiva, tal comportamento é típico deste polímero, entretanto foi possível evidenciar a presença de um par redox mal definido, com $E_{pa} = 0,392 \text{ V}$ e $E_{pc} = 0,385 \text{ V}$. Por outro lado, o voltamograma cíclico do poli(DNBP-co-EDOT) apresentou uma par redox com $E_{pa_1} = 0,220 \text{ V}$ e $E_{pc_1} = 0,142 \text{ V}$, além de ombros mal definidos em $E_{pa_2} = -0,145 \text{ V}$ e $E_{pc_2} = 0,523 \text{ V}$. A **Tabela 3** mostra os valores de E_{pa} e E_{pc} para os filmes poliméricos estudados.

Tabela 3 - Valores de E_{pa} e E_{pc} dos filmes de poli(DNBP), poli(DNBP-co-EDOT) e PEDOT, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

| Polímero | E_{pa_1} | E_{pa_2} | E_{pc_1} | E_{pc_2} |
|--------------------|------------|------------|------------|------------|
| poli(DNBP) | 0,350 V | - | 0,276 V | - |
| poli(DNBP-co-EDOT) | 0,220 V | -0,145 V | 0,142 V | 0,523 V |
| PEDOT | 0,392 V | - | 0,385 V | - |

Fonte: Autora, 2012.

O perfil do voltamograma cíclico do poli(DNBP-co-EDOT) mostra que este novo material possui características de um material capacitivo, assim como o PEDOT, e um par redox bem definido, referente ao poli(DNBP). Ainda durante o processo de caracterização eletroquímica do poli(DNBP-co-EDOT) foi observada variação significativa na coloração deste filme. Desta forma esse material foi escolhido para ser estudado como material eletrocromático primário em dispositivos eletrocromáticos.

A **Figura 24** mostra as curvas de VC para os filmes de poli(DNBP-co-EDOT) depositado pelo método galvanostático em diferentes velocidades de varredura ($v = 2, 5, 10, 20, 35, 50, 75, 100 \text{ mV s}^{-1}$).

O estudo do comportamento voltamétrico dos filmes obtidos em função da variação da velocidade de varredura permite determinar, entre outros parâmetros o coeficiente de difusão aparente através de aproximações matemáticas.

No caso de um material polimérico depositado sobre um substrato condutor, são consideradas duas interfaces distintas: a interface eletrodo/polímero, na qual ocorre a transferência eletrônica, e a interface polímero/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, ou ainda um terceiro processo que ocorre no filme polimérico, que consiste na difusão dos contra-íons no seio do próprio polímero. O transporte de carga em polímeros condutores está diretamente relacionado à condutividade destes materiais, por isso a importância de se conhecer detalhadamente tais fenômenos que obviamente estarão ligados às suas aplicações. A condutividade depende, portanto do tipo e do número desses transportadores de carga (GIROTTI e DE PAOLI, 1999).

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 (BARD e FAULKNER, 1980).

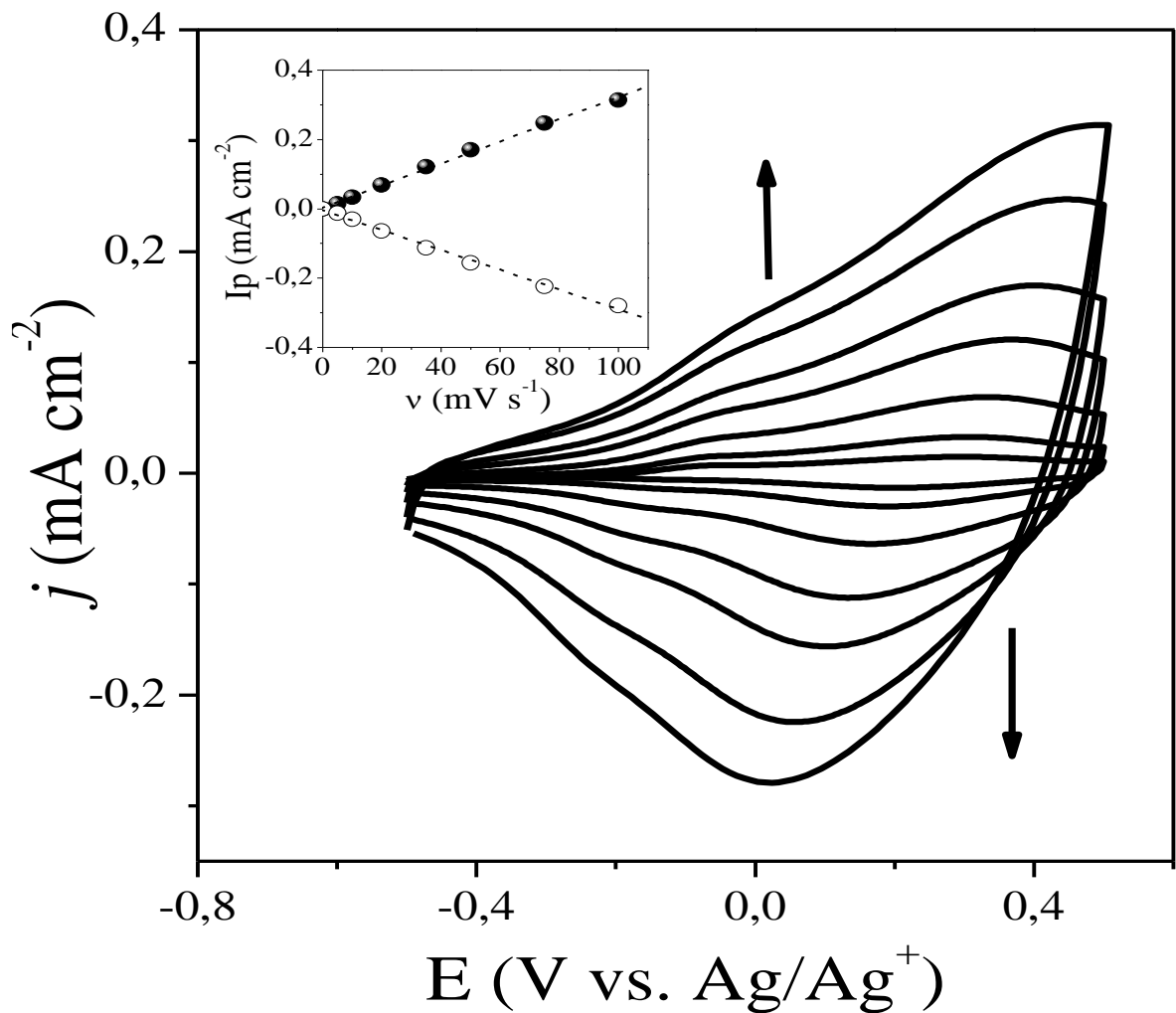
Em uma voltametria cíclica, onde a cinética da reação é controlada pela difusão de espécies do seio da solução para a superfície do eletrodo, o modo de transporte é chamado de difusão semi-infinita e a corrente de pico (I_p) é proporcional à raiz quadrada da velocidade de varredura, de acordo com a equação de Randles-Sevcik (VIEIL, 1991).

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 (RUSLING, 1994).

Este experimento foi realizado a fim de investigar a dependência da velocidade de varredura em relação as correntes de pico anódica (I_{pa}) e catódica

(I_{pc}). Pode-se observar que a resposta das correntes de pico é diretamente proporcional à velocidade de varredura, indicando que os filmes poliméricos são eletroativos e bem aderentes a superfície do ITO. Ambos os valores I_{pa} e I_{pc} são linearmente dependentes da velocidade de varredura (detalhe na **Figura 24**).

Figura 24 - VC do filme de poli(DNBP-co-EDOT) depositado pelo método galvanostático variando a velocidade de varredura ($v = 2, 5, 10, 20, 50, 75, 100 \text{ mV s}^{-1}$). Detalhe: dependência das correntes de pico I_{pa} e I_{pc} com o aumento da velocidade de varredura.



Fonte: Autora, 2012.

4.2.4 Caracterização Espectroeletróquímica

A caracterização espectroeletróquímica combina técnicas espectroscópicas aliadas aos experimentos de eletróquímica (espectrovoltametria cíclica ou espectrocronoamperometria) proporcionando uma maneira útil de determinar a janela de potencial em que se encontra o contraste máximo de cor e também para medir o $\lambda_{\text{máx}}$ dos filmes nos estados reduzido e oxidado, fornecendo assim, informações importantes sobre a estrutura eletrônica do polímero condutor.

A variação dos espectros de absorção dos filmes de poli(DNBP), poli(DNBP-co-EDOT) e PEDOT foram registrados em função do comprimento de onda durante os experimentos de VC ($-0,5 \leq E \leq 0,5$ V), usando $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ como eletrólito. O conjunto ITO + solução de eletrólito + cubeta de vidro com caminho óptico de 1,0 cm foi usado como “branco”.

Os espectros do filme de poli(DNBP) são mostrados na **Figura 25**. O filme na forma reduzida exibe uma banda com um $\lambda_{\text{máx}}$ em 350 nm e um ombro em aproximadamente 390 nm, característico da transição interbandas $\pi-\pi^*$. Os espectros de absorção do filme na forma oxidada apresentam uma faixa de transição de energia mais baixa com um $\lambda_{\text{máx}}$ em 460 nm, atribuído à presença da banda bipólaron, e uma banda larga na região do infravermelho próximo em 800 nm. Um ponto isosbético em 420 nm, relacionado à transição do estado reduzido para o estado oxidado, foi observado em todos os espectros.

Para comparação, os espectros do filme de PEDOT são mostrados na **Figura 26**. Os espectros registrados mostram uma banda com um $\lambda_{\text{máx}}$ em 593 nm quando o polímero encontra-se no estado reduzido ($-0,5$ V) referente a transição $\pi-\pi^*$ do politiofeno. No estado oxidado pode-se notar uma faixa de transição de energia mais baixa em $\lambda = 1045$ nm. Um ponto isosbético em 922 nm, relacionado a transição do estado reduzido para o oxidado (pólaron/bipólaron) também foi observado no espectro. Os espectros do filme de PEDOT já foram intensamente discutidos na literatura (OUYANG *et al*, 2011; PANG *et al*, 2007; VARIS *et al*, 2007).

A **Figura 27** apresenta os espectros do filme de poli(DNBP-co-EDOT). Com o aumento do potencial a intensidade da banda em 585 nm diminui, e há um aumento

na absorvância global na região do infravermelho próximo (1065 nm). Em potenciais acima de 0,5 V, pode-se observar uma banda larga em cerca de 460 nm, enquanto a banda em cerca de 1065 nm torna-se mais intensa. Este comportamento se deve a formação de bipólarons, atribuído ao estado altamente condutor do polímero.

Figura 25 - Variação dos espectros de absorção em função do comprimento de onda para o filme de poli(DNBP), usando $(C_4H_9)_4NBF_4$ como eletrólito, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

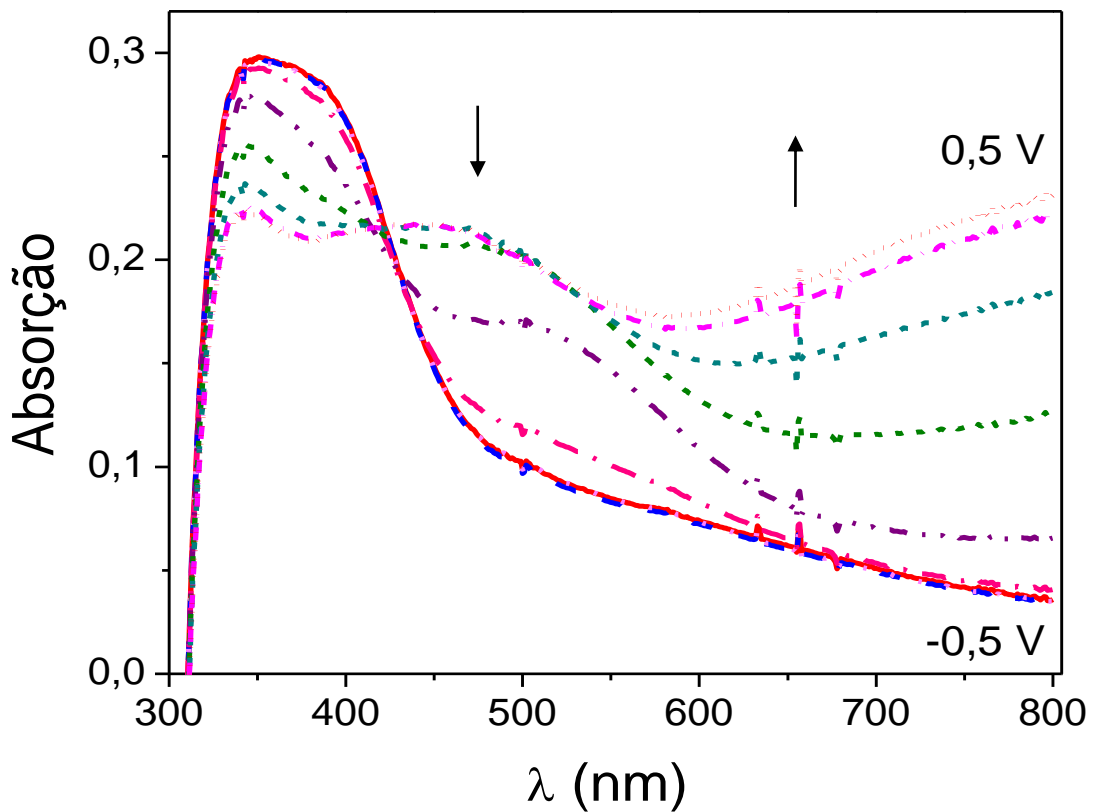


Figura 26 - Variação dos espectros de absorção em função do comprimento de onda para o filme de PEDOT, usando $(C_4H_9)_4NBF_4$ como eletrólito, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

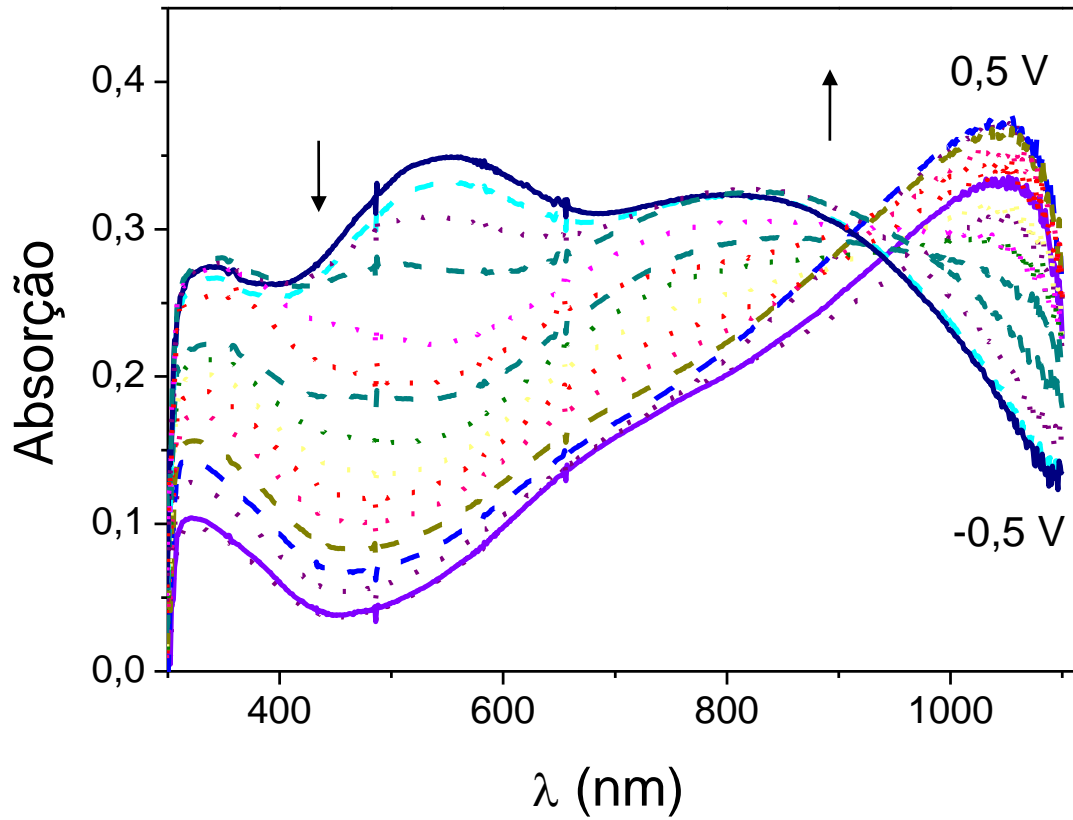
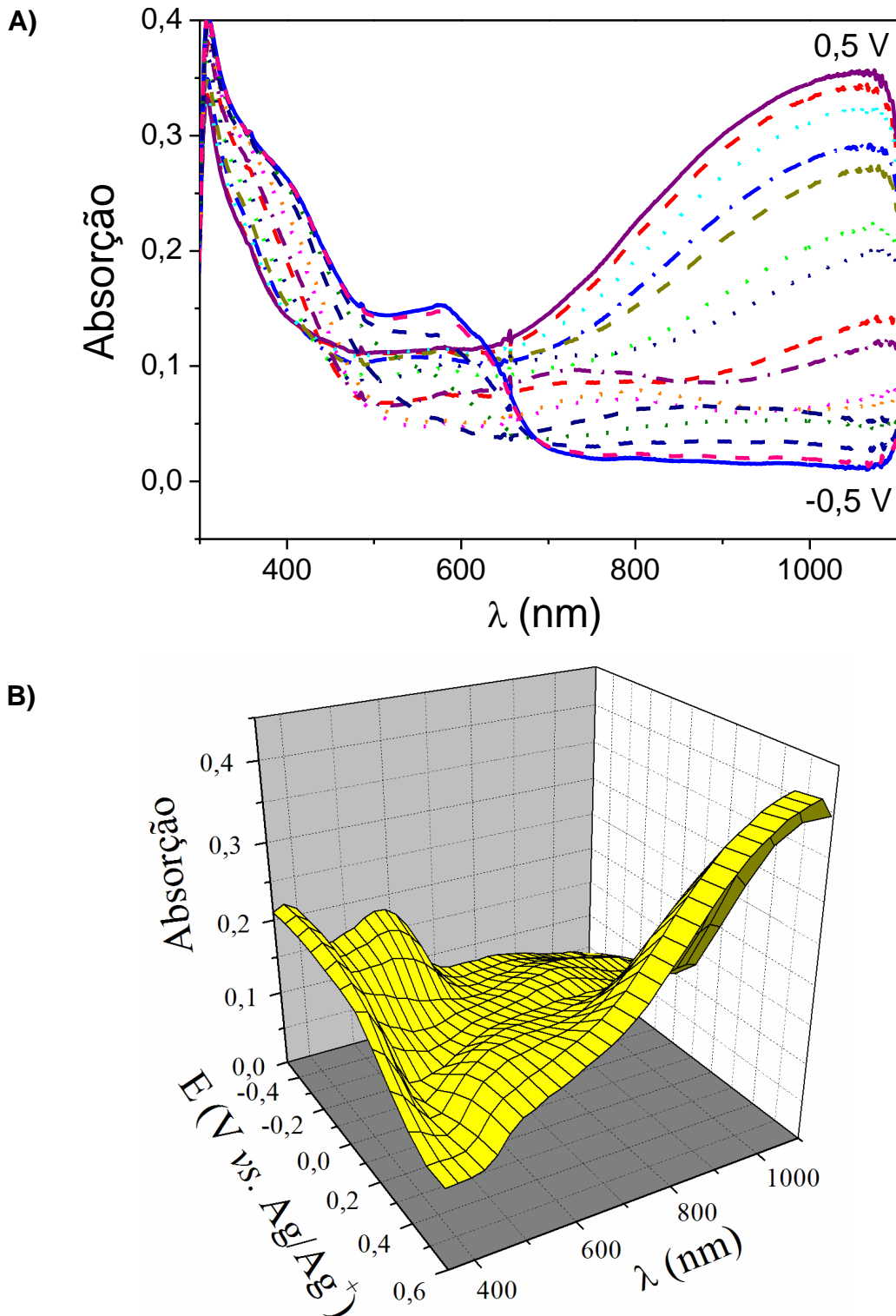


Figura 27 - A) variação dos espectros de absorção em função do comprimento de onda e B) variação dos espectros de absorção em função do potencial aplicado para o filme de poli(DNBP-co-EDOT), usando $(C_4H_9)_4NBF_4$ como eletrólito, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.



A partir dos espectros dos filmes de poli(DNBP), poli(DNBP-co-EDOT) e PEDOT foi possível obter o valor do $\lambda_{\text{máx}}$ nos estados reduzido e oxidado, como apresentados na **Tabela 4**. Outro importante valor que se pode calcular através do espectro de absorção, é o *gap* de energia. O *gap* de energia de um semicondutor corresponde à diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução (WHITE, 1999) e pode ser determinada de diferentes formas. Em uma delas, considera-se o $\lambda_{\text{máx}}$ no espectro (FINKLEA, 1983); outra forma consiste em considerar que a luz com comprimento de onda menor que o comprimento de onda de corte (λ_c) é absorvido para gerar portadores de cargas enquanto que, luz com maior comprimento de onda atravessa o semicondutor. O λ_c corresponde ao comprimento de onda no início da absorção do material, chamado de borda de absorção e, nesse caso, o *gap* de energia pode ser determinado no início da transição π - π^* (KITTEL, 1986).

Neste trabalho, o método usado para o cálculo de E_g do poli(DNBP-co-EDOT) foi aquele que considera o λ_c no espectro, através da equação 4, 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) (WHITE, 1999). Para o cálculo do E_g^{op} do poli(DNBP) foi utilizado o espectro publicado na literatura (RIBEIRO *et al*, 2006).

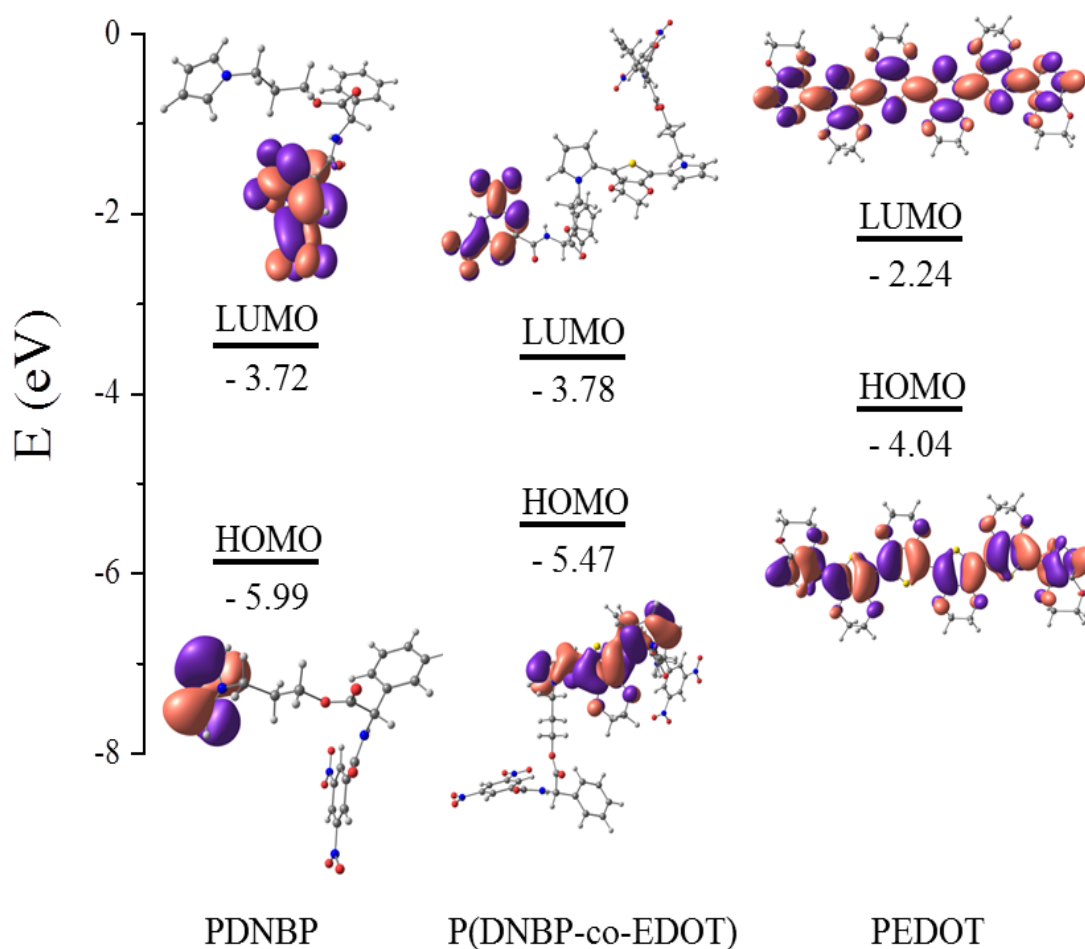
$$E_g = \frac{hc}{\lambda} \quad (4)$$

4.2.5 Cálculos Teóricos

A fim de comparar os valores de E_g para os homopolímeros e para o copolímero foram realizados cálculos teóricos a partir das estruturas químicas dos três materiais. Os cálculos do *gap* de energia para os homopolímeros poli(DNBP) e PEDOT (AGALYA *et al*, 2005; PANG *et al*, 2007) forneceram valores de 2,27 eV e 1,80 eV, que estão em boa concordância com os valores de E_g^{op} obtidos experimentalmente de 2,38 eV e 1,60 eV, respectivamente. Como pode ser observado na **Figura 28** os orbitais HOMO e LUMO para o PEDOT são distribuídos simetricamente na região conjugada dos anéis aromáticos. Da mesma forma o

orbital HOMO para o poli(DNBP) apresenta-se simetricamente distribuído em todo o sistema conjugado, no entanto, o orbital LUMO está localizado no grupo dinitrobenzoíla.

Figura 28 - Cálculos TFD dos níveis HOMO e LUMO das estruturas geométricas otimizadas do poli(DNBP), poli(DNBP-co-EDOT) e PEDOT.



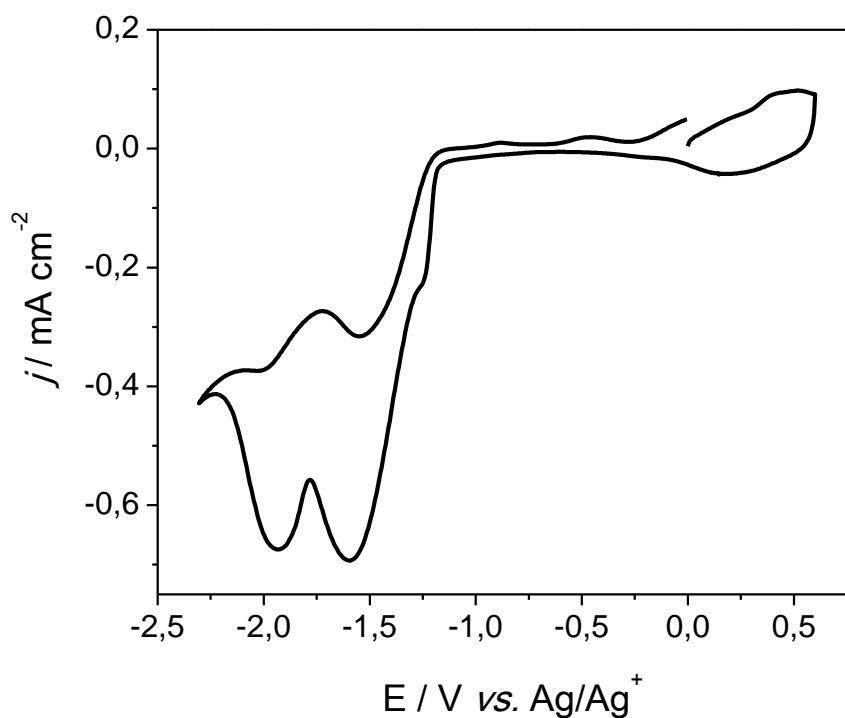
Fonte: Autora, 2012.

Observando-se o voltamograma cíclico do poli(DNBP-co-EDOT) mostrado na **Figura 29** é possível perceber que, a resposta catódica está relacionada a redução dos grupamentos nitro presentes nas estruturas, como também é observado no voltamograma do poli(DNBP) (RIBEIRO *et al*, 2005). Esse comportamento indica que os cálculos das energias do LUMO do poli(DNBP) e do poli(DNBP-co-EDOT) baseados no seu comportamento eletroquímico levam em consideração o primeiro

processo de redução que é justamente a etapa de redução do NO_2 . O potencial necessário à dopagem n do polímero encontra-se em uma região mais catódica em ambos os casos: no poli(DNBP) é responsável pelo comportamento redox mal definido em que provavelmente os dois processos (redução do NO_2 e dopagem n) estão sobrepostos e no poli(DNBP-co-EDOT) nota-se a presença de dois picos distintos na região catódica, o primeiro deles relacionado a redução do grupo nitro e o outro relacionado à dopagem n do polímero.

Portanto, o poli(DNBP-co-EDOT) apresenta a mesma tendência do poli(DNBP), onde o orbital HOMO é distribuído ao longo dos anéis conjugados do tiofeno e pirrol, enquanto o orbital LUMO está estritamente localizado no grupo dinitrobenzoíla. O *gap* de energia para o poli(DNBP-co-EDOT) foi calculado utilizando a diferença HOMO-LUMO, onde foi encontrado o valor de 1,69 eV. Este resultado está de acordo com a E_{g}^{op} de 1,67 eV.

Figura 29 - VC do filme de poli(DNBP-co-EDOT) depositado pelo método galvanostático com $Q_{dep} = 30 \text{ mC cm}^{-2}$.



Fonte: Autora, 2012.

A **Tabela 4** mostra os valores de $\lambda_{\text{máx}}$ e E_{g}^{op} , como também os valores de $E_{\text{g}}^{\text{teó}}$ encontrados através dos cálculos computacionais para o poli(DNBP), poli(DNBP-co-EDOT) e PEDOT. Os resultados mostraram que a introdução do EDOT na cadeia polimérica do poli(DNBP) conduziu a um valor intermediário no $\lambda_{\text{máx}}$ para o copolímero e para a redução do espaçamento entre as bandas.

Toppare *et al.*, também encontrou valores intermediários de $\lambda_{\text{máx}}$ e E_{g}^{op} para o copolímero produzido a partir dos monômeros 1-(4-nitrofenil)-2,5-di(2-tienil)-1H-pirrol (NTP) e EDOT (VARIS *et al*, 2007).

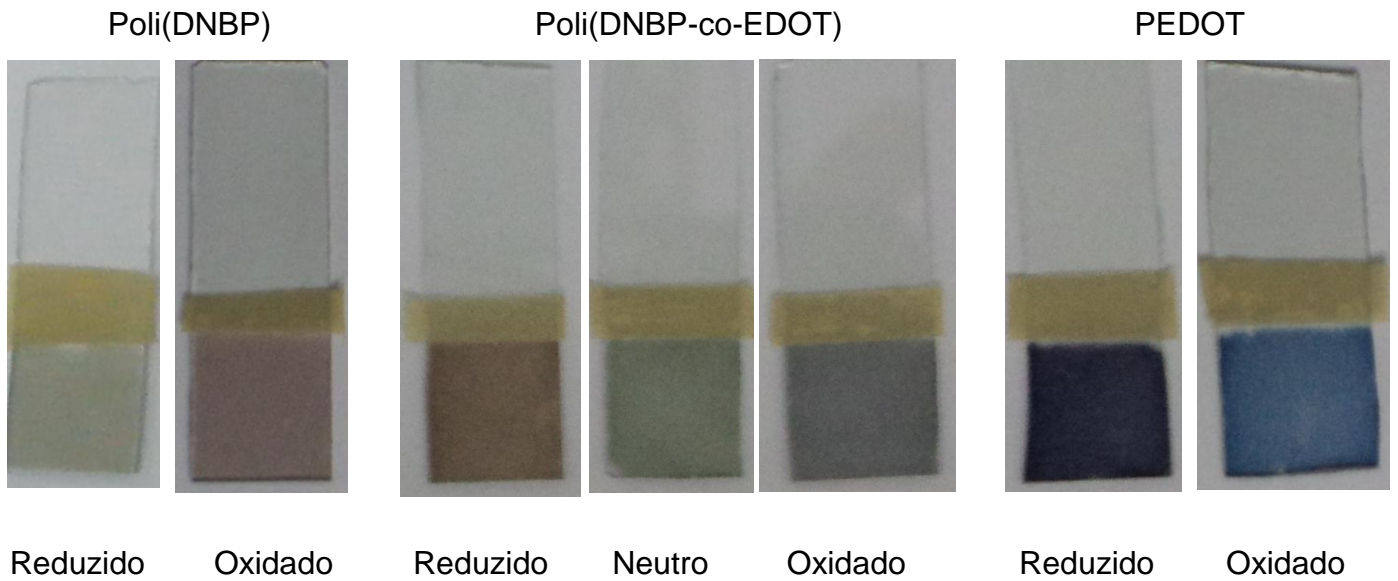
Tabela 4 - Propriedades ópticas do poli(DNBP), poli(DNBP-co-EDOT) e PEDOT.

| | $\lambda_{\text{máx}}$ (nm) | E_{g}^{op} (eV) | $E_{\text{g}}^{\text{teó}}$ (eV) |
|---|-----------------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| poli(DNBP) (RIBEIRO <i>et al</i> , 2005) | 350 | 2,38 | 2,27 |
| Poli(DNBP-co-EDOT) | 585 | 1,67 | 1,69 |
| PEDOT (PANG <i>et al</i> , 2007) | 593 | 1,60 | 1,80 |

Fonte: Autora, 2012.

As cores dos homopolímeros e do copolímero nos estados reduzido e oxidado são mostradas na **Figura 30**. O filme de poli(DNBP) apresenta as cores verde claro e marrom claro nos estados reduzido e oxidado, respectivamente. O PEDOT varia de azul escuro no estado reduzido para azul claro no estado oxidado. Enquanto o filme de poli(DNBP-co-EDOT) mostra três diferentes cores: marrom no estado reduzido, verde no estado neutro e azul no estado oxidado. Esta propriedade multicolor é uma das alternativas para a aplicação desse novo material em janelas inteligentes ou *displays*.

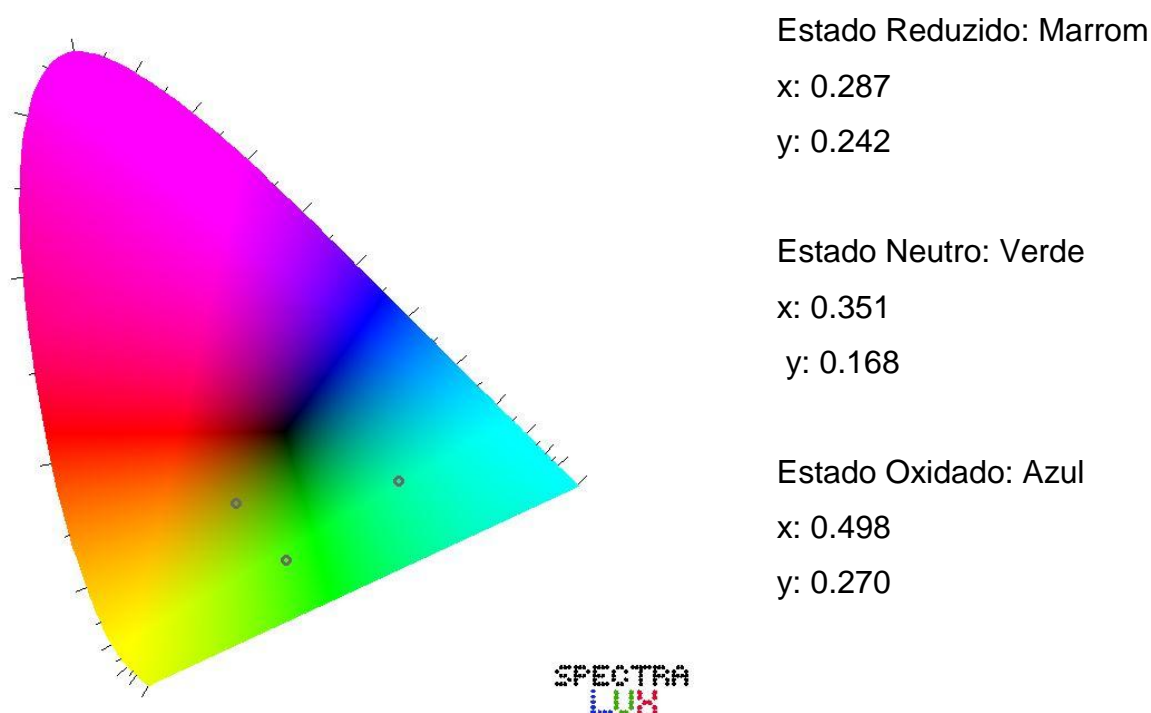
Figura 30 - As cores dos filmes de poli(DNBP), poli(DNBP-co-EDOT) e PEDOT nos estados reduzido e oxidado.



Fonte: Autora, 2012.

Foi utilizado um software apropriado (SpectraLux®) para calcular as coordenadas de cor CIE do filme de copolímero nos estados reduzido, neutro e oxidado. A **Figura 31** mostra o diagrama CIE com as cores e suas respectivas coordenadas.

Figura 31 - Diagrama CIE e as coordenadas de cor para o poli(DNBP-co-EDOT).



Fonte: Autora, 2012.

4.3 Propriedades eletrocromáticas dos filmes de poli(DNBP-co-EDOT) depositados pelo método galvanostático

O interesse em se estudar as propriedades eletrocromáticas dos filmes de poli(DNBP-co-EDOT) se deve a possibilidade de 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. Deste modo, os filmes de poli(DNBP-co-EDOT) depositados pelo método galvanostático com $Q_{dep} = 30, 45$ e 60 mC cm^{-2} foram investigados através de experimentos de espectrocronoamperometria de duplo salto de potencial com o propósito de obter os parâmetros eletrocromáticos de cada filme e avaliar a sua estabilidade frente a um grande número de ciclos redox.

Os estudos por espectrocronoamperometria de duplo salto de potencial foram realizados aplicando-se saltos duplos de potencial com $E_1 = -0,5$ V e $E_2 = 0,5$ V com duração de 20 s, onde foram realizados 1000 saltos de potencial sem perda significativa da eletroatividade. Os valores de E_1 , E_2 e λ usados nos experimentos foram estimados a partir dos estudos realizados previamente por voltametria cíclica 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 absorção destes filmes. Os valores máximos de absorção dos estados reduzido e oxidado do poli(DNBP-co-EDOT) ($\lambda = 585$ nm e 1065 nm) foram registrados simultaneamente aos saltos de potencial. As respostas eletroquímicas e ópticas obtidas nos experimentos de espectrocronoamperometria de duplo salto de potencial dos filmes de poli(DNBP-co-EDOT) com $Q_{dep} = 30, 45$ e 60 mC cm⁻² são mostradas nas **Figuras 32, 33 e 34**, respectivamente.

Figura 32 - Variação de transmitância em $\lambda = 585$ nm (—) e 1065 nm (---), e cronoamperometrias com $E_1 = -0,5$ V e $E_2 = 0,5$ V, para o filme de poli(DNBP-co-EDOT) com $Q_{dep} = 30$ mC cm⁻².

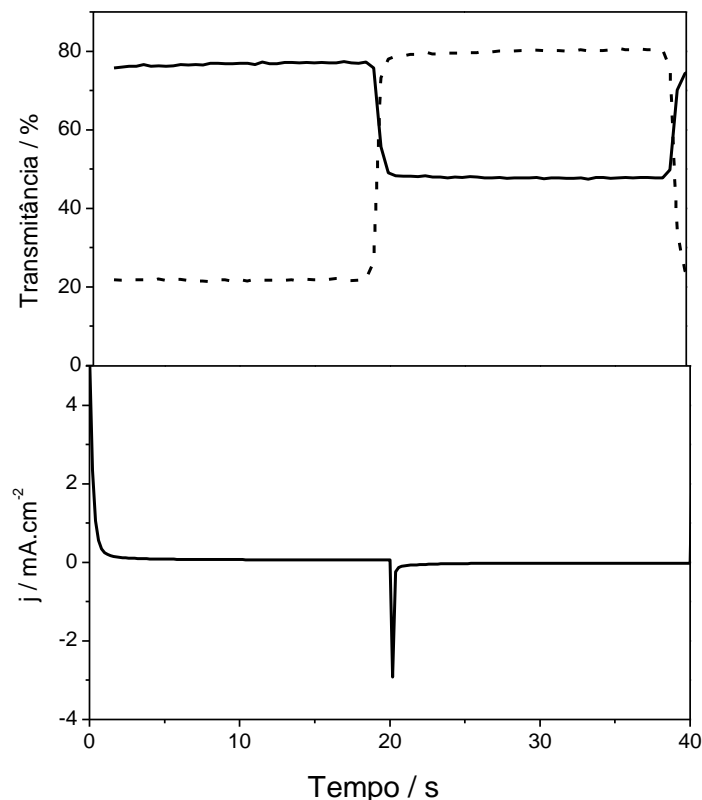


Figura 33 - Variação de transmitância em $\lambda = 585$ nm (—) e 1065 nm (---), e cronoamperometrias com $E_1 = -0,5$ V e $E_2 = 0,5$ V, para o filme de poli(DNBP-co-EDOT) com $Q_{dep} = 45$ mC cm⁻².

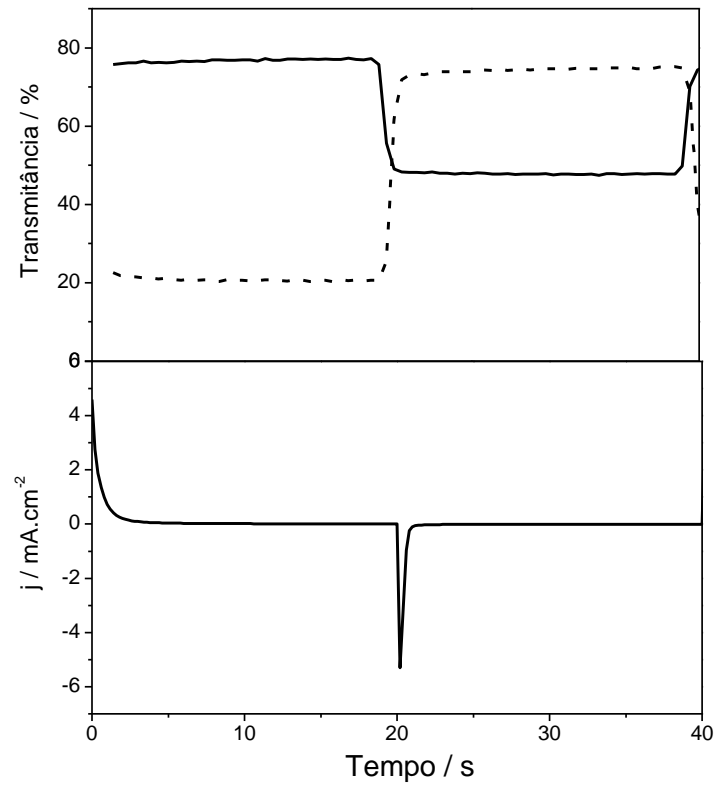
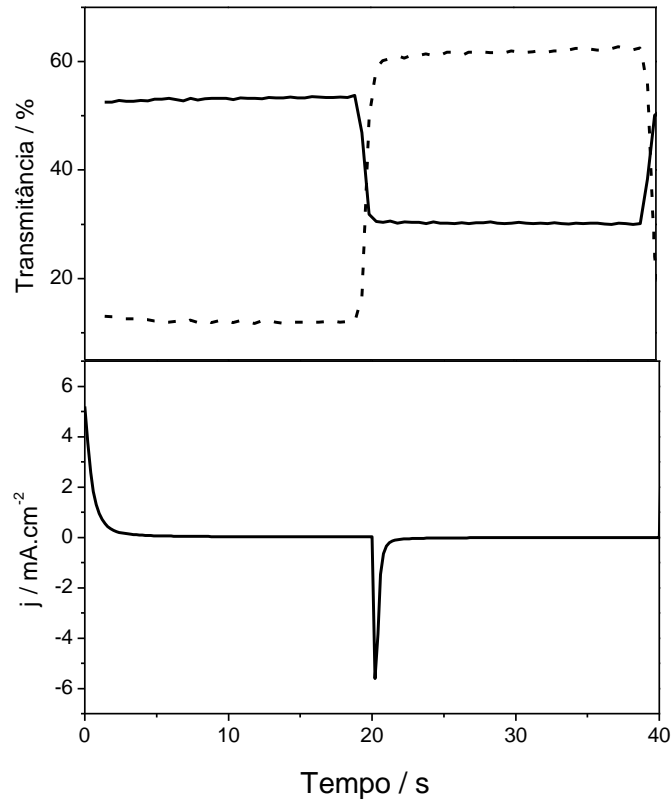


Figura 34 - Variação de transmitância em $\lambda = 585$ nm (—) e 1065 nm (---), e cronoamperometrias com $E_1 = -0,5$ V e $E_2 = 0,5$ V, para o filme de poli(DNBP-co-EDOT) com $Q_{dep} = 60$ mC cm⁻².



Fonte: Autora, 2012.

Contraste Cromático

A partir dos gráficos de transmitância foi obtido o parâmetro de $\Delta\%T$ para os filmes de poli(DNBP-co-EDOT), no estado reduzido em $\lambda = 585$ nm e no estado oxidado em $\lambda = 1065$ nm. A **Tabela 5** mostra os valores obtidos para os dois comprimentos de onda estudados.

Tabela 5 - Contraste cromático nos comprimidos de onda de 585 nm e 1065 nm dos filmes de poli(DNBP-co-EDOT) com $Q_{dep} = 30, 45$ e 60 mC cm^{-2} .

| Poli(DNBP-co-EDOT) | $\Delta\%T$ (%) | |
|-------------------------|-----------------|---------|
| | 585 nm | 1065 nm |
| 30 mC cm^{-2} | 28,25 | 56,86 |
| 45 mC cm^{-2} | 29,44 | 52,63 |
| 60 mC cm^{-2} | 30,63 | 48,85 |

Fonte: Autora, 2012.

Os valores obtidos de $\Delta\%T$ para os filmes de poli(DNBP-co-EDOT) em $\lambda = 585 \text{ nm}$ foram menores dos encontrados para alguns autores como Wang et al., 2007 e Ouyang et al., 2011, mas maiores na região do infravermelho próximo ($\lambda = 1065 \text{ nm}$) em relação aos resultados encontrados pelo autores Toppare et al 2007.

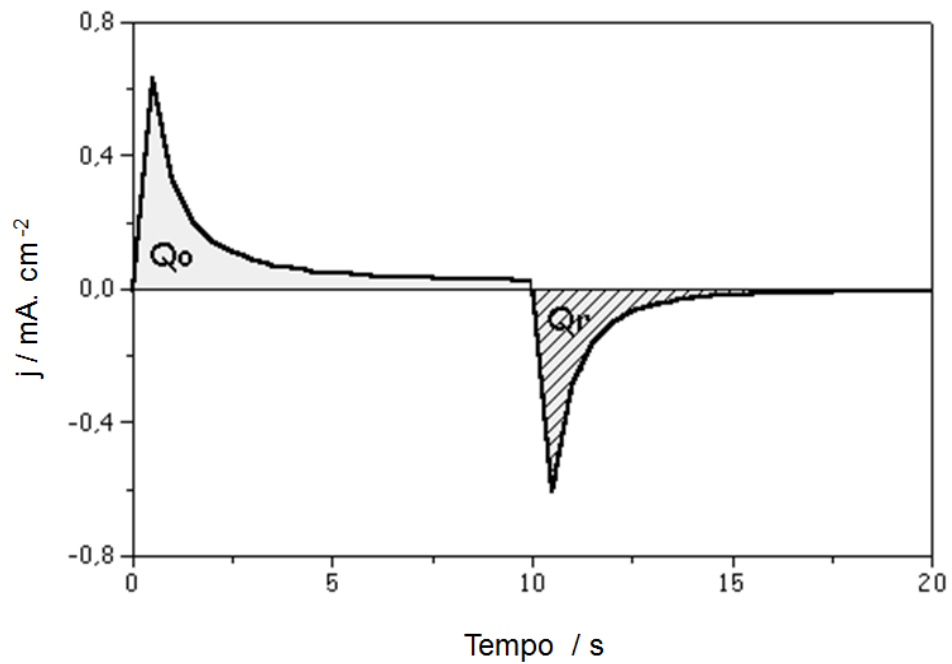
O valor de $\Delta\%T$ encontrado para o poli(DNBP) em 485 nm foi de $19,8 \%$ (RIBEIRO et al 2005), ou seja, 10% a menos do valor encontrado para o poli(DNBP-co-EDOT).

Para a aplicação em janelas inteligentes, um filme polimérico deve apresentar 30% de contraste cromático (MASTRAGOSTINO, 1993). Neste caso, todos os filmes apresentaram $\Delta T\%$ próximo de 30% em 585 nm e atingiram $\Delta T\% > 40\%$ na região do infravermelho próximo (1065 nm). Esta característica é interessante, pois permite a aplicação deste novo material em sistemas eletrocromáticos que absorvam radiação na região do infravermelho próximo (NIR), permitindo assim o controle da temperatura ambiente.

Eficiência Coulômbica

As cargas de oxidação e de redução dos filmes de poli(DNBP-co-EDOT) foram calculadas a partir da integração (área sob a curva) dos gráficos de corrente *versus* tempo (I vs. t) obtidos nos experimentos de cronoamperometria, como ilustrado na **Figura 35**.

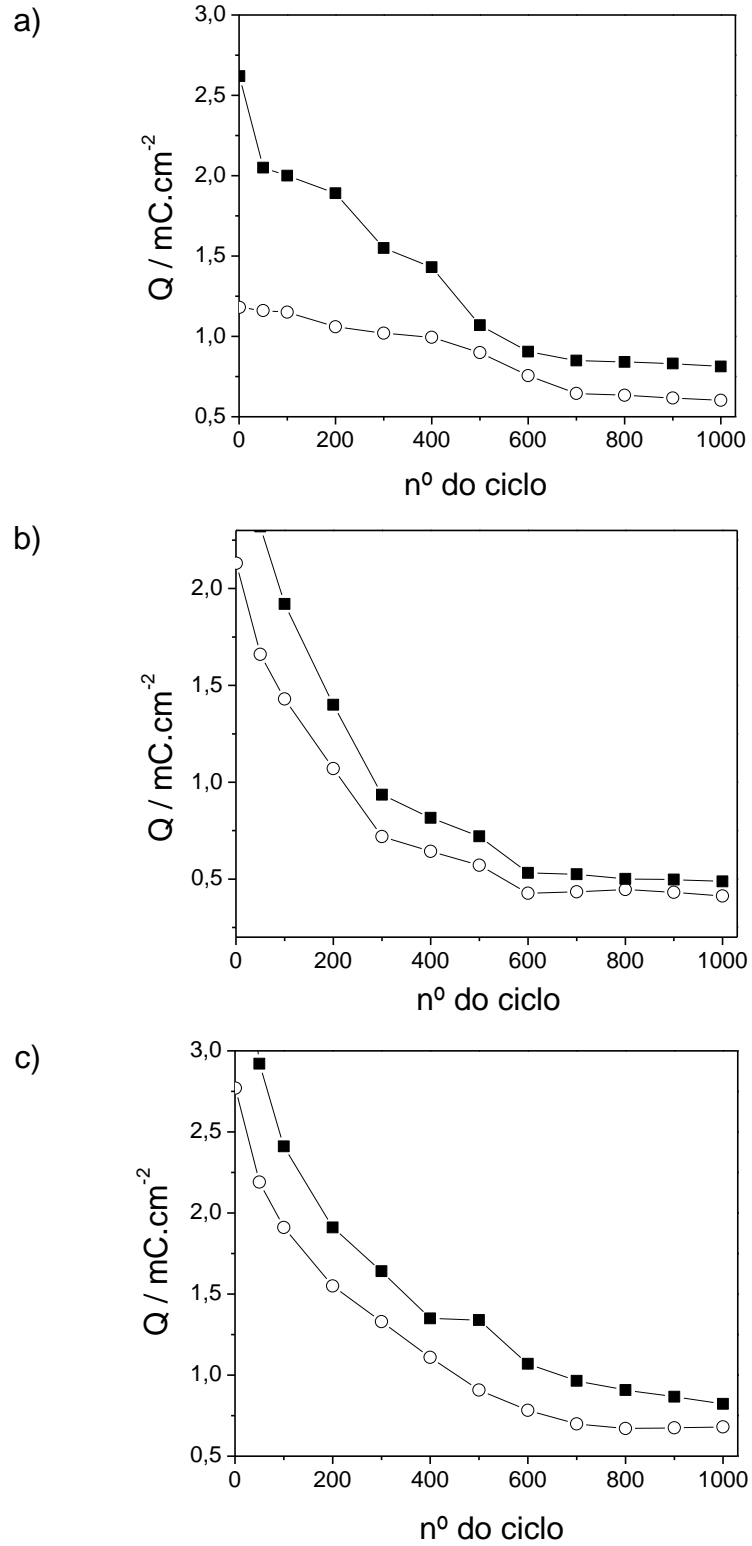
Figura 35 - Cronoamperograma ilustrativo representando o método usado para calcular as cargas Q_{oxi} e Q_{red} .



Fonte: Autora, 2012.

A **Figura 36** mostra as cargas Q_{oxi} e Q_{red} de cada um dos filmes com diferentes Q_{dep} obtidos a partir das curvas I vs. t dos experimentos de cronoamperometria de duplo salto de potencial.

Figura 36 - Cargas anódica e catódica em função do número de ciclos. (---○---) Qred e (---■---) Qoxi para os filmes de poli(DNBP-co-EDOT) com: a) 30 mC cm^{-2} , b) 45 mC cm^{-2} e c) 60 mC cm^{-2} . 1 ciclo corresponde a um salto de potencial.



A EC de cada um dos filmes foi obtida a partir da razão entre as cargas Q_{red}/Q_{oxi} para o 1º e 1000º ciclo, como mostradas na **Tabela 6**.

Tabela 6 - Eficiência coulômbica em função do número de ciclos dos filmes de poli(DNBP-co-EDOT) com $Q_{dep} = 30, 45$ e 60 mC cm^{-2} .

| Poli(DNBP-co-EDOT) | Eficiência Coulômbica (%) | |
|-------------------------|---------------------------|-------------|
| | 1º ciclo | 1000º ciclo |
| 30 mC cm^{-2} | 45,5 | 74,1 |
| 45 mC cm^{-2} | 68,7 | 84,4 |
| 60 mC cm^{-2} | 65,8 | 82,6 |

Fonte: Autora, 2012.

Com os resultados obtidos pode-se notar que a EC para o primeiro ciclo é menor em relação ao último ciclo, provavelmente esse comportamento é devido à mudança morfológica na estrutura do filme durante os processos de ciclagem, indicando que o processo de dopagem/desdopagem necessita de certo número de ciclos redox para estabilizar.

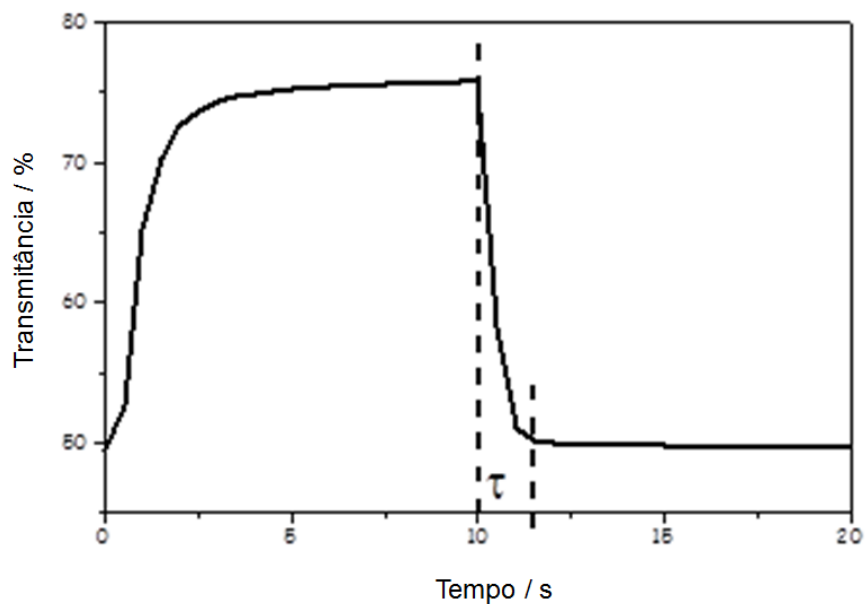
Para um processo totalmente reversível, os valores de EC devem ser próximos de 100%, pois as cargas de oxidação e redução devem ser praticamente iguais. Como pode-se observar na **Figura 36** os valores de Q_{oxi} foram maiores que Q_{red} . Isto se deve a diferença na cinética do processo de inserção/deinserção de íons do dopante, ou seja, que nem todos os ânions dopantes que entram em sua estrutura estão saindo durante a redução, e devido a isto os valores de EC encontram-se abaixo de 100%. No entanto, os valores de EC foram maiores em relação ao poli(DNBP), visto que este apresentou EC de aproximadamente 76% (RIBEIRO *et al*, 2005).

Não foi possível obter uma comparação do valor da EC do poli(DNBP-co-EDOT) com outros copolímeros, pois não constam estes valores nos artigos explorados para a revisão das propriedades eletrocromáticas.

Tempo de resposta

O tempo de resposta foi estimado a partir das curvas de transmitância em $\lambda = 585 \text{ nm}$ e 1065 nm vs. t , obtidas para cada um dos filmes investigados a partir dos experimentos de espectrocronoamperometria. A **Figura 37** mostra um exemplo da maneira como τ foi estimado.

Figura 37 - Gráfico ilustrativo representando a maneira como τ foi estimado.



Fonte: Autora, 2012.

Na **Tabela 7**, pode-se observar que, de uma maneira geral os valores de τ são maiores quando os filmes passam do estado reduzido para o estado oxidado. 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 copolímero para que ocorra a entrada do ânion.

Tabela 7 - Tempo de resposta eletrocromica dos filmes de poli(DNBP-co-EDOT) com $Q_{dep} = 30, 45$ e 60 mC cm^{-2} .

| poli(DNBP-co-EDOT) | λ / nm | $\tau_{\text{oxi}} / \text{s}$ | $\tau_{\text{red}} / \text{s}$ |
|------------------------|-----------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 30 mC cm^{-2} | 585 | 3,5 | 3 |
| | 1065 | 4,5 | 3 |
| 45 mC cm^{-2} | 585 | 2,5 | 2 |
| | 1065 | 4 | 3 |
| 60 mC cm^{-2} | 585 | 3 | 1,5 |
| | 1065 | 3,5 | 2,5 |

Fonte: Autora, 2012.

Foi também observado para o poli(DNBP) que os valores de τ são maiores quando os filmes passam do estado reduzido para o estado oxidado, atingindo $\tau_{\text{oxi}} = 5\text{s}$ e $\tau_{\text{red}} = 2\text{s}$ (RIBEIRO *et al*, 2005).

Eficiência eletrocromica

A eficiência eletrocromica foi calculada de acordo com a equação 3, usando os dados obtidos nos experimentos de espectrocronoamperometria para os filmes de poli(DNBP-co-EDOT) com diferentes Q_{dep} . A **Tabela 8** mostra as eficiências eletrocromicas nos máximos de absorção da forma reduzida (η_{red}) e da forma oxidada (η_{oxi}).

Tabela 8 - Eficiência eletrocromica dos filmes de poli(DNBP-co-EDOT) com $Q_{dep} = 30, 45$ e 60 mC cm^{-2} .

| poli(DNBP-co-EDOT) | λ / nm | $\eta_{\text{oxi}} / \text{cm}^2 \text{ C}^{-1}$ | $\eta_{\text{red}} / \text{cm}^2 \text{ C}^{-1}$ |
|------------------------|-----------------------|--|--|
| 30 mC cm^{-2} | 585 | 79,70 | 177,19 |
| | 1065 | 173,87 | 311,01 |
| 45 mC cm^{-2} | 585 | 73,80 | 108,45 |
| | 1065 | 168,59 | 264,25 |
| 60 mC cm^{-2} | 585 | 57,95 | 88,08 |
| | 1065 | 140,78 | 261,12 |

Fonte: Autora, 2012.

Pode-se notar que à medida que a Q_{dep} aumenta os valores de η diminuem. Para o filme de poli(DNBP-co-EDOT) com $Q_{dep} = 30 \text{ mC.cm}^{-2}$ os valores de $\eta_{\text{oxi}} = 79,70 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ e $\eta_{\text{red}} = 177,19 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ em 585 nm foram praticamente iguais ao filme de poli(DNBP) com a mesma carga de deposição, onde foram encontrados valores de $\eta_{\text{oxi}} = 75,7 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ e $\eta_{\text{red}} = 130,02 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ em 485 nm (RIBEIRO *et al*, 2005).

Estes resultados sugerem que o poli(DNBP-co-EDOT) é um material promissor para aplicação em dispositivos eletrocromicos, uma vez que uma quantidade relativamente pequena de carga injetada por unidade de área é necessária para que ocorra uma mudança de cor perceptível. Além disso, tal material ainda pode ser aplicado em sistemas eletrocromicos que controlam a temperatura ambiente, pois estes absorvem de maneira eficaz na região do infravermelho próximo.

4.4 Dispositivos Eletrocromicos

Os resultados obtidos para os filmes de poli(DNBP-co-EDOT) como eletrodo eletrocromico motivaram a construção de um dispositivo eletrocromico. Como este copolímero apresenta variação de coloração entre o marrom no estado reduzido, verde no estado neutro e azul no estado oxidado, e absorve fortemente na região do

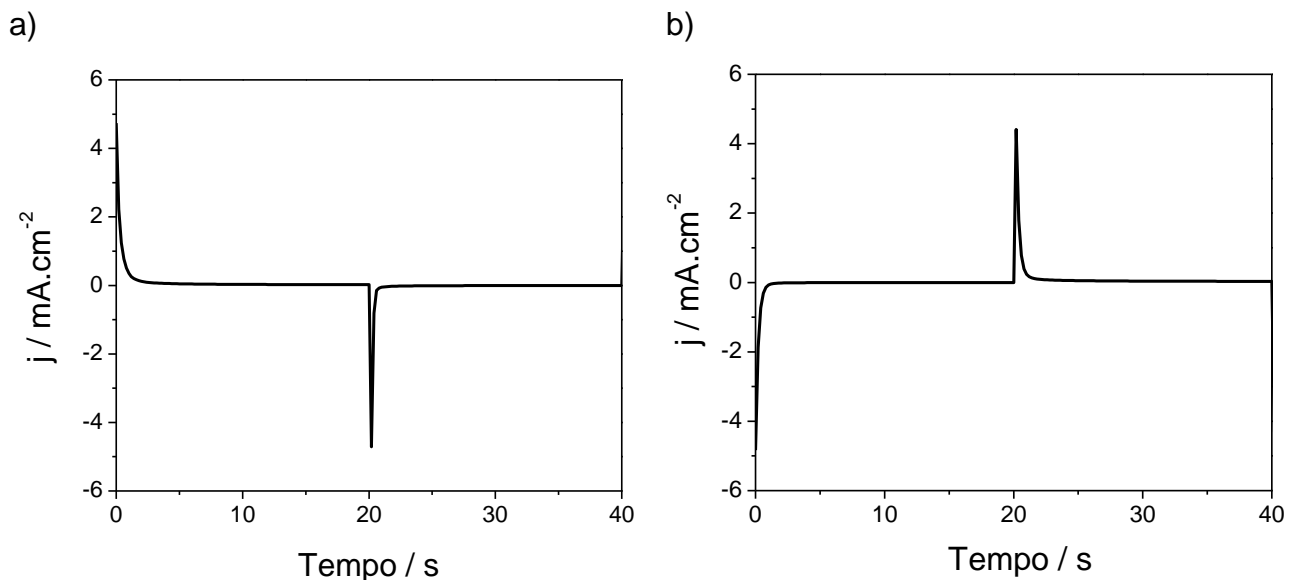
infravermelho próximo, sugere-se a aplicação do mesmo na construção de janelas inteligentes ou *displays*.

4.4.1 Montagem dos Dispositivos Eletrocromicos

Foi realizado um estudo prévio dos filmes de poli(DNBP-co-EDOT) e PEDOT usados na construção do dispositivo eletrocromico para avaliar as cargas de oxidação e redução de cada um deles. Para um bom desempenho do dispositivo, as cargas Q_{oxi} e Q_{red} dos dois materiais devem ser iguais ou muito próximas para se construir um dispositivo eletrocromico com $EC \sim 100\%$.

Os experimentos de cronoamperometria para aquisição dos valores de Q_{oxi} e Q_{red} de cada um dos filmes foram realizados usando uma solução de $(C_4H_9)_4NBF_4$ como eletrólito em CH_3CN , $E_1 = 1,5 V$ e $E_2 = -1,5 V$ (**Figura 38**).

Figura 38 - Cronoamperogramas dos filmes de a) poli(DNBP-co-EDOT) e b) PEDOT usados no cálculo das cargas Q_{oxi} e Q_{red} para construção de um dos DEC.



Fonte: Autora, 2012.

Cada par de filmes de poli(DNBP-co-EDOT) e PEDOT que apresentou maior proximidade entre os valores de Q_{oxi} e Q_{red} foi usado para construir um DEC, conforme relacionado na **Tabela 9**.

Tabela 9 - Cargas de oxidação e redução dos filmes usados na montagem dos dispositivos eletrocromáticos.

| DEC | Poli(DNBP-co-EDOT) | | PEDOT | |
|-----|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| | $Q_{oxi} / \text{mC cm}^{-2}$ | $Q_{red} / \text{mC cm}^{-2}$ | $Q_{oxi} / \text{mC cm}^{-2}$ | $Q_{red} / \text{mC cm}^{-2}$ |
| D1 | 2,89 | 1,66 | 2,86 | 2,49 |
| D2 | 2,88 | 1,81 | 3,04 | 2,65 |
| D3 | 2,86 | 1,73 | 2,76 | 2,35 |
| D4 | 3,96 | 2,66 | 2,81 | 2,45 |
| D5 | 4,19 | 2,81 | 3,73 | 3,43 |
| D6 | 4,16 | 2,34 | 3,64 | 3,32 |

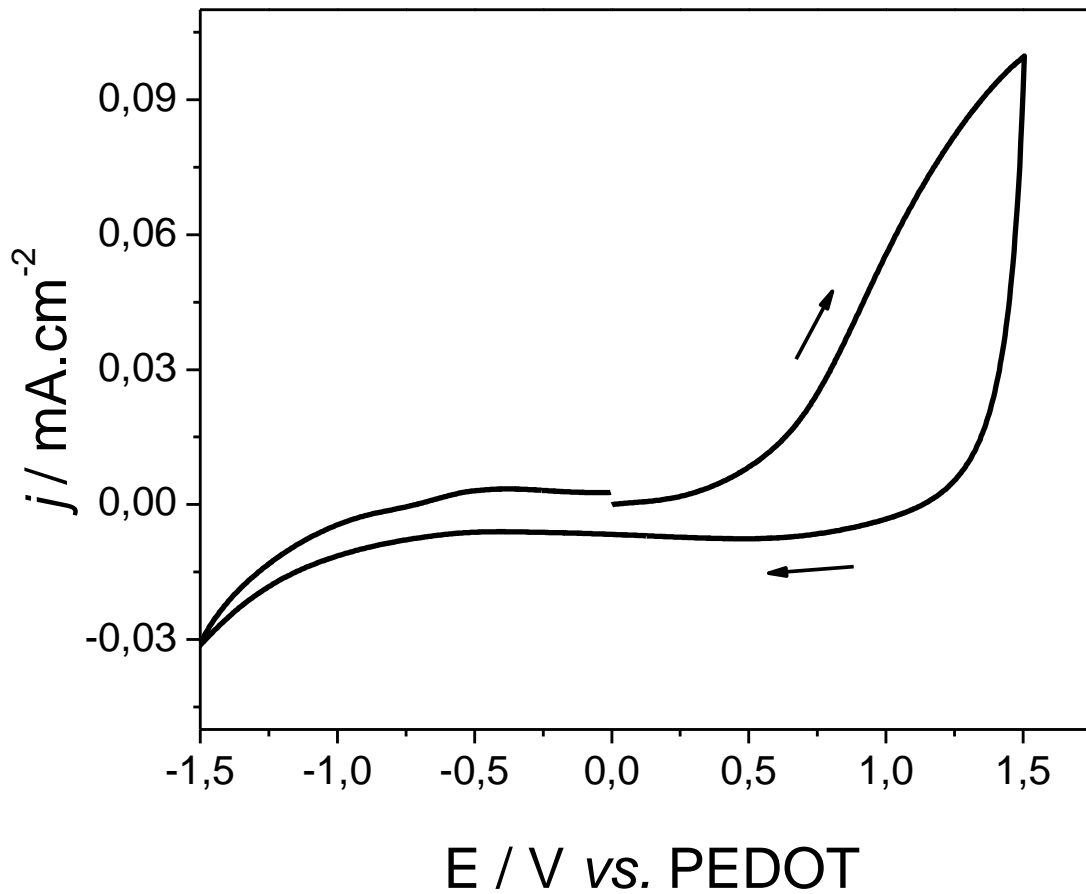
Fonte: Autora, 2012.

Os DEC mostrados na **Tabela 9** são aqueles que apresentaram variação cromática perceptível e ausência de imperfeições (bolhas devido à má fixação do eletrólito polimérico) que poderiam alterar os resultados das medidas. Entretanto, foram montados mais de 50 dispositivos.

4.4.2 Caracterização dos Dispositivos Eletrocromáticos

Devido à impossibilidade de se trabalhar com um eletrodo de referência padrão entre os eletrodos do DEC, foi necessário realizar uma VC utilizando o próprio eletrodo modificado com PEDOT como pseudo-referência para avaliar a faixa de potencial útil do DEC (**Figura 39**).

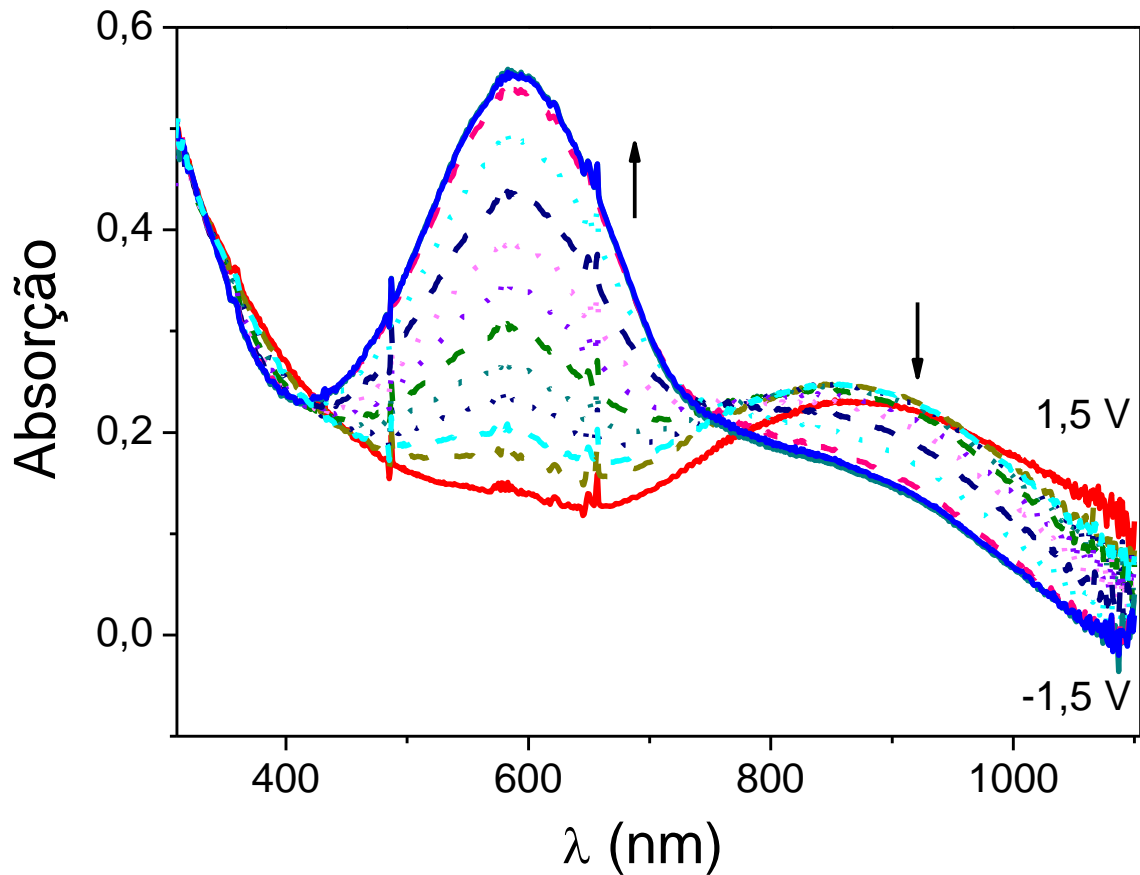
Figura 39 - VC do DEC D3 vs. PEDOT, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.



Fonte: Autora, 2012.

A **Figura 40** mostra a variação da absorção do DEC em função do potencial registrado simultaneamente à varredura do experimento de VC ($-1,5 \geq E \geq 1,5 \text{ V}$ com $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$) (**Figura 39**). A maior variação de absorção/transmitância do DEC ocorreu em $\lambda = 600 \text{ nm}$.

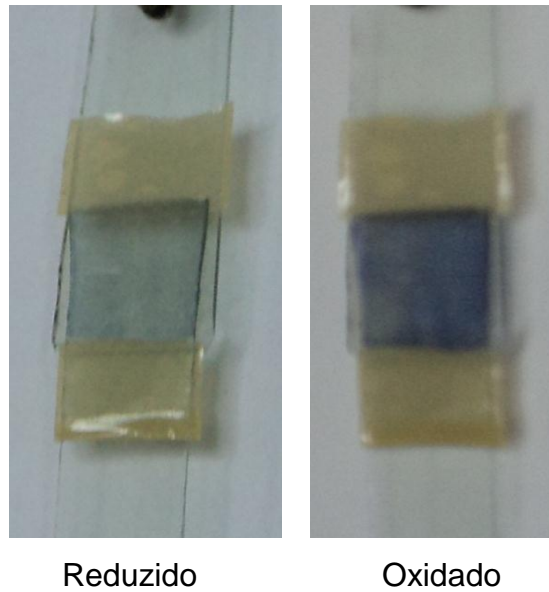
Figura 40 - Espectros de absorção do DEC D3 registrados simultaneamente à VC.



Fonte: Autora, 2012.

Nos estudos de cronoamperometria, foram aplicados saltos duplos de potencial variando entre $E_1 = -1,5 \text{ V}$ e $E_2 = 1,5 \text{ V}$ com duração de 20 s, usando o poli(DNBP-co-EDOT) como eletrodo de trabalho e o PEDOT como contra-eletrodo. Foram registrados espectros para observar a variação de transmitância em $\lambda = 600 \text{ nm}$, simultaneamente aos saltos de potencial. O DEC apresentou duas colorações diferentes, verde claro no estado reduzido ($-1,5 \text{ V}$) e azul no estado oxidado ($1,5 \text{ V}$), como mostrado na **Figura 41**.

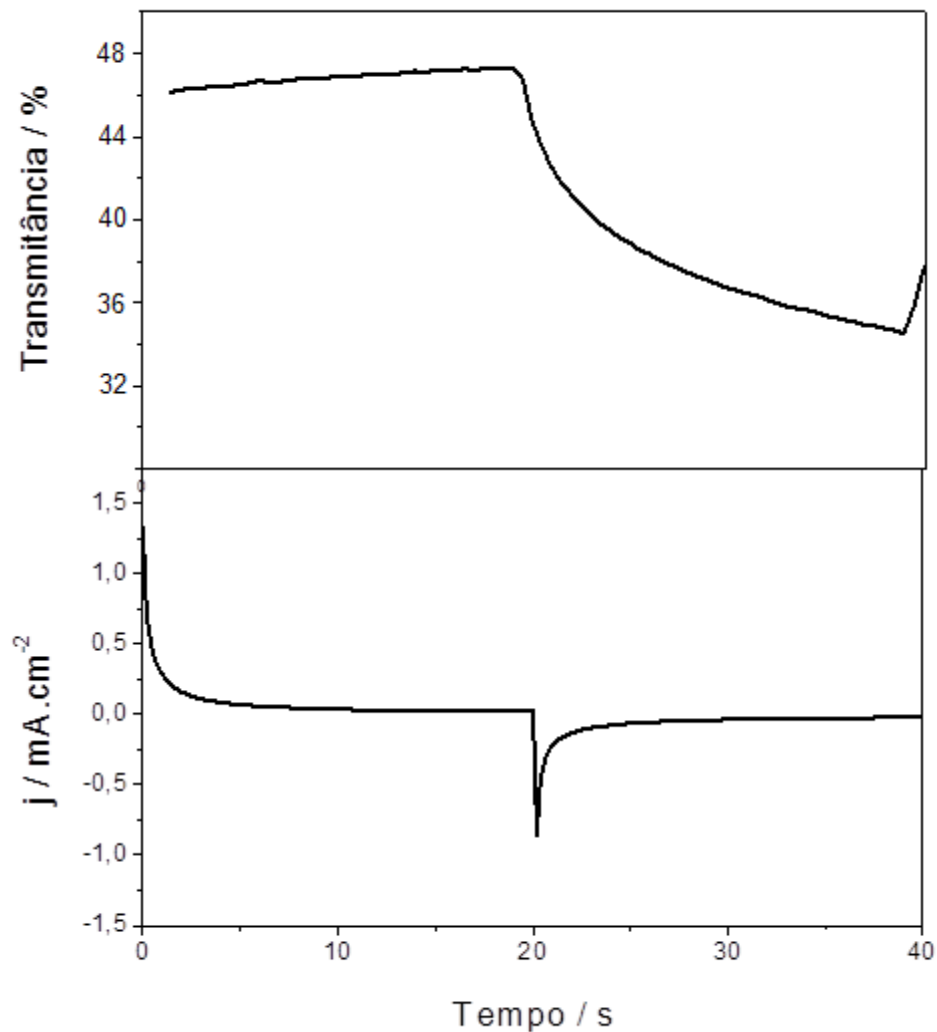
Figura 41 - As cores do DEC no estado reduzido e oxidado.



Fonte: Autora, 2012.

A partir dos gráficos de transmitância foram obtidos os parâmetros de contraste cromático e tempo de resposta. 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 42** mostra o resultado obtido para o DEC D3, o qual apresentou melhor desempenho nas condições experimentais empregadas.

Figura 42 - Variação de transmitância em $\lambda = 600$ nm e cronoamperograma em $E_1 = -1,5$ V e $E_2 = 1,5$ V vs. PEDOT para o dispositivo D3.



Fonte: Autora, 2012.

Foi observado que todos os dispositivos estudados apresentaram valores de $\Delta T\%$ próximos a 13% em $\lambda = 600$ nm, com boa estabilidade até 500 ciclos de carga/descarga. Os dispositivos montados usando filmes finos de poli(DNBP-co-EDOT) e PEDOT, como $Q_{dep} \leq 30$ mC cm⁻², apresentaram contraste cromático menor e também baixa estabilidade. Os melhores resultados foram obtidos com os dispositivos construídos a partir de filmes de poli(DNBP-co-EDOT) e PEDOT com $Q_{dep} = 60$ mC cm⁻².

As eficiências coulômbicas dos dispositivos variaram entre 25 e 50 %. Em relação ao tempo de resposta eletrocromica do dispositivo, o valor médio encontrado para passar do estado reduzido para o oxidado foi de 2 s, e para passar do estado oxidado para o reduzido, de 2,5 s.

As eficiências eletrocromicas foram calculadas para os dispositivos no estado oxidado e no estado reduzido em $\lambda = 600$ nm. Os valores obtidos variaram entre 150 e $260 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$.

Comparando estes resultados com o DEC construído com o poli(DNBP) como eletrodo primário e PEDOT como eletrodo secundário (DA SILVA *et al*, 2011), pode-se afirmar que estes possuem um maior tempo de vida útil quando submetidos a sucessivos ciclos redox, mas valores de $\Delta T\%$ e eficiência coulômbica menores.

Alguns autores como Toparre *et al*, 2007 utilizou o PEDOT com dopante poli(sulfonato de estireno), o mais conhecido PEDOT-PSS como eletrodo secundário para a construção de dispositivos eletrocromicos, pois este apresenta variações de cor entre azul semi-transparente no estado oxidado e azul escuro no estado reduzido, o que melhora o contraste cromático do dispositivo. Portanto, essa seria uma das alternativas para melhorar as propriedades eletrocromicas dos dispositivos construídos com o poli(DNBP-co-EDOT).

De qualquer forma, foi possível construir um DEC sob condições ambientes, com um bom contraste cromático e que apresentou parâmetros eletrocromicos que podem ser otimizados no sentido de se obter um dispositivo adequado a aplicações comerciais.

5 CONCLUSÕES

- Foi possível obter um copolímero derivado de DNBP e EDOT através de polimerização eletroquímica pelos métodos potenciodinâmico e galvanostático. Filmes uniformes e aderentes foram obtidos apenas através do método galvanostático.
- Os resultados de FTIR permitiram comprovar a formação do filme de poli(DNBP-co-EDOT). A comparação entre os espectros de FTIR dos filmes de poli(DNBP), do copolímero e do PEDOT mostrou que as bandas características de ambos homopolímeros foram mantidas na estrutura do copolímero.
- Os filmes de poli(DNBP), poli(DNBP-co-EDOT) e PEDOT caracterizados por MEV apresentaram morfologias diferentes, confirmando a copolimerização.
- A caracterização dos filmes de poli(DNBP), poli(DNBP-co-EDOT) e PEDOT por voltametria cíclica mostrou que o copolímero apresentou comportamento cujas características podem ser atribuídas aos dois homopolímeros, ou seja, comportamento capacitivo característico do PEDOT e comportamento redox (dopagem p) relacionado ao poli(DNBP). Além disso, o filme obtido exibiu três cores distintas dependendo do potencial aplicado, além de apresentar uma alta absorção na região do infravermelho próximo.
- Os parâmetros eletrocromáticos dos filmes de poli(DNBP-co-EDOT) foram, de modo geral, superiores aos encontrados para o poli(DNBP). Foi observado também um alto contraste cromático do filme na região do infra vermelho próximo (cerca de 50%). Devido às propriedades promissoras do material obtido sugere-se a aplicação como camada ativa em dispositivos optoeletrônicos, tais como *displays* e janelas inteligentes.

- Os dispositivos eletrocromicos construídos a partir do poli(DNBP-co-EDOT) como eletrodo primário e do PEDOT como eletrodo secundário apresentaram variação de cor de verde claro para azul escuro e contraste cromático perceptível. Entretanto, os parâmetros eletrocromicos deverão ser ajustados para se obter um dispositivo com aplicabilidade como *displays* ou janelas eletrocromicas.

6 PERSPECTIVAS

Com relação a pesquisas futuras envolvendo o novo copolímero investigado neste trabalho, existem algumas metas ainda a serem desenvolvidas, como:

- Variar as concentrações dos homopolímeros, a fim de melhorar as propriedades eletrocromicas dos filmes de copolímero.
- Realizar experimentos de condutividade dos homopolímeros e do copolímero.
- Mapear as superfícies dos homopolímeros e do copolímero por MFA, a fim de investigar os valores de rugosidade média quadrática (Rms) e área superficial relativa dos filmes.
- Construir dispositivos eletrocromicos utilizando o PEDOT-PSS e outros materiais como eletrodo secundário, a fim de melhorar o desempenho das propriedades eletrocromicas desses dispositivos.

Portanto, a continuidade deste trabalho pode levar a produção de um dispositivo com propriedades mais adequadas a aplicação proposta, principalmente em relação à estabilidade ou ainda a fabricação de um protótipo com maiores dimensões.

REFERÊNCIAS

AGALYA, G. et al. Theoretical study on the electronic and molecular properties of ground and excited states of ethylenedioxythiophene and styrenesulphonic acid. **Applied Surface Science**, v. 244, p. 195, 2005.

AKCELRUD, L. Electroluminescent polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 26, p. 875, 2003.

_____. **Fundamentos da ciência dos polímeros**. Barueri: Manole, 2007.

AL-IBRAHIM, M. et al. Flexible large area polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene)/fullerene. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 85, p. 13, 2005.

AMADO, F. D. R. et al. Estudo da obtenção através de síntese eletroquímica de poliaminonaftalenos e poliaminoantracenos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, p. 244, 2008.

ARGUN, A. A. et al. Multicolored electrochromic in polymers: structure and devices. **Chemistry of Materials**, v. 16, p. 4401, 2004.

ARSLAN, A. et al. Electrochromic properties of a soluble conducting polymer: Poly(1-(4-fluorophenyl)-2,5-di(thiophen-2-yl)-1*H*-pyrrole). **Materials Chemistry and Physics**, v. 104, p. 410, 2007.

ATES, M. Review study of electrochemical impedance spectroscopy and equivalent electrical circuits of conducting polymers on carbon surfaces. **Progress in Organic Coatings**, v. 71, p. 1, 2011.

ATILGAN, N.; CIHANER, A.; ONAL, A. M. Electrochromic performance and ion sensitivity of a terthienyl based fluorescent polymer. **Reactive and Functional Polymers**, v. 70, p. 244, 2010.

BAMFIELD, P. **Chromic phenomena**: technological applications of colour chemistry. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2001.

BARAN, D. et al. Processable multipurpose conjugated polymer for electrochromic and photovoltaic applications. **Chemistry of Materials**, v. 22, p. 2978, 2010.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R.; **Electrochemical methods**: fundamentals and applications, New York: Wiley, 2001.

BAYER, A. G. EP n. 339340, 1988.

BEAUJUGE, P. M.; REYNOLDS J. R. Color control in π -conjugated organic polymers for use in electrochromic devices. **Chemical Review**, v. 110, p. 268, 2010.

BECKE, A.D. Density-functional thermochemistry III. the role of exact exchange. **Journal of Chemical Physics**, v. 98, p. 5648, 1993.

BRÉDAS, J. L.; CHANCE, R. R.; SILBEY, R. Comparative theoretical study of the doping of conjugated polymers: polarons in polyacetylene and polyparaphenylene. **Physical Review B**, v. 26, p. 5843, 1982.

BRUICE, P. Y. **Química orgânica**. 4. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006. v. 2.

BRUTTING, W. **Physics of organic semiconductors**. Weinheim: Willey-VCH, 2005.

BULUT, U.; CIRPAN, A. Dual-type electrochromic devices based on conducting copolymers of thiophene-functionalized monomers. **Synthetic Metals**, v. 148, p. 65, 2005.

CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos polímeros**. São Paulo: Artliber, 2002.

CARROL, D.; ROTH, S. **One-dimensional metals**. 2nd ed. Darmstadt: Willey-VCH, 2004.

CHANDRASEKHAR, P. et al. Far infrared electrochromism in unique conducting polymer systems. **Synthetic Metals**, v. 119, p. 293, 2001.

COSNIER, S.; KARYAKIN, A. **Electropolymerization: concepts, materials and applications**. Weinheim: Willey-VCH, 2010.

CUMMINS, D. et al. Ultrafast electrochromic windows based on redox-chromophore modified nanostructured semiconducting and conducting films. **Journal Physical Chemistry B**, v. 104, p. 11449, 2000.

DALTAMIR, J. M.; DE PAOLI, M. A.; ALVES, O. L. Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 2, p. 204, 2000.

DA ROCHA, A. S. et al. Respostas óticas de filmes eletrocromicos de oxido de tungstênio, depositados da solução precursora HWO_3 . **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, São Carlos, v. 19, n. 2, 2000.

DA SILVA, A. J. et al. Dual-type electrochromic device based on polypyrrole and polythiophene derivatives. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 95, p. 2255, 2011.

DE PAOLI, M-A.; GAZOTTI, W. A. Electrochemistry, polymers and opto-Electronic Devices: A combination with a future. **Journal of Brazilian Chemistry Society**, Campinas, v. 13, p. 410, 2002.

DE PAOLI, M-A.; MANESCAL, R. K. Polímeros orgânicos condutores de corrente elétrica: uma revisão. **Química Nova**, São Paulo, v. 9, p. 133, 1986.

_____. et al. An electrochromic device combining polypyrrole and WO_3 II: solid-state device with polymeric electrolyte. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 435, p. 217, 1997.

DU, X.; WANG, Z. Effects of polymerization potential on the properties of electrosynthesized PEDOT films. **Electrochimica Acta**, v. 48, p. 1713, 2003.

ERTAS, M.; CÝRPAN, A.; TOPPARE, L. Synthesis and characterization of conducting copolymers of succinic acid bis-(4-pyrrol-1-yl-phenyl) ester and their electrochromic properties. **Synthetic Metals**, v. 143, p. 49, 2004.

FRISCH, M. J. et al. **Gaussian 09**: revision A.1, Wallingford: Gaussian, 2009.

GAUPP, C. L.; REYNOLDS, J. R. Multichromic copolymers based on 3,6-bis(2-(3,4-ethylenedioxythiophene))-*N*-alkylcarbazole derivatives. **Macromolecules**, v. 36, p. 6305, 2003.

GAZOTTI, W. A.; CASALBORE-MICELI, A. G.; DE PAOLI, M.-A. A solid-state electrochromic device based on two optically complementary conducting polymers. **Advanced Materials**, v. 10, p. 60, 1998.

_____. et al. Optical devices based on conductive polymers. In: NALWA, H. S. (Ed.). **Handbook of advanced electronic and photonic materials and devices**. New York: Academic Press, 200. v. 10, p. 53.

GIANNI, Z. et al. Electrochemical, conductive, and magnetic properties of 2,7-carbazole-based conjugated polymers. **Macromolecules**, v. 35, p. 2122, 2002.

GROENENDAAL, L. B. et al. Electrochemistry of poly (3,4- ethylenedioxythiophene) derivatives. **Advanced Materials**, v. 15, p. 855, 2003.

_____. et al. Poly (3,4 – ethylenedioxythiophene) and its derivatives: past, present, and future. **Advanced Materials**, v. 12, p. 481, 2002.

HO, P. K. H. et al. All-polymer optoelectronic devices. **Science**, v. 285, p. 233, 1999.

HOLZE, R. Copolymers: a refined way to tailor intrinsically conducting polymers. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 10479, 2011.

INZELT, G. **Conducting polymers**: a new era in electrochemistry. Leipzig: Springer-Verlag, 2008.

_____. et al. Electron and proton conducting polymers: recent developments and prospects. **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 2403, 2000.

KING, Z. A. et al. Structural, chemical and electrochemical characterization of poly(3,4 Ethylenedioxythiophene) (PEDOT) prepared with various counter-ions and heat treatments. **Polymer**, v. 52, p. 1302, 2011.

KITTEL, C. **Introduction to solid state physics**, New York: Jonh Wiley & Sons, 1986.

KOVAL'CHUK, E. P. et al. Synthesis and properties of the polyanisidines. **Solid State Ionics**, v. 141, p. 217, 2001.

KVARNSTROM, C. et al. In situ spectroelectrochemical characterization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene). **Electrochimica Acta**, v. 44, p. 2739, 1999.

LATONEN, R. M.; KVARNSTRON, C.; IVASKA; A. Electrochemical synthesis of a copolymer of poly(3-octylthiophene) and poly(paraphenylene). **Electrochimica Acta**, v. 44, p. 1933, 1999.

LEVENTIS, N. Electrochromic devices. In: ENCYCLOPEDIA of Science and Technology. 9th. New York: McGraw-Hill, 2002. v. 6, p. 254.

LU, X. et al. One-dimensional conducting polymer nanocomposites: Synthesis, properties and applications. **Progress in Polymer Science**, v. 36, p. 671, 2011.

MARINHO, J. R. D. **Macromoléculas e polímeros**. Barueri: Manole, 2005.

MASTRAGOSTINO, M. Electrochromic devices in applications of electroactive polymers. In: SCROSATI, B. (Ed.). **Applications of electroactive polymers**. New York: Chapman & Hall, 1993. p. 223.

McDONAGH, A. M. et al. A variable optical attenuator operating in the near-infrared region based on an electrochromic molybdenum complex. **Chemistry of Materials**, v. 12, p. 2523, 2000.

MENG, H. et al. An unusual electrochromic device based on a new low-bandgap conjugated polymer. **Advanced Materials**, v. 15, p. 146, 2003.

MORTIMER, R. J.; DYER, A. L.; REYNOLDS, J. R. Electrochromic organic and polymeric materials for display applications. **Displays**, v. 27, p. 2, 2006.

_____; ROWLEY, N. M. Metal complexes as dyes for optical data storage and electrochromic materials. In: . McCLEVERTY, J. A.; MEYER, T. J.; WARD, M.D. (Ed.). **Comprehensive coordination chemistry II: from biology to nanotechnology**. 2003. v. 9, p. 581.

NIE, G. et al. Electrosyntheses and characterizations of a new soluble conducting copolymer of 5-cyanoindole and 3,4-ethylenedioxythiophene. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 8351, 2008.

NOWACKI, B. F. **Síntese, caracterização e propriedades fotofísicas de copolímeros contendo unidades fluoreno, fenileno e tiofeno**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

ODIAN, G. **Principles of polymerization**. 4th ed. New Jersey: John Wiley& Sons, 2004.

OLIVEIRA, S. C.; TORRESI, R. M.; TORRESI, S. I. C. Uma visão das tendências e perspectivas em eletrocromismo: A busca de novos materiais e desenhos mais simples. **Química Nova**, São Paulo, v. 1, p. 23, 2000.

OUYANG, M. et al. Multicolored electrochromic copolymer based on 1,4-di(thiophen-3-yl)benzene and 3,4-ethylenedioxythiophene. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 653, p. 21, 2011.

PANG, H. et al. Poly(3,4-ethylenediselena)thiophene – the selenium equivalent of PEDOT. **Chemistry of Materials**, v. 19, p. 301, 2007.

PENG, H. et al. Conducting polymers for electrochemical DNA sensing. **Biomaterials**, v. 30, p. 2132, 2009.

PRON, A.; RONNOU, P. Processible conjugates polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors. **Progress in polymer science**, v. 27, p. 135, 2002.

RAMOS, J.C. et al. Synthesis and characterization of poly[(R)-(-) and (S)-(+)-3-(1'-pyrrolyl)propyl-N-(3',5''-dinitrobenzoyl)- α -phenylglycinate]s as chiral oligomers of pyrrole. **Synthetic Metals**, v. 160, p. 1920, 2010.

RAUH, R. D. Electrochromic windows: an overview. **Electrochimica Acta**, v. 44, p. 3165, 1999.

RAUH, R. D. et al. High coloration efficiency electrochromics and their application to multi-color device. **Electrochimica Acta**, v. 46, p. 2023, 2001.

RIOS, E.C. **Dispositivo eletrocromico baseado no poli(3-metiltiofeno)**. Dissertação (Mestrado em Química: Físico-Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

RIBEIRO, A. S. **Síntese de tiofenos substituídos e eletrodeposição de filmes poliméricos para aplicação em dispositivos eletrocromicos**. 2003. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

_____. S. et al. Characterization by atomic force microscopy of electrodeposited films of polypyrrole dinitrobenzoyl-derivative. **Microscopy Microanalysis**. v. 11 (supp 3), p. 146, 2005.

RIBEIRO, A. S. et al. The effect of the conditions of electrodeposition on the capacitive properties of dinitrobenzoyl-derivative polypyrrole films. **Journal of Power Sources**. v. 177, p. 669, 2008.

_____. et al. Electrochemical and morphological characterization of poly[(R)-(-)-3-(1-pyrrolyl)propyl-N-(3,5-dinitrobenzoyl)- α -phenylglycinate] films deposited on ITO electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 580, p. 313, 2005.

_____. et al. Electrochromism of dinitrobenzoyl-derivatised polypyrrole films deposited on ITO/glass electrodes. **Electrochimica Acta**. v. 51, p. 4892, 2006.

_____. et al. Synthesis of (*R*)-(-) and (*S*)-(+)-3-(1-pyrrolyl)propyl- *N*-(3,5-dinitrobenzoyl)- α -phenylglycinate and derivatives. A suitable chiral polymeric phase precursor. **Tetrahedron: Asymmetry**, v. 10, p. 3735, 1999.

RIOS E. C. et al. Electrochromic devices based on poly(3-methylthiophene) and various secondary electrochromic materials. **Solar Energy Materials and Solar Cells**. v. 94, p. 1338, 2010.

SANTA-CRUZ, P. A.; TELES, F. S. **Spectra Lux Software v.2.0 Beta**: Ponto Quântico Nanodispositivos, RENAMI, 2003.

SCHULTZE, J. W.; KARABULUT H. Application potential of conducting polymers. **Electrochimica Acta**. v. 50, p. 1739, 2005.

SCHWENDEMAN, I. et al. Combined visible and infrared electrochromism using dual polymer devices. **Advanced Materials**. v. 13, p. 634, 2001.

SEO, K.J.; CHUNG, I.J. Reaction analysis of 3,4-ethylenedioxythiophene with potassium persulfate in aqueous solution by using a calorimeter. **Polymer**. v. 41, p. 4491, 2000.

SILVA, A. J. C. et al. A multielectrochromic copolymer based on pyrrole and thiophene derivatives. **Solar Energy Materials & Solar Cells**. v. 103, p. 108, 2012.

SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos de química analítica**. 8. ed. São Paulo: Thomson, 2008.

SOMANI P. R.; RASHAKRISHNAN S. Electrochromic materials and devices: present and future. **Materials Chemistry and Physics**. v. 77, p. 117, 2002.

SOMBOONSUB, B. et al. Comparison of the thermally stable conducting polymers PEDOT, PANi, and PPy using sulfonated poly(imide) templates. **Polymer**. v. 51, p. 4472, 2010.

SONMEZ, G. et al. A highly stable, new electrochromic polymer: poly(1,4-bis(2-(3',4'-ethylenedioxy) thienyl)-2-methoxy-5-2" ethylhexyloxybenzene). **Advanced Functional Materials**. v. 13, p. 726, 2003.

SVIRSKIS, D. et al. Electrochemically controlled drug delivery based on intrinsically conducting polymers. **Journal of Controlled Release**. v. 146, p. 6, 2010.

TAMBURRI, E. et al. Growth mechanisms, morphology, and electroactivity of PEDOT layers produced by electrochemical routes in aqueous medium. **Synthetic Metals**. v. 159, p. 406, 2009.

TARKUC, S. et al. Electrochromic properties of poly (1-(phenyl)-2,5-di(2-thienyl)-1H-pyrrole-co-3,4-ethylenedioxy thiophene) and its application in electrochromic devices. **Optical Materials**. v. 30, p. 1489, 2007.

VARIS, S. et al. A novel multielectrochromic copolymer based on 1-(4-nitrophenyl)-2,5-di(2-thienyl)-1H-pyrrole and EDOT. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 603, p. 8, 2007.

WALLACE, G.G. et al. **Conductive electroactive polymers**: intelligent polymer systems. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, 2009.

WAN, X.B. et al. The electrochemical copolymerization of pyrrole and furan in a novel binary solvent system, **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 470, p. 23, 1999.

WANG, B. et al. Electrosyntheses, characterizations and electrochromic properties of a copolymer based on 4,4'-di(N-carbazoyl) biphenyl and 2,2'-bithiophene. **Solar Energy Materials and Solar Cells**. v. 95, p. 1867, 2011.

WEN, S. et al. A benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophene-based copolymer with deep HOMO level for efficient polymer solar cells. **Solar Energy Materials & Solar Cells**. v. 100, p. 239, 2012.

WHITE, M. A. **Properties of materials**. New York: Oxford University Press, 1999.

YAVUZ, A. et al. Synthesis and electropolymerization of the phthacyanines with 4-(2,5-di-2-thiophen-2-yl-pyrrol-1-yl) substituents. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 639, p. 116, 2010.

ZHOU, C. et al. Electrodeposited PEDOT film on ITO with a flower-like hierarchical structure. **Synthetic Metals**. v. 160, p. 1636, 2010.

ZYKWINSKA, A.; DOMAGALA, W.; LAPKOWSK, M. ESR spectroelectrochemistry of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT). **Electrochemistry Communications**. v. 5, p. 603, 2003.