Preparação de Eletrodos Com Polímeros Condutores e Aplicação como Sensores

Felipe Zahrebelnei (PROVIC), Cristiane A. Erdmann (coorientadora), Paulo Henrique de Souza Picciani (coautor), Karen Wohnrath (Orientador), lipezahrebelnei@gmail.com : karen.woh@gmail.com.

Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Química.

1.06.02.06-2 Físico Química Inorgânica

Palavras-chave: PEDOT, P3HT, politiofeno, junção p-n.

Resumo

O presente resumo descreve a produção e caracterização de eletrodos baseados em nanopartículas de ouro (AuNPs) e polímeros condutores poli(3,4-etilenodioxitiofeno), PEDOT, e poli(3-hexiltiofeno), P3HT, com potencial aplicação como sensores. Primeiramente foi obtido o sistema PEDOT|AuNPs|PT, sobre o substrato ITO, pelo processo de deposição e polimerização por amperometria. Também obteve a plataforma com P3HT, a saber P3HT|PEDOT e P3HT|AuNPs|PEDOT, P3HT|PEDOT|AuNPs e P3HT|AuNPs|PEDOT|AuNPs. As plataformas foram caracterizadas por voltametria cíclica, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), FTIR, espectroscopia UV-Vis e FEG. A EIE também foi realizada com aplicação de potenciais variados para a verificação da formação de uma junção p-n e a troca de cargas entre esta junção.

Introdução

Dentre os polímeros existem os polímeros condutores, os quais apresentam considerável capacidade de conduzir corrente elétrica. Os polímeros condutores também podem ser chamados de polímeros conjugados porque são formados por cadeias contendo duplas ligações C=C alternadas, criado um fluxo (corrente). Diferentes dispositivos de variadas arquiteturas podem ser montados a partir de polímeros condutores. Com o passar do tempo várias classes de polímeros condutores foram sendo preparadas como os poliacetilenos, polipirróis, politiofenos e polianilinas, sendo amplamente estudadas as suas propriedades elétricas, magnéticas e ópticas para aplicação em diversas áreas (WEI, 1991). Os mesmos vêm sendo amplamente utilizados como constituintes de células solares devido ao seu baixo custo e flexibilidade (NASYBULIN, 2011). Também existe uma crescente utilização destes polímeros em dispositivos sensores eletroquímicos e transistores.
Dentro da classe dos polímeros existem o politiofeno (PT), formado a partir do monômero tiofeno, o qual é um heterociclo sulfurado com ligações duplas alternadas. O PEDOT, poli(3,4-etilenodioxitiofeno), também se destaca por apresentar comportamento anfifílico, transportador de vacâncias (cargas positivas), boa processabilidade além de formar dispersões estáveis em água (GROENENDAAL, 2000). Outro polímero de destaque é o P3HT, poli(3-hexiltiofeno) o qual apresenta alta condutividade e alta massa molar.
Uma das mais importantes interfaces na área dispositivos eletrônicos é a obtenção de junções tipo p-n, ou seja, de um semicondutor do tipo p e outro semicondutor do

tipo n. As junções do tipo p-n podem ser obtidas com o uso de tiofenos (BRUCE, 2015). Esse tipo de interface pode ser utilizado como sensor eletroquímico, podendo ser otimizado com a utilização de nanopartículas de ouro (AuNPs).
O objetivo deste trabalho é sintetizar e caracterizar dispositivos de junção p-n utilizando polímeros condutores da classe dos tiofenos, com associação de polímeros distintos, auxiliados ou não por nanopartículas de ouro (AuNPs)

Materiais e Métodos

Para o estudo de junção p-n foram montados os sistemas ITO|PEDOT-AuNPs-PT, ITO|P3HT-PEDOT, ITO|P3HT-AuNPs-PEDOT, ITO|P3HT-PEDOT-AuNPs e ITO|P3HT-AuNPs-PEDOT-AuNPs, onde foi utilizado como substrato o ITO (vidro com uma das faces recobertas com óxido de titânio dopado com índio). Os sistemas foram montados em forma de camadas poliméricas sobrepostas uma sobre a outra, com ou sem a presença de AuNPs entre ou sobre elas.
Para a eletrodeposição do PEDOT uma área fixa do ITO foi imersa na solução do monômero EDOT e utilizando um potenciostato, a partir da técnica amperometria, o substrato ITO foi submetido à aplicação de um potencial constante de 1,2 V por 30s.
A eletrodeposição das AuNPs foi feita através da imersão do filme de interesse em uma solução de HAuCl4 na concentração de 1 mM, dependendo do dispositivo a ser montado, preparada em solução tamponante PBS, e o mesmo foi submetido a um potencial constante de -0,3V por 30s. A eletropolimerização do PT foi realizada através da imersão do filme em uma solução do monômero tiofeno 0,4mol L-1 em eletrólito 0,1mol L-1 perclorato de lítio (LiClO4) dissolvido em acetonitrila. A fim de obter o sistema ITO/PEDOT-AuNPs-PT, aplicou-se um potencial constante de 1,8V por cerca de 600 s.
A deposição do P3HT sobre o ITO foi realizada com o polímero solubilizado em tolueno com concentração de 15mg de P3HT em 1mL de tolueno. A mistura do polímero com o solvente foi aquecida a 80°C para a completa solubilização. Posteriormente uma alíquota de 20µL foi colocada sobre o ITO e rotacionada em um spin coater por 3 minutos para a evaporação completa do solvente.
A caracterização inicial da superfície das etapas de montagem do sistema ITO/PEDOT-AuNPs-PT foi realizada por capturas de imagens através do Microscópio Eletrônico de Varredura, FEG. Realizou-se também a análise por espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier, FTIR, análise de espectroscopia de absorção em um espectrofotômetro UV-Vis. As etapas de montagem desse sistema também foram caracterizadas pela técnica de voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos com variação de potencial entre -0,8 e 0,9 V, velocidade de varredura de 0,1 V/s no eletrólito PBS na presença de 1 mmol L-1 de K4Fe(CN)6 / K3Fe(CN)6, como molécula sonda. A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foi realizada no eletrólito PBS na presença de 1 mmol L-1 de K4Fe(CN)6 / K3Fe(CN)6.
Por fim, realizou-se espectroscopia de impedância eletroquímica aplicando-se potenciais variados (de -0,4 a 0,8 V com intervalo de 0,2 V) no eletrodo de trabalho e realizando a medida a fim de analisar a transferência de cargas da junção p-n.
Para os demais sistemas e suas etapas de formação foi realizada a técnica de EIE, bem como a varredura de potencial.

Resultados e Discussão

A caracterização da superfície de cada etapa do dispositivo ITO/PEDOT-AuNPs-PT foi realizada através da captura de imagens através do Microscópio Eletrônico de Varredura, FEG, cujas imagens são ilustradas na Figura1.

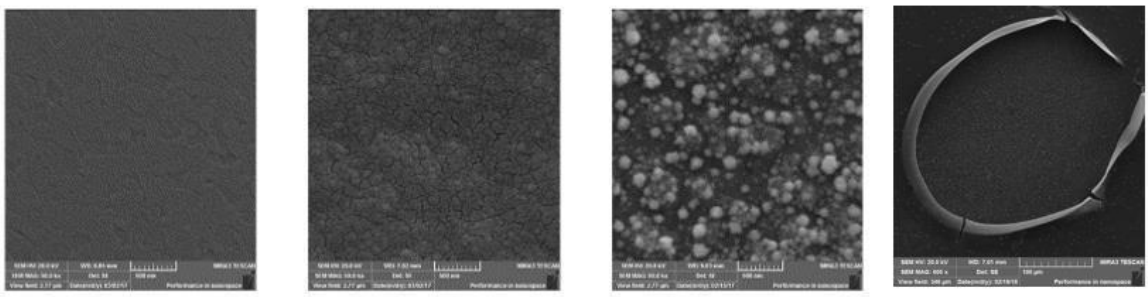


Figura 1 – Imagens obtidas com microscópio eletrônico de varredura (FEG)

Nota-se dessas imagens que a rugosidade do ITO (Figura 1a) é alterada após a etapa de eletrodeposição do filme PEDOT (Figura 1b), do mesmo modo que depois da eletrodeposição das AuNPs (Figura 1c). Observaram-se partículas com tamanhos próximos a 100 nm indicando a formação das AuNPs sobre o filme de PEDOT. Na Figura 1d observa-se a formação de um filme fino que recobre parte das AuNPs indicando a possível formação do filme de politiofeno sobre o PEDOT-AuNPs (ITO/PEDOT-AuNPs-PT). Realizou-se medidas de FTIR e UV-Vis (dados não mostrados) onde foi possível observar a presença de bandas características ao PEDOT e ao Tiofeno em 1523, 1479 e 1330 cm^{-1} atribuídas ao estiramento C=C e C-C do anel tiofênico e 980, 694 e 838 cm^{-1} atribuídas à ligação C-S do anel tiofênico. No espectro de UV-Vis do filme ITO/PEDOT observou-se uma banda em 255 nm atribuída ao PSS, outras bandas não puderam ser identificadas devido a sua sobreposição. Esse sistema ainda foi caracterizado eletroquimicamente onde observou-se um aumento na corrente de 0,56 para 0,89 μA (Ipa) ao se eletrodepositar AuNPs sobre o filme ITO/PEDOT, indicando que as AuNPs melhoram o dispositivo, pois atuam eletrocataliticamente. Observou-se também uma diminuição da corrente ao se eletropolimerizar PT na superfície de ITO/PEDOT-AuNPs (de 0,89 para 0,51 μA), sendo este um indício de presença de PT, já que o mesmo é menos condutor que o PEDOT (MEDEIROS, 2012). Os filmes também foram caracterizados por EIE corroborando com os resultados obtidos por voltametria cíclica, pois houve um aumento na resistência após a eletropolimerização do PT em relação ao filme ITO/PEDOTAuNPs (de 207 Ohm para 14,1 kOhm), sendo um indício da real presença deste na superfície do filme. Em relação ao estudo da junção p-n, a mesma foi confirmada pois a mesma apresentou um potencial de corte em 2,5V.

Os filmes ITO|P3HT-PEDOT, ITO|P3HT-AuNPs-PEDOT, ITO|P3HT-PEDOT-AuNPs e ITO|P3HT-AuNPs-PEDOT-AuNPs foram caracterizados por EIE cujos resultados de resistência a transferência de carga estão na Tabela 1.

Na caracterização por EIE sendo aplicado um potencial, para se analisar a formação da junção p-n, observou-se que todos os sistemas apresentaram um potencial de corte distinto, ou seja, os potenciais em que a transferência de carga é facilitada (Tabela 1).

Tabela 1 – Dados de resistência à transferência de carga e de potencial de corte para os sistemas com P3HT e suas etapas

Plataforma	Resistência (Ohm)	Potencial de corte (V)
ITO|P3HT (etapa)	$1,06x10^5$	Não há a formação de junção p-n. (etapa)
ITO|P3HT-AuNPs (etapa)	14583	
ITO|P3HT-PEDOT	10800	-2,177
ITO|P3HT-AuNPs-PEDOT	349,82	-0,9719
ITO|P3HT-PEDOT-AuNPs	2769,5	-1,2891
ITO|P3HT-AuNPs-PEDOT-AuNPs	1422,4	-0,4063

Para todos os sistemas observou-se a importância das AuNPs na estrutura do dispositivo, pois a presença da mesma diminui a resistência a transferência de carga, conforme pode-se observar na Tabela 1. Em relação a junção p-n, em todos dispositivos formados houve um potencial de corte evidenciando a formação de uma junção p-n, e pode-se observar que a presença de AuNPs na estrutura do dispositivo faz com que o potencial fique mais próximo de 0,0 V em relação aos demais dispositivos, melhorando o mesmo.

Conclusões

Podemos concluir que houve a formação de cada uma das camadas dos sistemas ITO|PEDOT-AuNPs-PT sendo evidenciado por caracterização morfológica, espectroscópica e pelo aumento da resistência à transferência de carga. Em relação a junção p-n observou-se que o potencial ideal em que ocorre a transferência de carga entre as camadas é de 2,5 V. Em relação aos sistemas envolvendo o polímero P3HT a eletrodeposição do PEDOT fica evidenciada ao observarmos a diminuição dessa resistência após a deposição do mesmo sobre o P3HT. Também se conclui que a presença de AuNPs, em todos os casos, facilita a transferência de carga, ao observar-se um maior valor de corrente e menor valor de resistência à transferência de carga em relação a sistemas sem a presença das mesmas. Em relação a junção p-n desses sistemas observou-se que a presença de AuNPs no dispositivo deixa o potencial ideal para a transferência de carga mais próximo de 0,0 V em relação ao dispositivo sem AuNPs.

Agradecimentos

PET-MEC, C-Labmu, GDEM.

Referências

BRUCE, J.P.; OLIVER, D.R.; LEWIS, N.S.; FREUND, MICHAEL, S. Electrical Characteristics of the Junction between PEDOT:PSS and Thiophene-Functionalized Silicon Microwires. ACS Appl. **Mater. Interfaces**, v. 7, p. 27160−27166, 2015.

GROENENDAAL, L., JONAS, F.; FREITAG, D.; PIELARTZIK, H.; REYNOLDS, J. R. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future. **Adv. Mater**., v. 12, No. 7, p. 481- 494, 2000.

NASYBULIN, E.;FEINSTEIN, J.;COX, M.;KYMISSIS, I.;LEVON, K. Electrochemically prepared polymer solar cell by three-layer deposition of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(2,2• Œ-bithiophene)/fullerene (PEDOT/PBT/C60). **Polymer**, v. 52, n. 16, p. 3627-3632, 2011.

WEI, Y.; Chan, Jing, C-C. Tian,; Jang, G-W.; Hsueh, K.F. Electrochemical Polymerization of Thiophenes . **Chem. Mater.,** v. 3, No. 5, p. 888–897,1991.