2
Polímeros Condutores

2.1.
Introdução

Polímeros consistem de cadeias longas formadas pela repetição de unidades mais simples, chamadas monômeros. Estes polímeros são em geral materiais orgânicos devido a que são constituídas por átomos de carbono e hidrogênio, e eram conhecidos apenas por serem excelentes isolantes térmicos e elétricos. No entanto, nos últimos anos uma nova área de polímeros orgânicos tem sido desenvolvida, cuja importância esta relacionada à possibilidade de conduzir corrente elétrica.

Os polímeros condutores pertencem à classe dos polímeros conjugados. As cadeias são denominadas conjugadas porque apresentam uma seqüência de ligações simples e duplas alternadas, como é mostrado na Figura 1, resultando em elétrons desemparelhados e delocalizados ao longo da cadeia polimérica. Este fato da origem a uma distribuição aproximadamente contínua de estados energéticos que constituem bandas de energia. Cada ligação dupla (C=C) contém uma ligação "sigma" (σ) que forma uma ligação química forte devido à formação de ligações covalentes entre os átomos de carbono. Por outro lado, esta mesma ligação dupla contém uma ligação "pi" (π) menos localizada e, por isso, mais fraca. Desta forma, os elétrons π em polímeros conjugados são principalmente delocalizados ao longo da cadeia polimérica, ao contrário dos elétrons σ. Assim estes sistemas são, portanto, eletrônicamente falando unidimensionais.

Cadeias poliméricas conjugadas – π é um requerimento básico para que um polímero se torne condutor, onde se encontram os elétrons π dos átomos de carbono e a sobreposição de suas funções de onda. Uma das propriedades destes sistemas conjugados que os fazem teoricamente simples advém do fato que os mesmos permitem uma separação entre elétrons σ e π [6]. Devido à estrutura que apresentam, estes polímeros não são mais isolantes, mas sim semicondutores,

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912923/CB

podendo alguns destes elétrons π (cuja energia de ligação é muito menor que a dos elétrons sigma) serem excitados originando uma pequena condutividade.

A descoberta de que o poliacetileno poderia aumentar drasticamente a sua condutividade, passando de isolante para condutor mediante um processo de oxidação - redução de elétrons também chamados de dopagem – desdopagem, os quais induzem à transição de estado isolante/condutor, através do transporte de íons para o interior e para o exterior da matriz polimérica [59], o que despertou muita atenção nos pesquisadores deste campo. Pesquisas posteriores mostraram que outros polímeros conjugados apresentavam comportamento semelhante [7].

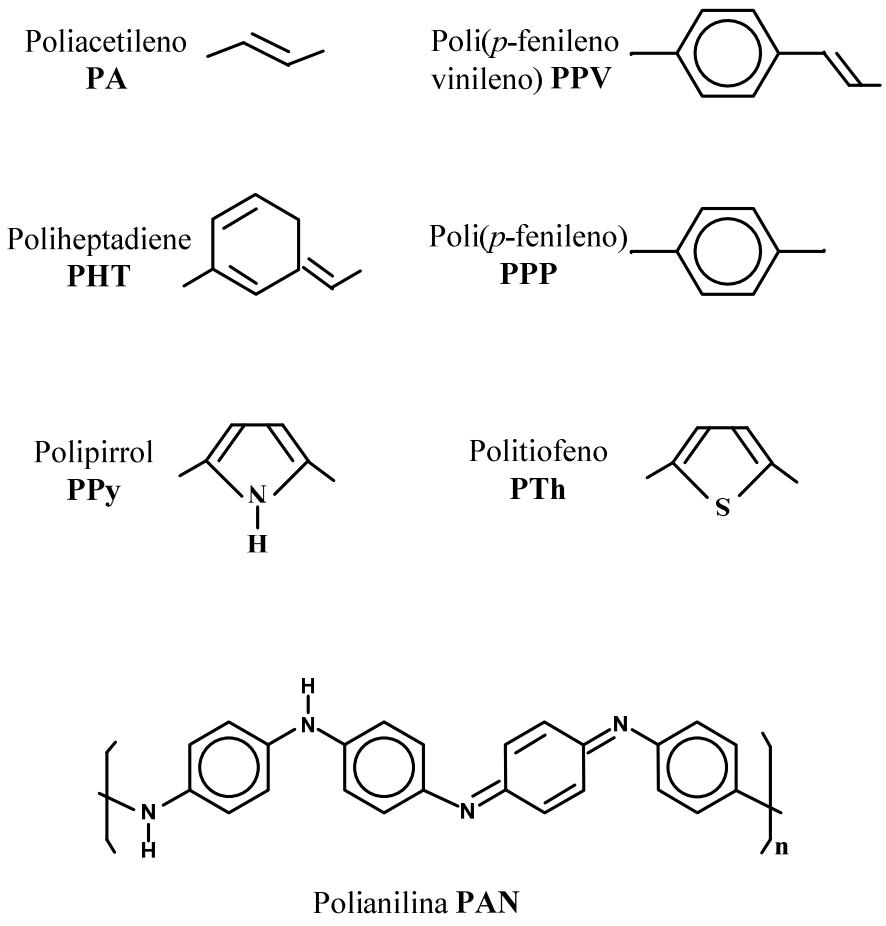


Figura 1. Alguns tipos de polímeros conjugados.

O mecanismo de exposição do polímero a agentes oxidantes ou redutores é conhecido como dopagem, terminologia usada oriunda dos semicondutores inorgânicos. O uso de agentes oxidantes da origem a uma dopagem tipo-*p* e os agentes redutores ao tipo-*n*. A dopagem é reversível [8], assim a cadeia polimérica não é alterada de maneira permanente neste processo.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912923/CB

A figura 2 mostra valores de condutividade para alguns tipos de materiais. Observamos que a maioria dos polímeros é naturalmente isolante, enquanto que a PAN pode passar de um estado semicondutor para um estado condutor através do processo de dopagem, mostrando comportamento metálico. O grau de dopagem em semicondutores inorgânicos é muito baixo (~ décima de mil), enquanto que o grau de dopagem em polímeros condutores pode ser alcançado tão elevado como 50% [57].

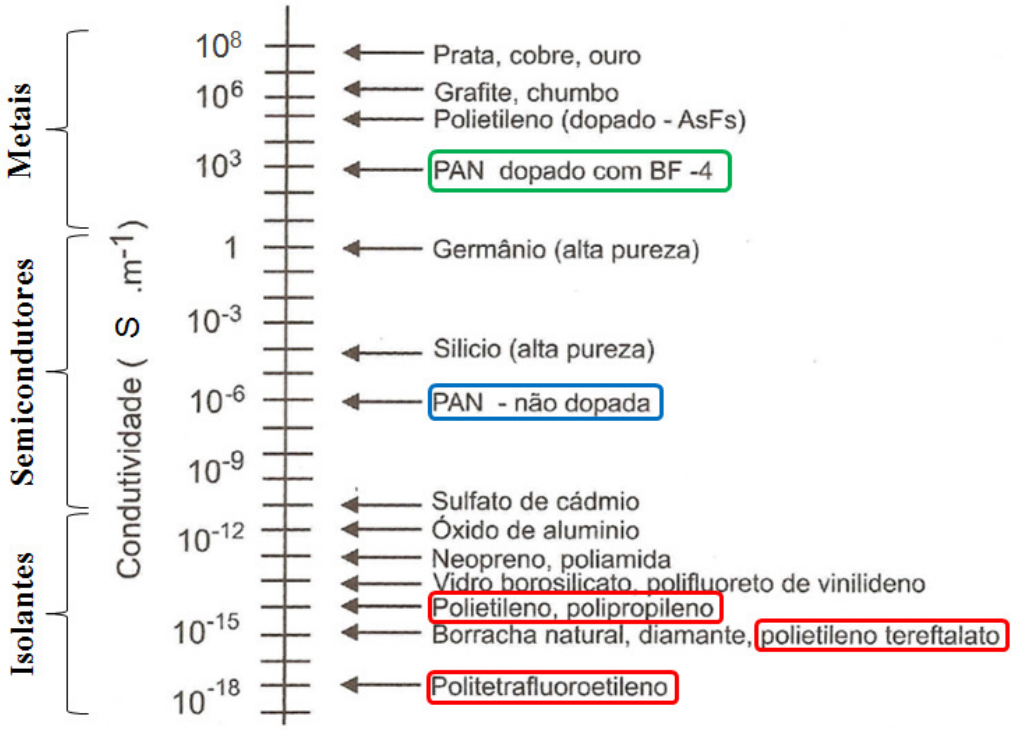


Figura 2. Condutividade elétrica de diferentes tipos de materiais.

Assim a densidade de elétron em polímeros condutores é maior do que os semicondutores inorgânicos; sim embargo a mobilidade de portadores de carga é menor do que os semicondutores inorgânicos devido a defeitos ou pobre cristalinidade. Mediante o ajuste controlado do grau de dopagem, podem se obter diferentes valores de condutividade, variando desde o estado não dopado ou isolante até o estado altamente dopado ou metálico. Hoje em dia existem muitas possibilidades de aplicações envolvendo os polímeros condutores.

A possibilidade de transformar estes sistemas de isolantes para condutores (dopagem/desdopagem) e a flexibilidade de mudar a sua condutividade abriram um campo para aplicações diversas, representando uma alternativa interessante

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912923/CB

aos materiais condutores tradicionalmente utilizados. Assim, podemos encontrar uma ampla gama de trabalhos relacionados ao avanço tecnológico dos polímeros condutores e a sua aplicação como: dispositivos eletrocrômicos, supercapacitores, sensores eletroquímicos, OLEDs, células solares, membranas biomédicas, janelas inteligentes, etc. [18]

2.2. Estrutura Molecular Orgânica

Os polímeros orgânicos conjugados se caracterizam na sua grande maioria, pela estrutura molecular planar. Em moléculas orgânicas, o átomo de carbono – C pode existir em três possíveis estados de hibridização: sp^3, sp^2 e sp. Estes orbitais hibridizados estão envolvidos na construção das ligações σ e ligações π. A seguir será descrita a configuração eletrônica em polímeros conjugados:

- Os orbitais de valência dos átomos de carbono apresentam três orbitais híbridos sp^2 (plano xy), cujos lóbulos principais são co-planares formando um ângulo de 120º entre eles deixando um elétron desemparelhado em cada átomo de carbono (figura 3).

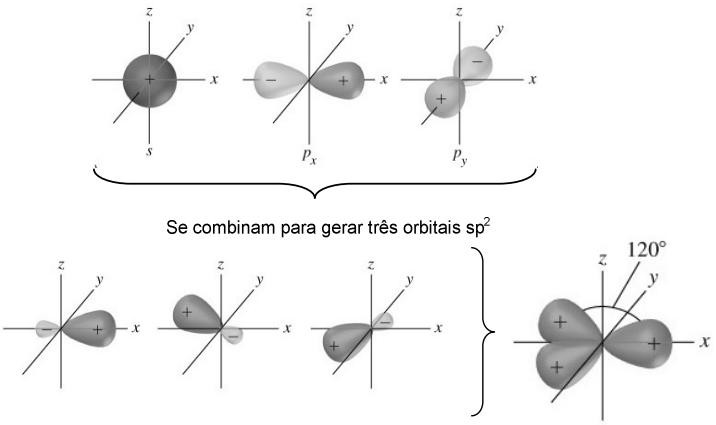


Figura 3. Hibridização sp^2 do átomo de carbono.

- O orbital $2p_z$ tem seu eixo em um plano perpendicular ao plano da cadeia que contém os três orbitais híbridos sp^2. A sobreposição entre dois orbitais p_z em átomos de C vizinhos leva a formação de uma ligação π e resulta em

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912923/CB

elétrons desemparelhados e delocalizados ao longo da cadeia polimérica dando origem a uma distribuição de bandas de energia. A figura 4 mostra a ligação dupla entre dois átomos de carbonos adjacentes, onde a sobreposição de dois orbitais sp^2 forma uma ligação σ e os dois orbitais p_z, a ligação π.

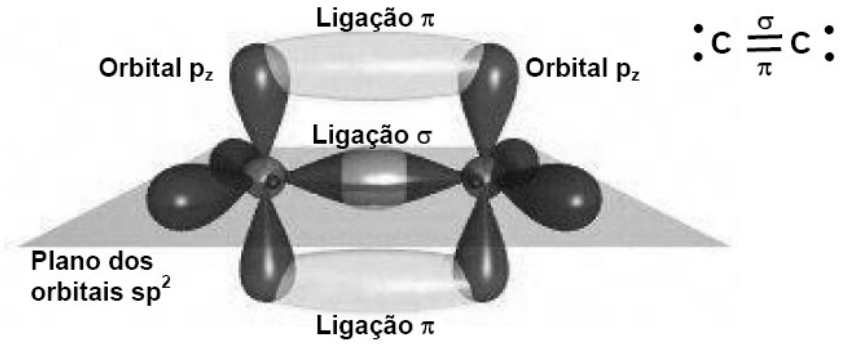


Figura 4. Orbitais híbridos do carbono formando as ligações σ e π

A diferença de simetria dos orbitais sp^2 e p_z, leva à separação dos estados eletrônicos moleculares entre os estados conhecidos como σ e π, que são construídos unicamente a partir de orbitais de mesma simetria. Como as ligações π são mais fracas que as σ, os elétrons das ligações π em sistemas conjugados são espacialmente deslocalizadas e se estendem sobre todo o esqueleto molecular. Ao contrário ocorre com os elétrons das ligações σ que se encontram localizados entre dois átomos de carbono (no estado fundamental). A sobreposição de seus orbitais p_z, formando funções de onda molecular deslocalizadas, é um requisito fundamental para que o polímero seja intrinsecamente condutor. Além disso, orbitais moleculares devem ser parcialmente preenchidos, de modo que haja elétrons livres circulando ao longo da rede.

2.3. Propriedades Eletrônicas e Físicas em Polímeros Conjugados

As propriedades eletrônicas em materiais semicondutores inorgânicos convencionais dependem da sua estrutura da banda. Quando as bandas estão cheias ou vazias, não ocorre condução. Entre estas bandas de energias permitidas

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912923/CB

existe uma região de energia não acessível aos elétrons, denominada de banda ou lacuna de energia proibida, também conhecida pelo termo inglês "*gap*". Se o *gap* é estreito à temperatura ambiente, a excitação térmica de elétrons da banda de valência para a banda de condução dá origem a condutividade. No caso contrário, quando o *gap* é muito grande, a excitação térmica é insuficiente para excitar os elétrons através do *gap* e o sólido se comporta como um isolante (figura 5). Isto é o que acontece nos semicondutores tradicionais inorgânicos.

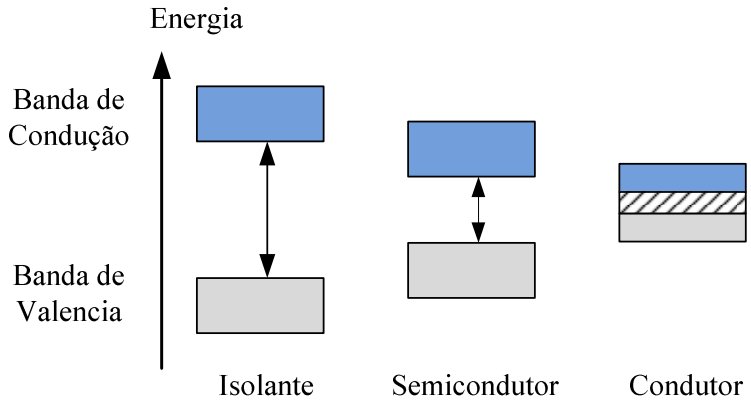


Figura 5. Diagrama de Energia de Bandas em um sólido.

Entretanto, para sistemas unidimensionais como são os polímeros condutores, as cadeias podem minimizar eficientemente sua energia introduzindo ligações alternadas (simples e duplas) [9,10], o que causa a limitação da extensão da deslocalização eletrônica ao longo da cadeia e abre um *gap* de energia no nível de Fermi (*gap* de Peierls) criando uma banda de valência completamente preenchida e uma banda de condução vazia. A alternância nas distâncias entre os átomos forma um orbital ligante e outro antiligante. Na ligação dupla entre carbonos adjacentes são formados quatro orbitais, os orbitais ligantes σ e π e os orbitais antiligantes σ^* e π^*.

A diferença de energia entre o orbital molecular ocupado de maior energia, o orbital sigma ligante (σ), e o orbital molecular desocupado de menor energia, o orbital sigma antiligante (σ^*), é grande. Já a diferença de energia entre o orbital π ligante e o orbital π^* antiligante, é bem menor. O nível de energia mais baixo no conjunto de orbitais antiligantes π^*, ou banda π^* é denominado de LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) e o nível de energia mais alto no

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912923/CB

conjunto de orbitais ligantes π, ou banda π, é denominada de HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital).

Para uma cadeia polimérica infinita, a interação coulombiana entre os orbitais π fará com que o elétron fique deslocalizada na cadeia polimérica, surgindo uma distribuição aproximadamente contínua de estados energéticos, criando uma distribuição de bandas de energia [58]. A interação entre os orbitais ligantes π (HOMO) assemelha-se à banda de valência e a interação entre os orbitais antiligantes π^* (LUMO) assemelha-se à banda de condução dos semicondutores inorgânicos, conforme ilustrado na figura 6.

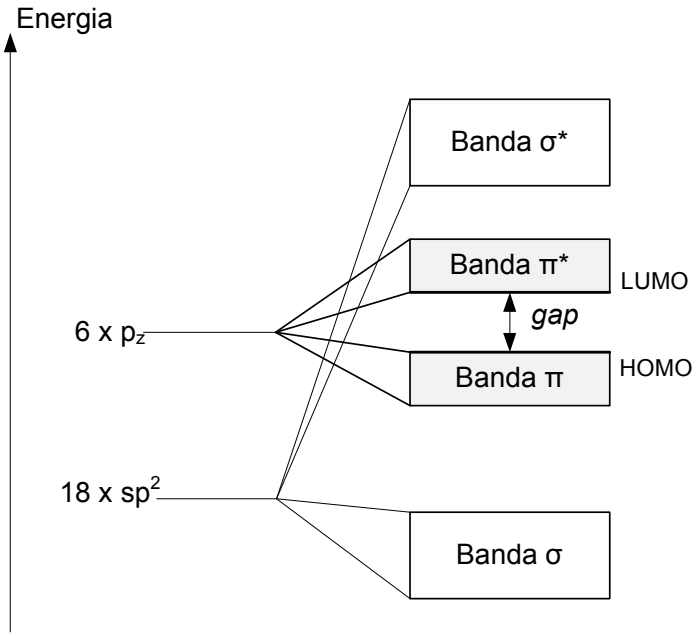


Figura 6. A sobreposição entre os orbitais π e a sobreposição entre os orbitais π* dos átomos de carbono produzem uma distribuição de estados eletrônicos que se assemelham a uma estrutura de bandas. Formação do HOMO e LUMO.

Como já visto, dependendo da ocupação eletrônica e da energia associada ao "*gap*", um sólido é classificado como: isolante, semicondutor ou condutor. Desta forma, quase todos os polímeros conjugados são semicondutores com *gap* geralmente da ordem de 1,5 a 3,0 eV. A figura 7 lista as unidades de repetição e condutividades de alguns polímeros conjugados comuns, mostrando seu *gap* característico.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912923/CB

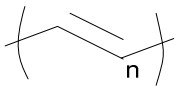
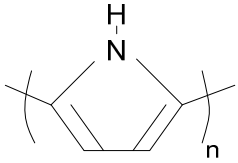
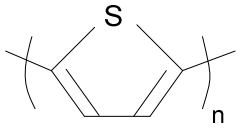
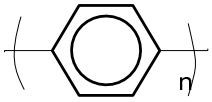
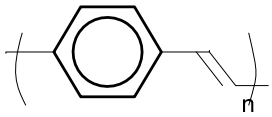
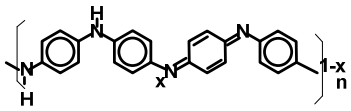
Polímero	Estrutura	gap (eV)	Condutividade (S/cm)
I. Poliacetileno (1977)		1.5	10^3 - 1.7 x 10^5
II. Polipirrol (1979)		3.1	10^2 - 7.5 x 10^3
III. Politiofeno (1981)		2.0	10 - 10^3
IV. Poli(*p*-fenileno) (1979)		3.0	10^2 - 10^3
V. Poli(*p*-fenileno vinileno) (1979)		2.5	3 - 5 x 10^3
VI. Polianilina (1980)		3.2	30 - 200

Figura 7. Diferentes tipos de polímeros conjugados apresentando seu respectivo *gap* característico.

No caso dos polímeros condutores, que são seqüências planares ou quase planares de ligações simples e duplas alternantes ao longo da cadeia, a condutividade eletrônica resulta da mobilidade dos portadores de carga introduzidos no sistema conjugado π (dos orbitais p_z) através da dopagem.

Dopagem em polímeros condutores é conseguida através de um processo de oxidação (retirada de elétrons - dopagem tipo-*p*) ou redução (doador de elétrons - dopagem tipo-*n*). O termo dopagem é utilizado em analogia aos semicondutores inorgânicos cristalinos, sugerindo semelhanças com os polímeros intrinsecamente condutores, porém, o que difere no processo de dopagem nos polímeros é o fato de que as impurezas não são introduzidas diretamente na cadeia

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912923/CB

polimérica, mas sim nas vizinhanças, fazendo com que se produza o surgimento de deformações e defeitos de carga localizados que são responsáveis pelo aumento da condutividade do polímero [13].

Os polímeros condutores diferem dos semicondutores inorgânicos também no número de portadores de carga e a sua mobilidade. Enquanto nos semicondutores inorgânicos é observado um número de portadores de carga menor que nos polímeros condutores, a mobilidade dos portadores de carga nos materiais semicondutores inorgânicos é muito maior do que a encontrada nos polímeros condutores, principalmente devido ao grande número de defeitos estruturais encontrados na cadeia polimérica, comprometendo sua condutividade eletrônica.

Assim os polímeros condutores não apresentam os mesmos mecanismos de transporte dos semicondutores clássicos e, portanto, suas propriedades eletrônicas não podem ser bem explicadas pela teoria de banda padrão. Para explicar os fenômenos de transporte desses polímeros orgânicos condutores, novos conceitos, incluindo sólitons, polarons e bipolarons têm sido propostos pela física de estado sólido [11, 12], os quais serão explicados no próximo item.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912923/CB

2.4. Mecanismo de Condução em Polímeros Conjugados

Como a maioria dos polímeros orgânicos não apresentam portadores de carga intrínseca, é necessário dopar ou introduzir agentes externos à sua estrutura. Assim estes polímeros conjugados podem se transformar em condutores mediante dopagem de elétrons ou buracos, criando assim excessos de carga dentro das cadeias. Em polímeros condutores, estas cargas são armazenadas em estados novos chamados sólitons, polarons e bipolarons, dependendo da natureza do estado fundamental do sistema. Para estados fundamentais degenerados, a carga injetada dentro do polímero via dopagem, excitação térmica ou fotoexcitação são armazenadas em solitons ou polarons. Para estados fundamentais não degenerados, os estados preferidos são bipolarons o polarons.

Para explicar a condutividade do poliacetileno, foi assumida inicialmente a teoria de bandas de energias como nos materiais inorgânicos. Porém, este modelo de bandas unidimensionais não explicava o fato da condutividade do

poliacetileno, do poli(p-fenileno) e do polipirrol não estar associada aos elétrons desemparelhados, mas sim a portadores de cargas de *spin* zero [15]. Desta forma, surgiu um modelo baseando-se na existência de defeitos estruturais na cadeia, originados durante a polimerização, com a formação de radicais não dopados.

Assim, por exemplo, o trans-poliacetileno (Figura 8), apresenta um defeito deslocalizado denominado sóliton neutro, o qual cria um nível de energia semipreenchido com um elétron no meio da região do *gap*. Mediante processos de oxidação ou redução é possível adicionar ou remover elétrons originando sólitons sem *spin*, constatando-se que a condução de elétrons envolve apenas bandas totalmente preenchidas no estado fundamental [14].

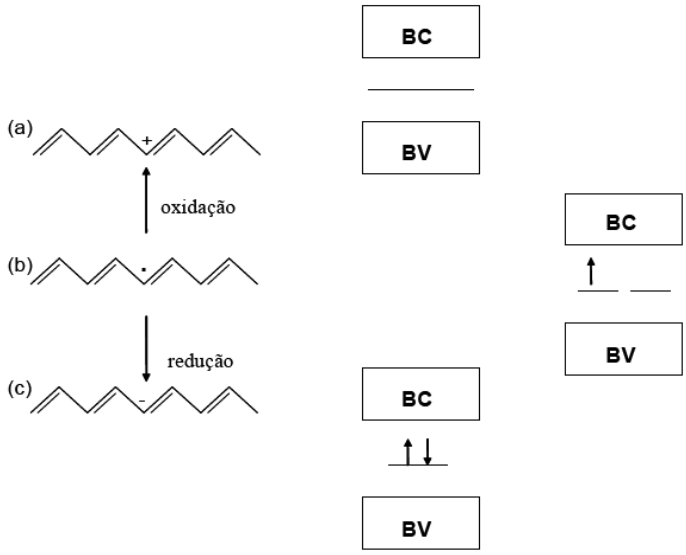


Figura 8. Estrutura de bandas para a forma trans-poliacetileno, contendo as formas solitónicas: (a) carregada positivamente, (b) neutra e (c) carregada negativamente [14,17].

Para polímeros que apresentam estados fundamentais não degenerados, como o polipirrol, o modelo utilizado envolve a formação de polarons e bipolarons, formando assim níveis de energia entre a banda de condução e a banda de valência. Neste modelo, os polarons e bipolarons estão livres para se movimentarem ao longo da cadeia polimérica, resultando na condutividade eletrônica [17]. Quando um elétron é removido do topo da banda de valência do polímero condutor, originando uma vaga, ocorre a formação de um cátion radical também chamado de polaron. Um polaron é definido como um íon radical que

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912923/CB

carrega tanto um elétron desemparelhado de *spin* ½ e uma carga positiva sem *spin* [15], e que está associado a uma distorção do retículo (da forma aromática para a forma quinóide) e à presença de estados localizados no *gap*. Na formação do polaron, a banda de valência permanece cheia e a de condução vazia (vide figura 9) não ocorrendo o aparecimento do caráter metálico, uma vez que, o nível parcialmente ocupado se encontra no *gap* [16].

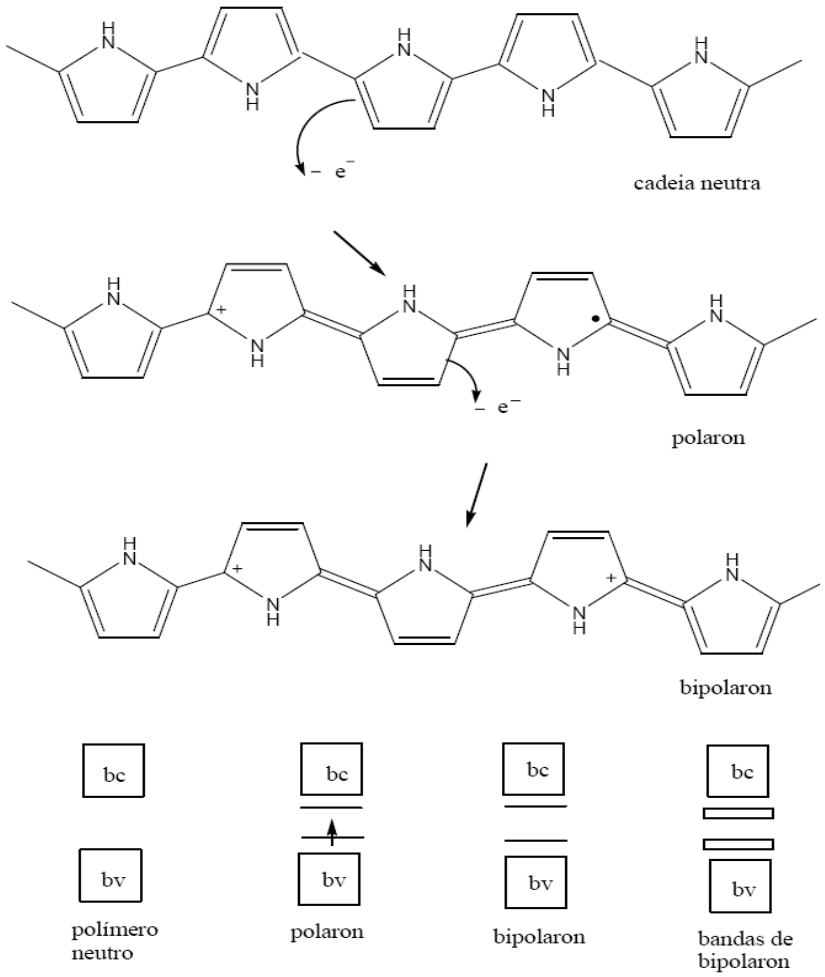


Figura 9. Oxidações do polipirrol e a criação dos estados de polaron e bipolaron.

A remoção de um segundo elétron em uma cadeia já apresentando um polaron resulta na formação de um bipolaron. O bipolaron é definido como um par de cargas iguais, dicátion com *spin* igual a zero, associado a uma forte distorção do retículo [15, 16]. A formação de um bipolaron é termodinamicamente mais favorável comparada à formação de dois polarons, uma vez que a formação do bipolaron produz um grande decréscimo da energia de ionização comparada com a formação de dois polarons (para o caso do polipirrol).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912923/CB

Então oxidação adicional é acompanhada pela eliminação dos polarons e a formação de novos estados de bipolaron.

Continuando o processo de dopagem, se formarão mais estados de bipolaron criando uma banda de bipolarons. Para polímeros conjugados com grandes concentrações de dopantes, os bipolarons criam bandas de energia simetricamente localizadas acima da banda de valência e abaixo da banda de condução (vide figura 9), as quais se encontram parcialmente preenchidas, condição necessária para haver condução tipo metálica segundo a teoria de bandas. Em resumo, os excessos de cargas criado nas cadeias dos polímeros conjugados através dos processos de oxidação ou redução são acomodados em estados eletrônicos localizados no *gap*.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912923/CB