

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**ESTUDO DO EFEITO DO ENVELHECIMENTO
ELETROQUÍMICO EM FILMES DE
POLI(3-HEXILTIOFENO)**

Roger Gonçalves*

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA, área de concentração: FÍSICO-QUÍMICA.

Orientador: Ernesto Chaves Pereira

* bolsista CNPq

**São Carlos - SP
2014**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

G635ee Gonçalves, Roger.
 Estudo do efeito do envelhecimento eletroquímico em
 filmes de poli(3-hexiltiofeno) / Roger Gonçalves. -- São
 Carlos : UFSCar, 2014.
 96 f.

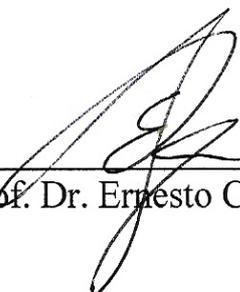
 Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São
 Carlos, 2014.

 1. Físico-química. 2. Impedância. 3. Polímeros
 condutores. 4. Politiofenos. 5. Envelhecimento
 eletroquímico. 6. Células solares. I. Título.

CDD: 541.3 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Mestrado Acadêmico

*Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de dissertação de mestrado acadêmico do candidato **Roger Gonçalves**, realizada em 24 de outubro de 2014:*



Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira de Souza



Profa. Dra. Sonia Regina Biaggio Rocha



Profa. Dra. Liliana Micaroni

À quem duvidou e à quem acreditou...

À Margarete e à Silvia,
amadas 'pãe' e 'tãe',
Batman e Robin da minha vida

"Não faz bem viver sonhando e se esquecer de viver."
- *Alvo Dumbledore*

(Harry Potter e A Pedra Filosofal, J. K. Rowling)

“Além disso, não é da minha natureza cair sem lutar,
mesmo quando as coisas pareçam insuperáveis.”

- *Katniss Everdeen*

(Em Chamas, Suzanne Collins)

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Ernesto pela orientação, por acreditar e incentivar e, é claro, pela oportunidade de mostrar que eu conseguiria.

À Professora Lúcia pelas festinhas ocasionais, amizade e presença.

À minha mãe e minha tia, Margarete e Silvia pelo apoio em todos os momentos.

À minha querida vó, Maria Helena, que somente por ser avó, faz toda a diferença do mundo.

À Professora Regina que me acolheu no LEAP e despertou-me essa paixão por polímeros condutores.

À Professora Orliney, pelos ensinamentos e aos eternos petianos de Química da UFPR, tanto aos que são, aos que foram e aos agregados, loucos e indispensáveis. Em especial ao Guilherme, à Manu e à Karen, por algumas sextas-feiras de muito ‘loucuragem’, ‘exoticidade’ e ‘bateção de cabelo’.

Ao Danilo, por ter feito parte de quase todo o longo caminho trilhado até aqui e por muitos que virão.

Ao Tiago, que não falte vinho e argumentos para tantas discussões.

Aos beiras, Lorena e Gustavo, por não serem ‘pra acabar’ e, muito menos, ‘desaplaudidos’.

À Camilinha, por que ‘palavra é prata, mas silêncio é ouro’.

Aos demais colegas de LIEC Eletroquímica, incontáveis, e com pelos menos dois nomes e três apelidos, mas que sempre estão dispostos à um ‘café com ciência’.

Às ‘Meninas Super Poderosas’ da Secretária do PPGQ, as quais tanto eu pergunto, perguntei e perguntarei coisas.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

A Deus.

LISTA DE ABREVIATURAS

3HT: monômero 3-hexiltiofeno

ABNT: Associação Brasileira de Normas e Técnicas

ac: corrente alternada

ACN: acetonitrila

bandgap: Banda Proibida

BC: Banda de Condução

BHJ: heterojunção de volume (*bulk heterojunction*)

BV: Banda de Valência

C=C: ligação dupla entre carbonos

C_{ce} : Capacitância da região de carga espacial

C_{dc} : Capacitância da região de dupla camada elétrica

C_{pol} : Pseudocapacitância do polímero

C_{tc} : Pseudocapacitância da transferência de carga

dc: corrente contínua

E: potencial elétrico

E_0 : potencial elétrico máximo

E_g : energia da Banda Proibida

EIE: Espectroscopia de impedância eletroquímica

E_{oc} : potencial de circuito aberto

E_{pb} : Potencial de Banda Plana

f: frequência

FTO: vidro recoberto com óxido de índio dopado com flúor

HOMO: Orbital ocupado de mais alta energia

I: corrente elétrica

I_0 : corrente elétrica máxima

IEA: International Energy Agency

$LiClO_4$: perclorato de lítio

LT: Linha de transmissão

LUMO: orbital de mais baixa energia desocupado

MS: Mott-Schottky

NF: Nível de Fermi

P3AT's: poli(3-alquiltiofenos)

P3HT: poli(3-hexiltiofeno)

PAni: polianilina

PCBM: C61-ácido metilesterbutírico

PPy: polipirrol

PTh: politiofeno

R_{pol} : Resistência do polímero

R_{poro} : Resistência do poro

R_{sol} : Resistência da solução

R_{tc} : Resistência à transferência de carga

t : tempo

v : Velocidade de varredura

VC: voltametria cíclica

Z: impedância

Z_w : Elemento de Warburg

φ : ângulo de fase

ω : frequência angular

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: Fatores investigados no planejamento fatorial 2^3	37
TABELA 2: Matriz completa de experimentos	38
TABELA 3: Parâmetros de impedância calculados através da regressão não linear de mínimos quadrados dos espectros de impedância para o P3HT	47
TABELA 4: Matriz completa de experimentos do Planejamento Fatorial 2^3	57
TABELA 5: Estimativa dos efeitos sobre as respostas dos cronoamperogramas de síntese dos filmes de P3HT em ACN.....	61
TABELA 6: Estimativa dos efeitos sobre as respostas dos voltamogramas cíclicos dos filmes de P3HT recém sintetizados.....	62
TABELA 7: Estimativa dos efeitos sobre as respostas selecionadas dos espectros de impedância ajustados.....	65
TABELA 8: Estimativa dos efeitos sobre as respostas das curva de Mott-Schottky.....	68
TABELA 9: Velocidades de aumento nos valores da resistência do polímero nos dois momentos de degradação	72
TABELA 10: Estimativa dos efeitos sobre as respostas selecionadas dos espectros de impedância ajustados e das curvas de capacitância	78

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: Estrutura de alguns polímeros condutores	5
FIGURA 2: Mecanismo de eletrodeposição para heterociclos de cinco membros	6
FIGURA 3: Extensão dos orbitais atômicos até formação das bandas[21].....	8
FIGURA 4: Estados redox de um polímero heterociclo de cinco membros[22]	9
FIGURA 5: Representação esquemática do posicionamento das bordas de bandas de um semiconductor tipo n: Regiões de (a) depleção e (b) acumulação	11
FIGURA 6: Representação do posicionamento da borda de banda para semicondutores tipo n e p em contato com eletrólito para as três formas de distribuição de cargas na interface: (a) situação de Banda Plana, (b) Região de depleção e (c) Região de acumulação	12
FIGURA 7: Acoplamentos possíveis para o poli(3-alquiltiofeno)	14
FIGURA 8: Estrutura régio-regular do poli(3-alquiltiofeno)	14
FIGURA 9: Resposta linear da corrente para um potencial sinusoidal[29]	19
FIGURA 10:Figura de Lissajous genérica.....	21
FIGURA 11:Diagrama de Nyquist, mostrando $-Z_{im}$ vs Z_{real} para um circuito RC em paralelo	22
FIGURA 12:Diagramas de Bode: o módulo da impedância (■) e o ângulo de fase (□) são plotados em função do logarítimo da frequência	23
FIGURA 13: Representação da interface eletrodo/solução	23
FIGURA 14: Circuito de Randles	24
FIGURA 15: Diagrama de Nyquist para um circuito de Randles	24
FIGURA 16: Representação esquemática de um eletrodo rugoso	25
FIGURA 17: Representação esquemática de um eletrodo poroso	26

FIGURA 18: Modelo de linha de transmissão utilizada nos ajustes dos espectros obtidos	29
FIGURA 19: Curvas de Mott-Schottky para semicondutores tipo (a) p e tipo (b) n	31
FIGURA 20: Extrapolação da região de depleção de um semicondutor tipo p..	31
FIGURA 21: Vista lateral (a) e superior (b) da célula eletroquímica	34
FIGURA 22: Saturador (1), borbulhador (2), eletrodo de referência (3), eletrodo de trabalho (4) e eletrodo auxiliar (5) utilizados na célula eletroquímica	35
FIGURA 23: Câmara seca usada para a realização dos experimentos	36
FIGURA 24: Cronoamperometria de síntese do filme (-1,-1,-1), ACN/LiClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , contendo 0,1 mol L ⁻¹ de 3HT	41
FIGURA 25: Voltamograma cíclico do filme de P3HT (-1,-1,-1), ACN/LiClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , $v=10 \text{ mV s}^{-1}$	42
FIGURA 26: Representação do procedimento adotado para reprodutibilidade das medidas eletroquímicas.....	43
FIGURA 27: Perfis voltamétricos antes (→) e após (←) medidas de impedância eletroquímica para o filme de P3HT (-1,-1,-1), ACN/LiClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , $v=10 \text{ mV s}^{-1}$	44
FIGURA 28: Unidade repetitiva do modelo de linha de transmissão utilizado para os ajustes.....	45
FIGURA 29: Comparações dos espectros de impedância para os filmes de P3HT entre a medida (□) e sua reprodução (○) e em destaque a medida realizada (□) com o seu respectivo ajuste (—), para os dois extremos de potencial estudados, varredura de frequências de 10k a 100 mHz com amplitude de perturbação de 10 mV, em ACN/LiClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹	45
FIGURA 30: Diagramas Nyquist (acima) e Bode (abaixo) dos espectros de impedância obtidos para os filmes de P3HT diferentes potenciais <i>dc</i> aplicados, varredura de frequências de 10k a 100 mHz com amplitude de perturbação de 10 mV, em ACN/LiClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹	46
FIGURA 31: Diagramas de Nyquist das medidas realizadas (○) nos dois extremos de potencial estudados e seus respectivos ajustes por linha de transmissão (—) e circuito equivalente, no caso, de Randles (—).....	48

- FIGURA 32: Variação da resistência da solução (R_{sol} , ●) e densidade de corrente anódica da voltametria (- -) em função do potencial aplicado, ACN/LiClO₄ 0,1 mol L⁻¹, $v=10$ mV s⁻¹ 49
- FIGURA 33: Variação da resistência do poro (R_{poro} , ●), em escala logarítmica (a) e linear (b), e densidade de corrente anódica da voltametria (- -) em função do potencial aplicado, ACN/LiClO₄ 0,1 mol L⁻¹, $v=10$ mV s⁻¹ 50
- FIGURA 34: Variação da capacitância da transferência de carga (C_{tc} , ●), em escala logarítmica (a) e linear (b), e densidade de corrente anódica da voltametria (- -) em função do potencial aplicado, ACN/LiClO₄ 0,1 mol L⁻¹, $v=10$ mV s⁻¹ 51
- FIGURA 35: Variação da resistência à transferência de carga (R_{tc} , ●), em escala logarítmica (a) e linear (b), e densidade de corrente anódica da voltametria (- -) em função do potencial aplicado, ACN/LiClO₄ 0,1 mol L⁻¹, $v=10$ mV s⁻¹ 52
- FIGURA 36: Variação da capacitância da dupla camada elétrica (C_{dc} , ●), em escala logarítmica (a) e linear (b), e densidade de corrente anódica da voltametria (- -) em função do potencial aplicado, ACN/LiClO₄ 0,1 mol L⁻¹, $v=10$ mV s⁻¹ 53
- FIGURA 37: Variação da resistência do polímero (R_{pol} , ●), em escala logarítmica (a) e linear (b), e densidade de corrente anódica da voltametria (- -) em função do potencial aplicado, ACN/LiClO₄ 0,1 mol L⁻¹, $v=10$ mV s⁻¹ 54
- FIGURA 38: Variação da capacitância do polímero (C_{pol} , ●), em escala logarítmica (a) e linear (b), e densidade de corrente anódica da voltametria (- -) em função do potencial aplicado, ACN/LiClO₄ 0,1 mol L⁻¹, $v=10$ mV s⁻¹ 55
- FIGURA 39: Gráficos de distribuição de significância (acima) e Diagramas de Pareto (abaixo) para duas das respostas escolhidas. A linha vermelha no Diagrama representa a magnitude do erro ([3HT]: 1, [LiClO₄]: 2, [H₂O]: 3) 58
- FIGURA 40: Representação geométrica de um Planejamento Fatorial 2³, em que cada vértice representa a estimativa do efeito calculado para cada um dos experimentos 59
- FIGURA 41: Cronoamperogramas de síntese dos filmes de P3HT sobre platina, em ACN 60
- FIGURA 42: Voltametrias cíclicas dos filmes de P3HT obtidos pelos experimentos propostos no Planejamento Fatorial, ACN/LiClO₄ 0,1 mol L⁻¹, $v=10$ mV s⁻¹ 62

- FIGURA 43: Representação geométrica da carga anódica total como resposta do Planejamento 2^3 63
- FIGURA 44: Diagramas Nyquist dos espectros de impedância obtidos para os diferentes filmes de P3HT: à direita, os espectros normalizados pela resistência da solução de cada um. Varredura de frequências de 10kHz a 100 mHz com amplitude de perturbação de 10 mV, potencial *dc* aplicado de 900 mV, em ACN/LiClO₄ 0,1 mol L⁻¹ 64
- FIGURA 45: Representações geométricas das respostas, número de portadores de carga (a esquerda) e resistência do polímero (direita) 67
- FIGURA 46: Voltametrias cíclicas para o filme (-1,-1,-1) (a) após cada etapa de degradação e (b) a comparação entre o filme recém sintetizado e após 180 min de degradação, ACN/LiClO₄ 0,1 mol L⁻¹, $v=10$ mV s⁻¹ 69
- FIGURA 47: Variação das (a) cargas catódica (-■-) e anódica (-●-) e da (b) relação entre as cargas em função do tempo de degradação para o filme (-1,-1,-1) 70
- FIGURA 48: Voltametrias cíclicas para o filme (+1,+1,+1) (a) após cada etapa de degradação e (b) a comparação entre o filme recém sintetizado e após 180 min de degradação, ACN/LiClO₄ 0,1 mol L⁻¹, $v=10$ mV s⁻¹ 70
- FIGURA 49: Variação da resistência do polímero em função do tempo de degradação para o filme (-1,-1,-1), à esquerda e para o filme (+1,+1,+1), à direita 71
- FIGURA 50: Variação da capacitância da dupla camada elétrica em função do tempo de degradação para o filme (-1,-1,-1), ajustes por regressão linear em vermelho 72
- FIGURA 51: Curvas de (a) Mott-Schottky a 1 kHz e amplitude 10 mV (apenas parte linear) e a (b) variação do número de portadores de carga em função do tempo de degradação para o filme (-1,-1,-1) 73
- FIGURA 52: Curvas de (a) Mott-Schottky a 1 kHz e amplitude 10 mV (apenas parte linear) e a (b) variação do número de portadores de carga em função do tempo de degradação para o filme (+1,+1,+1) 74
- FIGURA 53: Voltametrias cíclicas dos filmes de P3HT (a) após 100min e (b) após 180 min de degradação, ACN/LiClO₄ 0,1 mol L⁻¹, $v=10$ mV s⁻¹ ([3HT]: 1, [LiClO₄]: 2, [H₂O]: 3) 75

- FIGURA 54: Representações geométricas das variações percentuais para a carga anódica total dos voltamogramas cíclicos ao final de cada momento de degradação, 100 min (à esquerda) e 180 min (à direita) 76
- FIGURA 55: Representações geométricas do valor inicial (à esquerda) da carga anódica total e a variação percentual após os 180 min de degradação (à direita) 77
- FIGURA 56: Diagramas de Pareto para duas das respostas escolhidas. A linha vermelha no Diagrama representa a magnitude do erro 78
- FIGURA 57: Diagramas de Pareto para os efeitos referentes ao número de portadores de carga no início e para a variação nos valores. A linha vermelha no Diagrama representa a magnitude do erro 79
- FIGURA 58: Diferenças existentes entre as taxas antes (Taxa I) e após 120 min (Taxa II), obtidas por regressão dos dados linearizados 81
- FIGURA 59: Diagramas de Pareto para os efeitos referentes à Taxa I e a Taxa II para a variação da resistência do polímero. A linha vermelha no diagrama representa o erro 82

RESUMO

ESTUDO DO ENVELHECIMENTO ELETROQUÍMICO DE FILMES DE POLI(3-HEXILTIOFENO). O estudo do envelhecimento eletroquímico de polímeros condutores, inclusive de politiofenos, já foi descrita na literatura. Contudo, o presente trabalho propôs estudar, além do envelhecimento eletroquímico de filmes de poli(3-hexiltiofeno), a influência das variáveis de síntese sobre as propriedades eletroquímicas iniciais dos filmes e também sobre como elas afetam o processo de degradação. Esse estudo foi realizado utilizando planejamentos fatoriais 2^3 , nos quais as variáveis estudadas foram a concentração do monômero (3-hexiltiofeno), concentração de eletrólito (LiClO_4) e a presença de água, em dois níveis. Como respostas para a estimativa dos efeitos foram utilizados os parâmetros da voltametria cíclica, dos espectros de impedância e das curvas de Mott-Schottky. Os espectros de impedância foram ajustados pelo modelo de linhas de transmissão para eletrodos porosos. Foi evidenciado que as variações observadas são referentes a modificações na interface filme/solução, uma vez que os parâmetros dos espectros de impedância sofreram importantes variações. Também foi possível avaliar que as variáveis de síntese afetam não somente os parâmetros iniciais como também a extensão da degradação que o polímero sofre, identificando-se, inclusive, dois momentos de degradação. O primeiro momento ocorre antes de 120 min e que, na maioria dos filmes, possui uma taxa de mudança dos parâmetros mais acentuada. O segundo momento, com velocidade de mudança ligeiramente maior, o qual ocorre após este valor tempo. Há uma relação entre os parâmetros iniciais e a evolução da degradação. De modo geral, os filmes com melhores propriedades iniciais apresentam menor resistência frente ao processo de degradação, enquanto que, os filmes com menores valores de propriedades iniciais, demonstram sofrer menor variação destes parâmetros ao longo do mesmo processo.

ABSTRACT

STUDY OF ELECTROCHEMICAL AGING OF FILMS OF POLY(3-HEXYLTHIOPHENE). The study of the electrochemical aging of conductive polymers, including of polythiophenes, has been described in the literature. However, this paper proposed study, in addition to electrochemical aging of polyethylene films (3-hexylthiophene), the influence of synthesis variables on the initial electrochemical properties of the films and also how they affect the degradation process. This study was conducted using factorial designs 2^3 , in which the variables were the concentration of monomer (3-hexylthiophene), electrolyte concentration (LiClO_4) and the presence of water, on two levels. To estimate the effect were used for responses the parameters of cyclic voltammetry, the impedance spectra and the Mott-Schottky curves. The model of transmission lines for porous electrodes where used for fit the impedance spectra. It has been shown that the changes observed are related to modifications in film/solution interface, because the parameters of impedance spectra have undergone major changes. It was also possible to assess the variables affect the synthesis not only the initial parameters as well as the extent of degradation that the polymer undergoes, including, identifying two stages of degradation. The first stage occurs before 120 min, and that in most of the films has a rate of change of the parameters marked. The second time, with slightly larger gear change occurs after this time. There is a relationship between the initial parameters and the evolution of degradation. In general, the films with improved initial properties have lower resilience to the degradation process, while the films with lower values of initial properties have shown less variation in these parameters over the same process.

SUMÁRIO

Capítulo 1 - Preâmbulo.....	1
Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica.....	4
2.1 - Polímeros condutores.....	4
2.1.1 - Síntese e obtenção.....	6
2.1.2 - Teoria de Bandas.....	7
2.2 - Propriedades dos politiofenos.....	13
2.2.1 - Poli(3-hexiltiofeno).....	15
2.3 - Processo de degradação de Tiofenos.....	17
2.4 - Impedância eletroquímica.....	18
2.4.1 - Modelos de tratamento de EIS.....	23
2.4.1.1 - Modelos para eletrodos porosos.....	25
2.4.2 - Medidas de capacitância.....	30
Capítulo 3 - Objetivos.....	33
Capítulo 4 - Parte experimental.....	34
4.1 - Soluções e reagentes.....	34
4.2 - Célula eletroquímica e eletrodos.....	34
4.3 - Procedimento experimental.....	35
4.3.1 - Limpeza e condicionamento dos eletrodos.....	35
4.3.2 - Eletrossíntese do P3HT.....	36
4.3.2.1 - Planejamento fatorial 2 ³	37
4.4 - Técnicas de caracterização e condições experimentais.....	38
4.4.1 - Voltametria cíclica (VC).....	39

4.4.2 - Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)	39
4.4.3 - Curvas de Mott-Schottky (MS)	39
4.4.4 - Envelhecimento eletroquímico acelerado dos filmes	40
Capítulo 5 - Resultados e Discussão	41
5.1 - Impedância em função do potencial <i>dc</i>	41
5.2 - Efeito das variáveis de síntese nos parâmetros iniciais	56
5.2.1 - Formas de análise do planejamento Fatorial 2 ³	56
5.2.2 - Interpretação da estimativa dos efeitos calculados	60
5.3 - O envelhecimento eletroquímico em filmes de p3HT	68
5.4 - Efeito das variáveis de síntese sobre o envelhecimento	75
Capítulo 6 - Considerações finais	84
Capítulo 7 - Perspectivas futuras	87
Capítulo 8 - Referências	89

CAPÍTULO 1 - PREÂMBULO

O desenvolvimento da ciência e tecnologia exige que também haja um desenvolvimento no fornecimento de energia. Atualmente os combustíveis fósseis e a geração de energia hidroelétrica formam a base para que esse desenvolvimento ocorra. De acordo com a Agência Internacional de Energia (Internacional Energy Agency, IEA), estima-se que até 2030 a demanda por petróleo aumente 1,7% por ano, chegando ao patamar de 15,3 bilhões de toneladas equivalentes de petróleo ao ano. Ele constitui o principal combustível utilizado e deverá permanecer assim até que a oferta seja restrita.

A temática de escassez de combustíveis tem se tornado mais recorrente e de maior preocupação, portanto, o desenvolvimento de tecnologias para a utilização de energias renováveis e para o tratamento de resíduos é o grande desafio em diferentes países. Existe então, uma pressão para o aumento do desenvolvimento e uma pressão maior ainda para que toda essa demanda não destrua o meio ambiente.

Para que esse quadro não se agrave, é necessária a implementação de fontes energéticas renováveis e de baixo custo. No Brasil, mais de 80% da fonte de energia que vai para as residências é de origem hidroelétrica, entretanto é crescente a participação de fontes renováveis na matriz energética nacional, trazendo efeitos positivos não somente para o meio ambiente como também para a economia nacional. O sistema hidrelétrico está próximo ao seu limite no território[1], pois ao se construir um novo reservatório o ecossistema local é muito debilitado e esse fato só dificulta a obtenção de licenças para que novas usinas sejam instaladas.

Desta forma, a energia solar apresenta-se como sendo uma alternativa ecologicamente viável e de grande potencial por ser uma fonte renovável de energia e que causa pouco impacto ambiental. A posição geográfica do Brasil caracteriza uma grande vantagem na utilização desta fonte energética; os raios solares incidentes sobre o país somam o equivalente em

energia a 15 trilhões de MWh ao ano, valor este bem acima do consumo nacional de energia no Brasil atualmente[2]. Entretanto há alguns reveses em sua utilização: alto custo das tecnologias existentes para conversão de energia e uma fraca política de incentivo ao uso. Desta forma, cada vez mais pesquisas estão sendo feitas para a obtenção de células solares economicamente viáveis.

Sendo assim, a construção de dispositivos eletroquímicos nanoestruturados conversores de energia tem apresentado notórios resultados[3,4], devido as suas intrínsecas propriedades de baixa dimensionalidade, confinamento quântico e incremento em taxas de conduções elétricas, eletrônicas e iônicas. Dentre a ampla gama de possíveis materiais a serem utilizados para construção destes sistemas, é importante destacarmos os polímeros condutores que podem ser utilizados em, entre outros, células fotovoltaicas de baixo custo, alta estabilidade química e boa durabilidade[5,6].

Atualmente as pesquisas referentes aos polímeros estão mais voltadas à melhoria de sua eficiência em conversão de energia, bem como de sua durabilidade. Desta forma, a preocupação do presente trabalho é demonstrar como estas propriedades se comportam ao passo que o material “envelhece”, caracterizando assim a estabilidade de suas propriedades frente ao processo de envelhecimento, condição essa inerente a todos os materiais e que em polímeros causa grande impacto.

A presente dissertação foi dividida em oito capítulos, sendo este, o capítulo em que o leitor é situado sobre o contexto atual de desenvolvimento do trabalho. No Capítulo 2 será abordada toda a fundamentação teórica norteadora das discussões que ocorrerão no Capítulo 5. O Capítulo 3 apresenta os objetivos a serem alcançados com a pesquisa relativa a este trabalho, enquanto o Capítulo 4 descreve os procedimentos e os métodos usados para a realização do trabalho de pesquisa. No Capítulo 6 serão feitas as considerações finais, referentes aos resultados e discussões e no Capítulo 7 serão abordadas as perspectivas futuras para o trabalho e os novos estudos que poderão ser realizados. Por fim, no

Capítulo 8 são apresentadas as referências, conforme as normas da ABNT, utilizadas na elaboração do presente trabalho.

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - POLÍMEROS CONDUTORES

Polímeros condutores combinam as propriedades mecânicas dos polímeros convencionais com as propriedades elétricas[7], magnéticas e óticas dos metais e, por esta razão, são comumente chamados de metais sintéticos[8]. Tecnicamente uma descrição mais precisa é denominá-los polímeros conjugados, pois em sua estrutura existem ligações C=C alternadas[9]. A existência deste tipo de ligação é a principal diferença entre essa classe de material e os polímeros redox, uma vez que estes últimos possuem grupos eletroativos, sem apresentar, por outro lado, condução eletrônica. A presença deste tipo de alternância nas ligações permite que haja um fluxo de elétrons e, conseqüentemente, a condução elétrica.

Segundo Faez *et al.*[9], a ideia de conferir aos polímeros, resistentes mecanicamente e facilmente processáveis, à capacidade de conduzir eletricidade dos metais ocorreu por volta dos anos 50 do século 20, logo após a crescente popularização dos polímeros convencionais que surgiu devido a 2ª Guerra Mundial. Esta adição das propriedades elétricas se deu pela incorporação de cargas condutoras aos polímeros, produzindo os chamados “polímeros condutores extrínsecos”[10].

Os chamados “polímeros condutores intrínsecos” foram descobertos por Shirakawa e colaboradores[11]em 1977.Estes autores observaram que durante o tratamento do poliacetileno com iodo, ocorria um aumento de condutividade do polímero de muitas ordens de grandeza. A partir de então outros polímeros têm sido estudados como, por exemplo, o polipirrol (PPy), politiofeno (PTh) e a polianilina (PAni) (FIGURA 1), bem como os seus derivados. Cada um destes materiais, tem propriedades únicas que podem ser ajustadas para certa finalidade com a adição de grupos substituintes laterais em suas cadeias, tornando-os assim, materiais baratos e versáteis[12].

Devido às suas propriedades híbridas, os polímeros condutores receberam bastante atenção nos últimos anos, abrangendo, inclusive, um vasto campo na investigação em eletroquímica e em inúmeros outros campos de conhecimento[13].

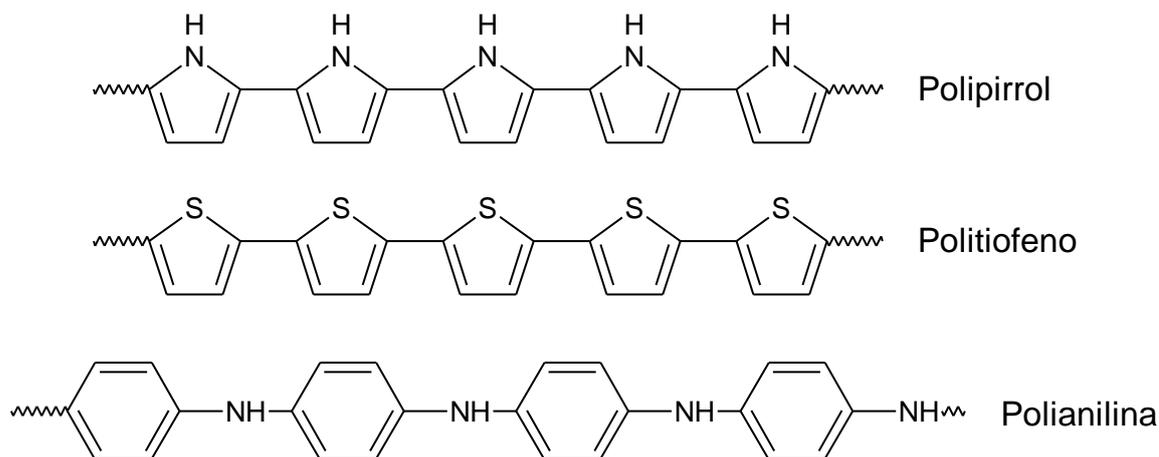


FIGURA 1: Estrutura de alguns polímeros condutores

Como dito anteriormente, a estrutura de elétrons π conjugados na cadeia do polímero lhe confere propriedades óticas e elétricas comparáveis às dos metais que, em condições específicas, pode chegar a 10^6 S cm^{-1} . Tal mudança ocorre devido à introdução de defeitos eletrônicos pela remoção ou adição de elétrons da cadeia[14], formando íons poliméricos. A fim de manter a eletroneutralidade do sistema, ocorre a entrada de contra íons na estrutura[15], processo este denominado de dopagem.

Deste modo, Silva[16] ressalta que “diferente dos sistemas inorgânicos, que são periódicos e contínuos, os polímeros podem apresentar diferentes comprimentos de conjugação e regiões com diferentes organizações”, fato este que dificulta a explicação dessas propriedades nos polímeros. Apesar disto, tem sido bastante utilizado o modelo da Teoria de Bandas para compostos inorgânicos, na qual as cadeias poliméricas são idealizadas, tendo seus defeitos conformacionais desconsiderados.

2.1.1 - Síntese e obtenção

À exceção do poliacetileno, a síntese de polímeros condutores é relativamente simples, e pode ser feita tanto eletroquimicamente quanto via química[17]. No caso eletroquímico, a estequiometria mais aceita é de 2,2 a 2,6 $F \text{ mol}^{-1}$ dependendo do polímero e do método utilizado para a eletrodeposição[18]. De modo geral, são utilizados cerca de $2,0 F \text{ mol}^{-1}$ para a polimerização e a carga excedente é consumida no processo de dopagem do polímero, o qual ocorre simultaneamente à eletropolimerização. Sendo importante frisar que esta é a principal característica da síntese eletroquímica, uma vez que o polímero já é sintetizado no estado dopado[19].

Em heterocíclicos, a eletropolimerização (FIGURA 2) tem sido descrita como uma reação radical ar, que considera, inicialmente, a formação de um cátion-radical do monômero. Havendo, em seguida, o acoplamento de dois cátions radicais e a polimerização continua com o acoplamento dos cátions-radicais do monômero e cátions-radicais dos oligômeros formados. O sistema aromático é reconstituído pela saída de dois prótons[18].

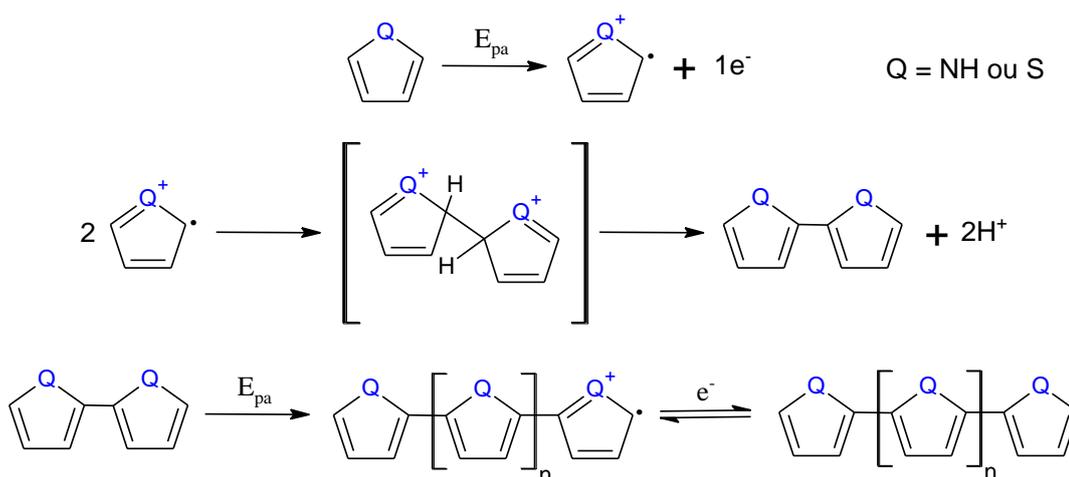


FIGURA 2: Mecanismo de eletrodeposição para heterocíclicos de cinco membros

No trabalho de Maia *et al.*[20] é evidenciado que um fator determinante para a obtenção de um polímero com alto grau de conjugação é a

estabilidade do cátion radical do monômero. Isso se deve ao fato que um cátion radical muito estável pode difundir para longe do eletrodo dando origem a oligômeros solúveis de baixa massa molecular. Por outro lado, os que são muito reativos podem sofrer reações indesejadas, o que também leva à uma piora nas propriedades do material.

Como já descrito, outra forma de se obter os polímeros condutores é através da síntese química[14]. Neste método, um agente oxidante faz o papel do campo elétrico, sendo introduzido no meio reacional para provocar a formação do cátion radical. A princípio, o requisito básico para a espécie ser utilizada como oxidante é possuir um potencial de redução suficiente para a oxidação do monômero. A síntese química é mais utilizada industrialmente, pois possibilita a produção de grandes quantidades do material.

2.1.2 - Teoria de Bandas

A Teoria de bandas é uma extensão da teoria de combinação linear de orbitais atômicos quando se trata de um grande número de moléculas. Neste caso, ao invés de se formarem orbitais híbridos ligantes e antiligantes, forma-se um estrutura de bandas que é a sobreposição de um grande número de orbitais moleculares. Para Toma[21], a formação de bandas pode ser entendida da mesma forma que a formação de orbitais atômicos, porque, da mesma forma que a combinação de dois orbitais atômicos dá origem a dois orbitais moleculares, a combinação de n orbitais atômicos dará origem a n orbitais moleculares, contudo, haverá forte sobreposição, formando uma banda de orbitais.

Neste caso, formam-se duas bandas separadas por uma região proibida de energia. A Banda de Valência (BV) é constituída pelos níveis eletrônicos ocupados de maior energia e o topo desta banda (região de maior valor) é denominado HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*). A Banda de Condução (BC), caracterizada pelos níveis eletrônicos vazios de menor energia, sendo o seu limite inferior denominado de LUMO (*Lowest Unoccupied*

Molecular Orbital). Entre estes dois valores de energia, HOMO e LUMO, localiza-se uma região de energia proibida denominada *bandgap*, e a sua energia (E_g) determina muitas das propriedades elétricas e óticas destes materiais[18].

Um outro conceito importante que também deve ser definido é o nível de Fermi (NF). Quando o sólido encontra-se na temperatura de zero absoluto em seu estado fundamental, todos os elétrons estão emparelhados e ocupando os níveis de menor energia. O NF é definido como o valor de energia onde a probabilidade de se encontrar um elétron é 0,5. Para um semicondutor, nas condições acima, este valor encontra-se em um valor de energia que é metade do valor de *bandgap*.

Como pode ser observado na FIGURA 3, a situação mais simples é a do átomo isolado, ou de pequenas moléculas, nos quais, todos os níveis são discretos. Conforme se aumenta o número de moléculas, avança-se para uma situação intermediária, que é típica de semicondutores (como os polímeros condutores, na maior parte das condições experimentais onde são sintetizados), em que a banda de valência ainda se encontra separada da banda de condução. Nos semicondutores, um aumento na temperatura favorece a promoção dos elétrons para a banda de condução e desta forma a sua condutividade aumenta[21].

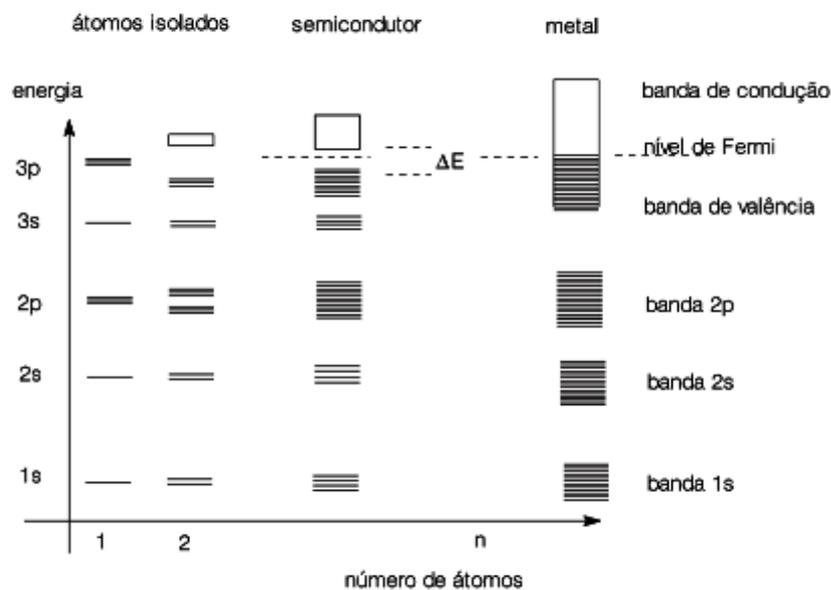


FIGURA 3: Extensão dos orbitais atômicos até formação das bandas[21]

Para que haja condução de carga, deve haver uma promoção dos elétrons da BV para a BC. Portanto, um elemento não-metálico pode se tornar um condutor dependendo apenas do *bandgap* e da população de defeitos. Já no estado metálico, há uma forte sobreposição dos orbitais, de modo que a quantidade de energia para que haja a promoção é menor que a energia térmica em uma determinada temperatura garantindo, assim, alta mobilidade eletrônica. Outra forma do material apresentar condução similar a metálica é quando a BC está parcialmente preenchida, apresentando vacâncias para condução, sem que haja a necessidade de promoção de portadores de carga.

No caso de polímeros condutores essa estrutura de bandas é modificada dependendo do nível de dopagem que as cadeias poliméricas adquirem em seus estados de oxidação. Na FIGURA 4 estão representados os estados redox de um polímero heterocíclico de 5 membros, pois, no que diz respeito aos estados redox, a polianilina representa uma classe a parte de polímeros.

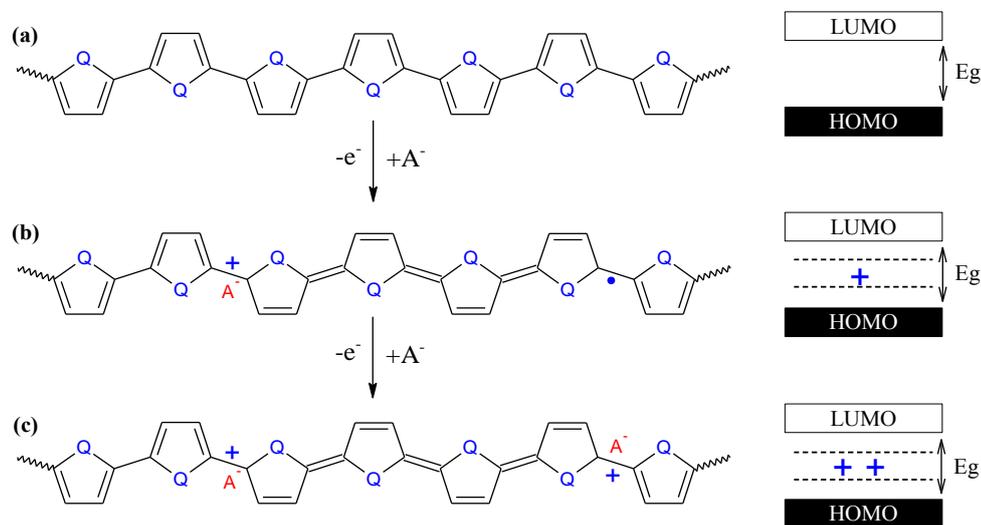


FIGURA 4: Estados redox de um polímero heterociclo de cinco membros[22]

Com a remoção de um elétron da cadeia, há a formação de um cátion radical[22] (também denominada de polaron, FIGURA 4b), sendo compreendida como a reorganização dos elétrons π que polariza localmente a cadeia polimérica. Durante esse processo, idealmente, a BV permanece cheia

enquanto a BC encontra-se vazia, pois o nível de ocupação parcial encontra-se na banda proibida, deste modo, em termos químicos, um polaron consiste em um íon radical com carga unitária.

Entretanto, na remoção do segundo elétron da cadeia, duas situações são possíveis: ou este elétron é removido de outro ponto da cadeia polimérica, resultando na criação de mais outro estado polarônico ou ele é removido do defeito polaron já existente[23,24]. Na segunda situação, ocorre então a formação de um bipolaron (FIGURA 4c), que é definido como um par de cargas iguais emparelhadas e, portanto, possui uma diminuição de energia na sua formação em relação à criação de dois polarons, pois o ganho de energia da interação de duas cargas é maior que a repulsão coulômbica entre cargas de mesmo sinal. Contudo, é claro que, devido a existência de mobilidade dos portadores, em polímeros condutores, dois polarons podem se combinar formando um bipolaron, apesar de sua origem estar em diferentes pontos da cadeia polimérica. Desta forma, poderia se afirmar também que se a densidade de polarons for suficientemente alta, este irão se recombinar em bipolarons.

De acordo com este modelo, é possível perceber que, assim como os semicondutores inorgânicos, os polímeros condutores podem ser dopados afim de melhorar suas propriedades condutoras. Contudo, os portadores de carga não são elétrons ou buracos no interior das BV e BC e sim os polarons e bipolarons localizados dentro do *bandgap*[9].

É evidente a importância de se estudar as características dos eletrodos semicondutores, pois permite uma melhor compreensão dos processos que ocorrem na interface semicondutor/eletrólito. Contudo, para que o estudo seja feito, é necessário que o potencial redox da solução e do nível de Fermi sejam próximos, caso contrário a condição de equilíbrio não é atingida e então haverá um movimento de cargas entre o semicondutor e o eletrólito até que o equilíbrio se estabeleça entre estas fases[25]. Esta diferença na energia dos elétrons está relacionada à diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o

eletrodo de referência, sendo portanto, preciso considerar os dois lados da junção, sendo um deles a região carga espacial (no semiconductor) e a dupla camada elétrica (no eletrólito)[26].

Devido à diferença de espessura destas duas camadas, a queda de potencial ocorre muito mais distante que na dupla camada. Isto também decorre do fato de que em um a queda resulta da ionização dos aceptores enquanto no outro é devido a íons acumulados a alguns poucos angstroms da superfície. Como a capacitância da dupla camada elétrica possui maior magnitude, e as duas regiões estarem com o mesmo valor de cargas acumuladas, é possível fazer a aproximação de que quase todo o potencial do eletrodo seja devido à região de carga espacial.

A FIGURA 5 apresenta duas formas para a região de carga espacial, considerando um semiconductor metálico[27]. Região de acumulação, quando ocorre um acúmulo na densidade dos portadores majoritários, neste caso buracos; ou, uma diminuição dos mesmos, Região de depleção. Como consequência, a posição, em energia, com relação ao nível de Fermi difere. Portanto, dependendo do tipo de semiconductor, para tipo n, em que o NF é superior ao potencial redox, os elétrons são transferidos do eletrodo para o eletrólito gerando uma carga positiva na região de carga espacial ocasionando assim uma curvatura ascendente da borda na banda (FIGURA 5a).

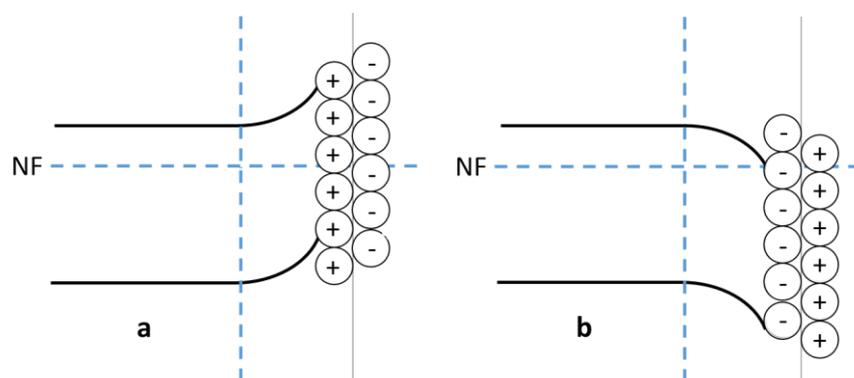


FIGURA 5: Representação esquemática do posicionamento das bordas de bandas de um semiconductor tipo n: Regiões de (a) depleção e (b) acumulação

Em contrapartida, em um tipo p, com NF inferior ao potencial redox, a transferência se dá no sentido contrário, provocando[28], portanto, uma curvatura descendente na borda da banda (FIGURA 5b). É importante frisar, ainda, que as energias de borda na interface são independentes do potencial aplicado, mas tanto o nível de Fermi quanto a energia de borda do material semiconductor são dependentes. Desta forma, as mudanças devido ao potencial ocorrem do interior do material para a interface, modificando magnitude e forma das curvaturas das bordas de banda. Tais mudanças podem aparecer em três formas de distribuição de carga na interface[29].

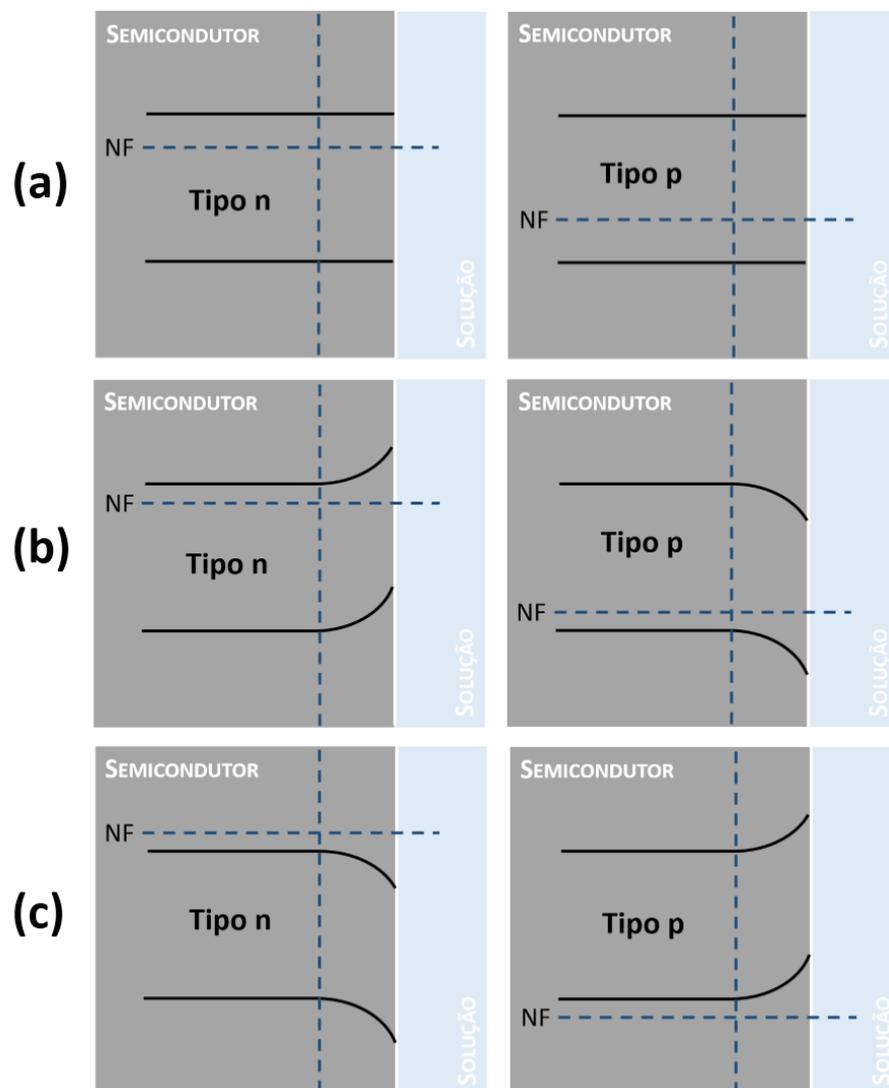


FIGURA 6: Representação do posicionamento da borda de banda para semicondutores tipo n e p em contato com eletrólito para as três formas de distribuição de cargas na interface: (a) situação de Banda Plana, (b) Região de depleção e (c) Região de acumulação

Exatamente no potencial de Banda Plana (E_{pb}) (FIGURA 6a), como o próprio nome já diz, as bandas se encontram planas, pois o potencial redox e o nível de Fermi encontram-se na mesma energia, não havendo, portanto, transferência de carga. A Região de depleção (FIGURA 6b) ocorre devido à deficiência de portadores majoritários no material, e é formada em potenciais positivos a partir do E_{pb} para um semiconductor tipo n e em potenciais negativos para um semiconductor tipo p. Já a Região de acumulação (FIGURA 6c), excesso de portadores majoritários, ocorre em potenciais mais negativos do que o E_{pb} para semicondutores do tipo n e mais positivos semicondutores do tipo p.

2.2 - PROPRIEDADES DOS POLITIOFENOS

Os estudos envolvendo os politiofenos, assim como os polímeros condutores de modo geral têm se intensificado nos últimos 30 anos. Isto ocorreu devido à sua grande estabilidade térmica e baixo impacto ambiental, bem como uma grande perspectiva de aplicação. Por esta razão, em meados dos anos 80 do século XX, já se havia publicado um número expressivo de importantes artigos sobre o PTh[30–33]. Visando aumentar o número possível de aplicações, diversos politiofenos alquil-substituídos[34] têm sido explorados no sentido de aumentar a solubilidade do polímero[35]. Sob essa ótica, é interessante frisar que, neste caso, adição de cadeias laterais permite a criação de um grande número de moléculas possíveis, o que não ocorre para o polipirrol e nem para a polianilina.

Com a presença de um grupo substituinte na posição 3, o polímero adquire direcionabilidade[33], ou seja, as posições deixam de ser equivalente e o crescimento da cadeia pode se dar pela adição do monômero à cabeça (posição 2) ou à cauda (posição 5). Como a entrada em qualquer uma das duas posições é igualmente possível, muitas vezes se obtém uma mistura dos possíveis acoplamentos (FIGURA 7), sendo então, chamado de poli(3-alkiltiofeno) régio-aleatório.

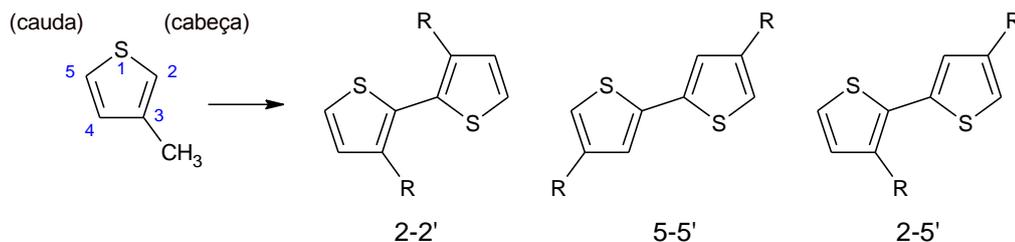


FIGURA 7: Acoplamentos possíveis para o poli(3-alkiltiofeno)

No que diz respeito às propriedades do polímero, essa estrutura não-regular pode ser entendida como um defeito na cadeia, a qual pode levar, entre outras, a uma variação de condutividade e a uma maior dificuldade de reproduzir os resultados obtidos. Utilizando técnicas de síntese adequadas, é possível obter polímeros régio-regulares (FIGURA 8), o que não é possível por meio de eletrossíntese. Uma consequência importante desta forma é sua energia mais baixa, resultando também em melhores propriedades eletroquímicas[36].

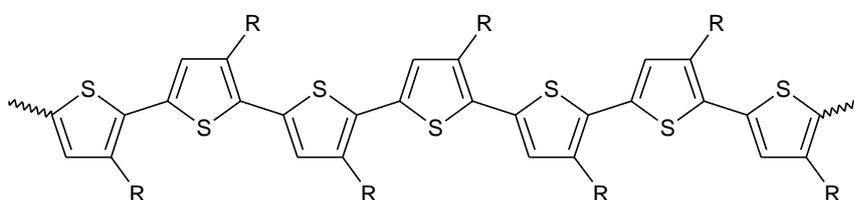


FIGURA 8: Estrutura régio-regular do poli(3-alkiltiofeno)

Com o objetivo de melhorar as propriedades destes polímeros conjugados, diversas formas de preparo têm sido estudadas. No trabalho de Kabasakaloglu[37] é descrito que filmes obtidos eletroquimicamente apresentavam propriedades eletroquímicas e valores de condutância diferentes, dependendo do tipo e concentração do eletrólito suporte empregado.

Essas mudanças observadas, ocorrem devido às modificações da densidade de defeitos eletrônicos do material, além de mudanças no tamanho da cadeia, bem como no enovelamento da mesma. Portanto pode-se obter materiais para aplicações específicas, simplesmente controlando as variáveis de síntese e, assim, modulando as propriedades do polímero[38]. Neste sentido, a

eletrossíntese possui uma grande vantagem em relação à síntese química, uma vez que, além das variáveis relacionada à composição da solução, temos ainda as variáveis eletroquímicas que podem ser alteradas. Como citado por Skotheim *et al.*[17] e também observado por Maia *et al.*[20], a concentração do monômero, temperatura e natureza do meio eletrolítico são alguns dos parâmetros que podem ser controlados para a obtenção de polímeros com propriedades adequadas para uma dada aplicação.

Neste contexto, no presente trabalho, serão estudados os efeitos das variáveis de síntese sobre as propriedades iniciais e sobre o processo de degradação de filmes de poli(3-hexiltiofeno).

2.2.1 - Poli(3-hexiltiofeno)

Os derivados de politiofeno são os mais estudados como camada ativa em dispositivos fotovoltaicos orgânicos, devido a estes serem a primeira classe de polímeros estáveis química e eletroquimicamente ao ar e à umidade tanto nos estados dopado e desdopado. É importante ressaltar o fato de que, ao contrário de outros polímeros condutores, os P3AT's obtidos em meio aquoso não exibem propriedades tão boas quanto aqueles obtidos em solventes orgânicos. Portanto, são geralmente eletrossintetizados em soluções utilizando carbonato de propileno e acetonitrila como solvente[39].

O poli(3-hexiltiofeno), P3HT, é o derivado mais explorado neste sentido, graças a sua faixa de absorção e as propriedades nativas dos P3AT's. Dispositivos fotovoltaicos contendo o P3HT já passam de 7% de eficiência. Esse resultado foi observado em um sistema contendo o C₆₁-ácido metilesterbutírico (PCBM) comoceptor de elétrons. Resultados semelhantes foram obtidos por meio de tratamentos térmicos do sistema[40], otimização de solventes[41], tratamento térmico a vapor[42], e também pela mistura de solventes[43]. É importante ressaltar que a alta eficiência desses dispositivos é reprodutível em diferentes laboratórios e independente da espessura da camada ativa no intervalo

de 100 a 300 nm, o que é muito importante para um futuro potencial econômico e industrial.

Entretanto, melhorias na performance da célula solar orgânica baseadas no composto P3HT:PCBM não apresentaram um grande avanço. Uma possível explicação para este fato é o alto *bandgap* do P3HT (cerca de 2,0 eV) e a pequena diferença de energia entre o LUMO do PCBM e o HOMO do P3HT, o que resulta em um baixo potencial de circuito aberto (E_{oc}) do dispositivo, próximo à 600 mV. Desta forma, a posição relativa do LUMO do doador e do LUMO do acceptor é crucial para uma transferência de carga eficiente entre o doador e o acceptor. Em outras palavras, para maximizar o E_{oc} de uma célula solar do tipo heterojunção de volume (BHJ), é necessário encontrar o acceptor apropriado para cada doador polimérico utilizado [44].

Por meio da espectroscopia de impedância eletroquímica, Garcia-Belmonte, Bisquert e colaboradores[45] estudaram a difusão e a recombinação de portadores de carga em uma blenda de P3HT:PCBM com contatos de FTO (vidro recoberto com óxido de índio dopado com flúor) e alumínio, analisados na ausência de luz. Depararam-se com um comportamento do tipo Mott-Schottky, que indicou a formação de uma junção Schottky no contato P3HT:PCBM/Al, e além de valores de capacitância para potenciais mais positivos que são uma forte indicação que os portadores de carga minoritários desenvolvem um papel fundamental. Utilizando o mesmo sistema, em outro trabalho[46], os autores encontraram o estado superficial com uma pequena cinética de troca que torna-se carregada sob iluminação, modificando a energia de extração dos elétrons e constituindo um fator limitante para o desempenho das células solares BHJ.

As pesquisas com a intenção de desenvolver materiais receptores de elétrons exibem um progresso relativamente lento, pois, por mais que se adicionem novos substituintes ao C_{60} , alguns de seus derivados, mesmo sendo bastante solúveis em diferentes meios, facilitando a incorporação em materiais

eletroativos, não possuem tão boa afinidade por elétrons. Segundo Su e colaboradores[47], os derivados de fulereno que possuem o LUMO mais elevado e, conseqüentemente, maior faixa de absorção, de 400 a 530 nm, mostram-se mais difíceis em se dispersar em polímeros, exigindo aditivos para que o grão se forme com tamanho apropriado. Já as células solares com derivados de fulereno, tais como PC₆₁BM[48] e PC₇₁BM[49] exibiram valores de eficiência entre 5 e 8%, devido à diminuição do processo de recombinação.

2.3 - PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DE TIOFENOS

O termo envelhecimento eletroquímico se refere ao processo de degradação da condutividade e eletroatividade de um polímero condutor no estado oxidado devido ao material atingir potenciais muito positivos, estado esse chamado de “superoxidação” do polímero. Nesta região, a degradação do polímero ocorre, pois há, no estado oxidado, uma reação do polímero com nucleófilos presentes na solução.

Um dos primeiros trabalhos publicados no sentido de estudar as variáveis que afetam o processo de degradação de polímeros foi do Tourillon[50], que submeteu filmes de tiofenos em diversas condições experimentais, como ausência e presença de água e valores de pH. Já em 1991, Harada e colaboradores[51], demonstraram, por meio de diversas ciclagens redox na região de superoxidação, que, uma vez que o filme degrada, não pode mais ser recuperado, pois há a diminuição gradual da corrente a medida que vão se repetindo os ciclos voltamétricos.

Uma observação muito importante foi feita no trabalho de Wang[52], que relacionou o processo de desativação do poli(3-metil tiofeno) com o valor do pKa do solvente ao se estudar solventes como acetonitrila, nitrometano e carbonato de propileno. Solventes com maiores valores de pKa aceleram o processo de desativação, assim como a presença de água no meio também, a qual irá atuar com um forte nucleófilo. Por meio de técnicas

espectroeletróquímicas, observou-se também que solventes com a estrutura próxima da acetonitrila destroem a estrutura do polímero, também acelerando o processo de envelhecimento eletroquímico.

O emprego da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) neste tipo de investigação foi descrito por Refaey e colaboradores[53] em 1999. O trabalho envolveu a avaliação dos parâmetros de impedância de filmes de tiofeno em trifluorometanosulfonato de lítio, tratando-se os dados da EIE pelo modelo de circuitos equivalentes, levando-se em conta a morfologia do polímero, geometria do eletrodo e o processo de intercalação de íons.

No que diz respeito aos estudos já feitos neste sentido, o presente trabalho propõe estudar o processo de envelhecimento eletroquímico do poli(3-hexiltiofeno), e como ele é afetado pelas variáveis de síntese, por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica. A interpretação dos dados será feita pelo modelo de linhas de transmissão para eletrodos porosos.

2.4 - IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

A espectroscopia de impedância eletroquímica é baseada na teoria da corrente alternada (*ac*), a qual descreve a resposta de um sistema de corrente ou potencial alternados como resposta da frequência. Uma vez que a teoria de corrente contínua (*dc*) é um caso especial da teoria *ac*, em que a frequência de modulação é igual zero[54], a Lei de Ohm:

$$E = RI \quad (\text{Eq. 1})$$

pode ser estendida para a teoria *ac*:

$$E = ZI \quad (\text{Eq. 2})$$

desta forma, mediante a aplicação de um potencial e a medição da corrente, é possível calcular a resistência, que neste caso é representada por *Z*, que é conhecida como impedância, o equivalente à resistência para circuitos *ac*. Neste

tipo de sistema, resistores, capacitores e indutores também afetam o fluxo de elétrons, influenciando no valor de Z .

Embora a relação expressa na (Eq. 1) seja bem conhecida, seu uso é limitado a um único elemento presente no circuito, chamado de resistor ideal, cujas propriedades são[55]:

- i. Seguir a Lei de Ohm em qualquer valor de corrente ou de potencial;
- ii. Ter valor de resistência independente da frequência;
- iii. Estar com sua corrente ac e o sinal do potencial sempre em fase entre si.

Contudo, em sistemas reais, o comportamento do circuito é complexo, o que causa grande problemas ao se aplicar o simples conceito de resistência. Então, em seu lugar usa-se a impedância, que é um parâmetro de circuito mais geral pois, ao contrário da resistência, ela não está limitada às propriedades do resistor ideal. A EIS, como aponta Bard e Faulkner[29], pode fornecer informações sobre a cinética de processos na superfície do eletrodo e também da estrutura da dupla camada elétrica, sendo desta forma bastante versátil em sua aplicação.

A impedância em sistemas eletroquímicos é geralmente medida aplicando-se um potencial na forma de onda sinusoidal a uma célula eletroquímica e como resposta é obtido um sinal de corrente alternado.



FIGURA 9: Resposta linear da corrente para um potencial sinusoidal[29]

Esta perturbação aplicada é geralmente de 5 a 10 mV de amplitude[54], garantindo assim que a resposta da célula seja linear pois, em um sistema linear, a resposta da corrente para um potencial sinusoidal será uma senóide para a mesma frequência, mas de fase alterada (FIGURA 9).

Assim, o potencial aplicado pode ser escrito como uma função do tempo, adotando a seguinte forma:

$$E = E_0 \sin(\omega t) \quad (\text{Eq. 3})$$

onde, E é o potencial para o tempo t ; E_0 , a amplitude do sinal; ω , a frequência angular, dada em radianos e t , o tempo. Analogamente, a corrente pode ser descrita como:

$$I = I_0 \sin(\omega t - \varphi) \quad (\text{Eq. 4})$$

onde, I é a corrente instantânea; I_0 , a amplitude do sinal de resposta e φ , o ângulo de fase. Pois num sistema linear, a resposta pode possuir amplitude diferente, além de estar modificada na fase. Para ambas as equações, a frequência angular (ω) pode ser relacionada à frequência (f , expressa em s^{-1}) pela expressão:

$$\omega = 2\pi f \quad (\text{Eq. 5})$$

Partindo-se da (Eq. 2), análoga a Lei de Ohm, resolvida para Z , pode-se calcular a impedância do sistema,

$$Z = \frac{E}{I} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t - \varphi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t - \varphi)} \quad (\text{Eq. 6})$$

deste modo, a impedância é expressa em termos de magnitude de Z_0 e mudança do ângulo de fase, φ . Plotando esses dados em um gráfico de E por I , será obtido uma elipse, que é conhecida como figura de Lissajous (FIGURA 10).

Antes da disponibilidade dos amplificadores de *lock-in* e dos analisadores de resposta em frequência, a figura de Lissajous exibida na tela de um osciloscópio era utilizada para se medir a impedância, sua forma definia o tipo de resposta do sistema à perturbação aplicada. Entretanto, com os analisadores de frequências atuais, não é mais preciso recorrer a essas figuras para a interpretação dos resultados.

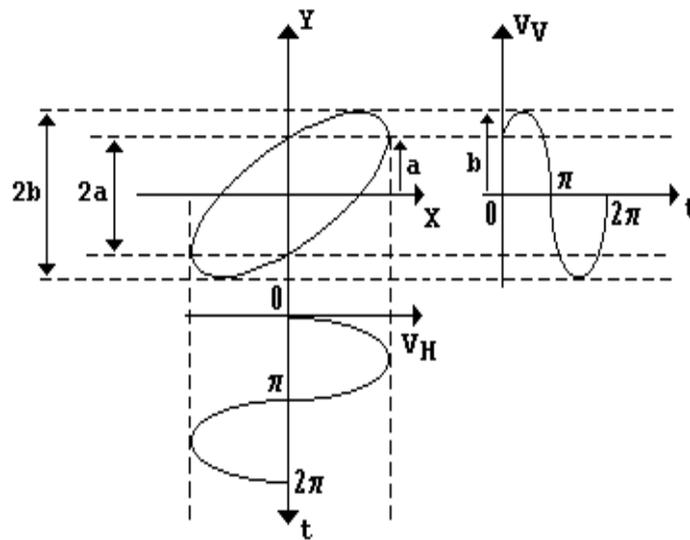


FIGURA 10:Figura de Lissajous genérica

Uma outra forma de se exibir os dados de impedância é na forma de números complexos, assim, utilizando a relação de Euler (Eq. 7), pode-se reescrever a(Eq. 6):

$$e^{j\theta} = \cos \theta + j \sin \theta \quad (\text{Eq. 7})$$

$$Z = \frac{E}{I} = \frac{E e^{j\omega t}}{I e^{j(\omega t - \varphi)}} = Z_0 e^{j\varphi} = Z_0 (\cos \varphi + j \sin \varphi) = Z' + jZ'' \quad (\text{Eq. 8})$$

onde, $Z' = |Z_0| \cos \varphi$ é a parte real e $Z'' = |Z_0| \sin \varphi$ é a parte imaginária. Plotando Z' por $-Z''$, obtém-se um gráfico conhecido como Nyquist, FIGURA 11. Nesse gráfico o eixo Y é negativo e cada ponto no gráfico é a impedância para uma dada frequência.

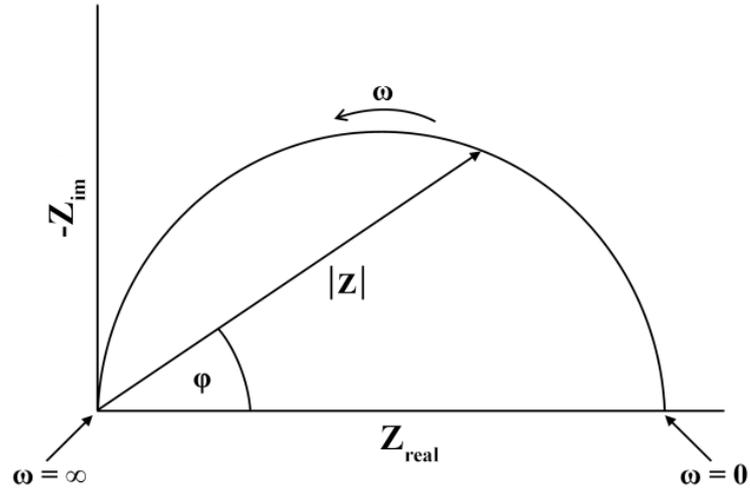


FIGURA 11:Diagrama de Nyquist, mostrando $-Z_{im}$ vs Z_{real} para um circuito RC em paralelo

É possível verificar que no Diagrama de Nyquist, a impedância pode ser representada como um vetor de comprimento $|Z|$, sendo que o ângulo entre ele e o eixo X é φ . Esse gráfico apresenta uma constante de tempo, o semicírculo que intercepta o eixo das abscissas em dois pontos, quando $\omega \rightarrow \infty$, fornecendo então a resistência da solução (R_{sol}), e quando $\omega \rightarrow 0$, fornecendo $R_{sol} + R_{tc}$, onde R_{tc} é a resistência de transferência de carga na superfície do eletrodo. Quando a diferença de fase entre o sinal de entrada e o sinal de saída é igual à 45° , a frequência angular é máxima, sendo portanto, chamada de ω_0 , que pode ser empregada na seguinte relação (Eq. 9), para se obter a capacitância da dupla camada elétrica (C_{dc}).

$$\omega_0 = \frac{1}{C_{dc} R_{ct}} \quad (\text{Eq. 9})$$

Contudo, os diagramas de Nyquist apresentam uma limitação principal: quando se olha para um ponto qualquer no gráfico, não se pode dizer qual frequência foi usada para registrar aquele ponto. Assim, muitas vezes também são utilizados os Diagramas de Bode (FIGURA 12), que ao contrário do Nyquist, mostram explicitamente as informações sobre a frequência.



FIGURA 12: Diagramas de Bode: o módulo da impedância (■) e o ângulo de fase (□) são plotados em função do logaritmo da frequência

2.4.1 - Modelos de tratamento de EIS

O uso de circuitos equivalentes é o mais utilizado para se descrever os espectros de impedância obtidos. Neste modelo, elementos de circuitos são utilizados para se descrever os processos que ocorrem na superfície de um eletrodo.

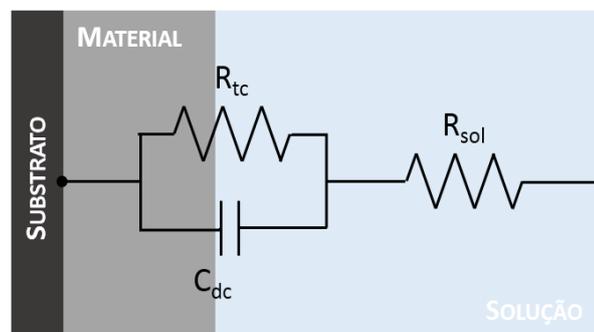


FIGURA 13: Representação da interface eletrodo/solução

De forma simples, é possível ter um circuito como o da FIGURA 13, onde R_{sol} representa a resistência da solução entre a superfície do eletrodo de trabalho e eletrodo de referência, R_{tc} que representa a dificuldade em que ocorrem os processos faradaicos e a capacitância da dupla camada elétrica que é representada por um capacitor, C_{dc} . Este circuito modela bem eletrodos planos ou bem polidos. Contudo, é mais usual se utilizar, ao invés de um capacitor de

placas paralelas ideal, um elemento de fase constante (CPE). Um CPE é utilizado para descrever um capacitor não ideal. Como o nome sugere, possui sempre fase constante, ou seja, $j = (n \cdot 90)^\circ$, com $0 < n < 1$, em que $n=1$ representa um capacitor ideal e $n=0$ representa um resistor puro.

Esta representação é muito simples e muitas vezes não traduzem de forma correta o que de fato está ocorrendo nas proximidades do eletrodo, a exemplo disso, é possível citar processos controlados por difusão, os quais foram melhor explicados em um circuito proposto por Randles[56] (FIGURA 14), em que um elemento que não possui um análogo em sistemas eletrônicos denominado de Elemento de Warburg (Z_w), também é um elemento de fase constante ($\varphi=45^\circ$) e com grandeza inversamente proporcional ao valor da frequência, assim, em baixas frequências, onde $\omega \rightarrow 0$, os processos de transporte das espécies eletroativas contribuem significativamente.

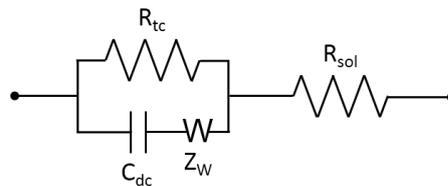


FIGURA 14: Circuito de Randles

Quando as reações forem controladas somente pelo processo de difusão, no Diagrama de Nyquist será observado um segmento de reta com inclinação de 45° (FIGURA 15).

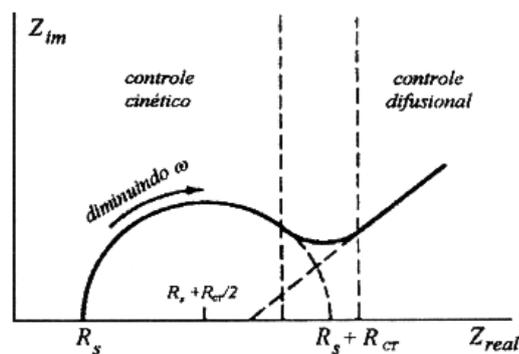


FIGURA 15: Diagrama de Nyquist para um circuito de Randles

2.4.1.1 - Modelos para eletrodos porosos

Os circuitos equivalentes, por mais complexos que possam ser, funcionam muito bem para descrever eletrodos polidos ou pouco rugosos. No caso de eletrodos porosos, tipo no qual os filmes de polímeros condutores se encaixam, necessitam de um outro modelo para que a porosidade do sistema possa ser descrita. Neste sentido, as linhas de transmissão se destacam dentre as possíveis formas de tratamento de espectros de impedância[57,58].

Para que se possa compreender os motivos que levam à escolha de uma forma de tratamento dos dados em relação a outra, é necessário diferenciar eletrodos rugosos de eletrodos porosos. Como discutido por Levie[59,60], no caso de uma superfície rugosa (FIGURA 16), na interface há um elemento de fase constante[61] que pode representar a rugosidade do material[62–65] e outros fatores[66,67] que levam à existência de uma impedância entre um meio e outro.

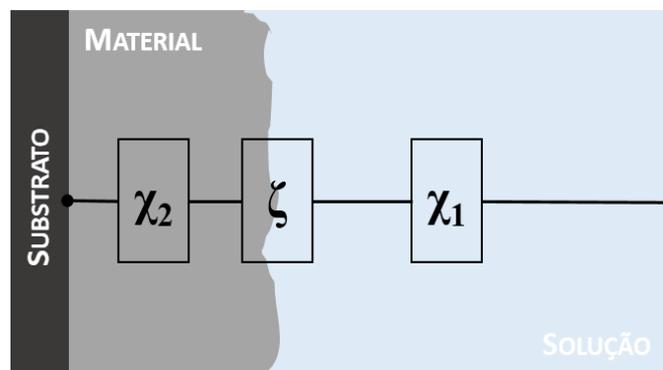


FIGURA 16: Representação esquemática de um eletrodo rugoso

A impedância do meio em que o eletrodo se encontra é χ_1 , que de forma geral é representada pela resistência da solução existente entre a superfície do material e o eletrodo de referência, e χ_2 é a impedância do material rugoso compacto depositado sobre o substrato. Em ζ , são representados os processos existentes na superfície do eletrodo e em associação ao elemento de fase constante geralmente existem resistências associadas a processos eletrônicos de transferência de carga. Este tipo de abordagem funciona muito

bem para eletrodos rugosos, pois é possível realizar a aproximação de que os processos de superfície ocorrem de forma idêntica por todo o material, obtendo circuitos equivalentes relativamente simples.

De forma similar, o mesmo pode ser feito para eletrodos porosos, uma vez que os processos são calculados localmente ao longo de toda a interface entre o material rugoso e o eletrólito. Como o fluxo de elétrons é o mesmo em toda a superfície e a diferença de potencial se encontra nela, a impedância desta região pode ser descrita por uma combinação de resistências e capacitores em série e/ou em paralelo, descrevendo os processos eletroquímicos ocorrendo nesta interface. Ou seja, o comportamento dos fenômenos eletroquímicos em eletrodos porosos pode ser explicado utilizando circuitos equivalentes, entretanto, baseando-se em uma abordagem diferente.

Isso é verdade pois, para eletrodos porosos é necessário levar a geometria em conta ao se analisar os espectros de impedância e isso é possível com um modelo em que haja uma descrição física coerente para o efeito geométrico neste tipo de resposta.

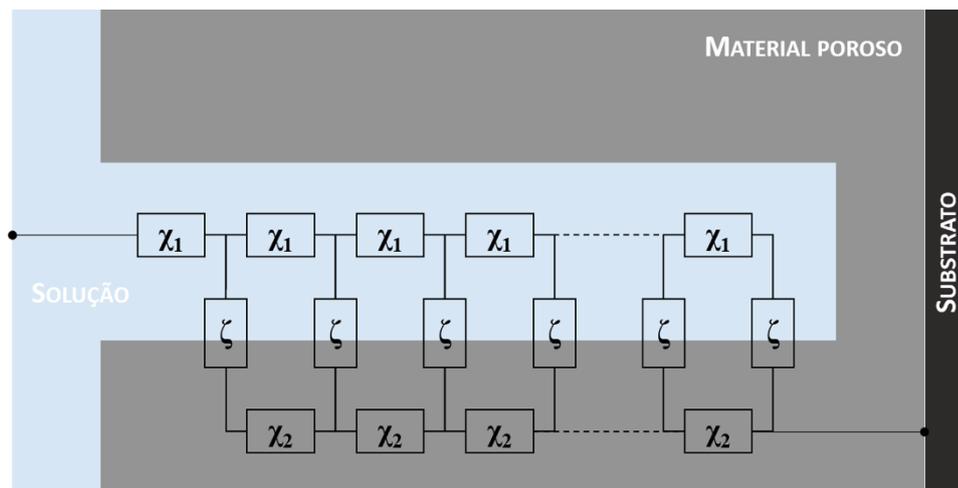


FIGURA 17: Representação esquemática de um eletrodo poroso

Diferentemente do que é observado para eletrodos rugosos, as reentrâncias são de tamanha magnitude que podem ser consideradas como

canais que existem espalhados pelo material. Na FIGURA 17 está representado esquematicamente um eletrodo poroso em escala microscópica, em que duas fases estão sendo consideradas, o eletrólito e o material poroso.

É possível perceber que elementos de circuitos equivalentes também são utilizados, genericamente, para representar características do transporte elétrico entre as duas fases. Os elementos χ_1 e χ_2 , descrevem a queda ôhmica em cada ponto ao longo dos canais, ao passo que o elemento ζ descreve a transferência de carga na interface do poro e está relacionada a correntes faradaicas e de polarização. Como a ramificação dos elementos de circuitos equivalentes é contínua, a descrição se dá por meio de equações diferenciais, fazendo com que a impedância total do sistema seja fisicamente análoga a uma linha de transmissão.

Neste modelo em específico o processo migracional é desprezível e os processos aqui representados são limitados pelo transporte por difusão. Isso é importante pois é possível aplicar a 2ª Lei de Fick[68], para processos difusionais, para se obter a impedância do sistema, mesmo que as condições experimentais sejam outras[69,70]. A corrente resultante da perturbação *ac* nas duas interfaces pode fluir em qualquer direção ao longo dos dois meios considerados. Assim, a corrente elétrica total do sistema é dada pela (Eq. 10), sendo estas paralelas à superfície, enquanto as correntes associadas à reações eletroquímicas e/ou processos de carregamento, fluem perpendicularmente e através da superfície.

$$\tilde{I}_T = \tilde{I}_1 + \tilde{I}_2 \quad (\text{Eq. 10})$$

Seguindo a lei de distribuição de correntes elétricas, numa dada posição da linha de transmissão, as correntes \tilde{I}_1 e \tilde{I}_2 variam em lados opostos, desta forma, quando uma aumenta a outra diminui, portanto \tilde{I}_T independe da posição que está se considerando da linha. Para se resolver as equações de impedância para cada fase, é necessário considerar que um dado potencial *ac* em

cada fase e em dada frequência é definido como \tilde{f}_1 e \tilde{f}_2 , somente sendo, portanto, função da posição. Isso implica que não é considerada a distribuição radial de potencial dentro das fases, além disso, o sobrepotencial *ac* na interface em qualquer ponto é a diferença de \tilde{f}_1 e \tilde{f}_2 .

No caso especial em que as condutividades iônica e eletrônica são comparáveis, ou seja, χ_1 e χ_2 possuem impedâncias comparáveis, o sistema pode ser representado por LT de dois canais, o qual descreve o transporte na solução e no eletrodo, bem como o transporte através da interface. Então, a impedância total neste tipo de sistema é dada pela (Eq. 11):

$$Z = \frac{\chi_1 \chi_2}{\chi_1 + \chi_2} \left(L + \frac{2\lambda}{\sinh(L/\lambda)} \right) + \lambda \frac{\chi_1^2 + \chi_2^2}{\chi_1 + \chi_2} \coth\left(\frac{L}{\lambda}\right) \quad (\text{Eq. 11})$$

onde, $\lambda = \left(\frac{\zeta}{\chi_1 + \chi_2} \right)^{\frac{1}{2}}$. Esta equação também é o caso geral de da teoria *ac* para eletrodos porosos[69,71], sendo assim, os elementos χ_1, χ_2 e ζ devem ser pensados de forma que o ajuste dos espectros de impedância possam descrever fisicamente e de forma coerente os fenômenos eletroquímicos e isto pode ser feito utilizando elementos de circuito equivalente que sejam análogos aos processos que possam estar ocorrendo. No presente trabalho, a escolha dos elementos que estão inseridos na LT utilizada baseou-se neste método e também em trabalhos anteriores no que diz respeito à impedância de polímeros condutores.

No presente trabalho, o ajuste dos espectros de impedância foi feito por meio do modelo de linha de transmissão proposto nos trabalhos de Garcia-Belmonte[72] e Bisquert[73], que tratam do efeito anômalo no transporte de carga e também discutido no trabalho de Fletcher[74,75]. Sendo representada esquematicamente na FIGURA 18, a linha R(RQ)Q(RQ) trata de um modelo de

dois canais de um eletrodo polarizável na interface e em um dos meios, neste caso, o polímero.

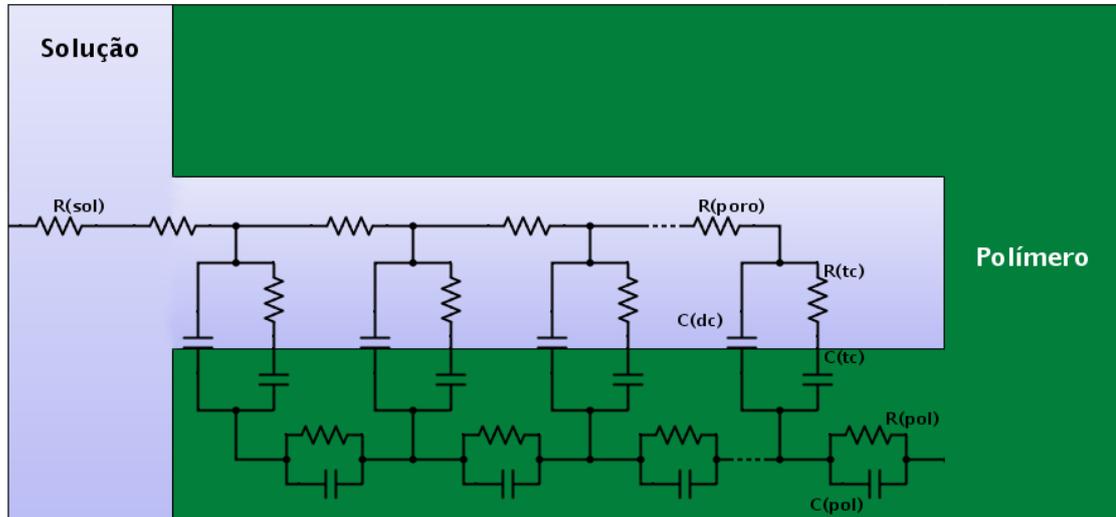


FIGURA 18: Modelo de linha de transmissão utilizada nos ajustes dos espectros obtidos

Os elementos contidos na representação podem ser entendidos como processos que ocorrem na superfície do eletrodo e entre o polímero, o poro e a solução em si. De modo geral R é uma resistência e C é uma capacitância, também representada por Q , quando este se trata de um capacitor não ideal. Portanto, R_{poro} está relacionada à condução dos íons no interior dos poros do polímero, que é diferente da encontrada no *bulk* da solução, representada por R_{sol} . R_{pol} e C_{pol} estão relacionados ao transporte de carga nas cadeias poliméricas e separação de cargas devido a diferença de velocidade entre elas.

Por fim, C_{tc} e R_{tc} representam o processo de transferência de carga (intercalação de íons) na interface polímero/poro, havendo também uma capacitância devido ao atraso que ocorre na entrada dos íons no interior do polímero e seu deslocamento até um sítio ativo compatível. Portanto, C_{dc} representa a capacitância da dupla camada entre a cadeia polimérica e a solução nos poros.

2.4.2 - Medidas de capacitância

As medidas de capacitância permitem obter informações sobre a variação de carga no interior de um semicondutor[76]. Medir a capacitância do material por espectroscopia de impedância em diferentes potenciais se baseia na relação de Mott-Schottky[28,77]. Como o potencial aplicado a um eletrodo se concentra em duas regiões distintas da interface, interior do semicondutor e eletrólito, é necessário considerar duas capacitâncias, uma referente a dupla camada elétrica (C_{dc}) e outra em relação a região de carga espacial (C_{ce}). Assim, considerando-se essas duas capacitâncias como sendo representadas por capacitores em série, a capacitância total será dada pela (Eq. 12).

$$\frac{1}{C_{total}} = \frac{1}{C_{ce}} + \frac{1}{C_{dc}} \quad (\text{Eq. 12})$$

Rearranjando a equação para $1/C^2$ (Eq. 13) é possível verificar que, se C_{dc} é muito maior do que C_{ce} , os dois últimos termos desta equação são desconsiderados:

$$\frac{1}{C_{total}^2} = \frac{1}{C_{ce}^2} + \frac{1}{C_{dc}^2} + \frac{2}{C_{ce}C_{dc}} \quad (\text{Eq. 13})$$

Desta forma, é considerado que o valor da capacitância da região de carga espacial é o valor da capacitância total medida experimentalmente[78], e então é possível obter a seguinte relação, denominada de Relação de Mott-Schottky (Eq. 14):

$$\frac{1}{C^2} = \frac{1}{C_{ce}^2} = \frac{2}{\epsilon_r \epsilon_0 e N_{pc}} \left(E_{bp} - E + \frac{KT}{e} \right) \quad (\text{Eq. 14})$$

onde, ϵ_r é a constante dielétrica relativa do material; ϵ_0 a permissividade do vácuo ($8,85 \times 10^{-12}$ F cm^{-1}); e , a carga elementar ($1,6 \times 10^{-19}$ C), a qual assumirá

valor positivo ou negativo dependendo do tipo de semiconductor (p ou n , respectivamente positivo e negativo); N_{pc} , a densidade de transportadores de carga; E_{bp} , o Potencial de Banda Plana; K , a constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$); T , a temperatura, dada em Kelvin e E , o potencial aplicado em volts.

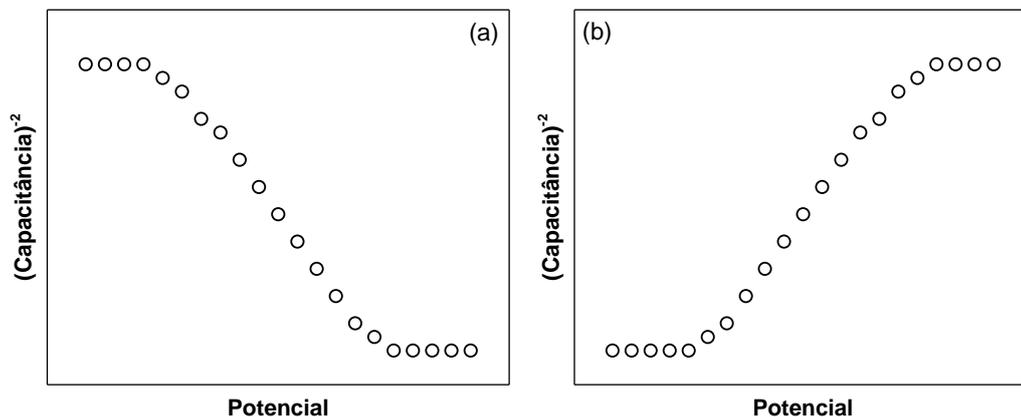


FIGURA 19: Curvas de Mott-Schottky para semicondutores tipo (a) p e tipo (b) n

As medidas de Mott-Schottky são feitas de modo que a região de acumulação de carga se encontre em modo de depleção. Geralmente registradas em uma única frequência, a capacitância é obtida a partir do componente imaginária da impedância na frequência selecionada. Os dados para cada potencial são expostos na forma de um gráfico do inverso do quadrado da capacitância em função do potencial aplicado, obtendo curvas semelhantes a da FIGURA 19.

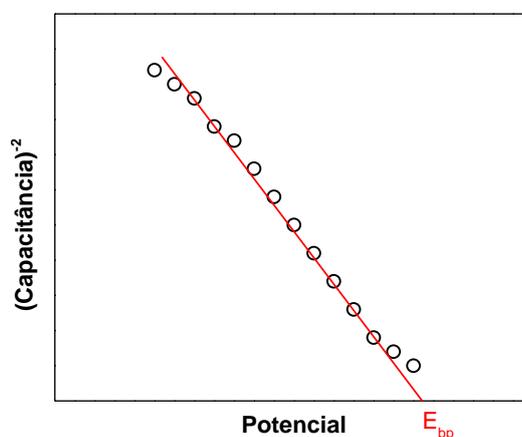


FIGURA 20: Extrapolação da região de depleção de um semiconductor tipo p

Por meio da análise destas curvas de capacitância, é possível estimar a densidade de portadores de carga, sejam eles doadores ou receptores, e o potencial de banda plana pela extrapolação da região linear (ascendente ou descendente) da curva para $1/C^2 = \text{zero}$ (FIGURA 20).

Rearranjando a (Eq. 14) e levando em conta que na região de depleção a segunda parte da equação é nula, temos que:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\varepsilon_r \varepsilon_0 e N_{pc}} (E_{bp} - E) \therefore y = \frac{2}{\varepsilon_r \varepsilon_0 e N_{pc}} x \quad (\text{Eq. 15})$$

De posse do coeficiente angular, baseando-se na relação linear que esta região da curva apresenta é possível chegar na (Eq. 16), que equaciona diretamente o coeficiente angular e o número de portadores de carga do material.

$$N_{pc} = \frac{2}{e_r e_0 e} \left(\frac{1}{\text{coef. ang.}} \right) \quad (\text{Eq. 16})$$

No âmbito dos aspectos discutidos, o presente trabalho se fiará, além da voltametria cíclica, nas técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica e medidas de capacitância para avaliar a influência de três variáveis de síntese tanto nas propriedades iniciais, quanto no processo de degradação de filmes de P3HT.

CAPÍTULO 3 - OBJETIVOS

À luz dos aspectos expostos na revisão bibliográfica, o objetivo geral do trabalho é estudar como as propriedades eletroquímicas de filmes eletrossintetizados de poli(3-hexiltiofeno) se comportam ao longo do processo de envelhecimento eletroquímico. Para que esse objetivo seja alcançado, os objetivos secundários envolvem estudar também a influência das variáveis de síntese nas propriedades iniciais e também no comportamento da degradação do material polimérico. As propriedades serão estudadas pelas técnicas de voltametria cíclica, medidas de capacitância e espectroscopia de impedância eletroquímica, sendo esta última analisada pelo modelo de linhas de transmissão.

CAPÍTULO 4 - PARTE EXPERIMENTAL

4.1 - SOLUÇÕES E REAGENTES

Para a eletrodeposição do poli(3-hexiltiofeno) utilizou-se o monômero 3-hexiltiofeno (3HT), da Sigma-Aldrich sem prévia purificação. Tanto para a eletrossíntese quanto para os estudos eletroquímicos, o eletrólito suporte empregado foi perclorato de lítio (LiClO_4), Sigma-Aldrich, ACS *reagent* $\geq 95,0\%$. As soluções foram preparadas em meio não aquoso de acetonitrila (ACN), *CHROMASOLV*[®] com pureza de 99,9%, também da Sigma-Aldrich. As concentrações do eletrólito suporte e monômero na eletrossíntese foram de 0,1 ou 0,2 mol L⁻¹ conforme será descrito na seção 4.3.2.1 -Planejamento fatorial 2³, contudo, todas as caracterizações ocorreram em solução de 0,1 mol L⁻¹ de LiClO_4 em acetonitrila.

4.2 - CÉLULA ELETROQUÍMICA E ELETRODOS

Todos os testes foram conduzidos em uma célula de 3 eletrodos com capacidade interna máxima de 15 mL, porém foram utilizados apenas 5 mL para síntese e medidas eletroquímicas. A célula é dotada de tampa de Teflon[®] com rosca, entrada para purga de gás e saturador, além do encaixe para os 3 eletrodos em configuração de triângulo (FIGURA 21).



FIGURA 21: Vista lateral (a) e superior (b) da célula eletroquímica

Para a preparação dos filmes de P3HT, o eletrodo de trabalho utilizado consistiu de um tarugo de platina embutido em vidro de chumbo, com área geométrica circular exposta de 0,2 cm². Como eletrodo auxiliar, usou-se uma telinha de platina retangular de 2,5x1,2 cm. O terceiro eletrodo foi um pseudo referência formado por um fio de prata imerso nas soluções citadas anteriormente (FIGURA 22). De modo a minimizar a queda ôhmica do sistema, este eletrodo foi posicionado próximo à superfície do eletrodo de trabalho.

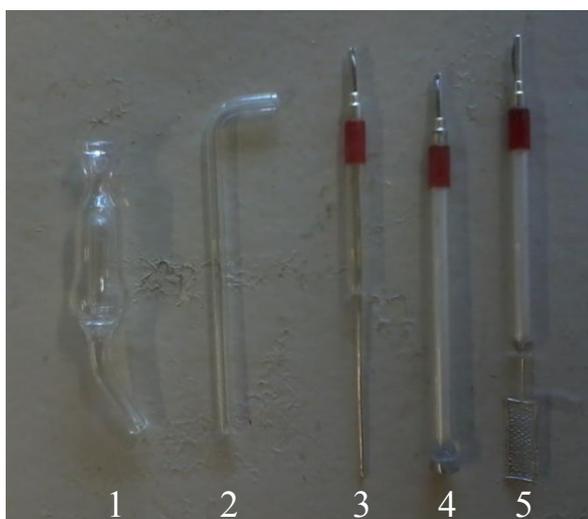


FIGURA 22: Saturador (1), borbulhador (2), eletrodo de referência (3), eletrodo de trabalho (4) e eletrodo auxiliar (5) utilizados na célula eletroquímica

4.3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.3.1 - *Limpeza e condicionamento dos eletrodos*

Antes da primeira utilização do eletrodo de trabalho, o mesmo passou por um processo de polimento, o qual foi feito em lixa d'água 1200, seguido de uma 2000 e então pasta de diamante de 0,5 µm. Posteriormente, o eletrodo foi lavado com água ultrapura do sistema Milli-Q e colocado em acetona no ultrassom por 10 min. Em seguida, o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar, ambos em solução de HClO₄ 0,1 mol L⁻¹, eram ligados a uma fonte e polarizados com diferença de potencial entre eles de cerca de -10 V

durante 5 minutos e depois por mais 5 min com diferença de +10 V, para que uma limpeza eletroquímica fosse realizada.

Como o pseudo referência pode variar seu potencial com o passar do tempo pela criação de uma camada de óxido sobre a prata por oxidação pelo ar, antes de cada síntese realizou-se o processo de limpeza do eletrodo, que consistiu primeiramente em polimento mecânico utilizando uma lixa 1200, depois o eletrodo lavado com acetona, seco com jato de N₂ e em seguida colocado na célula contendo a solução de síntese.

4.3.2 - Eletrossíntese do P3HT

As medidas foram realizadas dentro de uma câmara seca, ilustrada na FIGURA 23, em atmosfera de N₂ seco. A preparação do polímero foi realizada em diferentes condições a fim de se avaliar a influência das variáveis de síntese em suas propriedades. O crescimento ocorreu a potencial constante de 1,5 V, como já descrito em trabalhos anteriores do grupo[79], até uma carga de crescimento de 0,5 ou 1,0 C/cm² dependendo da concentração do monômero em solução. Tais valores de carga foram escolhidas de modo a se obter voltamogramas comparáveis dos filmes recém sintetizados.

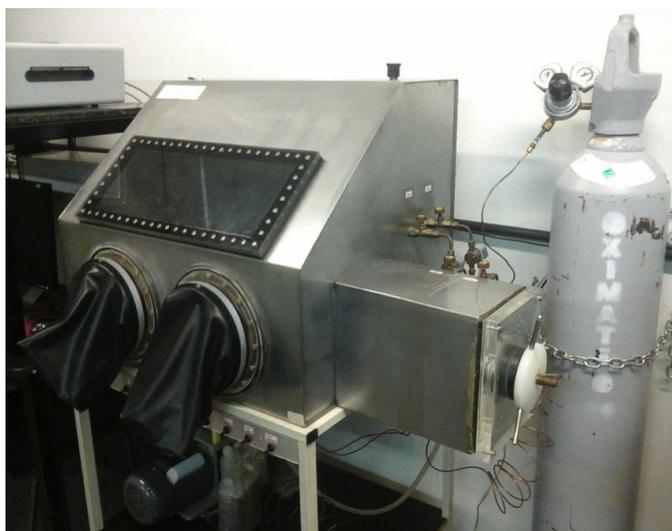


FIGURA 23: Câmara seca usada para a realização dos experimentos

Após o crescimento do polímero, o eletrodo de trabalho era lavado com a solução do eletrólito suporte e colocado novamente na célula eletroquímica, agora com uma solução de eletrólito suporte apenas, para a realização de medidas voltamétricas e de espectroscopia de impedância eletroquímica. Antes de cada eletrodeposição, o eletrodo era colocado em clorofórmio no ultrassom por 5 min, seguida da limpeza eletroquímica descrita anteriormente. Por fim, antes de serem colocados na célula eletroquímica para que fosse feita a eletrodeposição, os eletrodos eram secos com jato de nitrogênio (N₂) seco.

4.3.2.1 - Planejamento fatorial 2³

O estudo empregando o planejamento fatorial foi realizado com o objetivo de identificar as variáveis de síntese mais significativas na obtenção do filme polimérico. Foi analisado, tanto nos filmes recém sintetizados, quanto ao longo do processo de envelhecimento eletroquímico, o efeito de três variáveis de síntese em dois níveis sobre os parâmetros da voltametria cíclica (corrente e potencial de pico e carga total, anódica e catódica), de impedância eletroquímica (resistência e capacitância de transferência de carga, capacitância da dupla camada, resistência e capacitância do polímero e resistência do poro) e das curvas de Mott-Schottky (número de portadores de carga e potencial de banda plana). Na TABELA 1, são mostrados os níveis em que as variáveis foram estudadas.

TABELA 1: Fatores investigados no planejamento fatorial 2³

Fator	Variável	NÍVEIS	
		(-)	(+)
1	[3HT] / mol L ⁻¹	0,1	0,2
2	[LiClO ₄] / mol L ⁻¹	0,1	0,2
3	[H ₂ O] / ppm	0*	200

* o solvente apresenta água residual (~76 ppm)

Neste estudo, a matriz completa de experimentos é formada pela combinação de todos os fatores em todos os níveis, tendo, portanto, um total de $2^3 = 8$ experimentos, os quais foram feitos em duplicada, para que uma análise estatística também pudesse ser feita. A matriz contendo os dados dos experimentos é representada na TABELA 2.

TABELA 2: Matriz completa de experimentos

Ensaio	Identificação	NÍVEIS DAS VARIÁVEIS		
		[3HT]	[LiClO ₄]	[H ₂ O]
1	(+1,+1,+1)	+	+	+
2	(+1,+1,-1)	+	+	-
3	(+1,-1,+1)	+	-	+
4	(+1,-1,-1)	+	-	-
5	(-1,+1,+1)	-	+	+
6	(-1,+1,-1)	-	+	-
7	(-1,-1,+1)	-	-	+
8	(-1,-1,-1)	-	-	-

Os filmes de P3HT preparados desta forma foram caracterizados por voltametria cíclica, espectroscopia de impedância eletroquímica e curvas Mott-Schottky antes de cada etapa do processo de envelhecimento eletroquímico.

4.4 - TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO E CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

Para a eletrossíntese e as caracterizações do polímero, o equipamento utilizado foi um potenciostato/galvanostato da marca AUTOLAB[®], modelo PGSTAT302N interfaceado a um computador, com módulos FRA2

(analisador de resposta de frequência) e SCAN250 (varredura analógica de alta velocidade).

4.4.1 - Voltametria cíclica (VC)

Os voltamogramas cíclicos foram registrados no intervalo de potencial de 0 e 1,0 V *versus* Ag em 0,1 mol L⁻¹ de LiClO₄ em acetonitrila em velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹. Antes de cada voltametria, o eletrodo permanecia polarizado por 180 segundos no potencial de início da varredura, para que a corrente fosse estabilizada em valores na ordem de nanoampere; além disso, somente a segunda voltametria foi registrada.

4.4.2 - Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

Os espectros de impedância, antes de cada etapa de degradação, foram obtidos em um potencial *dc* de 0,9 V *versus* Ag em 0,1 mol L⁻¹ de LiClO₄ em acetonitrila. A faixa de frequências analisada variou de 100 kHz a 10 mHz, sendo coletados 10 pontos por década de frequência e a amplitude da perturbação alternada foi de 10 mV.

Para um dos eletrodos resultantes das sínteses propostas pelo planejamento fatorial, os espectros foram obtidos em diversos potenciais *dc* antes das etapas de degradação. Foram utilizados potenciais a cada 0,1 V na faixa de 0,0V a 1,0V. Antes da aquisição de cada espectro, o eletrodo permanecia polarizado por 180 segundos no potencial *dc*, de modo que a corrente pudesse atingir o estado estacionário.

4.4.3 - Curvas de Mott-Schottky (MS)

Os gráficos de Mott-Schottky foram obtidos em três frequências, 1, 10 e 100 kHz e a amplitude da perturbação aplicada em todas estas foi de 10 mV. A janela de potencial varrida foi entre -1,6 e 1,0 V, sendo coletado um

ponto a cada 0,1 V. Antes de cada varredura de potencial, a corrente foi estabilizada mediante a polarização do eletrodo no potencial de início da varredura por 180 segundos.

4.4.4 - Envelhecimento eletroquímico acelerado dos filmes

A caracterização dos filmes recém sintetizados foram feitas pelos métodos descritos anteriormente na ordem: voltametria cíclica, impedância e curvas de Mott-Schottky. Desta forma, a degradação acelerada dos filmes foi feita logo após as caracterizações polarizando-se o eletrodo em um potencial de 1,11 V (*versus* Ag em LiClO₄ 0,1 mol L⁻¹ em ACN) por 20 min, e em seguida, foram realizados três ciclos voltamétricos nos potenciais descritos para a VC, contudo, em velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹, para que o filme não apresentasse efeito de polarização.

CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos foram agrupados em quatro seções diferentes, assim a discussão dos mesmos pode ser feita de forma completa, possibilitando ainda entender cada etapa do trabalho que foi desenvolvida.

5.1 - IMPEDÂNCIA EM FUNÇÃO DO POTENCIAL DC

A síntese escolhida para realizar este estudo foi a do experimento 8 (TABELA 2), (-1,-1,-1), previsto no planejamento fatorial, tendo a curva cronoamperométrica de síntese representada na FIGURA 24.

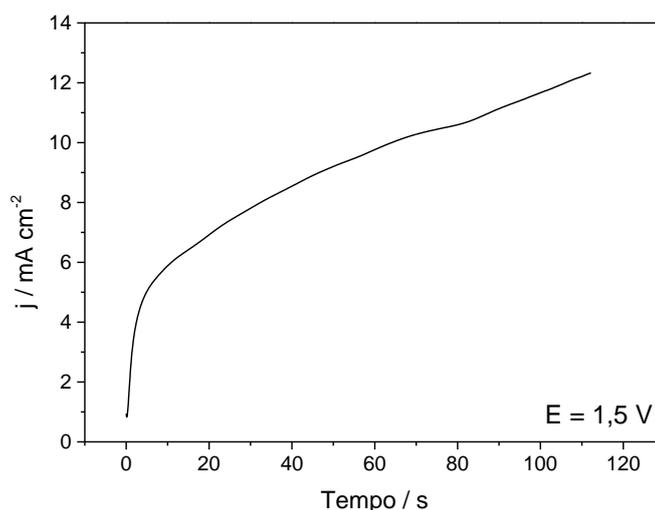


FIGURA 24: Cronoamperometria de síntese do filme (-1,-1,-1), ACN/LiClO₄ 0,1 mol L⁻¹, contendo 0,1 mol L⁻¹ de 3HT

O cronoamperograma obtido é típico para a eletrossíntese de derivados de politiofeno via potencial constante[80]. Inicialmente se observa um rápido aumento no valor da densidade de corrente, devido ao processo de nucleação seguido do coalescimento destes núcleos para a formação do filme contínuo. A velocidade com que os valores de densidade de corrente aumenta, diminui à medida que o filme, que é poroso, cresce em área. Como o potencial de crescimento do filme é superior ao de degradação do mesmo, evitou-se

crescimentos com tempo superior ao utilizado, pois ao passo que filme é formado, o mesmo já sofre superoxidação devido a este fato.

O voltamograma cíclico (FIGURA 25), foi obtido pela varredura de potencial a 10 mV s^{-1} entre o potencial de completa redução do filme ($0,0 \text{ V}$) até um potencial em que não ocorre superoxidação do material ($1,0 \text{ V}$). No perfil voltamétrico, observa-se que na varredura anódica de potencial ocorre um aumento exponencial da densidade de corrente a partir de 500 mV , com o surgimento de um pico alargado, porém definido em 800 mV , entretanto, apresentando um ombro em aproximadamente 600 mV .

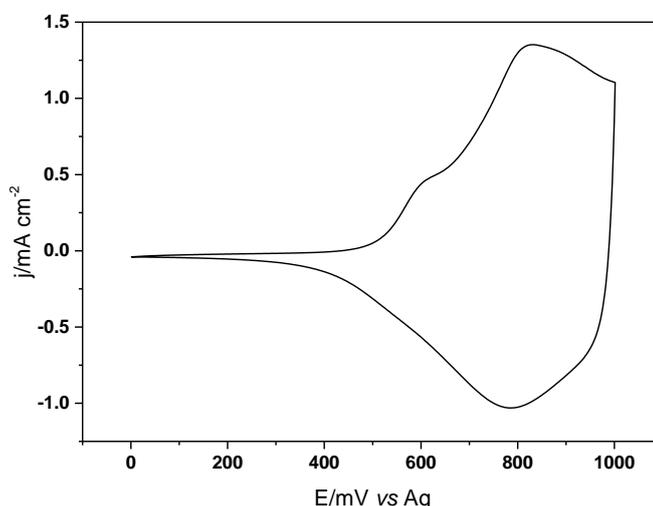


FIGURA 25: Voltamograma cíclico do filme de P3HT (-1,-1,-1), ACN/LiClO₄ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $v=10 \text{ mV s}^{-1}$

O aparecimento destes dois picos anódicos é descrito na literatura [81,82], para politiofenos e derivados, como sendo um processo de oxidação da cadeia polimérica em duas etapas. Entretanto, na varredura catódica não há, pelo menos de forma visível, dois picos de redução sugerindo que um dos processos é irreversível. Mas ao se calcular a relação de cargas anódica e catódica, obtêm-se um valor próximo a $1,0$, ou seja, caso os processos fossem irreversíveis, este valor deveria ser muito maior ou muito menor que $1,0$. Assim, apesar de existirem dois processos anódicos e um catódico, os valores próximos das cargas totais indica que toda a quantidade de íons intercalado é desintercalado. Sendo

assim, a não observação de dois picos catódicos se deve ao fato de haver alguma modificação da interação entre o íon intercalado e o sítio correspondente.

Como dito no procedimento experimental, foram coletados espectros de impedância em diversos potenciais *dc*, os quais foram escolhidos dentro da janela de potenciais típica do voltamograma cíclico do filme do polímero, de 0,0 a 1,0V. Portanto, o polímero pode ser estudado em seu estado reduzido (abaixo de 0,5V) e oxidado (acima de 0,5V). Para que a reprodutibilidade das medidas fosse garantida, adotou-se dois procedimentos experimentais. Um deles é descrito na FIGURA 26, como uma série de procedimentos em que, após cada medida de impedância eram realizados três ciclos voltamétricos a 50 mV s^{-1} e dois a 10 mV s^{-1} , evitando-se assim, o efeito da polarização do eletrodo.

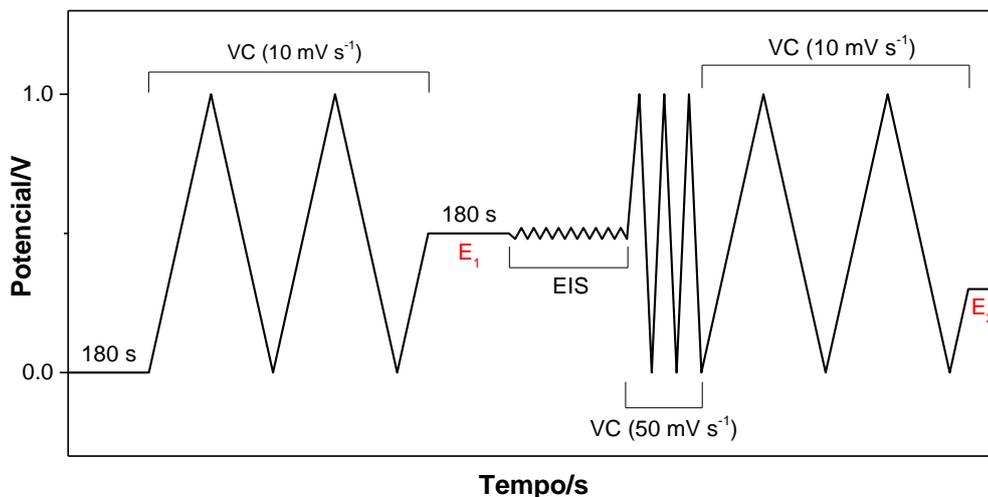


FIGURA 26: Representação do procedimento adotado para reprodutibilidade das medidas eletroquímicas

O segundo artifício foi o de realizar as medidas em diferentes potenciais de forma aleatória, isto é, não foi seguido a ordem de varredura da voltametria e da duplicata das medidas. Esta última ordem também foi aleatória, fazendo com que qualquer variação observada por causa do envelhecimento do filme por sucessivas varreduras e polarizações não interferisse nas observações experimentais.

A adoção de tais artifícios levou a apenas uma pequena diferença entre os perfis voltamétricos (FIGURA 27) antes e após as medidas de espectroscopia de impedância, ou seja, o filme não sofreu degradação. Desta forma, pode-se concluir que as medidas realizadas são reprodutíveis.

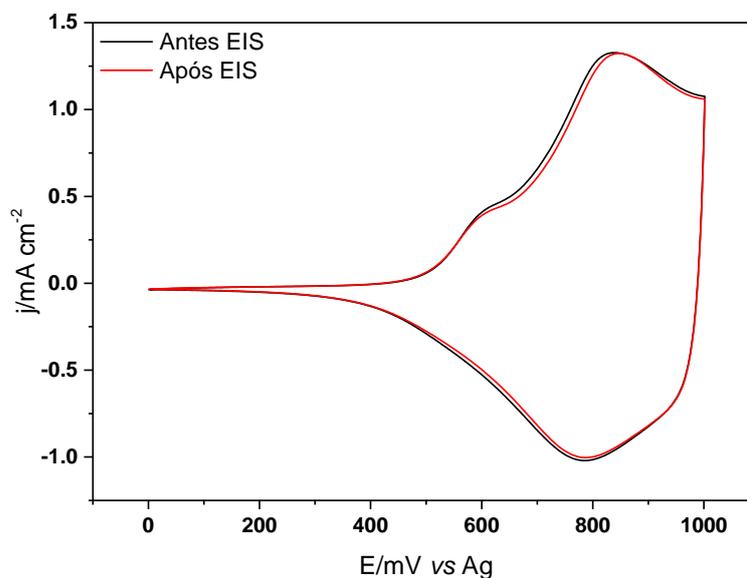


FIGURA 27: Perfis voltamétricos antes (→) e após (←) medidas de impedância eletroquímica para o filme de P3HT (-1,-1,-1), ACN/LiClO₄ 0,1 mol L⁻¹, $v=10$ mV s⁻¹

Os espectros foram ajustados pelo modelo de linha de transmissão e é importante ressaltar que o modelo usado para o polímero no estado reduzido e oxidado foi o mesmo, R(RQ)Q(RQ) (FIGURA 28). Entretanto, o significado físico dos componentes em cada um destes estados pode possuir sentidos diferentes e as variações observadas entre cada um dos potenciais de estudo é condizente com o comportamento eletroquímico esperado.

A qualidade dos ajustes foi ótima independentemente desse fato, sendo que, para todos os ajustes feitos, o coeficiente de correlação foi de pelo menos 0,999 e a soma dos erros ao quadrado menor que 1×10^{-4} , indicando um ótimo ajuste entre os dados experimentais e os dados calculados, além de uma boa reprodutibilidade, como pode ser visto na FIGURA 29.

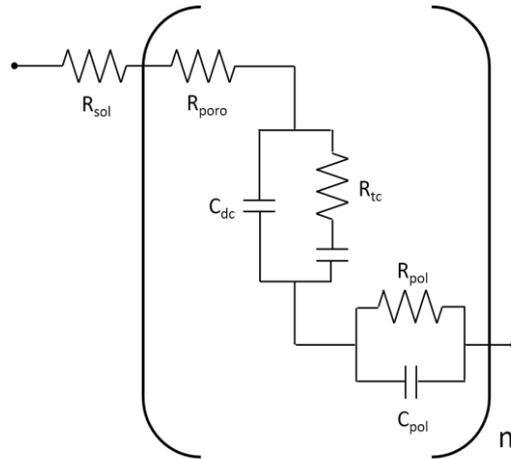


FIGURA 28: Unidade repetitiva do modelo de linha de transmissão utilizado para os ajustes

Os espectros obtidos são condizentes com o esperado para sistemas de eletrodos porosos. Em altas frequências observa-se a formação de um pequeno semicírculo, seguido de uma reta próximo a $\varphi=45^\circ$ e, então, uma reta ascendente próximo à vertical, com o dobro da inclinação do segmento de reta anterior, indicando um comportamento quase que totalmente resistivo do eletrodo a baixas frequências.

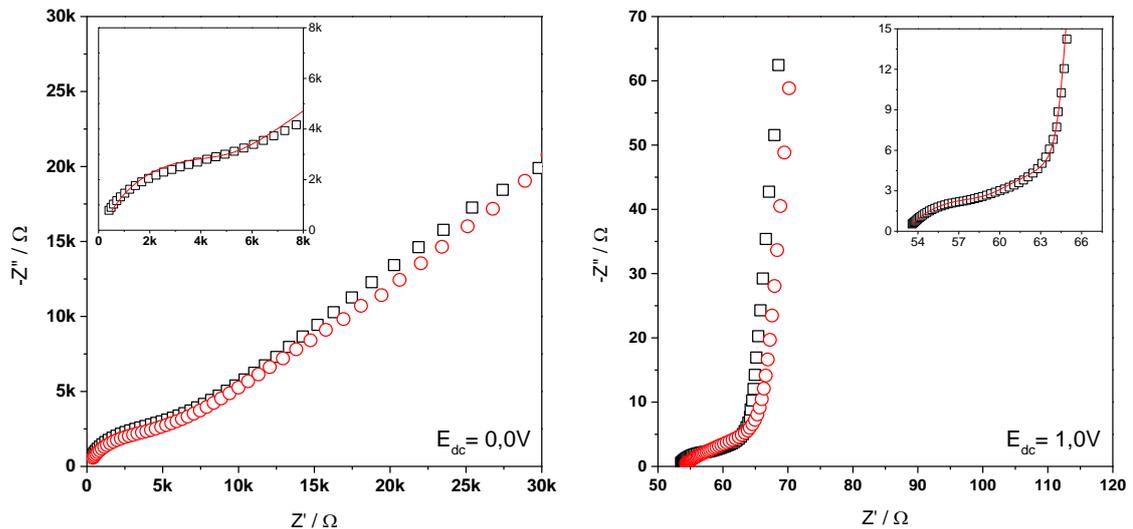


FIGURA 29: Comparações dos espectros de impedância para os filmes de P3HT entre a medida (\square) e sua reprodução (\circ) e em destaque a medida realizada (\square) com o seu respectivo ajuste ($-$), para os dois extremos de potencial estudados, varredura de frequências de 10k a 100 mHz com amplitude de perturbação de 10 mV, em ACN/LiClO₄ 0,1 mol L⁻¹

Como há uma grande variação dos parâmetros de impedância em função do potencial aplicado, o tamanho dos semicírculos no Diagrama de Nyquist também varia muito, principalmente entre os estados oxidado e reduzido. Portanto, foram representados os espectros antes e após 0,5 V em separado (FIGURA 30), além da representação dos Diagramas de Bode, para que as variações fossem percebidas de forma mais clara. De modo geral, as resistências tendem à diminuir conforme o polímero passa de isolante a condutor, ao passo que as capacitâncias tendem a aumentar. Os parâmetros calculados encontram-se na TABELA 3.

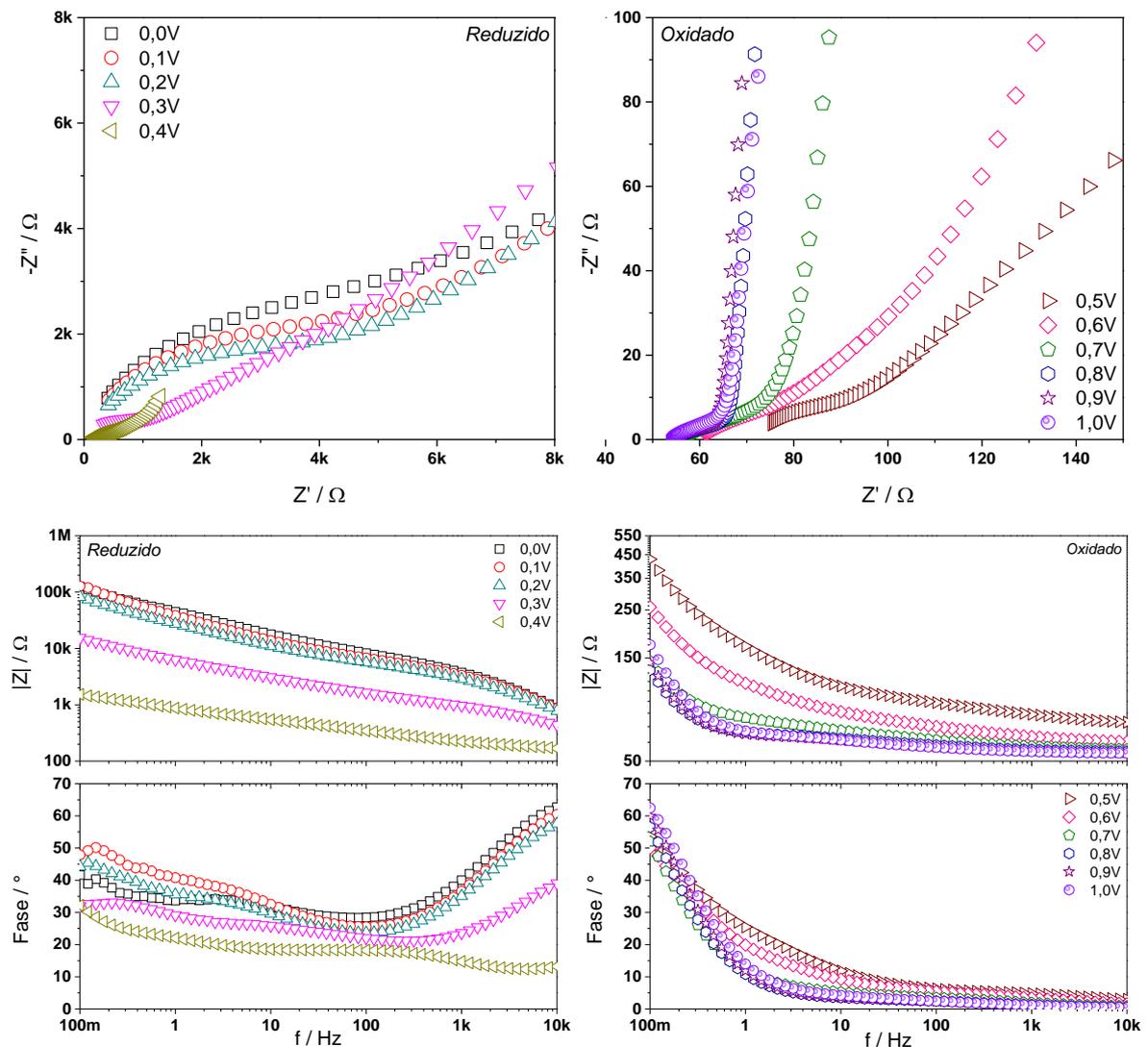


FIGURA 30: Diagramas Nyquist (acima) e Bode (abaixo) dos espectros de impedância obtidos para os filmes de P3HT diferentes potenciais dc aplicados, varredura de frequências de 10k a 100 mHz com amplitude de perturbação de 10 mV, em ACN/LiClO₄ 0,1 mol L⁻¹

TABELA 3:Parâmetros de impedância calculados através da regressão não linear de mínimos quadrados dos espectros de impedância para o P3HT

<i>E/V</i>	<i>R_{sol}/Ω</i>	<i>R_{poro}/Ω</i>	<i>Q_{dc}/μF</i>	<i>R_{tc}/Ω</i>	<i>Q_{tc}/μF</i>	<i>R_{pol}/Ω</i>	<i>Q_{pol}/μF</i>
0,00	99,7±0,892	4,04x10 ⁴ ±503	1,72x10 ⁰ ±0,0848	1,74x10 ⁴ ±164	1,31x10 ¹ ±0,728	3,58x10 ³ ±222	9,81x10 ⁻² ±7,10x10 ⁻³
0,10	95,5±0,329	2,83x10 ⁴ ±781	2,08x10 ⁰ ±0,0967	1,50x10 ⁴ ±59,8	1,07x10 ¹ ±0,109	3,72x10 ³ ±323	1,67x10 ⁻¹ ±0,0158
0,20	92,2±0,762	2,15x10 ⁴ ±687	2,67x10 ⁰ ±0,117	9,26x10 ³ ±132	1,67x10 ¹ ±1,51	3,61x10 ³ ±390	2,64x10 ⁻¹ ±8,41x10 ⁻²
0,30	90,6±0,260	1,36x10 ⁴ ±115	8,87x10 ¹ ±0,0636	2,06x10 ³ ±39,7	1,54x10 ² ±5,43	5,73x10 ² ±35,9	6,28x10 ⁻¹ ±0,0326
0,40	81,7±1,35	1,70x10 ³ ±74,9	8,84x10 ² ±7,13	3,10x10 ¹ ±0,262	3,01x10 ² ±11,8	4,07x10 ¹ ±0,433	9,36x10 ⁰ ±0,589
0,50	66,4±1,73	2,36x10 ² ±1,90	2,58x10 ³ ±156	8,43x10 ⁰ ±2,64	1,28 x10 ² ±110	2,42x10 ¹ ±2,63	3,78x10 ¹ ±0,408
0,60	58,8±0,184	1,36x10 ² ±1,64	4,29x10 ³ ±52,4	6,76x10 ¹ ±0,166	2,95 x10 ² ±116	2,32x10 ¹ ±2,92	2,53x10 ³ ±260
0,70	56,1±0,303	5,09x10 ¹ ±0,786	5,31x10 ³ ±75,4	6,85x10 ¹ ±0,142	4,14 x10 ² ±212	1,24x10 ¹ ±0,218	3,87x10 ³ ±17,9
0,80	54,8±0,331	2,53x10 ¹ ±0,495	7,43x10 ³ ±442	6,40x10 ¹ ±0,361	7,36x10 ² ±177	6,83x10 ⁰ ±0,506	4,71x10 ³ ±39,0
0,90	54,2±0,146	2,01x10 ¹ ±0,651	5,48x10 ³ ±425	7,69x10 ¹ ±0,277	7,10x10 ² ±73,3	4,55x10 ⁰ ±0,524	5,26x10 ³ ±156
1,00	53,5±0,576	1,70x10 ¹ ±1,23	4,46x10 ³ ±335	1,18x10 ¹ ±0,794	6,20x10 ² ±9,90	1,72x10 ⁰ ±0,183	6,74x10 ³ ±141

Circuitos equivalentes também podem ser utilizados para ajustar os dados obtidos, contudo, todos os processos que ocorrem na interface polímero/solução não são representados com a verdadeira física envolvida. Como discutido na seção 2.4.1.1 -, eletrodos porosos possuem comportamentos bastante diferente daquele visto em eletrodos rugosos. Por exemplo, o Elemento de Warburg descreve o efeito da difusão com relativa eficácia, entretanto, ao se adicionar uma interface bloqueante e uma difusão anômala, essa descrição se torna incompleta, embora matematicamente o ajuste por mínimos quadrados ainda permaneça com ótima correlação (FIGURA 31).

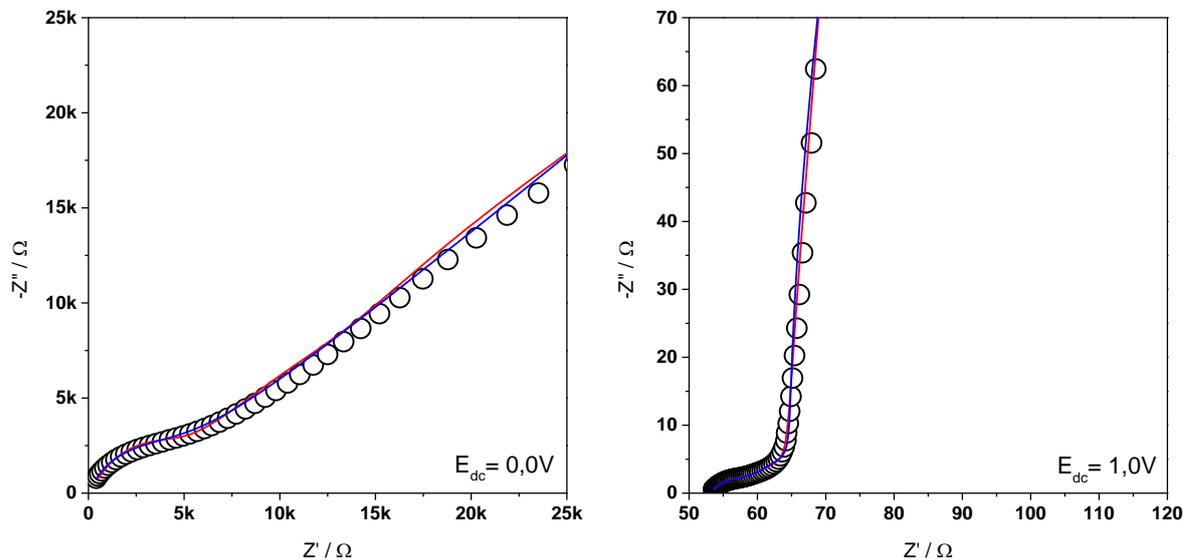


FIGURA 31: Diagramas de Nyquist das medidas realizadas (O) nos dois extremos de potencial estudados e seus respectivos ajustes por linha de transmissão (—) e circuito equivalente, no caso, de Randles (---)

Como dito anteriormente, assim como há enorme variação de ordens de grandeza entre as medidas realizadas nos diversos potenciais, foi escolhida a escala logarítmica para ser possível visualizar a variação. Contudo, do ponto de vista qualitativo, a escala linear é mais interessante, pois possibilita a determinação do potencial no qual ocorre a variação brusca dos parâmetros. Então, por consequência, cada parâmetro será exibido nas duas escalas com a varredura anódica do voltamograma ao fundo.

A resistência da solução (FIGURA 32), diminui conforme o potencial *dc* aplicado se torna mais positivo e esta variação não é tão acentuada como visto para as demais resistências, sendo, então, de cerca de apenas 50 Ω . Esta variação não deveria ser observada, uma vez que todas as medidas foram realizadas com o mesmo eletrodo, e não houve deslocamento do mesmo, em relação ao eletrodo de referência, entre uma medida e outra na célula eletroquímica.

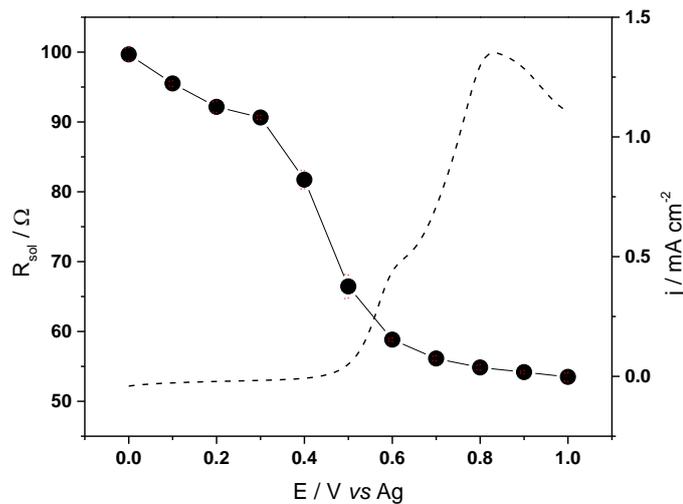


FIGURA 32: Variação da resistência da solução (R_{sol} , ●) e densidade de corrente anódica da voltametria (- -) em função do potencial aplicado, ACN/LiClO₄ 0,1 mol L⁻¹, $v=10$ mV s⁻¹

Contudo, como existe essa variação, é de se supor que de alguma forma ocorreu uma variação na distância entre a superfície do filme polimérico e do eletrodo de referência, sendo assim, é razoável supor que houve então uma variação no volume do polímero, como reportado na literatura para derivados de politiofenos[83,84]. Considerando que houve uma variação de 46,3% no parâmetro, pode-se propor que a variação de espessura também foi próxima a este valor, o que é condizente com relatos da literatura.

A resistência do poro (FIGURA 33), que está relacionada à disponibilidade de íons no interior do mesmo, sofre uma variação de aproximadamente 4 ordens de grandeza. Considerando que os poros são abertos para o *bulk* da solução e que, portanto, existe um equilíbrio entre a concentração

de íons nos dois meios, o aumento acentuado deste parâmetro para potenciais mais negativos, neste caso, pode ser compreendido como a diminuição do tamanho interno dos poros, que pode estar relacionado com a variação de volume do filme, como um todo. Por outro lado, essa mudança de volume não é linear com o potencial aplicado, o que pode ser evidenciado pela variação brusca no parâmetro antes do potencial de início da oxidação.

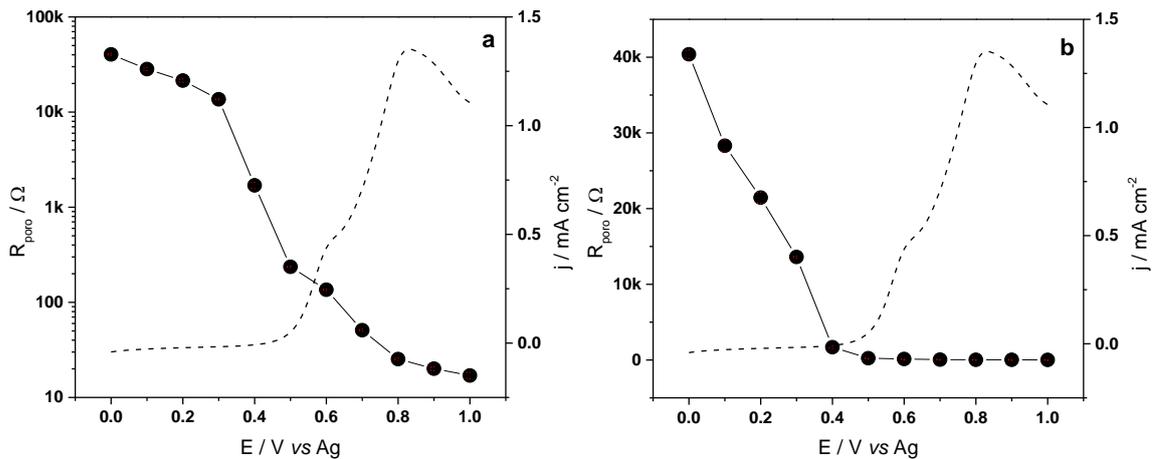


FIGURA 33: Variação da resistência do poro (R_{poro} , ●), em escala logarítmica (a) e linear (b), e densidade de corrente anódica da voltametria (- -) em função do potencial aplicado, ACN/LiClO₄ 0,1 mol L⁻¹, $v=10 \text{ mV s}^{-1}$

Diferentemente de outros tipos de sistemas, as cargas transferidas pelo polímero são íons, feito por intercalação e não elétrons. Portanto, aqui, tanto a resistência quanto a capacitância são parâmetros cujas naturezas são associadas a cargas iônicas e não eletrônicas. A capacitância de transferência de carga (FIGURA 34), como dito anteriormente, descreve analogamente, através de elementos de circuitos equivalentes, o processo de intercalação de íons.

Uma vez no interior do polímero, estes íons devem se deslocar até um sítio ativo apropriado e, como há um atraso entre a entrada deste íons no material e sua efetiva interação com o sítio ativo, ocorre uma separação de cargas, a qual é entendida como uma pseudocapacitância adicional no modelo utilizado. A diminuição acentuada nesta capacitância pode ser relacionada à diversos fatores:

- i. Em potenciais inferiores a 0,5 V o polímero se encontra, em sua grande parte, no estado reduzido. Como não há a formação de polarons (sítios ativos) neste estado, menos íons têm que entrar na estrutura do polímero para que a neutralidade de cargas seja alcançada, menos separações de carga irão ocorrer e globalmente menor será o valor desta capacitância;
- ii. Com a diminuição do volume interno dos poros e, conseqüentemente, menor quantidade de íons disponíveis no interior dos poros, de forma equivalente também haverá uma redução no processo de intercalação e novamente, será observado um menor valor de capacitância.

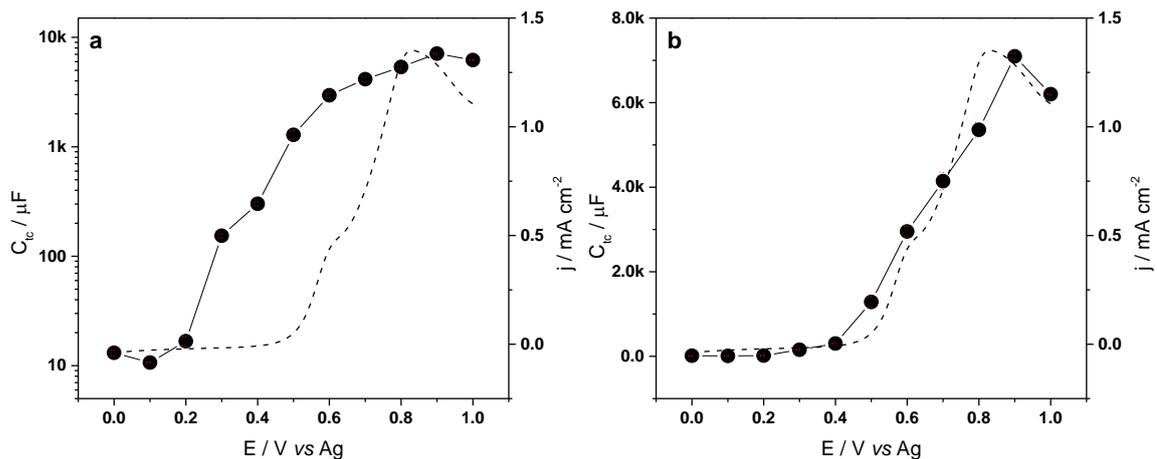


FIGURA 34: Variação da capacitância da transferência de carga (C_{tc} , ●), em escala logarítmica (a) e linear (b), e densidade de corrente anódica da voltametria (- -) em função do potencial aplicado, ACN/LiClO₄, 1 mol L⁻¹, $v=10\ mV\ s^{-1}$

A antecipação da transição de valores neste parâmetro, frente as magnitudes de densidade de corrente observadas no voltamograma, sugere que existem íons aprisionados no interior da estrutura, os quais não estavam interagindo com nenhum sítio ativo e por consequência, assim que os primeiros polarons começam lentamente a serem formados pela varredura do potencial para valores mais positivos, tais íons começam a se deslocar buscando à neutralidade de cargas. Esta explicação é plausível, pois há diferença de

velocidades nos processos de desintercalação, que é controlado por difusão, e o de intercalação, que é controlado por migração.

A facilidade com que os íons podem penetrar na estrutura polimérica para poder manter a eletroneutralidade do filme é representada, como o próprio nome insinua, pela magnitude do valor da resistência à transferência de carga (FIGURA 35). Então, um aumento no seu valor para potenciais em que o filme se encontra reduzido leva a pensar que, neste estado redox o polímero não intercala íons, pois não é necessário, justamente por ele apresentar um excesso de cargas positivas em sua estrutura.

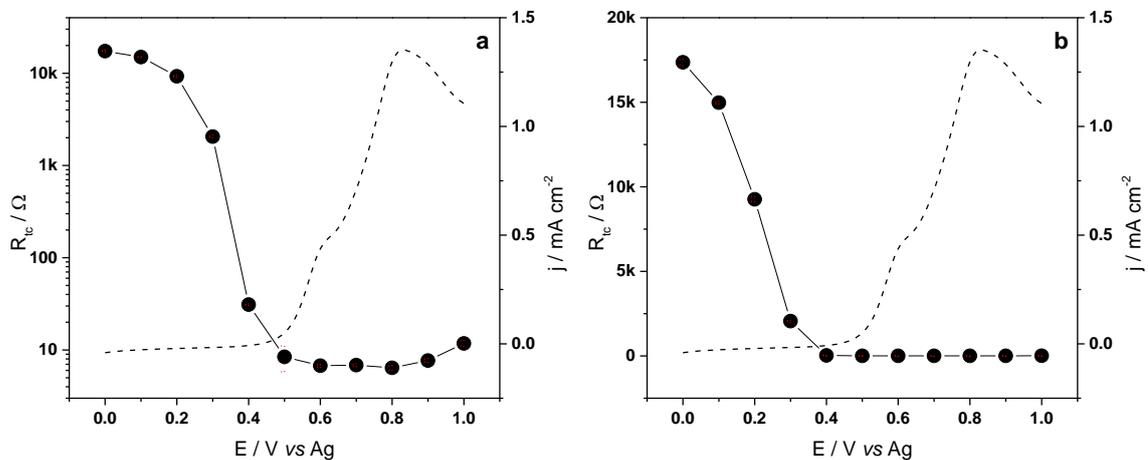


FIGURA 35: Variação da resistência à transferência de carga (R_{tc} , ●), em escala logarítmica (a) e linear (b), e densidade de corrente anódica da voltametria (- -) em função do potencial aplicado, ACN/LiClO₄ 0,1 mol L⁻¹, $v=10$ mV s⁻¹

O decaimento antecipado dessa propriedade sugere que sua interpretação encontra-se incompleta e que além de representar o processo em si, representa também, uma ‘preparação’ das cadeias do polímero para o processo que virá com a oxidação das mesmas.

A capacitância da dupla camada elétrica (FIGURA 36), para esse sistema em específico, pode ser interpretada de duas maneiras: a primeira, levando em conta que a definição deste parâmetro como sendo uma função linear que depende da área, portanto, a diminuição deste parâmetro, indo de

encontro novamente à ideia da variação de volume do material, está relacionada à diminuição da área interfacial polímero/solução.

A segunda forma de se pensar é que este parâmetro também depende da quantidade de íons que são transportados para a região da dupla camada, então, conforme esse parâmetro diminui, começa haver também o decaimento neste processo de transporte, fato este que harmoniza-se com a ideia de que o processo de intercalação também sofre uma queda e, por consequência, menos íons saem da dupla camada para o interior do filme, logo, menos íons necessitam sair do *bulk* para recompor a região.

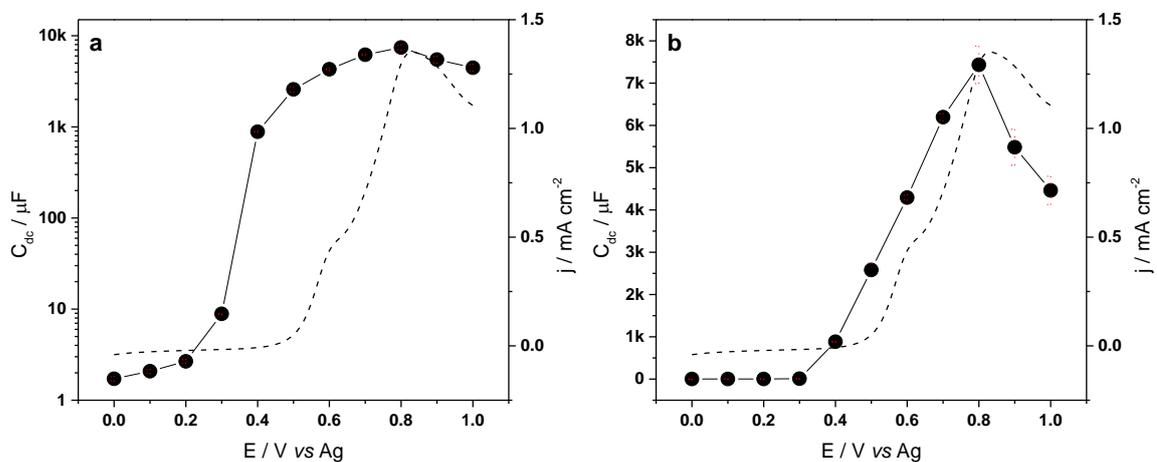


FIGURA 36: Variação da capacitância da dupla camada elétrica (C_{dc} , ●), em escala logarítmica (a) e linear (b), e densidade de corrente anódica da voltametria (- -) em função do potencial aplicado, ACN/ LiClO_4 0,1 mol L^{-1} , $v=10$ mV s^{-1}

A mudança observada para a resistência do polímero (FIGURA 37) já era esperada, pois a condutividade elétrica do polímero está intimamente ligada ao valor desta resistência e, ainda mais, atentando-se ao fato de que a condutância, capacidade do material em permitir a passagem de corrente elétrica[29], é o inverso da resistência. Portanto, ao passar do estado isolante para o estado condutor, onde existem mais portadores de carga, a resistência tende a cair bruscamente. É importante perceber que as mudanças de ordem de grandeza neste parâmetro ocorrem antes do aumento acentuado da densidade de corrente, sendo que a partir do potencial em que de fato deveria começar a

oxidação do polímero, os valores variam em uma taxa menor. Isto concorda com a premissa que a oxidação das cadeias dos politiofenos ocorra por etapas[81].

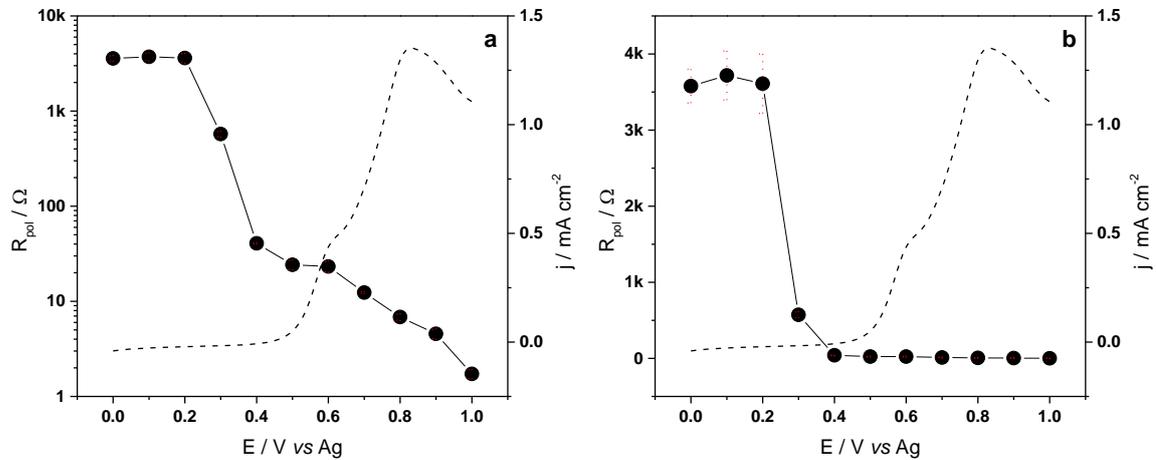


FIGURA 37: Variação da resistência do polímero (R_{pol} , ●), em escala logarítmica (a) e linear (b), e densidade de corrente anódica da voltametria (- -) em função do potencial aplicado, ACN/LiClO₄ 0,1 mol L⁻¹, $v=10$ mV s⁻¹

Em um primeiro momento, o qual parece ser determinante para a condutividade elétrica do polímero, ocorre a ativação da cadeia polimérica pela formação de portadores de carga, processo esse que não é percebido por um aumento proeminente da densidade de corrente na voltametria. Sob essa ótica, é concordante a forma como foi observada a transformação dos valores de C_{tc} .

A capacitância do polímero (FIGURA 38) também varia diversas ordens de grandeza e, como pode ser visto na escala linear, a brusca variação ocorre exatamente com o pico referente ao primeiro processo de oxidação, dado que esta capacitância está relacionada com a mobilidade dos portadores de carga do polímero.

Sendo assim, os dois picos, referentes às duas etapas de oxidação, podem estar relacionados à mudança de mobilidade dos portadores de carga, pois é esperado que conforme aumenta-se a quantidade de portadores na estrutura do polímero a capacitância diminua, uma vez que a distância entre eles também diminui.

Porém, como discutido para a resistência da solução, o filme sofre um aumento de volume conforme ele se oxida, e este aumento de volume ocorre em velocidade superior à criação de novos sítios ativos, portanto, com mais ‘espaço’ os portadores de carga podem se dispersar mais e causar esse aumento na capacitância do polímero.

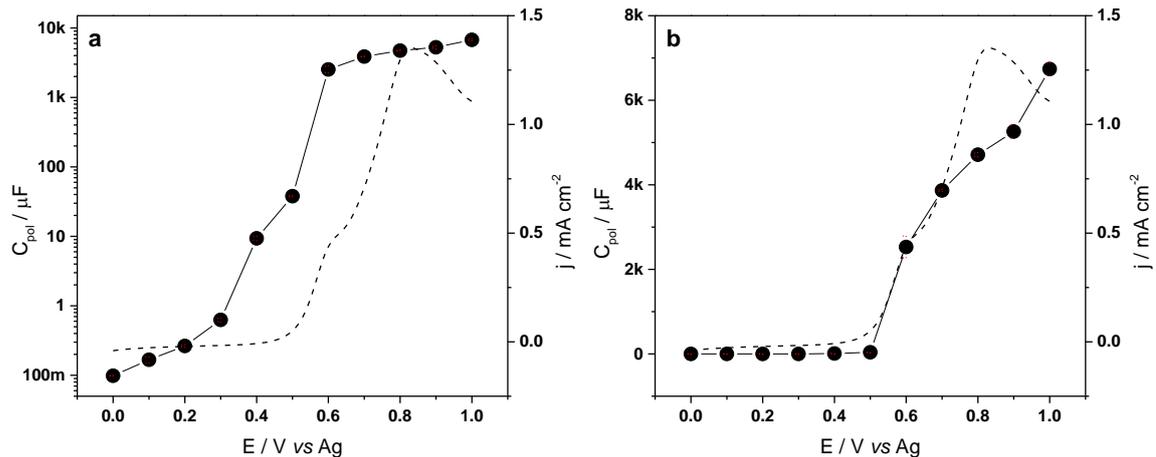


FIGURA 38: Variação da capacitância do polímero (C_{pol} , ●), em escala logarítmica (a) e linear (b), e densidade de corrente anódica da voltametria (- -) em função do potencial aplicado, ACN/LiClO₄ 0,1 mol L⁻¹, $v=10\ mV\ s^{-1}$

Então, com base nas observações feitas, e corroborando com a variação dos parâmetros estudados por espectroscopia de impedância, é possível inferir que a varredura de potenciais em filmes de P3HT não altera somente os estados redox do polímero, mas também sua morfologia, o que, conseqüentemente, irá alterar suas propriedades eletroquímicas devido à modificação da interface polímero/solução. E neste sentido, o ajuste feito por linhas de transmissão permitiu um melhor entendimento dos processos que ocorrem no polímero e sua consequência sobre sua estrutura e propriedades eletroquímicas.

Compreendida esta variação, inerente ao próprio estudo eletroquímico do material, na próxima seção será abordado, à luz da discussão proposta no Capítulo 2, o impacto que a concentração do monômero, do eletrólito e de água sobre as propriedades iniciais do polímero.

5.2 - EFEITO DAS VARIÁVEIS DE SÍNTESE NOS PARÂMETROS INICIAIS

5.2.1 - *Formas de análise do Planejamento Fatorial 2³*

O efeito das variáveis de síntese sobre os parâmetros iniciais foram investigados utilizando um planejamento fatorial 2³, em que as variáveis estudadas, como dito na Seção 4.3.2.1 -, foram as concentrações do 3-hexiltiofeno, do LiClO₄ e de água. É evidente a importância de se utilizar o estudo estatístico por meio de planejamentos fatoriais, pois as variáveis são estudadas em dois níveis e a combinação destas fornece um conjunto de dados que possibilita verificar a interação entre estes fatores. Afinal, é recorrente em estudos experimentais algumas, se não todas, as respostas dos sistemas serem afetadas por mais de uma variável ao mesmo tempo e que uma seja mais significativa que outra. Realizando-se apenas 8 experimentos em duplicada, é possível verificar não somente a influência das variáveis estudadas, como também dos efeitos combinados delas.

A avaliação dos efeitos se dá por meio de respostas, as quais podem ser retiradas das caracterizações realizadas. Dos voltamogramas cíclicos, analise-se a corrente e o potencial de pico, bem como a carga total, anódica e catódica. Entretanto, por existirem voltamogramas em que há o aparecimento de dois picos anódicos, serão utilizados somente as cargas totais dos voltamogramas. Já dos espectros de impedância eletroquímica podem ser utilizados os parâmetros calculados por ajuste: a resistência e a capacitância de transferência de carga, a capacitância da dupla camada elétrica, a resistência e capacitância do polímero e as resistências do poro e da solução. Por fim, das curvas de Mott-Schottky, é possível utilizar o número de portadores de carga e o potencial de banda plana.

Para que possa ser feito o cálculo dos efeitos, é necessário obter a tabela completa dos efeitos e interações (TABELA 4).

TABELA 4: Matriz completa de experimentos do Planejamento Fatorial 2^3

Exp.	FATORES			INTERAÇÕES			
	[3HT] (1)	[LiClO ₄] (2)	[H ₂ O] (3)	1x2 (12)	1x3 (13)	2x3 (23)	1x2x3 (123)
1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	-1	1	-1	-1	-1
3	1	-1	1	-1	1	-1	-1
4	1	-1	-1	-1	-1	1	1
5	-1	1	1	-1	-1	1	-1
6	-1	1	-1	-1	1	-1	1
7	-1	-1	1	1	-1	-1	1
8	-1	-1	-1	1	1	1	-1

A tabela de experimentos completa, transformada em uma matriz quadrada de ordem 8 (M) pela introdução de coluna contendo a média das interações e a matriz resposta média de 1x8 (r) estão representadas abaixo:

$$M = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & -1 & 1 & -1 & -1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 & 1 & -1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 & -1 & -1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & 1 & -1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 & -1 & 1 & -1 & 1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & -1 & -1 & 1 \\ 1 & -1 & -1 & -1 & 1 & 1 & 1 & -1 \end{pmatrix} \quad r = \begin{pmatrix} R1 \\ R2 \\ R3 \\ R4 \\ R5 \\ R6 \\ R7 \\ R8 \end{pmatrix}$$

A partir do produto da matriz completa transposta e da matriz resposta, é possível calcular o valor médio de cada efeito:

$$M' r = \begin{pmatrix} \bar{M} \\ 1 \\ 2 \\ 3 \\ 12 \\ 13 \\ 23 \\ 123 \end{pmatrix}$$

A partir da tabela de cálculo dos efeitos, pode-se construir dois gráficos que auxiliam na interpretação dos valores encontrados, o gráfico de Distribuição de Significância e o Diagrama de Pareto. Cada um representa, de formas diferentes, a relação entre os valores dos efeitos e interações. Para as respostas acima, os dois tipos de gráficos então representados na FIGURA 39.

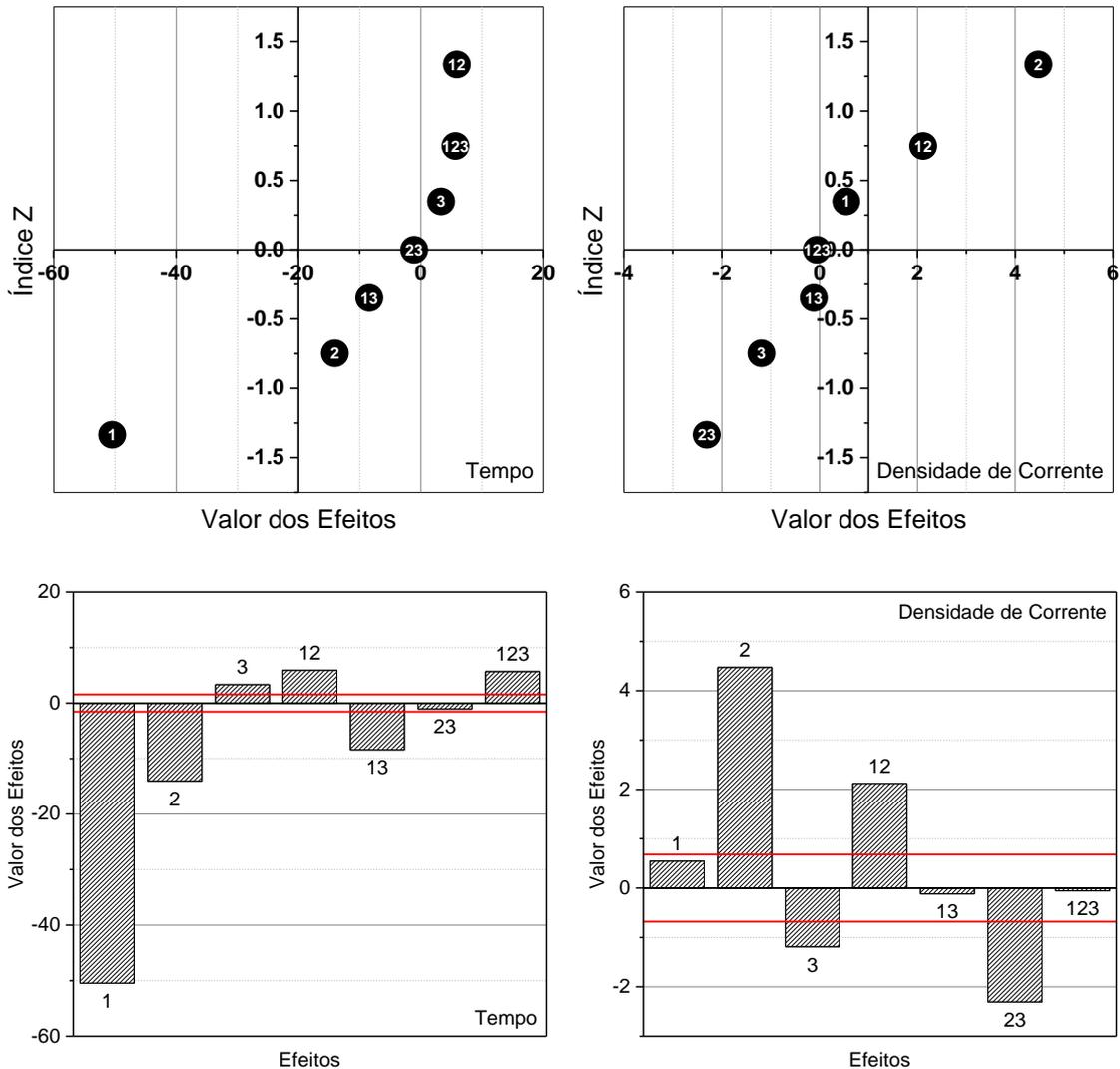


FIGURA 39: Gráficos de distribuição de significância (acima) e Diagramas de Pareto (abaixo) para duas das respostas escolhidas. A linha vermelha no Diagrama representa a magnitude do erro ([3HT]: 1, [LiClO₄]: 2, [H₂O]: 3)

O gráfico de distribuição de significância é construído pelo índice Z, que é uma medida estatística da relação entre o valor observado e a média calculada, em função dos valores dos efeitos calculados. A visualização deste

gráfico permite que se verifique quão significativos são os efeitos que foram calculados devido a sua distância do valor central, quão mais distante, mais significativo é este efeito na resposta estudada. Em contrapartida, o Diagrama de Pareto permite visualizar graficamente a magnitude dos efeitos calculados e quão confiáveis eles são ao se comparar com o valor absoluto da estimativa do erro.

Outra forma de se interpretar os dados é por meio da representação geométrica. No caso de um planejamento 2^3 a representação é um cubo (FIGURA 40), em que cada dimensão xyz representa uma variável estudada e cada vértice representa o valor da resposta em cada um dos experimentos realizados. Através do cubo é possível verificar a mudança nos valores das respostas que as variáveis causam, observando ao longo de cada aresta. Da mesma forma, as interações de duas variáveis são verificadas em cada lado do cubo. Usar esta interpretação, dependendo do conjunto de dados trabalhado, é mais elucidativo que comparar os valores na tabela de cálculo dos efeitos.

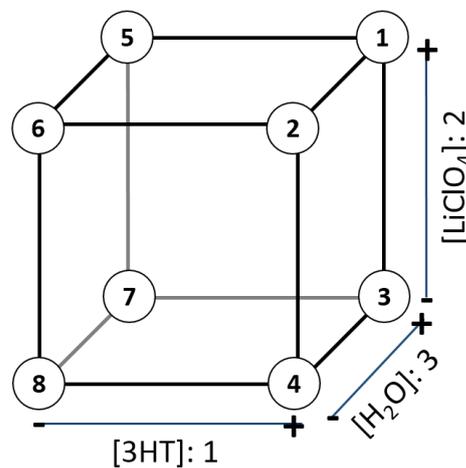


FIGURA 40: Representação geométrica de um Planejamento Fatorial 2^3 , em que cada vértice representa a estimativa do efeito calculado para cada um dos experimentos

A partir desta operação de matrizes, a estimativa do valor de cada efeito é feita sob as seguintes considerações, primeiro, a média (\bar{M}) é $1/8$ do valor obtido no produto das matrizes. Segundo, o valor dos efeitos é $1/4$ do valor

obtido na multiplicação, uma vez que cada coluna, exceto a coluna da média das interações, possui quatro sinais positivos e quatro negativos, portanto, cada efeito pode ser considerado como a diferença de duas médias. O cálculo dos erros dos efeitos é feito a partir da variância conjunta, uma vez que os experimentos foram feitos em duplicata.

5.2.2 - Interpretação da estimativa dos efeitos calculados

No caso do estudos dos parâmetros iniciais também foi utilizado como resposta os tempos e as densidades de carga máxima alcançadas na cronoamperometria de síntese (FIGURA 41). Como o controle de cada uma das sínteses foi feita pela quantidade de carga usada na eletrodeposição, a utilização destes parâmetros nos cálculos é possível. Contudo, cabe ressaltar que, apesar das correntes serem normalizadas pela área geométrica, que não se altera ao longo da síntese, a área eletroativa muda. Portanto, as correntes aqui representadas e interpretadas são correntes aparentes, possibilitando haver mais de uma interpretação possível para as variações observadas.

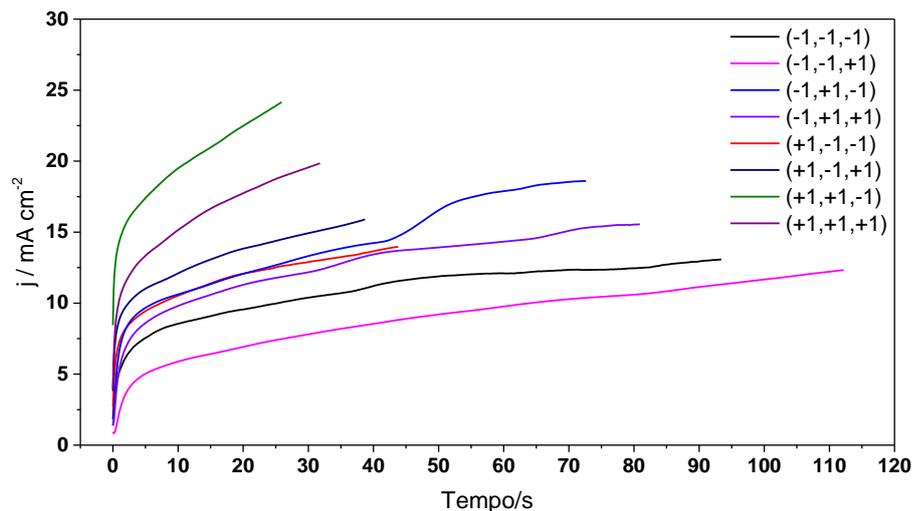


FIGURA 41: Cronoamperogramas de síntese dos filmes de P3HT sobre platina, em ACN

Os valores dos efeitos frente à estas respostas estão reunidos na TABELA 5. Analisando-se o valor médio dos efeitos, observa-se que os fatores

que mais influenciam a velocidade da síntese do polímero é a quantidade de monômero e eletrólito, enquanto que para a densidade de corrente máxima é a quantidade do eletrólito. Com uma maior quantidade de monômero disponível, o processo de migração se torna menos limitante para a eletrodeposição. Também ocorre que, há quantidade suficiente de monômero nas proximidades do eletrodo de trabalho para que ele seja oxidado por mais tempo.

No que diz respeito à disponibilidade de eletrólito, uma possível explicação é que com uma maior concentração de eletrólito, a resistência da solução muda e com ela a queda ôhmica, assim o potencial aplicado é ligeiramente diferente entre as soluções com mais e menos concentração de LiClO_4 . Como consequência, o sistema alcança maiores valores de corrente e, conseqüentemente, leva à carga desejada em menos tempo.

TABELA 5: Estimativa dos efeitos sobre as respostas dos cronoamperogramas de síntese dos filmes de P3HT em ACN

		<i>Tempo / s</i>	<i>j_{max} / mA cm⁻²</i>
<i>[3HT]</i>	(1)	-50,4±1,54	0,546±0,680
<i>[LiClO₄]</i>	(2)	-14,0±1,54	4,47±0,680
<i>[H₂O]</i>	(3)	3,34±1,54	-1,19±0,680
12		5,91±1,54	2,12±0,680
13		-8,41±1,54	-0,119±0,680
23		-1,06±1,54	-2,31±0,680
123		5,69±1,54	-0,0562±0,680
MÉDIA		-8,43±0,771	0,496±0,340

Os valores exibidos para os efeitos calculados são condizentes com os cronoamperogramas pois, o filme que alcançou menor valor de corrente e levou mais tempo para se formar foi o (-1,-1,+1), enquanto o com maior corrente e menor tempo foi o (+1,+1,-1).

Os perfis voltamétricos (FIGURA 42), obtidos no branco da solução de síntese, dos filmes recém sintetizados, apresentaram grande variação de um experimento para o outro. Em alguns voltamogramas é visto mais claramente os dois processos de oxidação, como picos mais separados e melhor

definidos, ao passo que em outros perfis, se mostram como ombros pouco definidos.

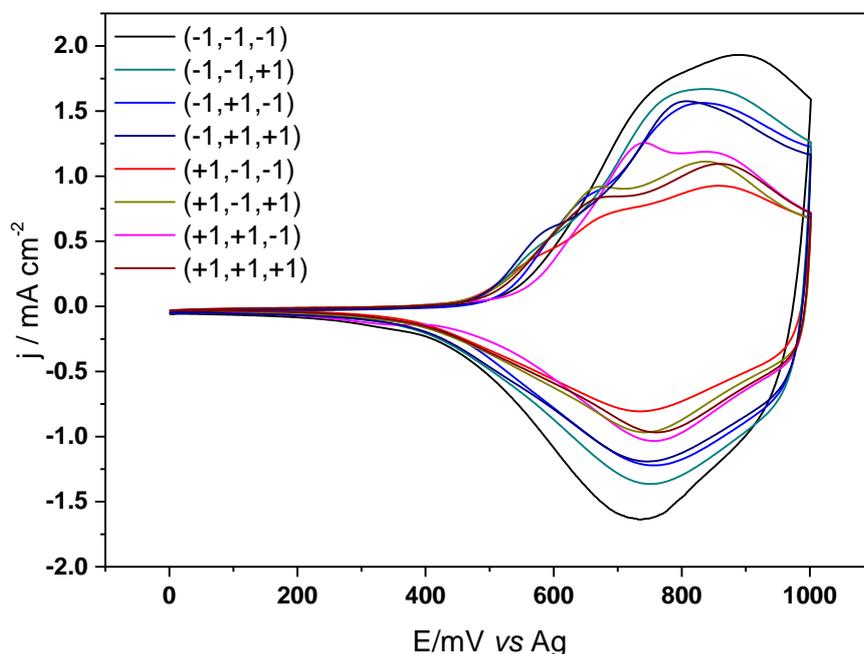


FIGURA 42: Voltametrias cíclicas dos filmes de P3HT obtidos pelos experimentos propostos no Planejamento Fatorial, ACN/LiClO₄ 0,1 mol L⁻¹, $v=10$ mV s⁻¹

TABELA 6: Estimativa dos efeitos sobre as respostas dos voltamogramas cíclicos dos filmes de P3HT recém sintetizados

		$Q_{anódica} / mC cm^{-2}$	$Q_{catódica} / mC cm^{-2}$	$ Q_{anódica}/Q_{catódica} $
[3HT]	(1)	-8,88±0,906	6,11±1,12	-0.060±0.030
[LiClO ₄]	(2)	7,79±0,906	-6,29±1,12	0.020±0.030
[H ₂ O]	(3)	7,12±0,906	-7,88±1,12	-0.030±0.030
12		-3,38±0,906	1,57±1,12	-0.030±0.030
13		-5,26±0,906	6,79±1,12	0.050±0.030
23		-9,34±0,906	8,43±1,12	-0.010±0.030
123		3,61±0,906	-3,00±1,12	0.010±0.030
MÉDIA		-1,19±0,453	0,821±0,559	-0.010±0.015

A densidade de corrente máxima também é bastante diferente entre uma síntese e outra, porém como dito anteriormente, por existir mais de um processo de oxidação, a densidade de corrente não foi escolhida como resposta no planejamento. Escolhidas como respostas, as cargas anódicas e catódicas

totais e a relação entre elas, os efeitos calculados para estas estão expostos na TABELA 6.

Como esperado, os efeitos afetam a carga anódica e catódica da mesma forma, contudo, devido ao sinal negativo, os efeitos também possuem sinais contrários. Portanto, para as demais análises, somente a carga anódica será escolhida. Assim, concentração de monômero afeta no sentido de diminuir a área do voltamograma, enquanto a concentração de eletrólito e de água afetam no sentido de aumentar esta área. É constatado também que a relação de cargas não é afetada pelas variáveis nos níveis estudados, valores dos efeitos abaixo da faixa de erro, portanto, a reversibilidade do processo redox do polímero é independente destas variáveis de síntese.

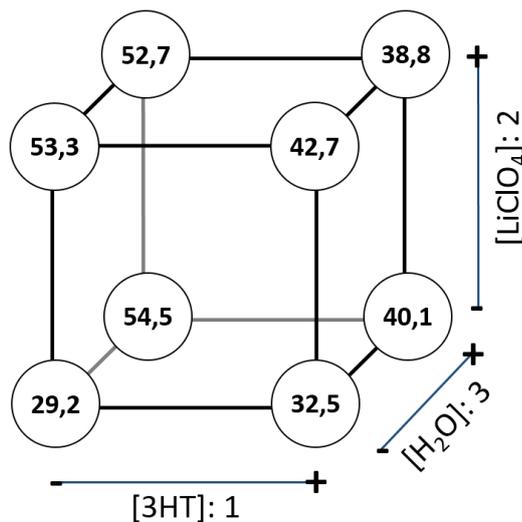


FIGURA 43: Representação geométrica da carga anódica total como resposta do Planejamento 2³

Por meio da representação geométrica (FIGURA 43), utilizando a carga anódica como resposta, pode-se perceber que o filme que apresentou maior valor de resposta foi o filme (-1,-1,+1) e o que apresentou o menor foi o (-1,-1,-1). Então, apesar de todos os parâmetros contribuírem de forma significativa para a resposta, é possível obter o melhor e o pior filme, no que diz respeito à carga, alterando-se a quantidade de água na solução de síntese. Este

resultado pode significar que, uma vez que a carga é dependente da área do polímero, a quantidade de água afeta a porosidade do filme, ou seja, sua morfologia.

Os espectros de impedância eletroquímica (FIGURA 44) também apresentaram muitas diferenças em cada uma das sínteses. Entretanto, independentemente deste fato, os espectros obtidos ainda condizem com o esperado para eletrodos porosos, e desta forma, também foram ajustados conforme o modelo de linha de transmissão já proposto. A qualidade e a reprodutibilidade dos ajustes também foram ótimas, com coeficiente de relação superior a 0,9996 para todos os ajustes.

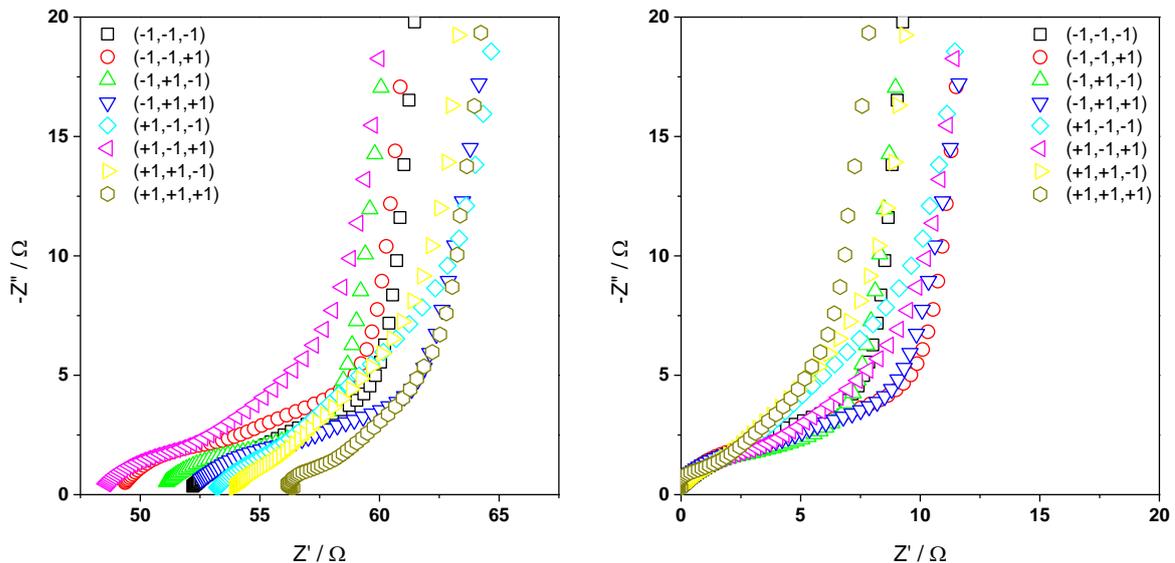


FIGURA 44: Diagramas Nyquist dos espectros de impedância obtidos para os diferentes filmes de P3HT: à direita, os espectros normalizados pela resistência da solução de cada um. Varredura de frequências de 10kHz a 100 mHz com amplitude de perturbação de 10 mV, potencial *dc* aplicado de 900 mV, em ACN/LiClO₄ 0,1 mol L⁻¹

A resistência da solução não foi estudada neste momento pois, cada síntese, apesar de ter sido feita na mesma célula eletroquímica, sob as mesmas condições, teve a distância eletrodo de trabalho/referência alterada, mesmo que poucos milímetros, afetando assim os valores iniciais deste parâmetro. No entanto, os efeitos dos demais parâmetros estudados, são apresentados na TABELA 7.

TABELA 7: Estimativa dos efeitos sobre as respostas selecionadas dos espectros de impedância ajustados

		R_{pot} / Ω	C_{dc} / mF
[3HT]	(1)	-5,45±0,783	-2,56±0,364
[LiClO ₄]	(2)	5,23±0,783	-0,483±0,364
[H ₂ O]	(3)	9,35±0,783	-0,330±0,364
12		-2,01±0,783	1,26±0,364
13		-1,72±0,783	0,984±0,364
23		-7,35±0,783	-0,0480±0,364
123		2,24±0,783	0,286±0,364
MÉDIA		0,0420±0,391	-0,131±0,364

É observado que, para a resistência do poro, uma forte influência da presença de água durante a síntese ocorre, aumentando o seu valor. Entretanto, quanto maior for a concentração do monômero, menor esta resistência. A influência da água na solução de síntese sugere que, após a síntese, muitos íons ficam aprisionados no interior dos poros, o que diminui assim sua resistência. Porém, como existe uma maior quantidade de água na solução, os íons estão mais solvatados, diminuindo a quantidade de íons que podem ser aprisionados no interior da estrutura, devido ao seu raio iônico, levando ao aumento da resistência. A estimativa do efeito calculado para a quantidade de eletrólito na síntese não corrobora com essa explicação, desta forma, mais estudos devem ser feitos neste sentido.

Como, de modo geral, maiores concentrações de monômero levam a um menor tempo de síntese, o filme se forma mais rapidamente, o que diminui o tempo de coalescimento do mesmo. É possível então que, com menos tempo nesta etapa da eletropolimerização, não haja suficiente estreitamento da distância entre os crescentes sítios de nucleação formados inicialmente, deixando assim, os poros formados, mais abertos.

As afirmativas acerca da maior abertura dos poros devido ao menor tempo de eletrodeposição podem ser confirmadas pelo efeito observado para a capacitância da dupla camada. O valor deste é uma função da área e, ao se pensar que a formação da dupla camada se dá no interior dos poros, é

presumível supor que os poros são formados com maior abertura, no entanto, com menor profundidade. Desta forma, a concentração do 3HT possui um impacto negativo sobre esse parâmetro.

Os demais parâmetros não foram discutidos, pois é possível perceber que todas variáveis estudadas afetam a resposta em maior ou menor grau. Nestes casos, os efeitos das interações são mais influentes, principalmente na interação das três variáveis que os efeitos simples, dificultando a interpretação, pois os mecanismos que estas interações traduzem são bastante complexos. Observando ainda o gráfico de distribuição de significância, percebe-se que estes parâmetros não apresentaram, em seus efeitos, uma significância que pudesse ser interpretada de forma segura.

Como dito na descrição da parte experimental, as curvas de Mott-Schottky foram construídas pela medida da capacitância por EIS em diferentes potenciais *dc* e em uma única frequência. Porém, foram os dados adquiridos em três frequências diferentes para que fosse escolhida a melhor condição para se estimar o parâmetros, mesmo após o envelhecimento eletroquímico. Após estimados os parâmetros para cada frequência em diferentes tempos de degradação, foi escolhida a frequência de 1 kHz para se realizar todas as interpretações.

Nas curvas de Mott-Schottky, percebe-se a diferença da inclinação em cada uma das sínteses, o que, conseqüentemente afeta o valor estimado do número de portadores de carga e também no potencial de banda plana. A normalização foi feita, pois os valores do inverso da capacitância exibidos são muito diferentes em ordem de grandeza entre si, fato esse que também afeta os cálculos dos parâmetros, tornando inclusive, difícil a comparação entre eles.

O número de portadores de carga estimado é condizente com os valores encontrados na literatura[85–87]. A magnitude deste valor é importante pois, quanto mais defeitos (portadores de carga) existirem disponíveis no material, melhor poderá ser a condução eletrônica e a quantidade de fotocorrente

que será gerada. Portanto, o número de portadores será confrontado com os valores da resistência do polímero para que esta relação seja verificada (FIGURA 45).

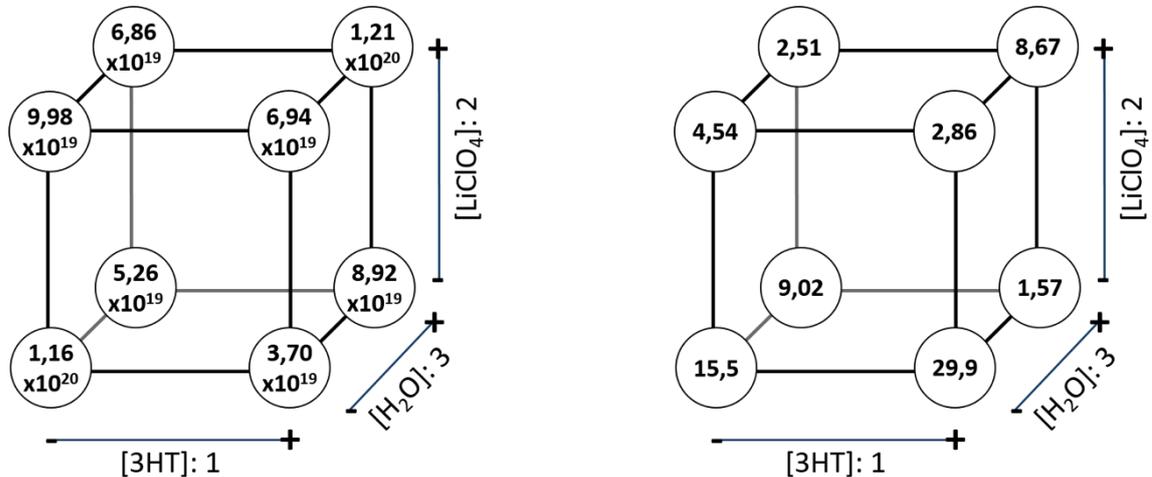


FIGURA 45: Representações geométricas das respostas, número de portadores de carga (a esquerda) e resistência do polímero (direita)

É perceptível que não há uma relação clara e direta entre os dois parâmetros, inclusive, um dos maiores números de portadores é encontrado no filme que apresenta maior resistência. Assim, a afirmativa acerca do número de portadores de carga estar relacionada à sua capacidade de permitir a passagem de corrente elétrica não está correta. Podendo haver, portanto, uma outra interpretação para os efeitos observados, como, por exemplo, que ele também possa ser, também, um indicativo do volume do filme.

Apesar dos efeitos simples não possuírem grande impacto sobre o número de portadores de carga, o efeito cruzado entre a quantidade de monômero e a presença de água pode indicar que as variações observadas são consequência da variação de volume do polímero entre uma síntese e outra. É presumível, pois o valor de portadores é dado justamente em função do volume, embora este volume não seja calculado e sim resultante da análise dimensional da estimativa que é feita para se chegar aos valores. A estimativa dos efeitos selecionados para interpretação encontram-se na TABELA 8.

TABELA 8: Estimativa dos efeitos sobre as respostas das curva de Mott-Schottky

		<i>Portadores $\times 10^{12} / \text{cm}^{-3}$</i>	<i>E_{bp} / mV</i>
<i>[3HT]</i>	(1)	-5,10±4,26	-45,0±1,51
<i>[LiClO₄]</i>	(2)	15,97±4,26	-1,88±1,51
<i>[H₂O]</i>	(3)	2,32±4,26	-146±1,51
<i>12</i>		16,12±4,26	160±1,51
<i>13</i>		49,62±4,26	-96,4±1,51
<i>23</i>		7,90±4,26	33,9±1,51
<i>123</i>		-8,20±4,26	-80,0±1,51
MÉDIA		<i>11,2±2,13</i>	<i>-2,51±0,726</i>

Observando os valores dos efeitos para o potencial de banda-plana, percebe-se o efeito negativo da concentração de água, enquanto a interação das quantidades de eletrólito e monômero influenciam positivamente. Infere-se portanto que seu valor está fortemente relacionado com a morfologia do polímero, no qual um aumento do volume leva à diminuição do valor deste potencial e um aumento de porosidade leva a um aumento do mesmo.

A influência observada no potencial de banda-plana pode ser diretamente relacionado ao Nível de Fermi do material e, conseqüentemente ao valor de *bandgap* que pode estar sendo alterado devido a modulações provocadas pelas variáveis de síntese.

5.3 - O ENVELHECIMENTO ELETROQUÍMICO EM FILMES DE P3HT

Para a discussão dos efeitos da degradação sobre as propriedades eletroquímicas dos filmes, foram escolhidos, dentre todas as sínteses propostas para o planejamento fatorial, um que resultou numa degradação drástica, síntese (-1,-1,-1), em que as propriedades sofreram grande variação e a síntese (+1,+1,+1), que não sofreu uma variação tão acentuada, mas que, ao mesmo tempo, permitisse observar uma variação apreciável tanto nos perfis voltamétricos quanto nos espectros de impedância.

A avaliação da magnitude da variação das propriedades se deu pela comparação dos perfis voltamétricos (FIGURA 46a). A síntese que mais apresentou variação foi a (-1,-1,-1), sendo que ao final de 180 min de degradação, o perfil perdeu as definições dos picos (FIGURA 46b).

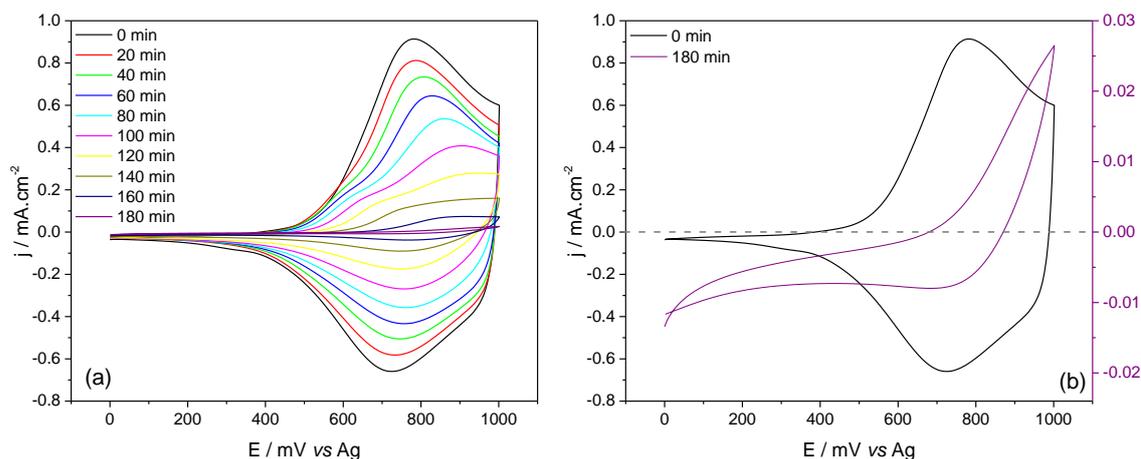


FIGURA 46: Voltametrias cíclicas para o filme (-1,-1,-1) (a) após cada etapa de degradação e (b) a comparação entre o filme recém sintetizado e após 180 min de degradação, ACN/LiClO₄ 0,1 mol L⁻¹, $v=10 \text{ mV s}^{-1}$

Ao longo do processo de degradação até o tempo de 100 minutos observam-se picos catódicos definidos. A partir de 120 min ocorre a perda da definição e o alargamento dos picos até o tempo de 180 min, onde estes não são mais observados no voltamograma cíclico. A diminuição da área dos voltamogramas em função do tempo de degradação segue linearmente, como pode ser visto na FIGURA 47.

Apesar de haver flutuação no valor da relação entre as cargas, ela ocorre na segunda casa decimal, o que, perto da ordem de grandeza dos valores é irrisório. A quase constância nos valores leva a inferir que, mesmo havendo o deslocamento dos picos para potenciais mais positivos, a reversibilidade dos processos redox no polímero se mantêm. Ou seja, ao contrário do que é reportado na literatura[53], o polímero não deve ser desativado completamente e o seu mecanismo de degradação é mais complexo que o proposto.

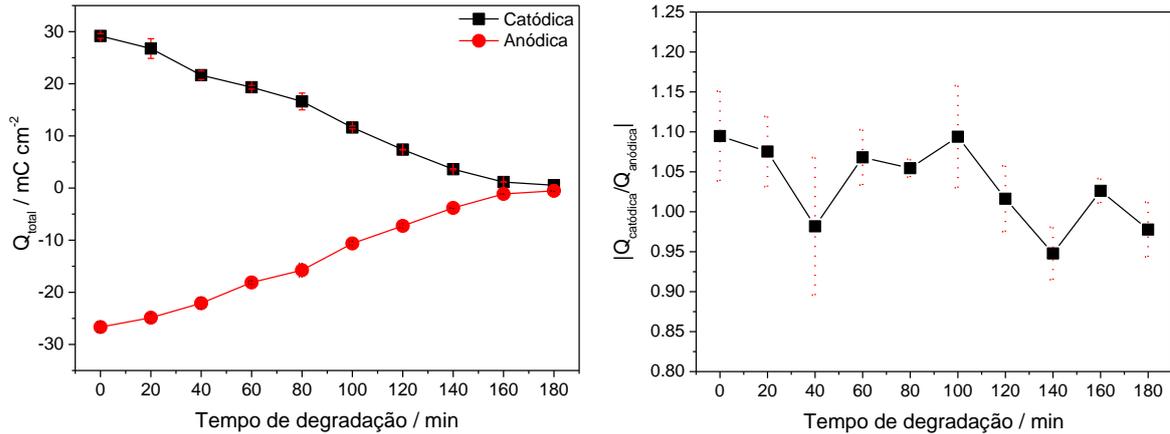


FIGURA 47:Variação das (a) cargas catódica (-■-) e anódica (-●-) e da (b) relação entre as cargas em função do tempo de degradação para o filme (-1,-1,-1)

A síntese (+1,+1,+1) não apresentou uma variação tão drástica entre os perfis voltamétricos (FIGURA 48). Porém, foi observado um grande deslocamento dos processos redox que ocorrem no polímero, sendo o segundo pico o que mais se deslocou, cerca de 60 mV em 180 min de degradação. Também foi constatado o aparecimento de um terceiro pico anódico, por volta de 580 mV e o desaparecimento do pico em 830 mV. A presença de três picos de oxidação para politiofenos não é reportada na literatura, embora seja vista nas demais sínteses propostas no planejamento fatorial.

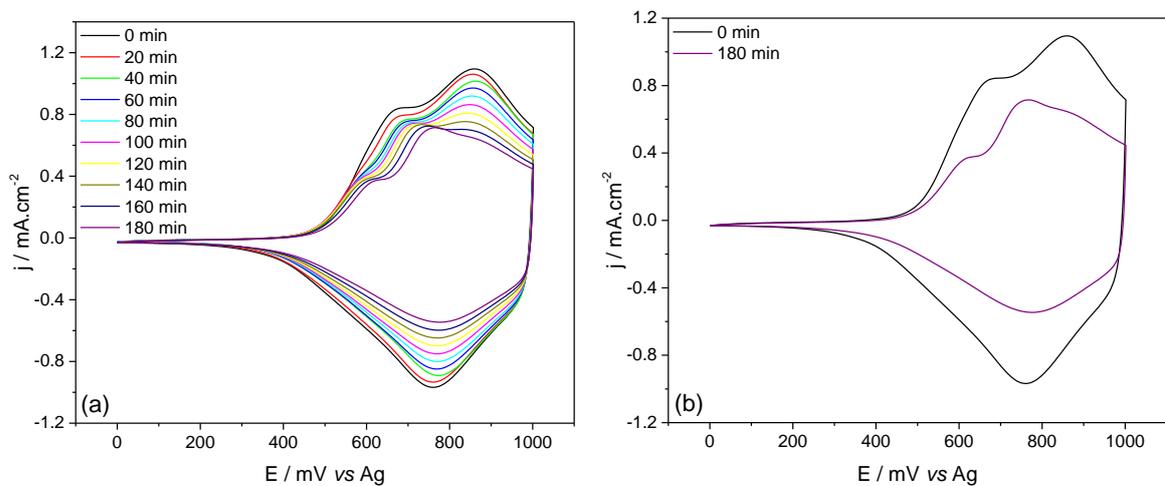


FIGURA 48:Voltametrias cíclicas para o filme (+1,+1,+1) (a) após cada etapa de degradação e (b) a comparação entre o filme recém sintetizado e após 180 min de degradação, ACN/LiClO₄ 0,1 mol L⁻¹, $v=10\ mV\ s^{-1}$

A diminuição na carga anódica total para o filme (+1,+1,+1) foi de apenas 38,5%, contra 97,0% para o filme (-1,-1,-1). A diferença entre os dois filmes também é visível nos espectros de impedância eletroquímica, sendo ilustrada pelos parâmetros obtidos no ajuste. É notável tal diferença, por exemplo, para a resistência do polímero, FIGURA 49.

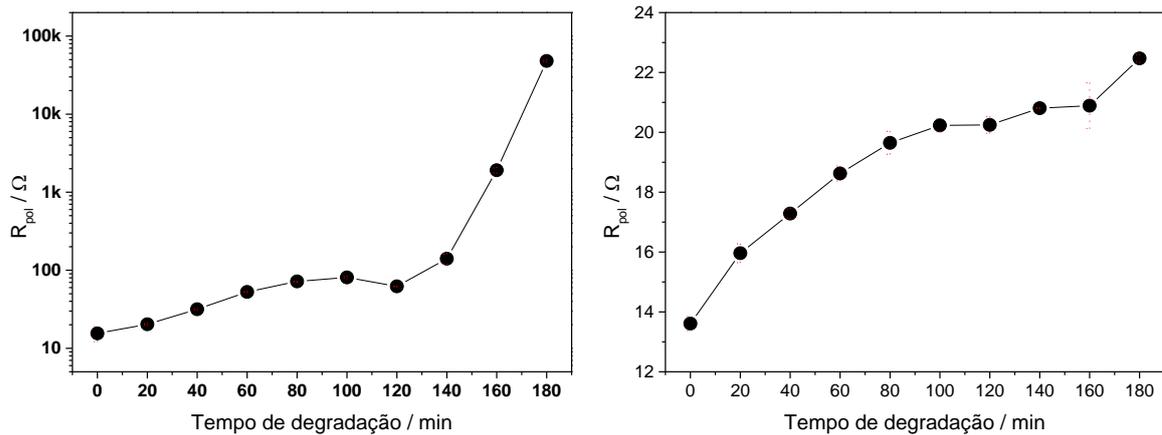


FIGURA 49: Variação da resistência do polímero em função do tempo de degradação para o filme (-1,-1,-1), à esquerda e para o filme (+1,+1,+1), à direita

Além da grande diferença nas mudanças, é possível perceber, principalmente para o filme (-1,-1,-1) que há dois momentos de degradação, um antes de 120 min e outro depois. O primeiro momento é caracterizado por uma evolução dos valores de resistência geralmente mais lenta que o segundo momento. Apesar de não ser tão visível, o filme (+1,+1,+1) também apresenta uma quebra na forma como os valores variam também no mesmo tempo.

Esta descontinuidade também é observada para os demais parâmetros calculados, desta forma, a interpretação dos dados será por meio de segmentos. Os segmentos ficam definidos assim: segmento 1 (Taxa I) de 0 até 120 min e, segmento 2 (Taxa II) de 120 min até 180min. Por meio da regressão linear estimou-se a taxa com que os parâmetros variam em cada um destes momentos, TABELA 9.

TABELA 9: Velocidades de aumento nos valores da resistência do polímero nos dois momentos de degradação

<i>Filme</i>	<i>Taxa I / $\Omega \text{ min}^{-1}$</i>	<i>r²</i>	<i>Taxa II / $\Omega \text{ min}^{-1}$</i>	<i>r²</i>
<i>(-1,-1,-1)</i>	0,478	0,998	9,75	0,999
<i>(+1,+1,+1)</i>	0.0556	0,999	0.0408	0,998

Mesmo na Taxa I, é visível a diferença da velocidade existente entre as duas sínteses, cerca de 10 vezes mais lento. Do primeiro momento de degradação para o segundo, a velocidade com que os valores de resistência do filme (-1,-1,-1) aumentam é de cerca de 20 vezes, enquanto que para o outro filme, essa velocidade caiu ligeiramente. Esta descontinuidade pode ser consequência de uma mudança que ocorre na morfologia do polímero.

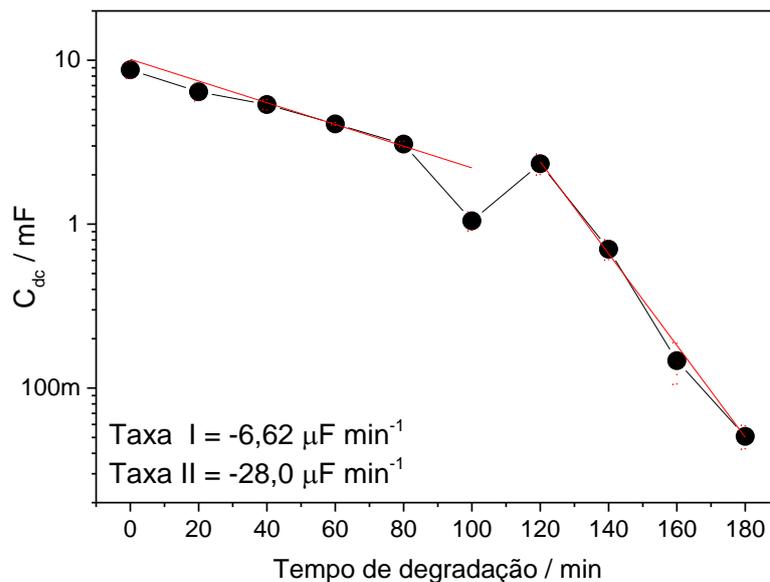


FIGURA 50: Variação da capacitância da dupla camada elétrica em função do tempo de degradação para o filme (-1,-1,-1), ajustes por regressão linear em vermelho

Corroborar com a afirmação da mudança de morfologia a variação da capacitância da dupla camada elétrica que, além de apresentar a inflexão, ainda apresenta um súbito aumento do valor da capacitância em 120 min seguida de uma queda acentuada (FIGURA 50). O aumento do valor da capacitância pode estar relacionado à mudança na profundidade dos poros, e ao aumento da

área do polímero. Com a evolução do processo de degradação, houve uma diminuição do volume do filme e observou-se, como consequência, uma diminuição da capacitância. A velocidade de mudança do parâmetro aumentou mais de 420% em seu valor.

É importante ressaltar que, as mudanças observadas não são somente devido a variações de área do filme e/ou dos poros. A mudança morfológica no filme é uma consequência do processo de envelhecimento eletroquímico, assim como a variação dos parâmetros.

Tanto as resistências quanto as capacitâncias são associadas à área da interface poro/polímero, portanto, se fosse um efeito puramente da variação da área, as mudanças deveriam ter a mesma intensidade entre os dois tipos de parâmetros, contudo, isso não é condizente com o observado, cada um varia independentemente.

As curvas de Mott-Schottky (FIGURA 51a) mostraram um resultado bastante interessante, com o passar do tempo de degradação, a inclinação dos segmentos lineares das curvas vai diminuindo e, conseqüentemente, a estimativa do cálculo do número de portadores aumenta (FIGURA 51b).

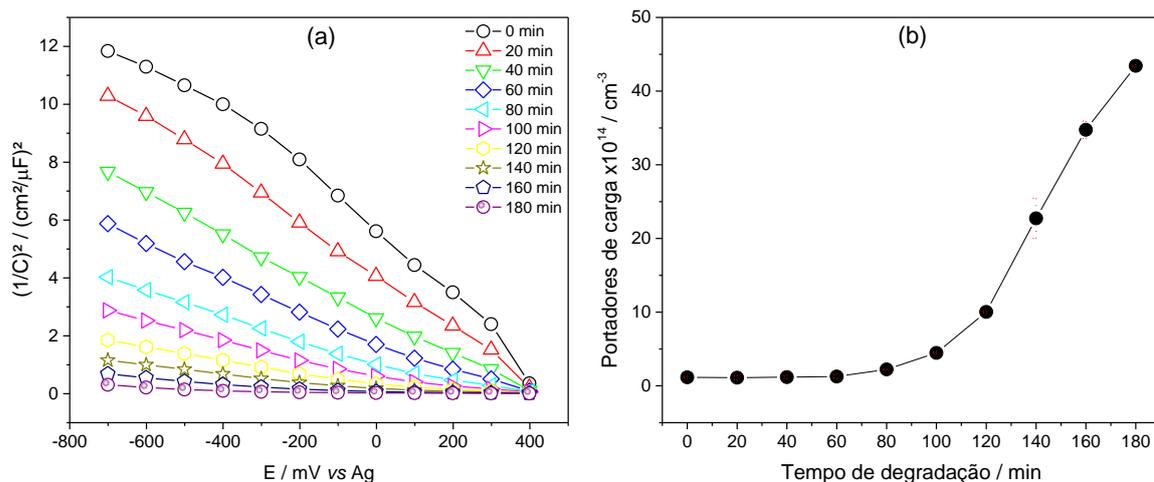


FIGURA 51: Curvas de (a) Mott-Schottky a 1 kHz e amplitude 10 mV (apenas parte linear) e a (b) variação do número de portadores de carga em função do tempo de degradação para o filme (-1,-1,-1)

Contudo, como discutido na seção anterior, essa variação observada se deve ao fato do filme sobre o eletrodo estar se tornando menos inchado, pois a evolução dos valores não é observado tão acentuadamente para o filme que sofreu pouca variação, tanto de volume, quanto de demais de suas propriedades, como o caso do (+1,+1,+1), FIGURA 52. Essa hipótese pode ser validada não somente pela variação de volume, mas também pela mudança geral de morfologia do filme, pois, mais uma vez, é percebida a inflexão em 120 min. Portanto, se faz necessário um estudo de foto corrente para confirmar ou não tal hipótese, se de fato o número de portadores estiver aumentando, a quantidade de fotocorrente gerada, deverá ser maior com o tempo de degradação.

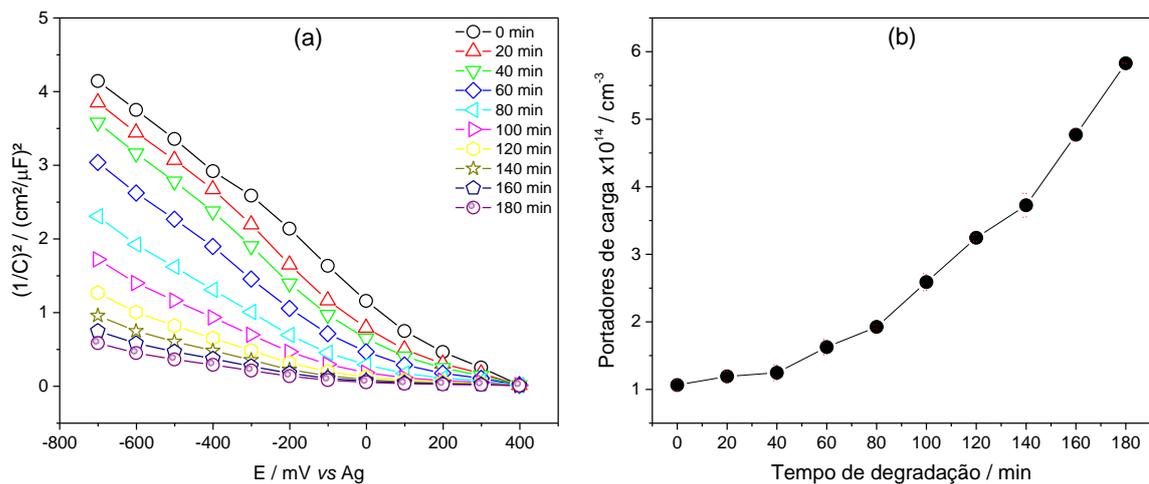


FIGURA 52:Curvas de (a) Mott-Schottky a 1 kHz e amplitude 10 mV (apenas parte linear) e a (b) variação do número de portadores de carga em função do tempo de degradação para o filme (+1,+1,+1)

Os experimentos foram realizados de modo que as caracterizações fossem feitas a cada 20 minutos de degradação, ou seja, não se pode estimar, com precisão, em qual momento realmente ocorre essa quebra ou se ela é mais suave do que é observado. Propõe-se então que, próximo ao tempo de 120 min, essas caracterizações deverão ser feitas mais frequentemente, de modo a investigar melhor essa inflexão.

5.4 - EFEITO DAS VARIÁVEIS DE SÍNTESE SOBRE O ENVELHECIMENTO

O efeito das variáveis de síntese no envelhecimento foi estudado pelo mesmo planejamento fatorial 2^3 que foi proposto para se estudar os parâmetros iniciais. A diferença existente aqui é que, para cada tempo de degradação, tem-se um conjunto de 8 experimentos em duplicata que resulta em um conjunto de dados a ser analisado. Contudo, para que fosse relacionado tanto a consequência da degradação do polímero quanto a degradação em si, foi calculada então a variação percentual dos parâmetros e a taxa com que eles variaram.

Percebeu-se que para cada parâmetro há duas regiões lineares de variação de valores, uma anterior a 120 min e outra após esse tempo. Então, para cada parâmetro foi calculado, por meio da regressão linear, a taxa de variação em função do tempo de envelhecimento. Foi escolhida a porcentagem de variação como forma de interpretação dos dados, para que se tornasse comparável cada uma das sínteses, pois, como observado na seção 5.2 - , cada síntese resultou em um filme com propriedades eletroquímicas iniciais distintas e, além disso, cada uma destas propriedades sofreu de forma diferente os efeitos do envelhecimento eletroquímico.

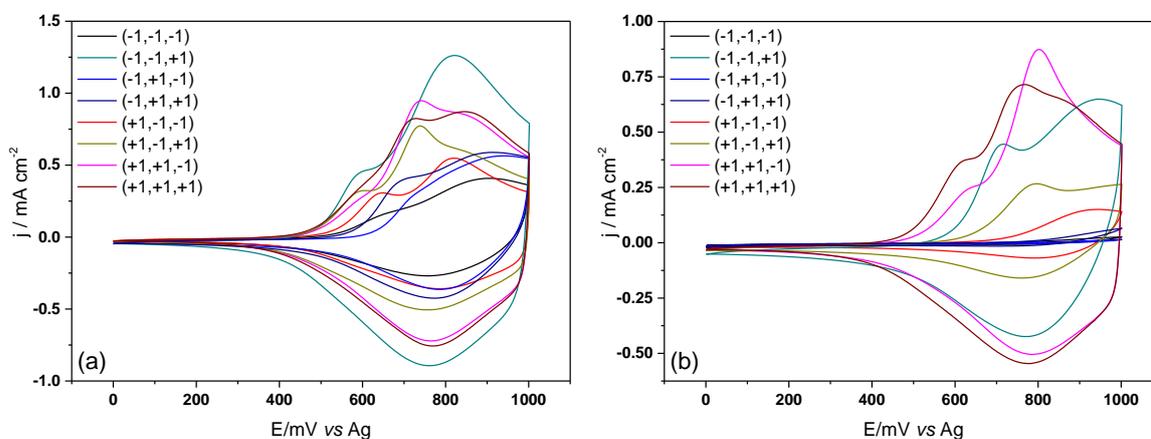


FIGURA 53: Voltametrias cíclicas dos filmes de P3HT (a) após 100min e (b) após 180 min de degradação, ACN/LiClO₄ 0,1 mol L⁻¹, $v=10$ mV s⁻¹ ([3HT]: 1, [LiClO₄]: 2, [H₂O]: 3)

O valor da carga anódica total fornece uma ideia bem clara da extensão dos efeitos da degradação sobre o material, pois representa não só a mudança da área eletroativa do filme por meio da área do voltamograma, mas também a perda de parte de suas propriedades eletroquímicas. Neste sentido, na FIGURA 53, estão ilustrados os voltamogramas cíclicos após 100 e 180 min de envelhecimento. E a FIGURA 54 reúne os valores das variações calculados após os mesmos intervalos de tempo.

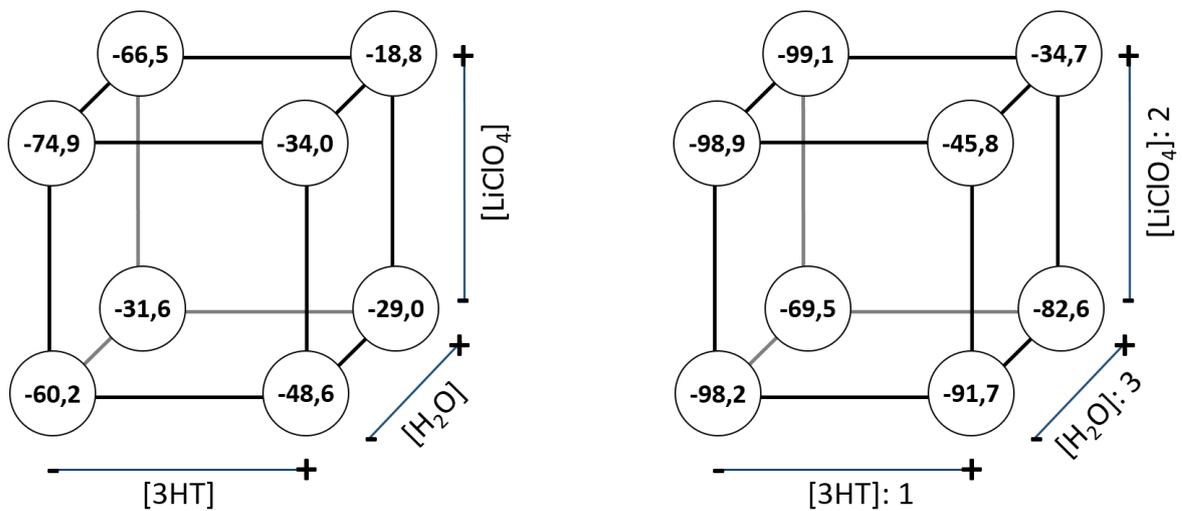


FIGURA 54: Representações geométricas das variações percentuais para a carga anódica total dos voltamogramas cíclicos ao final de cada momento de degradação, 100 min (à esquerda) e 180 min (à direita)

A mudança nos perfis voltamétricos é bastante visível entre uma síntese e outra, por isso a escolha da carga anódica como resposta para a análise quimiométrica, pois ela relaciona a área do voltamograma como um todo. Deste modo, por meio dos valores, é possível perceber que cada filme atinge um estágio de degradação diferente. O filme (+1,+1,+1), por exemplo, apresenta uma porcentagem de degradação ao final dos 180 min, muito próxima a dos filmes (+1,+1,-1) e (-1,-1,+1) aos 100 min. A diferença existente entre a porcentagem de variação de uma etapa para outra, evidencia ainda mais diferença de velocidade de degradação.

Contudo, deve-se levar em conta os valores deste parâmetro logo após a síntese. Como pode ser evidenciado pelas representações geométricas abaixo (FIGURA 55), apesar do filme (-1,+1,+1) ter apresentado o maior valor da carga anódica inicial, foi o que mais se degradou em relação a este parâmetro. Em contrapartida, o filme (+1,+1,+1) sofreu menos degradação, apesar de ter apresentado um dos menores valores para o parâmetro. Para tal parâmetro, o cálculo dos efeitos evidenciou que todas as variáveis são significativas para esta resposta, contudo, a concentração do monômero possui um impacto muito maior.

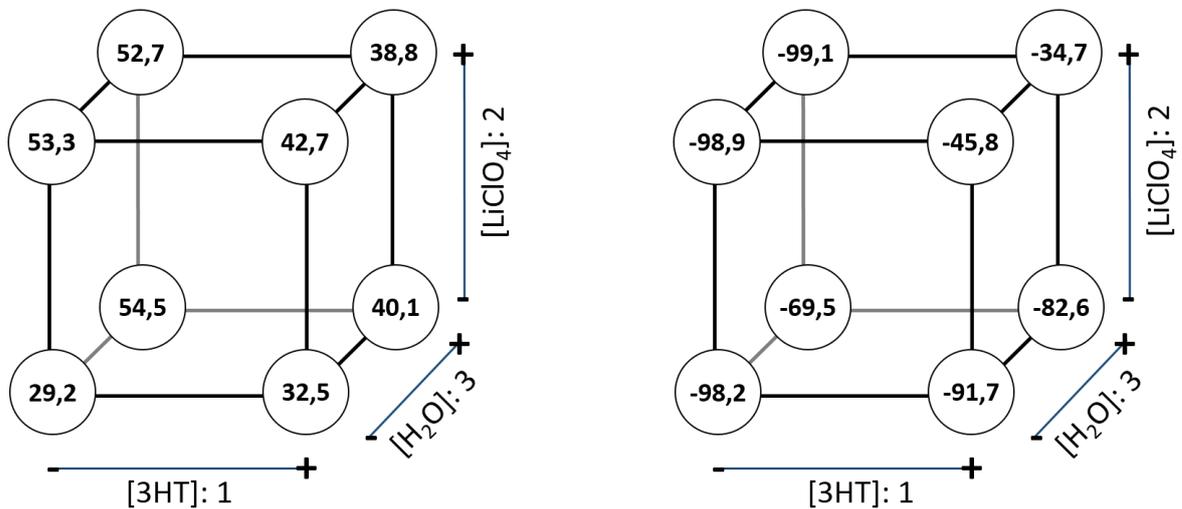


FIGURA 55: Representações geométricas do valor inicial (à esquerda) da carga anódica total e a variação percentual após os 180 min de degradação (à direita)

Para os parâmetros obtidos pelo ajuste dos espectros de impedância e para o número de portadores de carga estimado também foram calculadas as variações percentuais dos dados linearizados. Assim, as estimativas dos efeitos de alguns parâmetros estão presentes na TABELA 10.

TABELA 10: Estimativa dos efeitos sobre as respostas selecionadas dos espectros de impedância ajustados e das curvas de capacitância

		$R_{sol} / \%$	$R_{poro} / \%$	$R_{tc} / \%$	$C_{tc} / \%$	<i>Portadores / %</i>
[3HT]	(1)	$-6,54 \pm 0,315$	$-93,0 \pm 32,6$	$-51,2 \pm 13,2$	$12,6 \pm 0,759$	$-4,91 \pm 0,190$
[LiClO ₄]	(2)	$1,52 \pm 0,315$	$-97,7 \pm 32,6$	$202 \pm 13,2$	$-8,96 \pm 0,759$	$-0,152 \pm 0,190$
[H ₂ O]	(3)	$0,953 \pm 0,315$	$-165 \pm 32,6$	$-11,5 \pm 13,2$	$11,5 \pm 0,759$	$0,113 \pm 0,190$
	12	$-1,68 \pm 0,315$	$-47,3 \pm 32,6$	$-133 \pm 13,2$	$-0,864 \pm 0,759$	$-0,362 \pm 0,190$
	13	$0,221 \pm 0,315$	$105 \pm 32,6$	$-125 \pm 13,2$	$6,97 \pm 0,759$	$-0,006 \pm 0,190$
	23	$-0,715 \pm 0,315$	$69,1 \pm 32,6$	$181 \pm 13,2$	$2,59 \pm 0,759$	$0,431 \pm 0,190$
	123	$-0,923 \pm 0,315$	$-155 \pm 32,6$	$-55,1 \pm 13,2$	$19,3 \pm 0,759$	$-2,03 \pm 0,190$
	MÉDIA	$1,12 \pm 0,315$	$-54,9 \pm 32,6$	$1,03 \pm 6,58$	$6,17 \pm 0,380$	$-0,991 \pm 0,0951$

Como já discutido, a interpretação para evolução nos valores de resistência da solução, ao longo do processo de degradação, pode ser interpretada como uma variação na distância entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência. Esta, inclusive, pode ser outro parâmetro expressivo na avaliação do envelhecimento do filme. Além disso, a relação existente da variação da resistência da solução e do número de portadores de carga (FIGURA 56) no material cimento as afirmativas no sentido de que estas variações são reflexo da diminuição do volume do polímero.

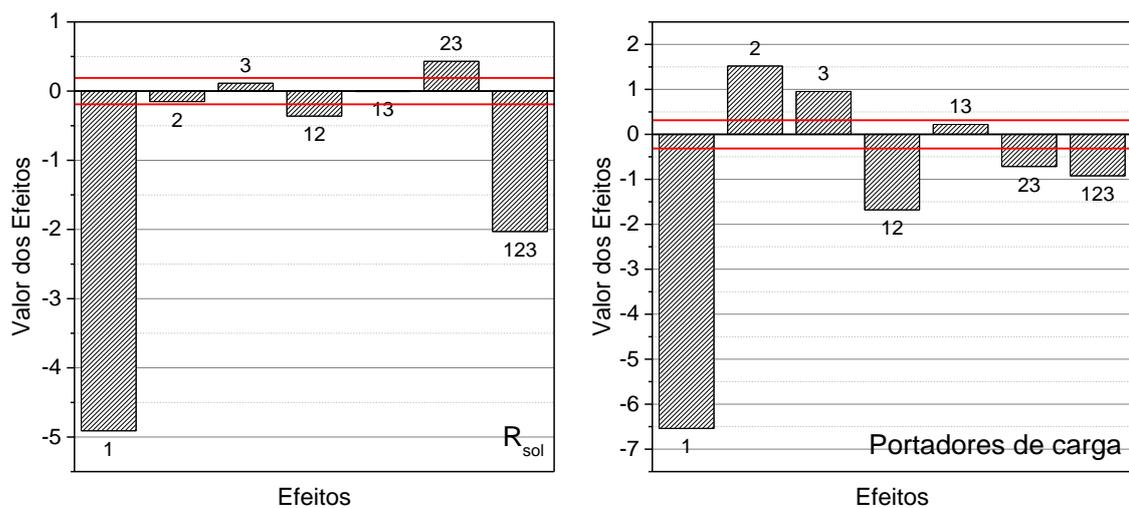


FIGURA 56: Diagramas de Pareto para duas das respostas escolhidas. A linha vermelha no Diagrama representa a magnitude do erro

Os cálculos dos efeitos (FIGURA 57) apontam que a variação no volume do polímero, baseando-se no número de portadores, é bastante influenciada pela quantidade de monômero utilizada na síntese. Contudo, também baseando-se na quantidade de portadores de carga, o volume inicial do filme é sensível à quantidade de eletrólito utilizada. Portanto, o tamanho dos poros influencia no quanto o filme perde volume com o processo de degradação, mas a quantidade de eletrólito aprisionado não, assim a diminuição de volume no filme que é evidenciada, é devido, provavelmente, à contração dos poros e desintercalação dos íons.

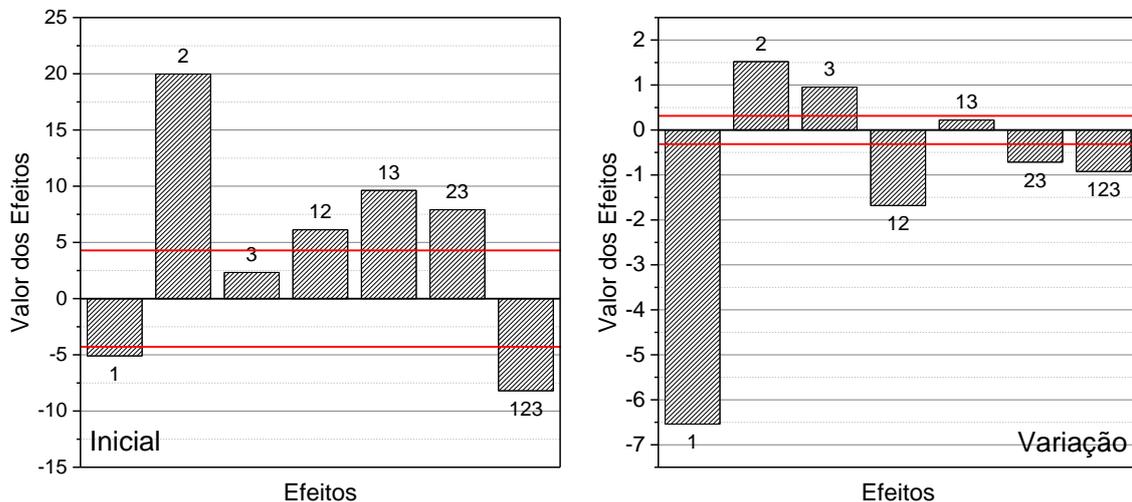


FIGURA 57: Diagramas de Pareto para os efeitos referentes ao número de portadores de carga no início e para a variação nos valores. A linha vermelha no Diagrama representa a magnitude do erro

Essa diferença no comportamento pode indicar dois fatos, sendo um deles já esperado. O primeiro é que os poros diminuem em tamanho de cavidade conforme o filme envelhece, fato este confirmado pela variação da resistência do poro, discutido a seguir. A segunda ocorrência é que, o eletrólito aprisionado durante a síntese não é facilmente retirado da estrutura do polímero, confirmado pois há uma pequena influência do eletrólito, quando comparado ao efeito causado pelo monômero, que pode estar relacionado a este processo.

O aumento nos valores da resistência do poro pode ser consequência de dois fatores principais: ou o poro está com cada vez menos íons disponíveis, devido à intercalação de íons, mas a não desintercalação destes, ou o poro está contraindo-se. Neste ponto, é interessante o questionamento da relação causa/consequência aqui existente, de que, o poro se contrai porque o polímero diminuiu em volume ou o polímero perde espessura pois os poros se contraíram. Então, pensando na diminuição da capacitância, as duas afirmativas são válidas, pois têm-se o efeito de área e a menor disponibilidade de íons. Por outro lado, baseando-se na resistência à transferência de carga e a capacitância correspondente, compreende-se que a causa seja a perda de espessura do filme e que a contração dos poros seja a consequência.

Portanto, nesta linha de pensamento, no que diz respeito a resistência do poro, os valores obtidos dos efeitos demonstram que a contração no tamanho dos poros é uma consequência das demais variações sofridas pelo polímero e não uma causa, pois todos os parâmetros estudados influenciam de forma significativa, além do fato que a interação dos três efeitos é bastante expressiva, o que não é muito recorrente em cálculo de efeitos.

A resistência à transferência de carga também sofre uma grande variação em seus valores, sendo bastante dependente da quantidade de eletrólito. Esse resultado combina-se com a ideia de que existem eletrólitos que são aprisionados no interior da estrutura e não conseguem ser expulsos com a varredura de potencial e nem com a evolução da degradação. Esta afirmativa leva a se pensar que o processo de degradação e desativação do polímero resulta num estado oxidado permanente e irreversível, por isso que o polímero não desintercala íons. É possível inferir ainda que, como também é observado um aumento na capacitância da transferência de carga, é crescente a dificuldade de se intercalar íons, o que pode ser consequência de um estresse mecânico induzido pelo próprio processo de intercalação e de desintercalação em si, que é inerente das mudanças de estados redox do polímero.

Como esperado, a variação da resistência do polímero é bastante expressiva, principalmente para os filmes que mais perderam propriedades após os 180 min de degradação. E, é neste parâmetro, que se torna mais visível a diferença entre as velocidades de mudança do parâmetro antes e depois dos 120 min. Assim, os dados foram linearizados, convertidos à escala logarítmica, e então as taxas foram obtidas por regressão linear. A FIGURA 58 mostra a diferença entre estas taxas.

A grande diferença percebida entre os valores das duas velocidades caracteriza a existência de dois momentos de degradação. É evidente que os filmes que mais se degradaram foram aqueles que apresentaram as maiores taxas, principalmente após os 120 min. Contudo, é interessante observar que algumas taxas são menores após os 120 min, o que é o caso do filme (+1,-1,-1), um dos filmes que menos sofreu degradação de suas propriedades. Por outro lado, os filmes que mais se degradaram foram aqueles cuja segunda taxa se mostrou ser bem maior que a primeira.

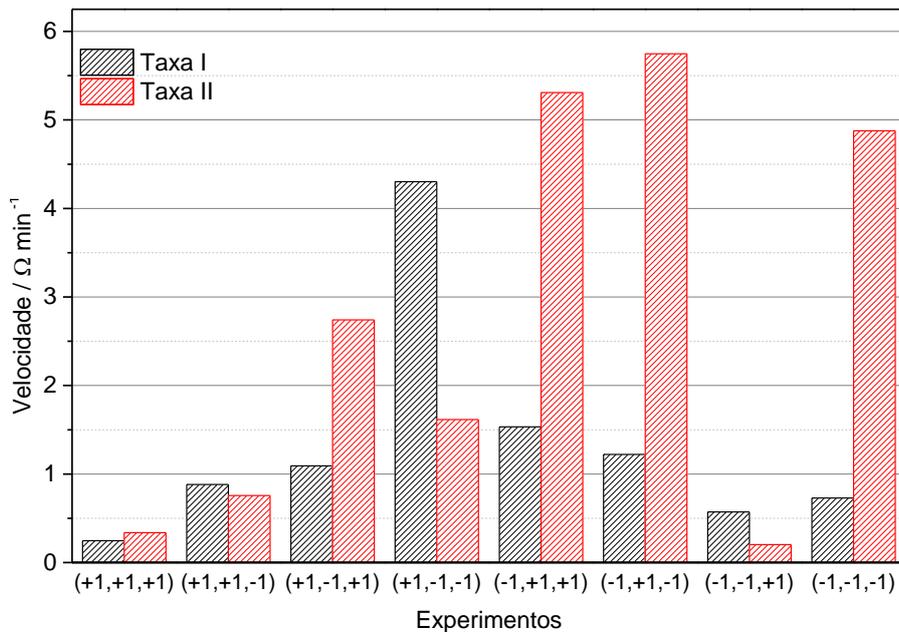


FIGURA 58: Diferenças existentes entre as taxas antes (Taxa I) e após 120 min (Taxa II), obtidas por regressão dos dados linearizados

A forma como as variáveis de síntese afetam as duas taxas é diferente (FIGURA 59). Até os 120 min, a concentração de monômero é predominante nos efeitos, após esse tempo, a interação entre a quantidade do eletrólito e a presença de água passam a influenciar mais a resposta. Assim, é possível sugerir uma evidência da mudança física que ocorre no polímero, quando este passa de uma taxa para outra.

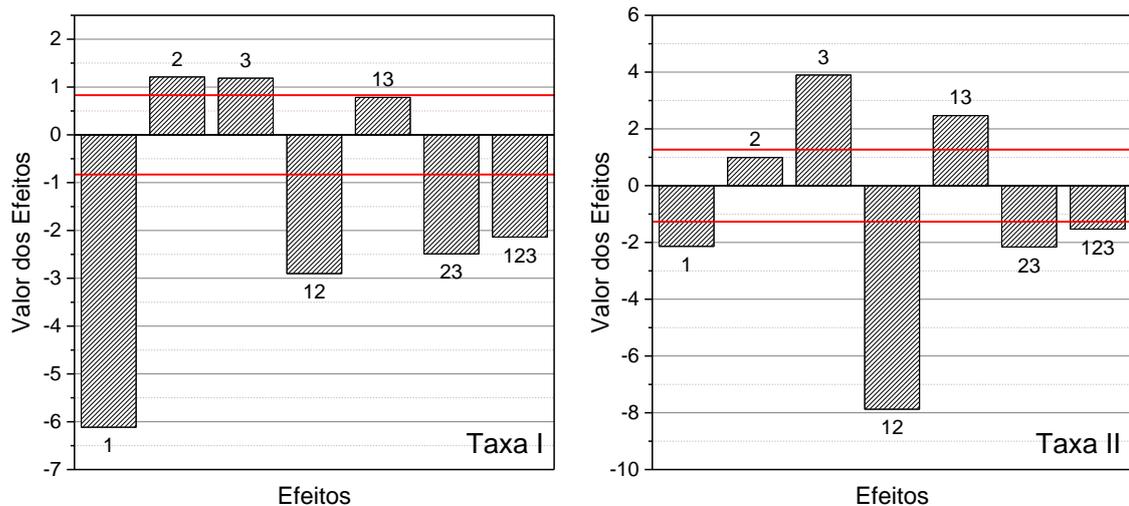


FIGURA 59: Diagramas de Pareto para os efeitos referentes à Taxa I e a Taxa II para à variação da resistência do polímero. A linha vermelha no diagrama representa o erro

As inferências feitas a respeito das diferenças de como os efeitos influenciam as taxas são feitas a partir do significado de cada variável sobre cada parâmetro. Sendo assim, a rapidez com que a resistência do polímero cresce no primeiro momento da degradação depende do tamanho dos poros, quanto menos eles forem, devido à menor quantidade de monômero utilizado na síntese, mais rápida será a taxa de mudança. No segundo momento da degradação, a quantidade de íons aprisionados na estrutura do polímero passa a ter maior impacto sobre a velocidade de aumento da resistência do polímero. Esse fato pode estar ligado ao estresse mecânico que o polímero sofre com a intercalação/desintercalação de íons. Com o estreitamento dos poros, este processo força mais a estrutura do polímero, assim, com maior quantidade de

íons já presentes no interior da estrutura, menor será o estresse sofrido pelo polímero e menor será a velocidade de degradação do mesmo.

A capacitância do polímero é a que apresenta as menores taxas de variação de valores, além de uma menor diferença entre as Taxas I e II. Como este parâmetro está relacionado ao atraso que decorre da diferença de mobilidade dos defeitos na cadeia polimérica, era de se esperar que esse parâmetro não se alterasse tanto, por ser uma qualidade intrínseca do material. Entretanto, mesmo que irrisória, uma mudança ocorre. Sendo que tal mudança pode, ainda, estar associada a diminuição do volume do polímero. Com um menor volume, a quantidade de defeitos que o material apresenta possui, admitindo-se que esta quantidade permanece constante ao longo do envelhecimento, um espaço reduzido, ou seja, uma menor distância para se mover no interior do material, diminuindo o tempo de atraso entre o íon intercalado e o sítio ativo correspondente.

De modo geral, os filmes que menos sofrem com o processo de degradação são aqueles que não apresentam os melhores valores iniciais de suas propriedades. Entretanto, mesmo que os parâmetros dos filmes recém sintetizados sejam baixos, ao final do processo de degradação, eles ainda se mostram, em alguns casos, maiores que os filmes com propriedades iniciais altas.

No desenvolver do trabalho, novas possibilidades de estudo surgiram, assim como algumas dúvidas que possibilitam que o trabalho possa ser continuado e mais explorado. Na Capítulo 7, serão apresentadas ideias e perspectivas para que isso seja concretizado.

CAPÍTULO 6 - CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os experimentos, da forma como foram propostos, possibilitaram avaliar os efeitos que o envelhecimento eletroquímico progressivo causa nas propriedades eletroquímicas de diferentes filmes de poli(3-hexiltiofeno). Permitiu inclusive, identificar como algumas variáveis de síntese afetam as propriedades iniciais do material estudado além de afetar também seu comportamento durante o processo de envelhecimento. Ou seja, levando a pensar que, na verdade, cada síntese produziu um novo material, tendo algumas de suas propriedades melhoradas e outras agravadas.

A espectroscopia de impedância eletroquímica é uma técnica bastante versátil para o estudo dos processos que ocorrem em um polímero condutor, pois possibilita, através de medidas em um estado semi-estacionário, relacionar elementos de um circuito elétrico a fenômenos químicos e eletroquímicos.

O modelo de linhas de transmissão, que foi utilizado no trabalho, foi adequado para descrever os resultados obtidos, sendo coerente independentemente do estado de oxidação do polímero. A linha proposta leva em consideração o transporte iônico do seio da solução até o interior dos poros, um processo de transporte eletrônico com atraso nas cadeias poliméricas, e uma descrição de dupla camada na interface cadeias poliméricas/solução que prevê inclusive uma separação de cargas no processo que leva à formação de um sítio estável para a intercalação dos contra íons nas cadeias poliméricas. Contudo, devido às variações observadas e aos resultados obtidos, outras interpretações e formas de compreender os elementos da linha de transmissão utilizadas tiveram que ser alcançadas.

Para o estudo dos potenciais, além de perceber mudanças que decorrem da variação do estado de oxidação do polímero, também foi possível inferir a existência de uma mudança morfológica. A variação do volume do P3HT que ocorre entre o estado oxidado e o reduzido já foi discutida

amplamente na literatura, trazendo, para este trabalho, uma nova forma de se pensar a resistência da solução.

No processo de envelhecimento eletroquímico, pôde-se concluir sobre uma variação na morfologia do filme depositado sobre o eletrodo, que envolve tanto a alteração de volume do filme, como a contração dos poros presentes no material. Esta mudança morfológica está intimamente relacionada com as propriedades estudadas e levam a resultados de envelhecimento diferentes, dependendo da concentração de reagentes na síntese utilizada.

O filme que menos sofreu mudanças ao longo do envelhecimento eletroquímico foi o (+1,+1,+1). Ao passo que o filme (+1,+1,-1), apesar de não ser um dos melhores filmes em relação à evolução do tempo de degradação, apresentou um desempenho menor que o filme sintetizado com as mesmas concentrações de eletrólito e monômero, só que na presença de água. Assim, ao contrário do reportado na literatura, é sintetizado na presença de água, mas que ainda sim apresentou melhor estabilidade, frente a aplicação de um potencial de superoxidação.

A constatação que, para as condições de contorno escolhidas, existem dois momentos de degradação, um mais suave e outro mais severo, chamou a atenção para o questionamento do porque isto ocorre e que mudanças morfológicas podem levar a este comportamento. Outro ponto é que, como as caracterizações ocorreram somente a cada 20 min, não se sabe ao certo em que momento exato essa quebra de continuidade na taxa de mudança dos parâmetros ocorre, ou se ela é tão brusca quanto o observado. Portanto, próximo ao tempo em que a inflexão aparece, se faz necessário um intervalo de coleta de dados menor.

Ao voltar-se a atenção para as semelhanças que ocorrem na variação dos parâmetros em função do potencial *dc* aplicado e do tempo de envelhecimento, é plausível pensar que, ao sofrer superoxidação, o polímero passa de um estado condutor para um estado isolante, perdendo parte de suas

propriedades condutoras. Contudo, a velocidade de mudança é bem menor, pois para que o filme se degradasse de forma visível foram necessários 20 min num potencial 110 mV acima da janela de potencial usual do polímero. Por outro lado, ao se polarizar o filme num potencial abaixo de 400 mV, mas ainda dentro da janela de potencial de estudo, a mudança foi praticamente instantânea.

Chama-se atenção ainda, ao fato que nem todas as propriedades puderam ser melhoradas sem que houvesse a piora de alguma delas. Assim, a escolha da melhor síntese a ser utilizada, dependerá da aplicação a qual o filme se destinará, pois cada uma resultará em um conjunto de valores de propriedades distintas do filme polimérico.

CAPÍTULO 7 - PERSPECTIVAS FUTURAS

O trabalho aqui apresentado iniciou-se com uma série de propostas e objetivos, os quais foram alcançados. Contudo, como ocorre geralmente com trabalhos de pesquisa científica, ao longo do percurso de desenvolvimento do mesmo, novos questionamentos e dúvidas foram surgindo. Neste sentido, esta seção visa fazer uma projeção das novas ações que devem ser tomadas para um entendimento mais completo dos resultados obtidos.

Como foi discutido, houve a observação de uma mudança na velocidade de variação de diversos parâmetros próximo ao tempo de 120 min, assim, se faz necessário uma melhor caracterização eletroquímica nesta região de tempo, ou seja, um tempo de aquisição de dados menor que 20 min.

Alguns dos parâmetros dos espectros de impedância tiveram que ser interpretados de uma nova forma, também com coerência física, para explicar as mudanças que foram observadas. Contudo, para fortalecer as ideias levantadas é preciso que outras medidas eletroquímicas e fotoeletroquímicas sejam feitas. Neste sentido, propõe-se então utilizar também medidas de fotocorrente, para melhor relacionar o número de portadores de carga estimados com as variações observadas. Bem como, de microbalança eletroquímica de cristal de quartzo, para se estudar como o processo de transporte de massa para o interior das cadeias poliméricas é afetado pelo envelhecimento.

Foi constatado, por meio dos parâmetros das caracterizações eletroquímicas, que houve importantes mudanças morfológicas ao longo do processo de envelhecimento eletroquímico acelerado dos filmes de poli(3-hexiltiofeno). Contudo, é preciso fazer um acompanhamento por imagem para que seja confirmada essa variação morfológica e ainda mais, evidenciada qual mudança seria essa.

Uma outra proposta, que já foi iniciada, é que sejam feitas medidas de impedância eletroquímica de forma que somente o polímero, imerso na solução de estudo, fizesse o contato entre dois eletrodos, o trabalho e o

referência/contra eletrodo, assim as mudanças observadas seriam apenas referentes ao polímero, sem interferência de processos de transferência de carga e dupla camada elétrica.

CAPÍTULO 8 - REFERÊNCIAS

- [1] STEFANO, F. A questão hidrelétrica no Brasil. National Geographic - Edição Especial Energia, 2012.
- [2] VENTURA FILHO, A. Energia elétrica no brasil: contexto atual e perspectivas. Disponível em: <<http://interessenacional.uol.com.br/2013/04/energia-eletrica-no-brasil-contexto-atual-e-perspectivas/>>. Acesso em: 28 maio. 2014.
- [3] ARICÒ, A. S.; BRUCE, P; SCROSATI, B; TARASCON, J. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices. *Nature Materials*, 4 (5): 366–77, 2005.
- [4] LI, G. R.; XU, H; FENG, J; TONG, X; SU, C. Electrochemical synthesis of nanostructured materials for electrochemical energy conversion and storage. *Nanoscale*, 5 (10): 4056–69, 2013.
- [5] SPANGGAARD, H. e KREBS, F. C. A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 83 (2-3): 125–146, 2004.
- [6] JANNAT, A.; RAHMAN, M. F. e KHAN, M. S. H. A review study of organic photovoltaic cell. *International Journal of Scientific & Engineering Research*, 4 (1): 1–6, 2013.
- [7] PRON, A. e RANNOU, P. Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors. *Progress in Polymer Science*, 27 (1): 135–190, 2002.
- [8] SHIRAKAWA, H. Nobel Lecture: the discovery of polyacetylene film—the dawning of an era of conducting polymers. *Reviews of Modern Physics*, 73 (3): 713–718, 2001.
- [9] FAEZ, R.; REIS C.; PAOLI, M-A; RUGGERI, G.; KOSIMA, O. K.; FREITAS, P. Polímeros condutores. *Química Nova na Escola*, **11**: 13–18, 2000.
- [10] SHIRAKAWA, H.; IKEDA, S. Infrared spectra of poly(acetylene). *Polymer Journal*, 2 (2): 231–244, 1971.
- [11] SHIRAKAWA, H. ; CHIANG, C. K.; FINCHER, C. R.; PARK, Y. W.; HEEGER, A. J.; LOUIS, E. J. GAU, S. C.; MACDIARMID, A. G. Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Physical Review Letters*, **39**: 1098–1101, 1977.

- [12] QUINTANILHA, R. Montagem De Um Dispositivo Electrocrômico Constituído Por Poli(O-Metoxianilina) E Óxido De Tungstênio. Curitiba, Programa de Pós-Graduação em Química - UFPR, 2010. Dissertação de mestrado.
- [13] MATTOSO, L. Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades. Química Nova, 19 (4): 388–399, 1996.
- [14] KAERIYAMA, K. Conductive Polymers: Synthesis and Electrical Properties. In: NALWA, H. S. (Ed.). Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymer, Vol. 2. 2nd. ed.: Wiley, 1997. p. 888.
- [15] FOSSATTI, D.; SILVA, W. J.; MELLO, R. M. Q. Electrochromism and conductivity of sulfonated polyaniline films in propylene carbonate. Mediterranean Journal of Chemistry, 1 (4):180–191, 2011.
- [16] SILVA, D. C. Síntese Eletroquímica De Filmes Finos De Polímeros E Derivados Para Aplicação Em Dispositivos Fotovoltaicos. Curitiba, Programa de Pós-Graduação em Química - UFPR, 2012. Dissertação de mestrado.
- [17] SKOTHEIM, T. A.; ELSNBAUMER, R. L. e REYNOLDS, J. R. EDS Handbook of conducting polymers. 2nd. ed. New York, 1998.
- [18] PAOLI, M-A. e ZOPPI, R. Aplicações tecnológicas de polímeros intrinsecamente condutores: perspectivas atuais. Química Nova, 16 (6): 560–569, 1993.
- [19] HOLZE, R. e WU, Y. P. Intrinsically conducting polymers in electrochemical energy technology: trends and progress. Electrochimica Acta, 122 (10):93-107, 2013.
- [20] MAIA, D. J.; PAOLI, M-A. de; ALVES, O. L. Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. Química Nova, 23 (2): 204–215, 2000.
- [21] TOMA, H. E. Ligação Química: abordagem clássica ou quântica? Química Nova na Escola, 6: 8–12, 1997.
- [22] BREDAS, J. L. e STREET, G. B. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. Accounts of Chemical Research, 18 (10): 309–315, 1985.
- [23] SAKELLIS, I.; PAPATHANASSIOU, A. N.; GRAMMATIKAKIS, J. Transformation of polarons to bipolarons in disordered matter. Applied Physics Letters, 92: 22-32, 2008.

- [24] PAASCH, G.; SCHEINERT, S.; PETR, A.; DUNSCH, L. Bipolarons or polaron pairs in conducting polymers: Equilibrium and kinetics. *Russian Journal of Electrochemistry*, 42 (11): 1161–1168, 2006.
- [25] SATO N. Electrode Potential. *Electrochemistry at Metal and Semiconductor Electrodes*. [S.l.]: Elsevier, 1998. p. 87–117.
- [26] SATO, N. Semiconductor Photoelectrodes. *Electrochemistry at Metal and Semiconductor Electrodes*. [S.l.]: Elsevier, 1998. p. 325–371.
- [27] KRISHNAN RAJESHWAR. Fundamentals of Semiconductor Electrochemistry and Photoelectrochemistry. In: BARD, A. J. (Ed.). *Encyclopedia of Electrochemistry*. 2nd. ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.
- [28] BOTT, A. W. e PH, D. *Electrochemistry of Semiconductors*. 3: 87–91, 1998.
- [29] BARD, A. J. e FAULKNER, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2nd. ed. New York: Wiley, 2000. p. 864
- [30] KANETO, K.; YOSHINO, K. e INUISHI, Y. Electrical and optical properties of polythiophene prepared by electrochemical polymerization. *Solid State Communications*, 46 (5): 389–391, 1983.
- [31] WALTMAN, R. J.; BARGON, J. e DIAZ, A. F. Electrochemical studies of some conducting polythiophene films. *The Journal of Physical Chemistry*, 87 (8): 1459–1463, 1983.
- [32] KANETO, K.; YOSHINO, K. e INUISHI, Y. Characteristics of electro-optic device using conducting polymers, polythiophene and polypyrrole films. *Japanese Journal of Applied Physics*, 22 (7): L412–L414, 1983.
- [33] LECLERC, M. e FAID, K. Electrical and optical properties of processable polythiophene derivatives: structure-property relationships. *Advanced Materials*, 9 (14): 1087–1094, 1997.
- [34] RONCALI, J. Conjugated poly(thiophenes): synthesis, functionalization, and applications. *Chemical Reviews*, 92 (4): 711–738, 1992.
- [35] WANG, H.-J.; CHEN, C.-P. e JENG, R.-J. Polythiophenes comprising conjugated pendants for polymer solar cells: a review. *Materials*, 7 (4): 2411–2439, 2014.

- [36] KIM, Y. COOK, S.; TULADHAR, S. M. CHOULIS, A. S.; NELSON, J.; DURRANT, J. R.; BRADLEY, D. D. C. A strong regioregularity effect in self-organizing conjugated polymer films and high-efficiency polythiophene: fullerene solar cells. *Nature Materials*, 5 (3): 197–203, 2006.
- [37] KABASAKALOGLU, M. Electrochemical properties of polythiophene depending on preparation conditions. *Applied Surface Science*, 152 (1-2): 115–125, 1999.
- [38] ALVES, M. R. de A.; CALADO, H. D. R.; MATENCIO, T. DONNICI, C. L. Oligômeros e polímeros derivados do tiofeno: síntese e aplicações. *Química Nova*, 33 (10): 2165–2175, 2010.
- [39] JEFFRIES-EL, M. e MCCULLOUGH, R. D. Dong, S Zhang, W. In: SKOTHEIM, T. A.; REYNOLDS, J. R. (Eds.). *Conjugated polymers: theory, synthesis, properties, and characterization*. Third Edit ed. New York: CRC Press, 2006. p. 348–396.
- [40] LI, G.; YAO, Y.; YANG, Y. Investigation of annealing effects and film thickness dependence of polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene). *Journal of Applied Physics*, 98 (4): 043704, 2005.
- [41] ZHOU, E.; CONG, J; HASHIMOTO, J.; TAJIMA, K. Introduction of a conjugated side chain as an effective approach to improving donor–acceptor photovoltaic polymers. *Energy & Environmental Science*, 5 (12): 9756, 2012.
- [42] ORIMO, A.; MASUDA, K.; HONDA, S.; BENTEN, H.; ITO, S.; OHKITA, H.; TSUJI, H. Surface segregation at the aluminum interface of poly(3-hexylthiophene)/fullerene solar cells. *Applied Physics Letters*, 96 (4): 43305, 2010.
- [43] YAO, Y.; LI, G.; YANG Y.; XU, Z. Effects of Solvent Mixtures on the Nanoscale Phase Separation in Polymer Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, 18 (12): 1783–1789, 2008.
- [44] KOOISTRA, F. B. Increasing the open circuit voltage of bulk-heterojunction solar cells by raising the LUMO level of the acceptor. *Organic letters*, 9 (4): 551–4, 2007.
- [45] GARCIA-BELMONTE, G.; MUNAR, A.; BAREA, E. M; BISQUERT, J. Charge carrier mobility and lifetime of organic bulk heterojunctions analyzed by impedance spectroscopy. *Organic Electronics*, 9 (5): 847–851, 2008.
- [46] BISQUERT, J.; GARCIA-BELMONTE, G.; MUNAR, A.; BAREA, E. M;. Band unpinning and photovoltaic model for P3HT:PCBM organic bulk

heterojunctions under illumination. *Chemical Physics Letters*, 465 (1-3): 57–62, 2008.

[47] SU, Y.-W.; LAN, S.-C. e WEI, K.-H. Organic photovoltaics. *Materials Today*, 15 (12): 554–562, 2012.

[48] ZHOU, H.; YANG, L. STUART, A. C.; PRICE, S.; LIU, S.; YOU, W. Development of fluorinated benzothiadiazole as a structural unit for a polymer solar cell of 7 % efficiency. *Angewandte Chemie*, 50 (13): 2995–8, 2011.

[49] HE, Z.; ZHONG, C.; SU, S.; XU, M.; CAO, Y.; WU, H. Enhanced power-conversion efficiency in polymer solar cells using an inverted device structure. *Nat Photon*, 6 (9): 591–595, 2012.

[50] TOURILLON, G. Stability of Conducting Polythiophene and Derivatives. *Journal of The Electrochemical Society*, 130 (10): 2042, 1983.

[51] HARADA, H.; FUCHIGAMI, T. e NONAKA, T. Degradation and its prevention, and the deactivation and reactivation of electroactive polythiophene films during oxidation/reduction cycles. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 303 (1-2): 139–150, 1991.

[52] WANG, J. IR spectroelectrochemical investigations of solvent roles in deactivation of poly(3-methylthiophene) films. *Electrochimica Acta*, 42 (16): 2545–2554, 1997.

[53] REFAEY, S. A. M.; SCHWITZGEBEL, G. e SCHNEIDER, O. Electrochemical impedance studies on oxidative degradation, overoxidative degradation, deactivation and reactivation of conducting polymers. *Synthetic Metals*, 98 (3): 183–192, 1999.

[54] OLDHAM, K. B.; MYLAN, J. C. e BOND, A. M. *Electrochemistry With Periodic Signals. Electrochemical Science and Technology*. 2nd. ed. United Kingdom: Wiley, 2013. p. 303–328.

[55] MACDONALD, R. J. e KENAN, W. R. *Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems*. 1st. ed. [S.l.]: Wiley-Interscience, 1987. p. 368

[56] RANGLES, J. E. B. Kinetics of rapid electrode reactions. *Discussions of the Faraday Society*, 1: 11-19, 1947.

[57] MEYERS, J. P.; DOYLE, M.; DARLIN, R. M.; NEWMAN, J. The Impedance Response of a Porous Electrode Composed of Intercalation Particles. *Journal of The Electrochemical Society*, 147 (8): 2930-2940, 2000.

- [58] SCHLESINGER, M. *Modern Aspects of Electrochemistry*. New York, NY: Springer New York, 2009.
- [59] LEVIE, R. DE. The influence of surface roughness of solid electrodes on electrochemical measurements. *Electrochimica Acta*, 10 (2): 113–130, 1965.
- [60] LEVIE, R. DE. Fractals and rough electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 281 (1-2): 1–21, 1990.
- [61] SHOAR ABOUZARI, M. R. et al. On the physical interpretation of constant phase elements. *Solid State Ionics*, 180 (14-16): 922–927, 2009.
- [62] SADKOWSKI, A. On the ideal polarisability of electrodes displaying cpe-type capacitance dispersion. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 481 (2): 222–226, 2000.
- [63] LÁNG, G. e HEUSLER, K. . Comments on the ideal polarisability of electrodes displaying cpe-type capacitance dispersion. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 481 (2): 227–229, 2000.
- [64] ZOLTOWSKI, P. Comments on the paper “On the ideal polarisability of electrodes displaying cpe-type capacitance dispersion” by A. Sadkowski. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 481 (2): 230–231, 2000.
- [65] SADKOWSKI, A. Response to the “Comments on the ideal polarisability of electrodes displaying cpe-type capacitance dispersion” by G. Láng, K.E. Heusler. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 481 (2): 232–236, 2000.
- [66] ZOLTOWSKI, P. On the electrical capacitance of interfaces exhibiting constant phase element behaviour. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 443 (1): 149–154, 1998.
- [67] LÁNG, G. e HEUSLER, K. E. Remarks on the energetics of interfaces exhibiting constant phase element behaviour. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 457 (1-2): 257–260, 1998.
- [68] FICK, A. Ueber Diffusion. *Annalen der Physik und Chemie*, 170 (1): 59–86, 1855.
- [69] BISQUERT, J.; GARCIA-BELMONTE, G. ; BUENO, P.; SANTIAGO, F. F. Theoretical models for ac impedance of finite diffusion layers exhibiting low frequency dispersion. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 475 (2): 152–163, 1999.

- [70] BISQUERT, J.; GARCIA-BELMONTE, G.; BUENO, P.; LONGO, E. BULHÕES, L. O. S. Impedance of constant phase element (CPE)-blocked diffusion in film electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 452 (2): 229–234, 1998.
- [71] BISQUERT, J. e COMPTE, A. Theory of the electrochemical impedance of anomalous diffusion. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 499 (1): 112–120, 2001.
- [72] GARCIA-BELMONTE, G.; BISQUERT, J.; SANTIAGO, F. F.; YAMASHITA, M.; PEREIRA, E. C. Frequency dispersion in electrochromic devices and conducting polymer electrodes: A generalized transmission line approach. *Ionics*, 5 (1-2): 44–51, 1999.
- [73] BISQUERT, J.; GARCIA-BELMONTE, G.; SANTIAGO, F. F.; FERRIOLS, N.; YAMASHITA, M.; PEREIRA, E. C. Application of a distributed impedance model in the analysis of conducting polymer films. *Electrochemistry Communications*, 2 (8): 601–605, 2000.
- [74] FLETCHER, S. An electrical model circuit that reproduces the behaviour of conducting polymer electrodes in electrolyte solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 337 (1-2): 127–145, 1992.
- [75] FLETCHER, S. Contribution to the theory of conducting-polymer electrodes in electrolyte solutions. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 89 (2): 311-320, 1993.
- [76] BONDARENKO, A. S. e RAGOISHA, G. A. Variable Mott-Schottky plots acquisition by potentiodynamic electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 9 (12): 845–849, 2005.
- [77] ALBERY, W. J.; O'SHEA, G. J. e SMITH, A. L. Interpretation and use of Mott-Schottky plots at the semiconductor/electrolyte interface. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 92 (20): 4083, 1996.
- [78] GELDERMAN, K.; LEE, L. e DONNE, S. W. Flat-band potential of a semiconductor: using the mott-schottky equation. *Journal of Chemical Education*, 84 (4): 685, 2007.
- [79] FORNER, A. A. C. Magnetismo A Temperatura Ambiente Em Polímeros Sintetizados Eletroquimicamente. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2003. Tese de Doutorado.

- [80] CHAO, F.; COSTA, M. e TIAN, C. Different steps in electrodeposition of poly(3-methylthiophene) films on platinum electrodes studied by ellipsometry, SEM and AFM techniques. *Synthetic Metals*, 53 (2): 127–147, 1993.
- [81] MCCULLOUGH, R. D. e WILLIAMS, S. P. Toward tuning electrical and optical properties in conjugated polymers using side-chains: highly conductive head-to-tail, heteroatom functionalized polythiophenes. *Journal of the American Chemical Society*, 115 (24): 11608–11609, 1993.
- [82] LOUARN, G. Raman Spectroscopic Studies of Regioregular Poly(3-alkylthiophenes). *The Journal of Physical Chemistry*, 100 (30): 12532–12539, 1996.
- [83] PLIETH, W. J.; ZERBINO, J. e LAHMANN, C. Examination of electrically conducting films of poly(2,5-thiophenediyl) by cyclic voltammetry and ellipsometry Part II. **214**: 213–224, 1989.
- [84] ZERBINO, J.; PLIETH, W. J. e KOSSMEHL, G. Ellipsometric examination of electrically conductive films of polythiophenes. **260**: 361–372, 1989.
- [85] BOIX, P. P.; GARCIA-BELMONTE, G. ; PACIOS, R. Kinetics of occupancy of defect states in poly(3-hexylthiophene):fullerene solar cells. *Thin Solid Films*, 520 (6): 2265–2268, 2012.
- [86] GARCIA-BELMONTE, G.; MUNAR, A.; BAREA, E. M.; BISQUERT, J.; UGARTE, I.; PACIOS, R. Charge carrier mobility and lifetime of organic bulk heterojunctions analyzed by impedance spectroscopy. *Organic Electronics*, 9 (5): 847–851, 2008.
- [87] ALOUI, W.; LTAIEF, A. e BOUAZIZI, A. Electrical impedance studies of optimized standard P3HT:PC70BM organic bulk heterojunctions solar cells. *Superlattices and Microstructures*, **75**: 416–423, 2014.