Agentes Antioxidantes na Estabilidade de filmes finos de MEH-PPV

Luiz Brito de Souza Filho
Ézio Raul Alves de Sá

Apresentação

1 – Introdução
2 – Parte Experimental
2.1 – Materiais e Métodos
2.2 – Caracterização
2.2.1 Cinética de Fotodegradação
3 – Resultados e Discussões
4 – Conclusões
5 – Perspectivas

1 - Introdução

POLÍMEROS

- Compostos Orgânicos
- Macromoléculas
- Adição ou Condensação de monômeros

Classificação

- Homopolímeros
- Copolímeros

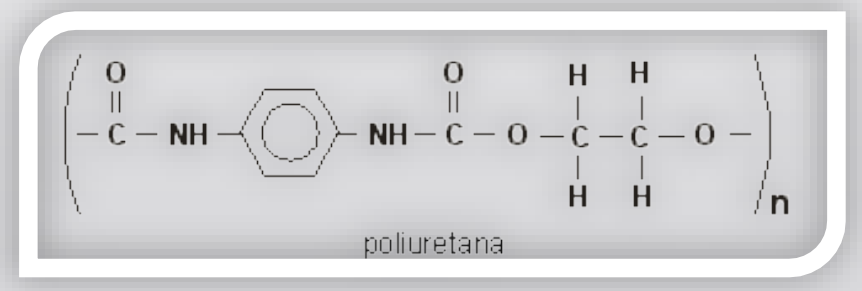


Figura 1- copolímero

FONTE: Google imagens

Músculos Artificiais

Células Solares

Polímeros Semicondutores

Sensores

Oleds

LIGAÇÕES DUPLAS CONJUGADAS

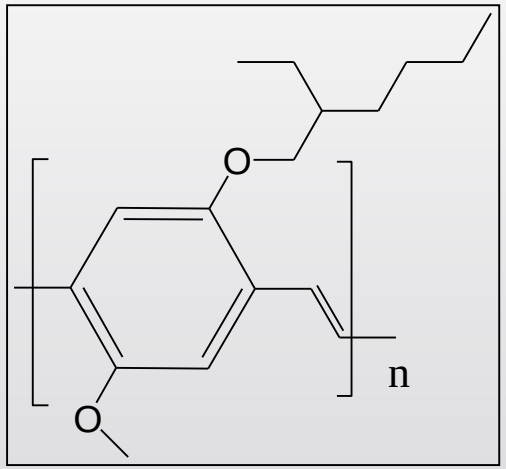


Figura 2 – polímero conjugado (MEH-PPV)

Polímeros Semicondutores

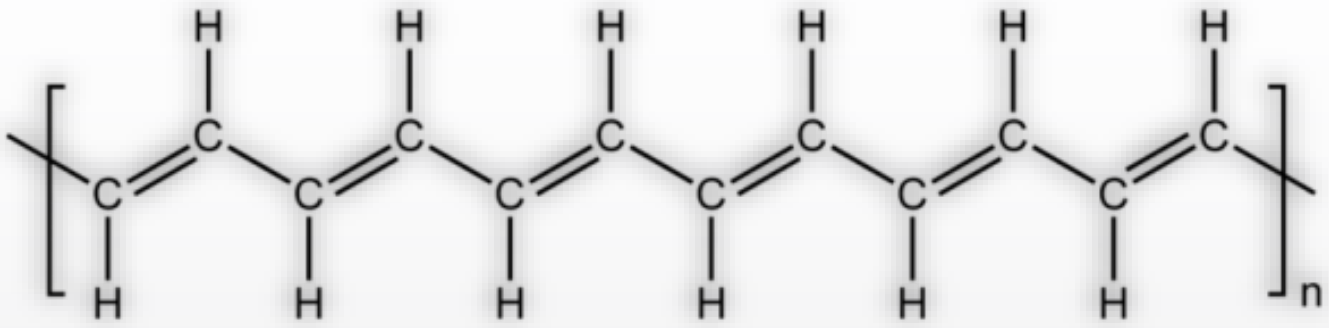
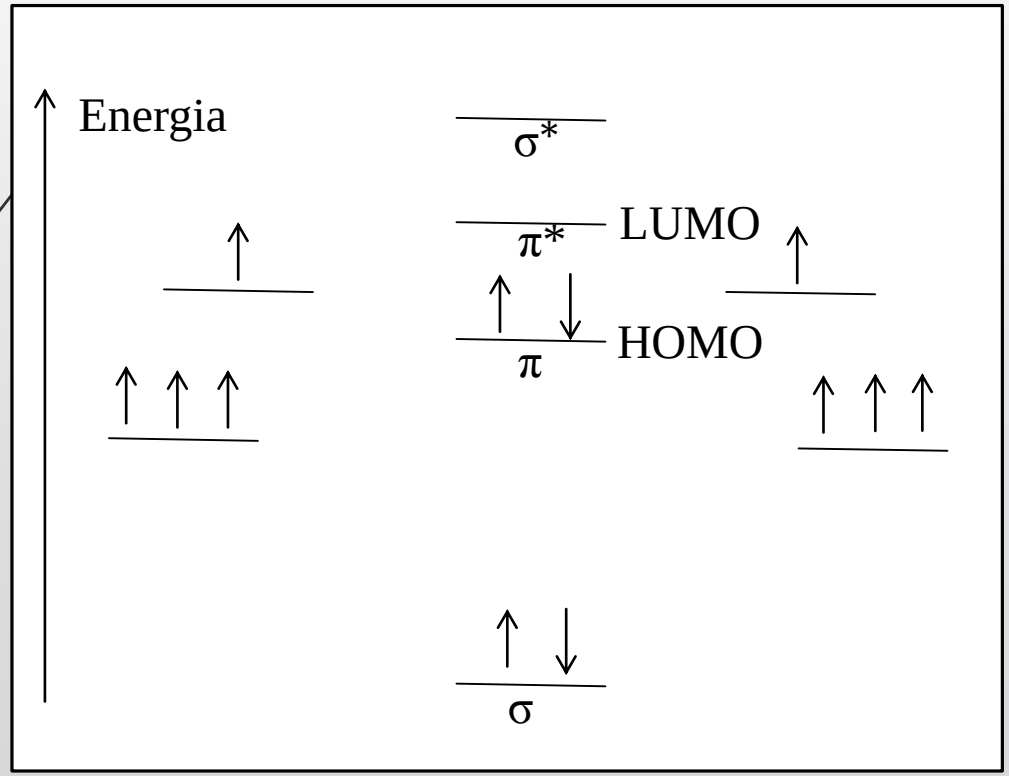


Figura 3 - POLIACETILENO

FONTE: Google imagens



Apresentam as bandas π originadas da hibridização dos orbitais atômicos resultando no caráter metálico ou semicondutor ao polímero

HOMO – Orbital ocupado de mais alta energia
LUMO – Orbital desocupado de mais baixa energia

Polímeros Semicondutores

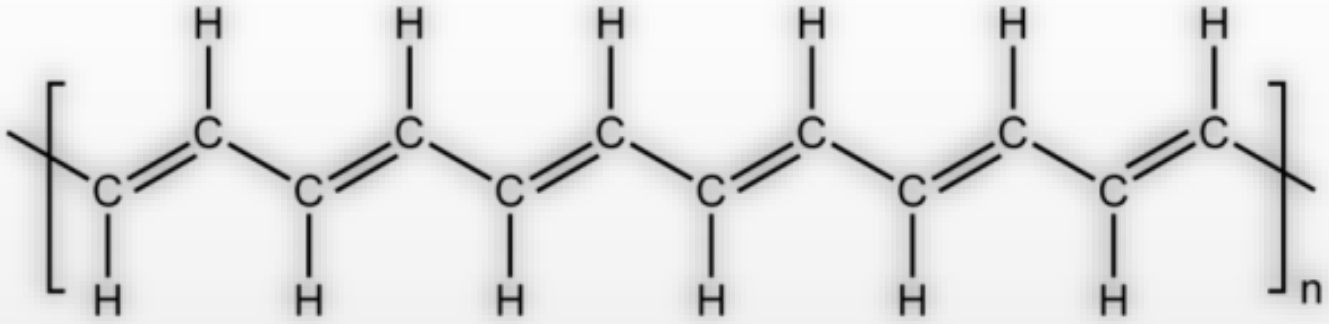


Figura 3 - POLIACETILENO

FONTE: Google imagens

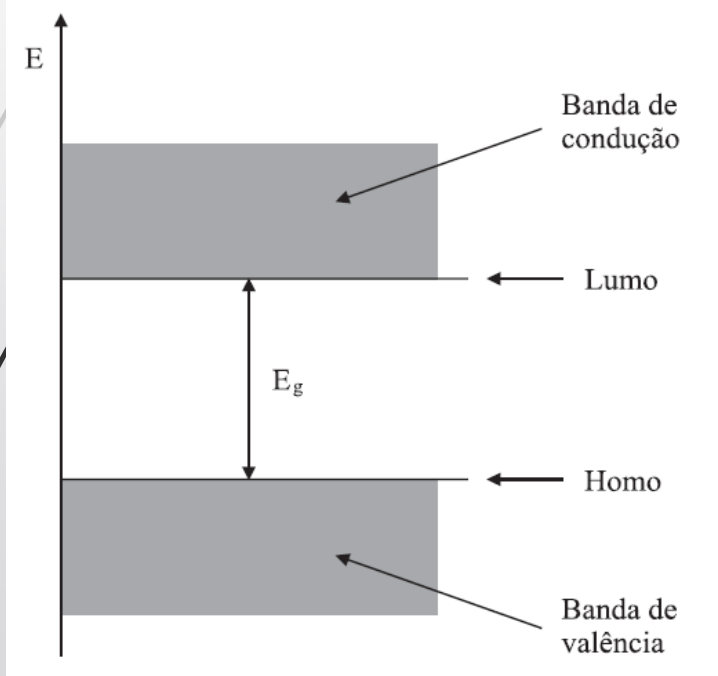


Figura 4 - Diagrama de energia

Região proibida – Band Gap

FONTE: Ivo A. Hümelgen et al. 98

Mecanismo de transporte de cargas

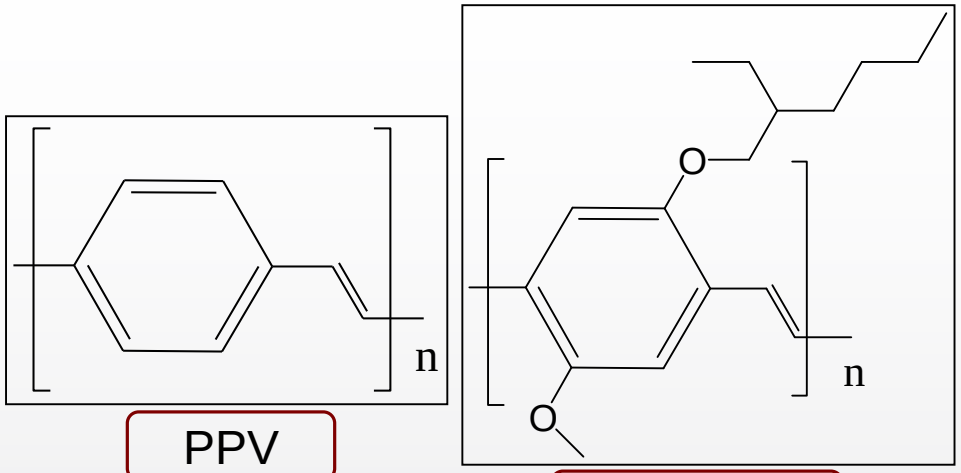
Figura 5 – Mecanismo de transporte por “Hopping”

FONTE: Adaptada de Wang (2010)

Polímeros Semicondutores

Oleds

Organic Light Emmiting Diodes

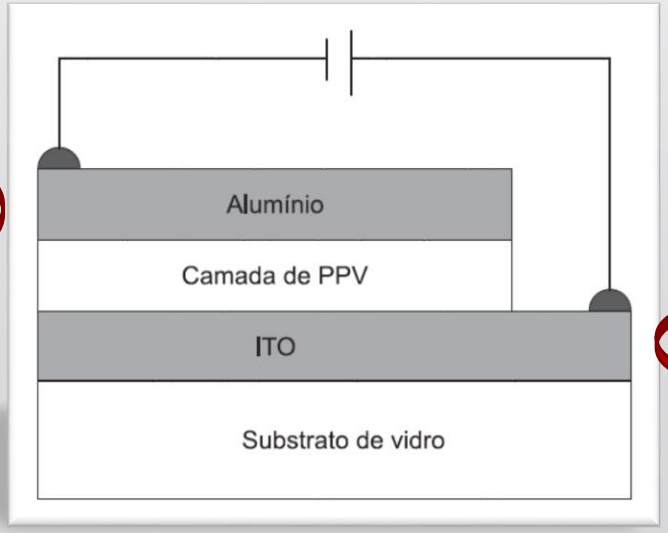


PPV

MEH-PPV

Figura 6 - Polímeros Eletroluminescentes

poli[2-metóxi 5-(2’-etil-hexiloxi)-1,4-p-fenileno-vinileno]



Cátodo

Ânodo

FONTE: Ivo A. Hümelgen et al. 98

Vantagens

- Processamento fácil, baixo custo na produção, são leves, flexíveis, as camadas são mais finas, mais brilhantes, consumo menor de energia que os dispositivos inorgânicos.

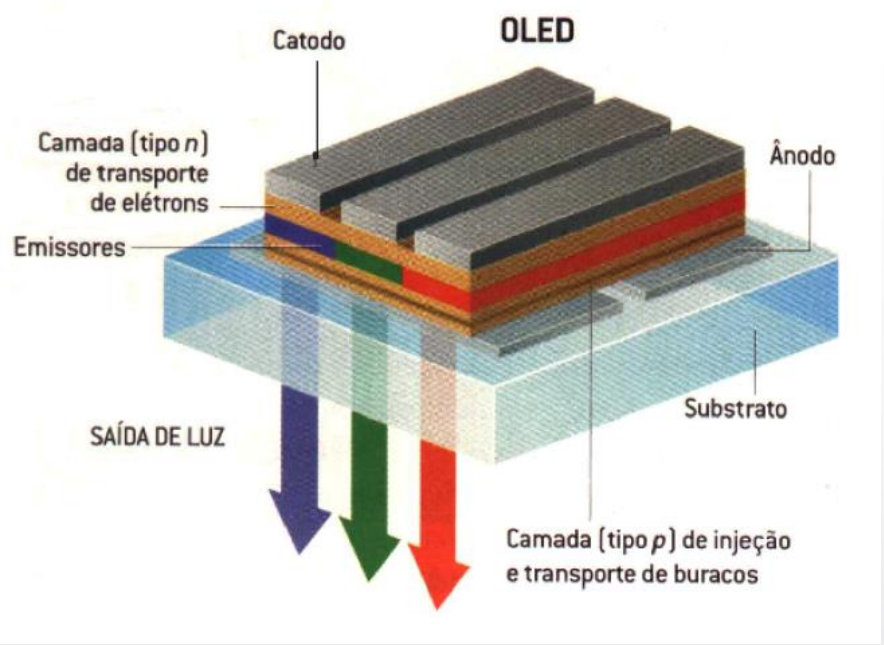


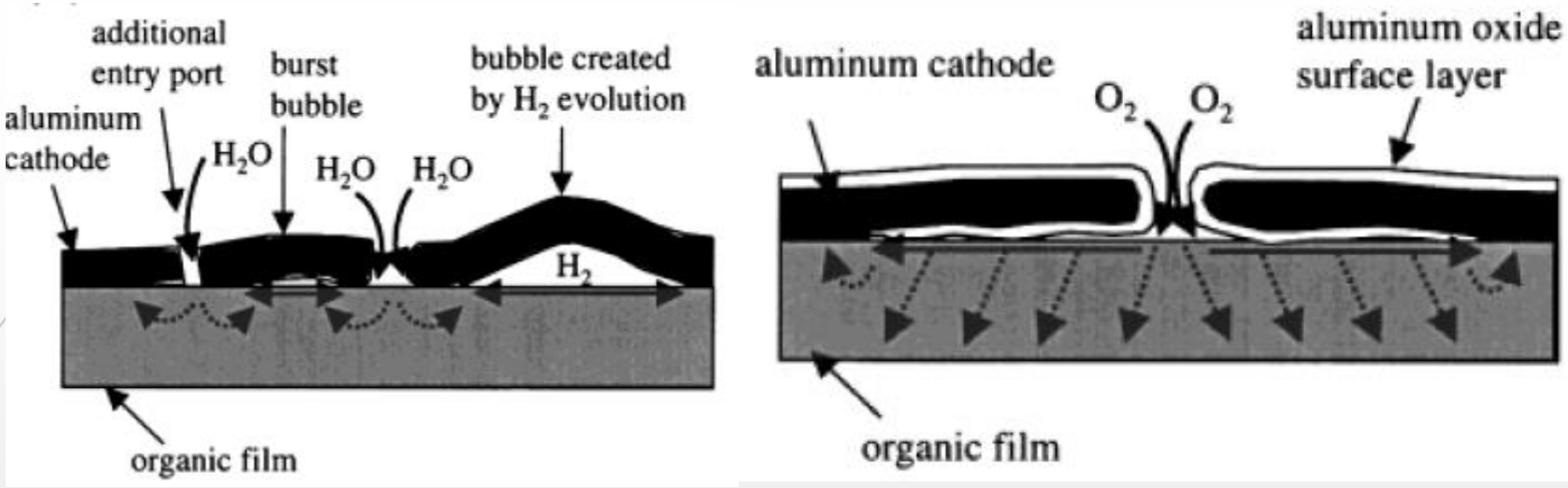
Figura 7 - Arquitetura do dispositivo

FONTE: Google imagens

Problemas

- Degradação acelerada quando em funcionamento elétrico ou em contato com oxigênio e/ou umidade.

Formação de bolhas pela redução da água



Deslaminação do cátodo por ação do oxigênio

Figura 8 - Fatores externos da degradação durante o funcionamento

FONTE: Schaer et al, 2001

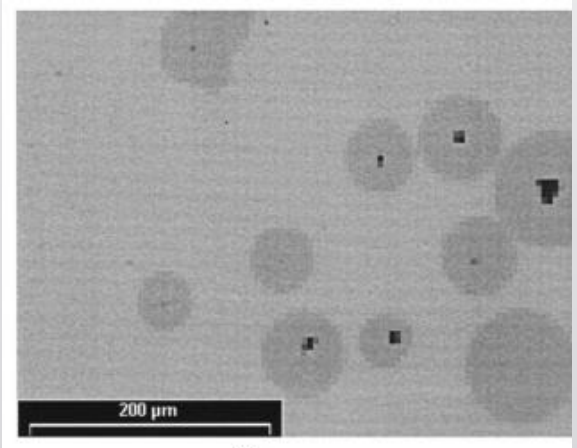


Figura 9 - Formação dos darks spots

FONTE: Ke et al, 2002

Alguns fatores internos da degradação (luz e oxigênio)

- ✓ perda de conjugação do polímero;
- ✓ formação de armadilhas, cargas espaciais – acúmulo de centro de recombinação não radiativa

PESQUISAS

MELHORAR O DESEMPENHO

- ✓ Dispositivos multicamadas – camadas injetoras e transportadoras de buracos, camada injetora e transportadora de elétrons (Nowy et al, 2010);
- ✓ Aditivos - grafeno, nanopartículas de ouro, íons(Scholz et al, 2015)

CONTROLE DA DEGRADAÇÃO

- ✓ Confecção do dispositivo (Glove box);
- ✓ Encapsulamento (Gover et al, 2011);
- ✓ Uso de aditivo natural (LCC) com potencial antioxidante no controle da fotoxidação da camada ativa (Ibiapina, 2010; Soares, 2013)

OBJETIVOS

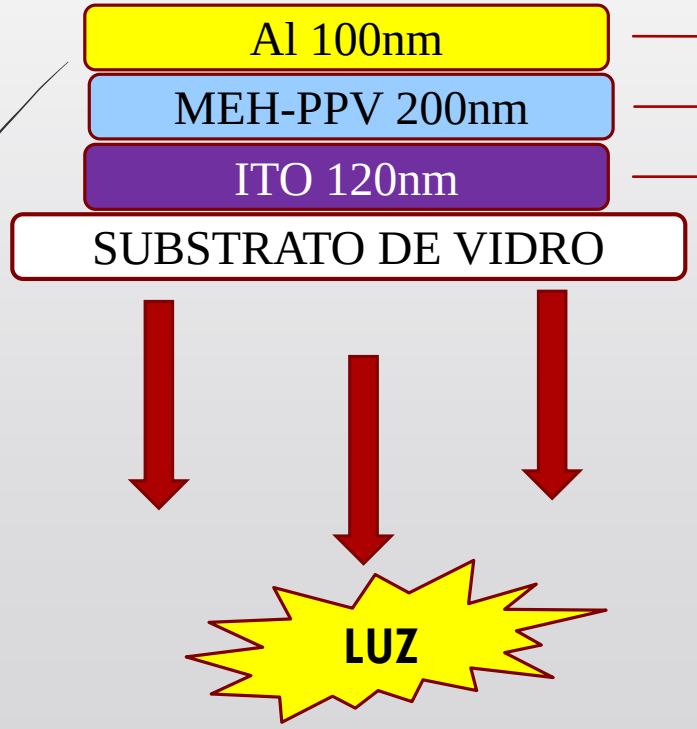
- ✓ Este trabalho teve como foco estudar as principais características e avaliar a eficácia dos antioxidantes naturais utilizados como aditivo na camada ativa de MEH-PPV;
- ✓ Avaliar o potencial antioxidante de aditivos naturais como o LCC (líquido da castanha de caju) e Norbixina (extraída da semente do urucum) a partir da fotodegradação dos filmes e da camada ativa dos dispositivos;

2 – Parte Experimental

2.1- Materiais e Métodos

Figura 10 - Amostra e 4 dispositivos

DISPOSITIVO MONOCAMADA



Alumínio

MEH-PPV
MEH-PPV 10% Norbixina
MEH-PPV 10% LCC

Óxido de índio dopado com estanho (indium tin oxide)

Deposição dos filmes

As soluções serão depositadas por Spin-coating.

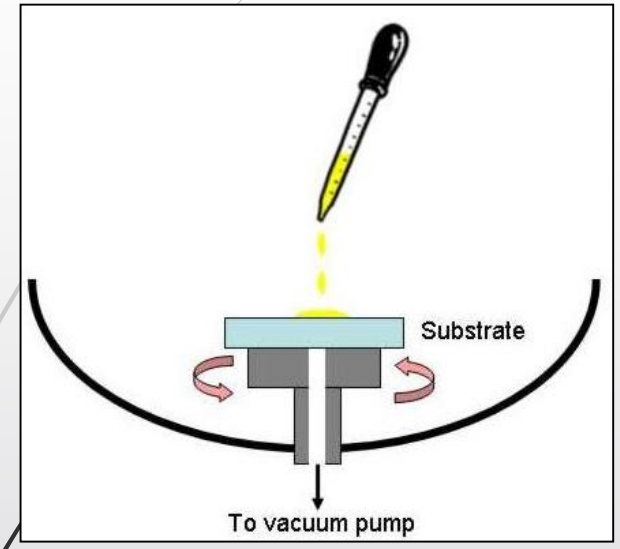


Figura 11 - Gotejamento da solução no substrato

1º estágio 500rpm – 18s
2º estágio 1500rpm – 60s

Figura 12 - Spin Coater

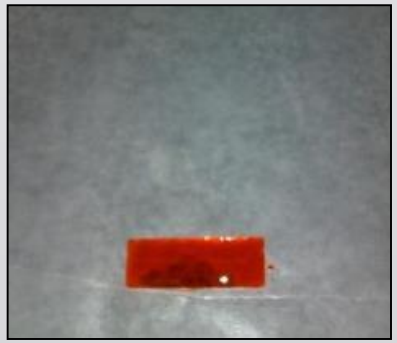


Figura 13 - Substrato após deposição

Estufa em vácuo por duas horas a 50ºC

Figura 14 - Estufa

Deposição dos contatos

O cátodo foi evaporado numa metalizadora.

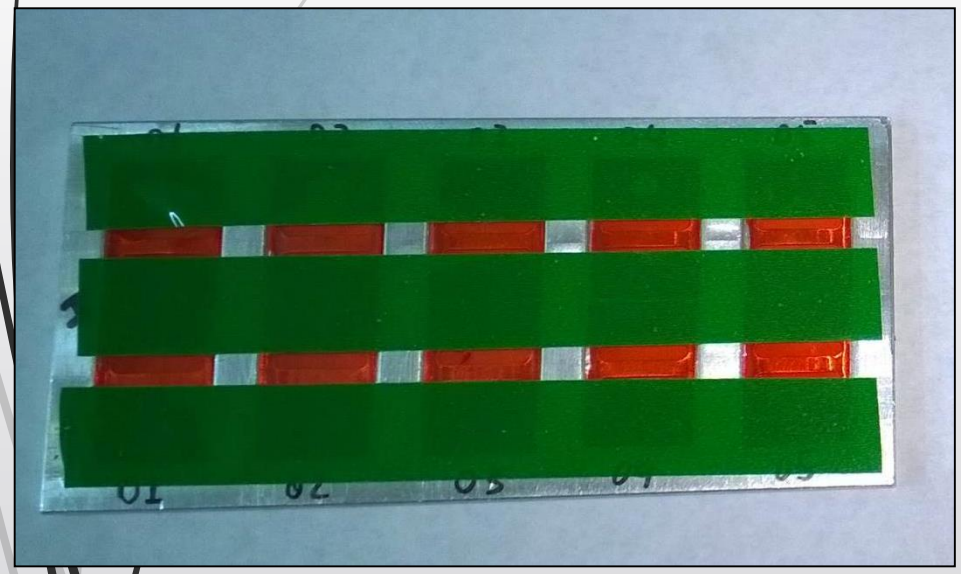


Figura 15 - máscara para metalização

Evaporação do alumínio (Al)

FONTE: elaborado pelo autor

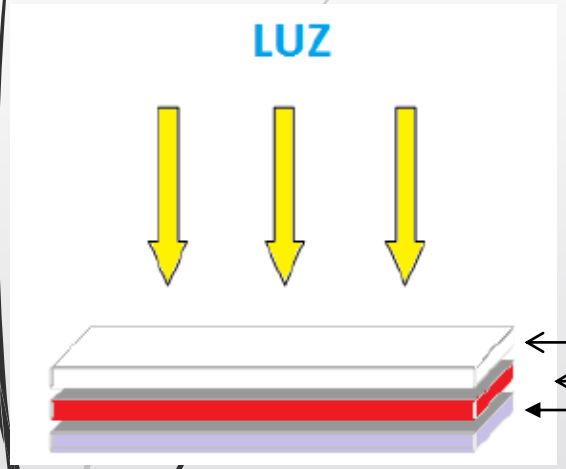
Figura 16 - Metalizadora Edwards

2.2 - Caracterização

2.2.1 - Cinética de fotodegradação

Irradiação UV

Tempos cumulativos 0, 5, 15, 30, 55, 80min (filmes)



VIDRO / ITO

POLÍMERO

ALUMÍNIO

Figura 17 - Espectrofotômetro na região do UV-Vis Shimadzu-3600

3 - Resultados e Discussões

Espectros de absorção dos filmes de MEH-PPV puro e MEH-PPV com os aditivos antioxidantes LCC e Norbixina.

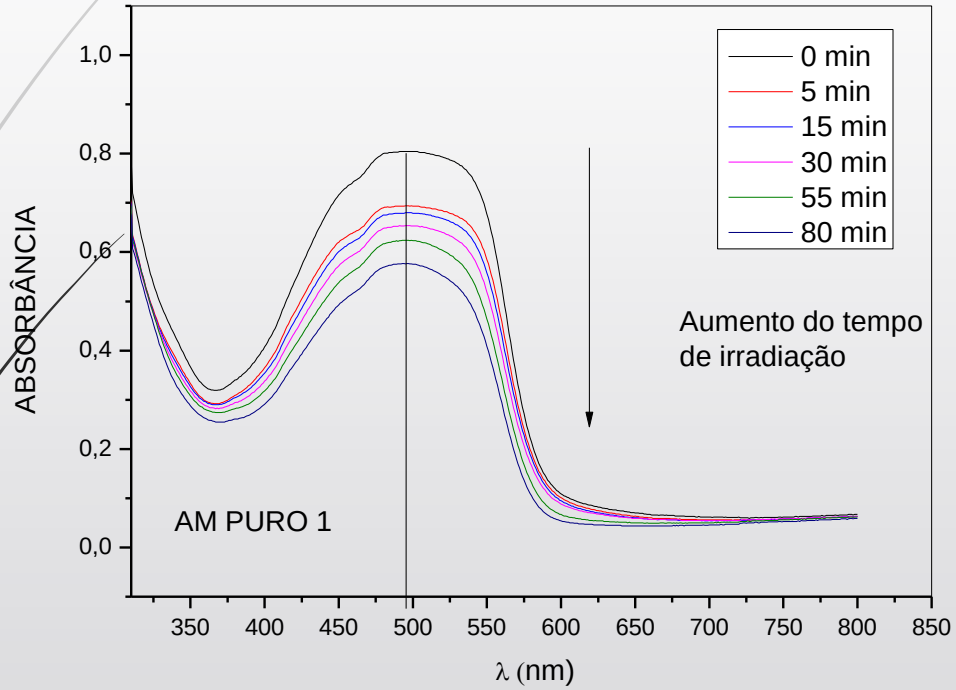


Figura 18 - Espectro de absorção MEH-PPV com o tempo de Irradiação de luz UV

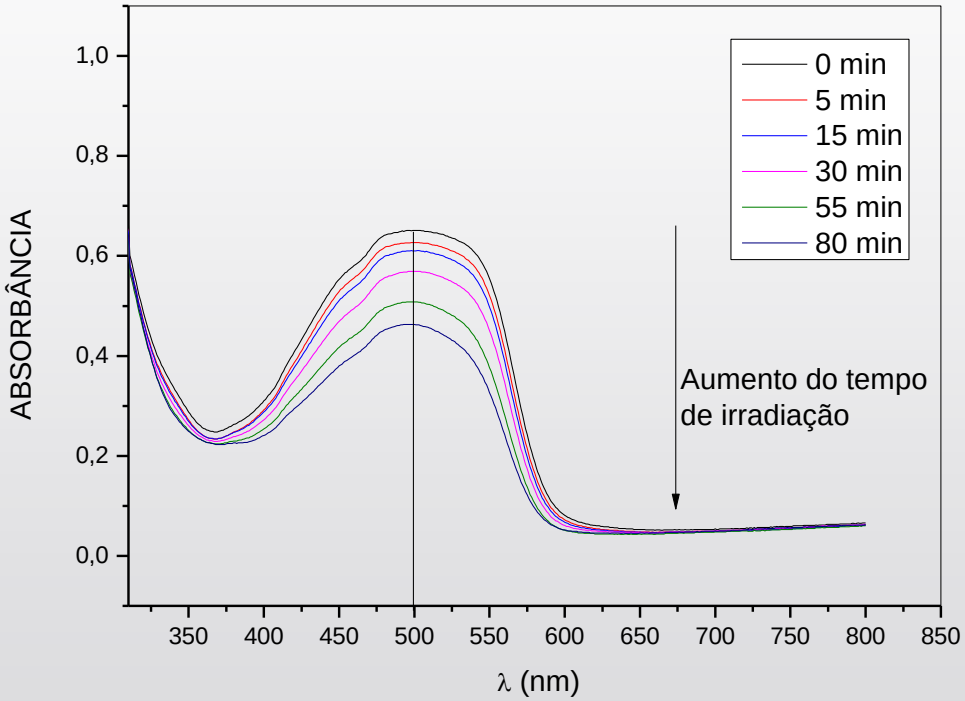


Figura 19 - Espectro de absorção MEH-PPV 10% de LCC com o tempo de Irradiação de luz UV

3 - Resultados e Discussões

Espectros de absorção dos filmes de MEH-PPV puro e MEH-PPV com os aditivos antioxidantes LCC e Norbixina.

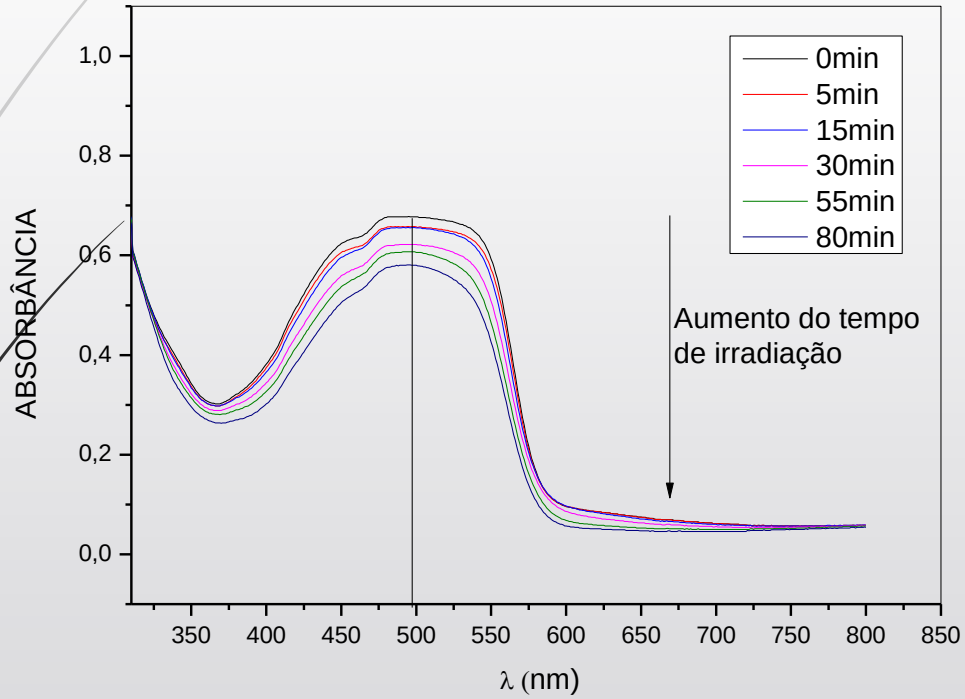


Figura 20 - Espectro de absorção MEH-PPV 10% de Norbixina com o tempo de Irradiação de luz UV

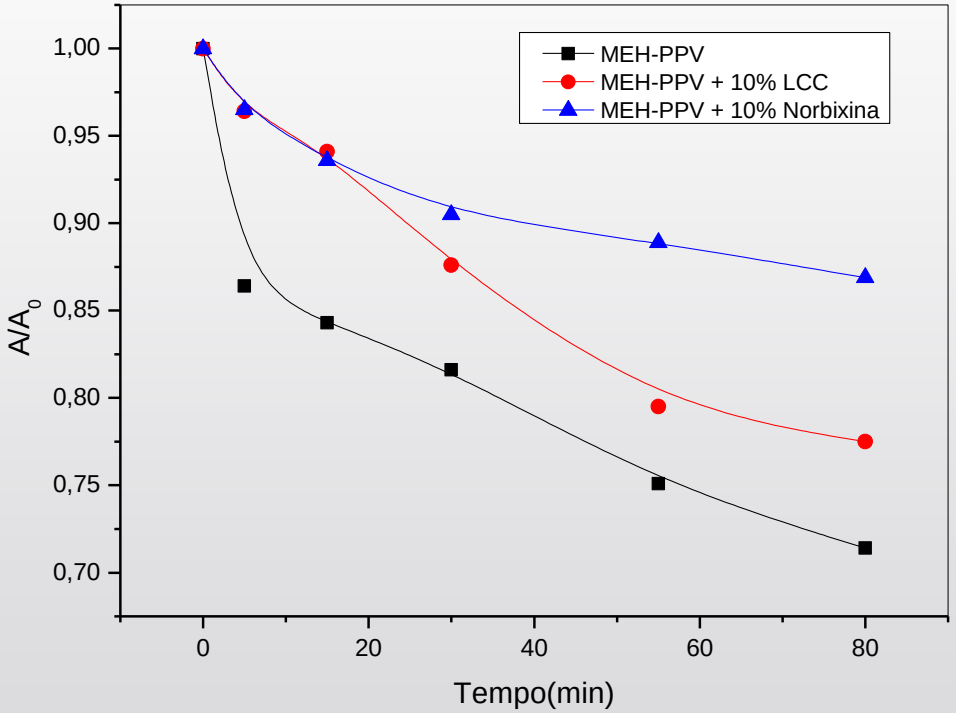


Figura 21 - Taxa de fotodegradação normalizada em função do tempo

3 - Resultados e Discussões

Espectros de absorção dos filmes de MEH-PPV puro e MEH-PPV com os aditivos antioxidantes LCC e Norbixina.

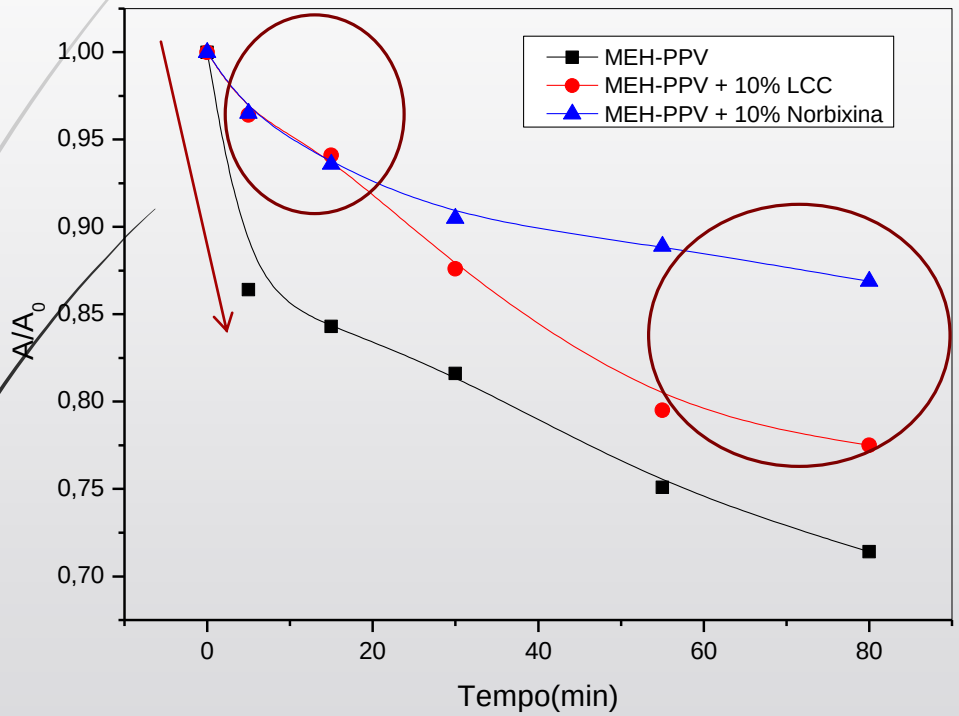


Figura 22 - Taxa de fotodegradação normalizada em função do tempo

MEH-PPV – decréscimo da absorção máxima nos primeiros 5 min, atingindo cerca de 30%. Com taxa contínua de degradação

Nos 15 min iniciais filmes de MEH-PPV com os antioxidantes comportamento semelhante frente a degradação. Tendendo a uma estabilidade mesmo após 80 min.

4 - Conclusões

- ✓ Através da análise do UV-Vis, foi observado que os filmes de MEH-PPV com 10% de Norbixina, apresentaram melhor estabilidade a radiação luminosa mostrando-se como um excelente aditivo natural com potencial antioxidante. Muito embora o LCC tenha apresentado estabilidade inferior frente ao carotenoide, faz jus seu uso como antioxidante por ser originado de um recurso renovável e abundante.
- ✓ As diferenças observadas no comportamentos dos filmes e dispositivos com antioxidantes deve-se a diferentes mecanismos de ação frente ao processo de degradação, visto que o LCC é fenólico e a Norbixina é um carotenoide;

5 – Perpectivas

- ✓ Confeccionar filmes e dispositivos de norbixina;
- ✓ Avaliar a morfologia dos dispositivos por AFM;
- ✓ Determinar a espessura dos filmes através do Perfilômetro, com o estudo do comportamento elétricos por outros parâmetros;
- ✓ Acompanhar a fotodegradação dos filmes e dispositivos por Espectroscopia no IR, Raman e por Luminescência;
- ✓ Avaliar por medidas de capacitância *versus* tensão as possíveis armadilhas apresentadas no volume do material durante o funcionamento.

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
TOCANTINS

CAPES

CNPq
Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

FAPEPI
FUNDAÇÃO DE AMPARO A PESQUISA DO ESTADO DO PIAUÍ

INCT INE
Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica

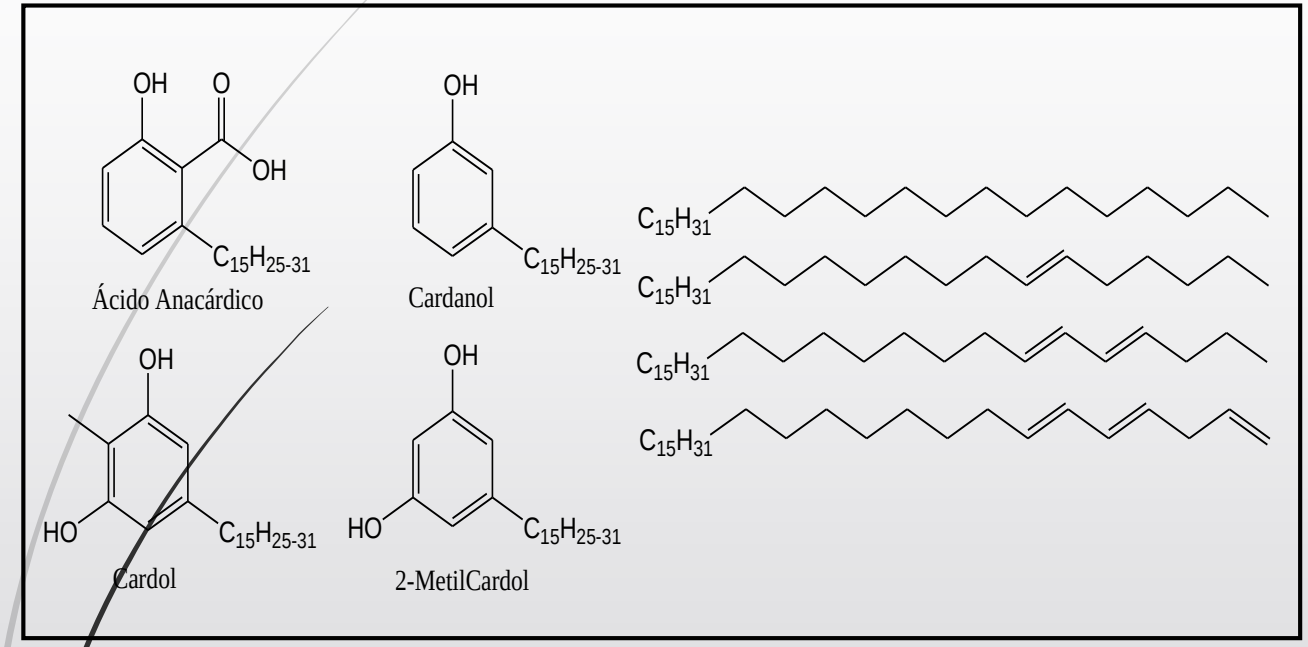
OBRIGADO

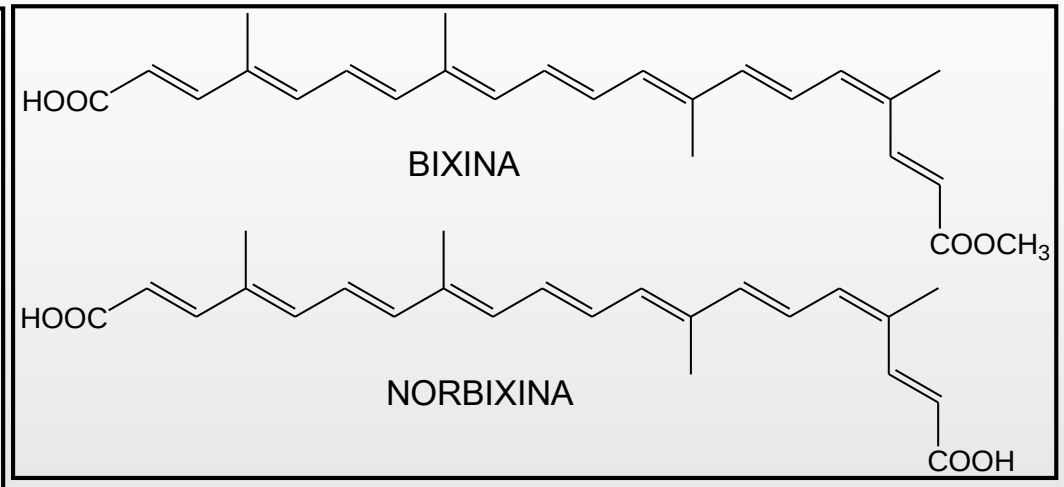
luiz.filho@ifto.edu.br

Agentes Antioxidantes na Estabilidade de filmes finos de MEH-PPV

Luiz Brito de Souza Filho
Ézio Raul Alves de Sá

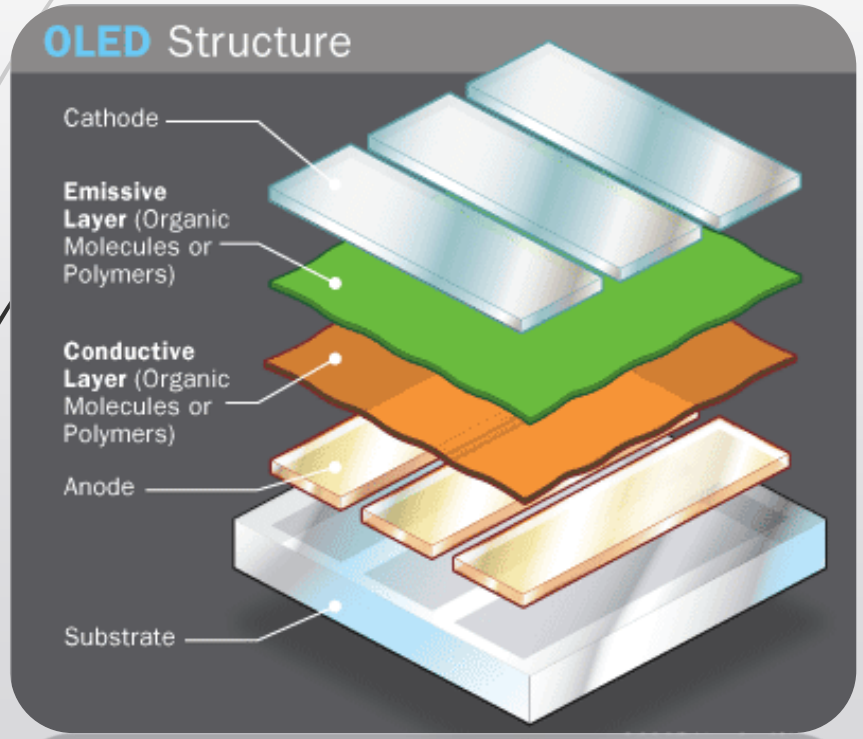
ANEXOS


OH
O
OH
$C_{15}H_{25-31}$
Ácido Anacárdico
OH
$C_{15}H_{25-31}$
Cardanol
OH
HO
$C_{15}H_{25-31}$
Cardol
OH
HO
$C_{15}H_{25-31}$
2-MetilCardol
$C_{15}H_{31}$
$C_{15}H_{31}$
$C_{15}H_{31}$
$C_{15}H_{31}$

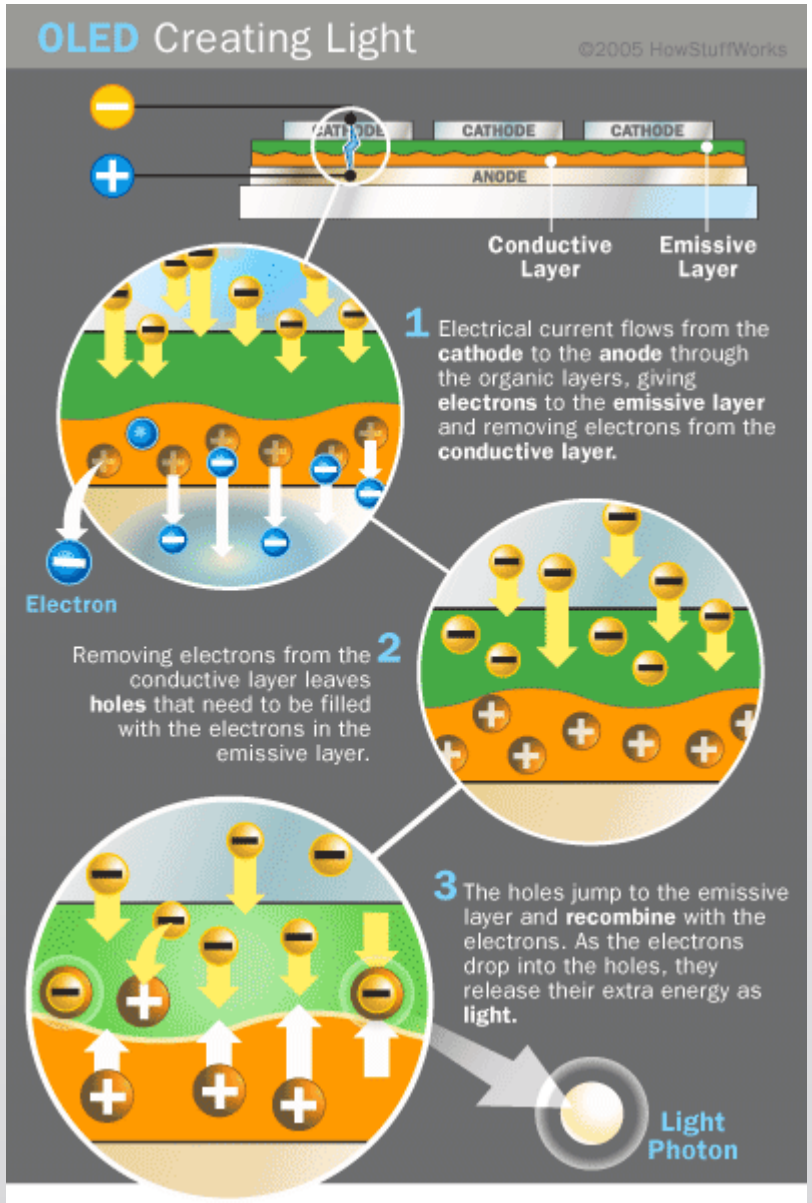

HOOC
BIXINA
$COOCH_3$
HOOC
NORBIXINA
COOH

ANEXOS

Oleds



FONTE: Google imagens

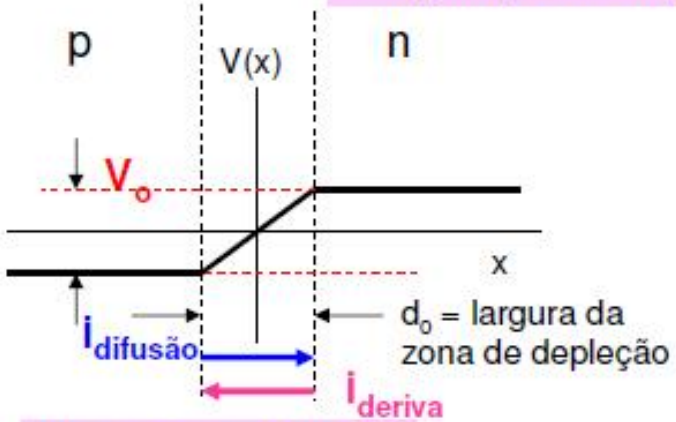


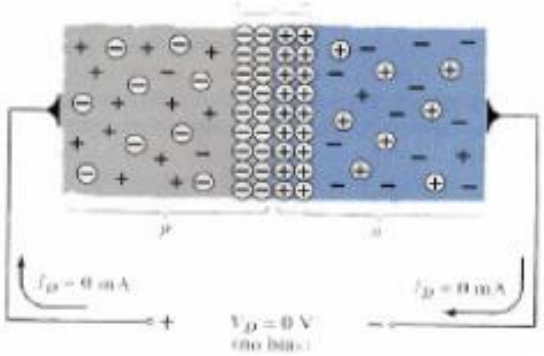
FONTE: Google imagens

ANEXOS

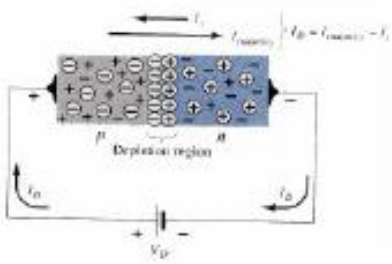
Análise dos circuitos com as duas polarizações:

Junção pn no equilíbrio ($V_{ext} = 0$)





Polarização Direta



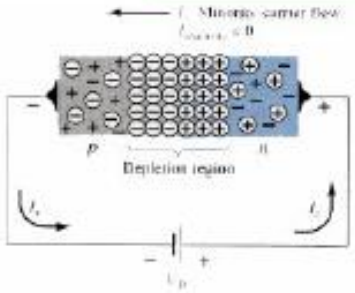
V_{ext} é subtraido de V_o

Diminui a barreira para portadores majoritários

Aumenta $i_{difusão}$

d_o diminui, i_{deriva} = constante

Polarização Inversa



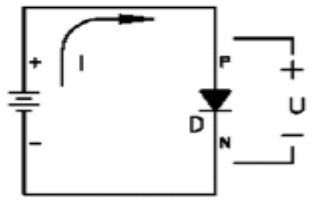
V_{ext} é somado a V_o

Aumenta a barreira para portadores majoritários

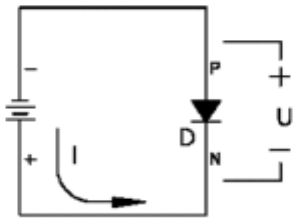
Diminui $i_{difusão}$

d_o aumenta, i_{deriva} = constante

Supondo uma bateria sobre os terminais do diodo, há uma **polarização direta** se o pólo positivo (+) da bateria for colocado em contato com o material tipo *p* e o pólo negativo (-) em contato com o material tipo *n*.



Invertendo-se as conexões entre a bateria e a junção *pn*, isto é, ligando o pólo positivo (+) no material tipo *n* e o pólo negativo (-) no material tipo *p*, dizemos que a junção está com **polarização inversa (reversa).**



FONTE: Adaptado de Márcia Russman Gallas 2000

ANEXOS

Tabela 1 – Parâmetros obtidos a partir dos ajustes das componentes **Re(Z')** e **Im(Z'')** apresentadas na Figura a1 e a2 através da Equação 4 para a amostra ITO / MEH-PPV / Al em função do Tempo de exposição a luz UV.

Tempo de luz (min)	R_1(MΩ)	C_1(nF)	a	R_2
0	8,36	2,60	0,00816	38
5	32,9	2,69	0,00764	38
20	39,4	2,72	0,00816	38
40	48,7	2,83	0,00816	38
70	51,9	2,88	0,00816	38
130	55,3	2,92	0,00816	38
250	59,2	2,89	0,00816	38
370	54,5	2,77	0,00816	38

Tabela 2 – Parâmetros obtidos a partir dos ajustes das componentes **Re(Z')** e **Im(Z'')** apresentadas na figura b1 e b2 através da Equação 4 para a amostra ITO / MEH-PPV + 10% Norbixia / Al em função do Tempo de exposição a luz UV.

Tempo de luz (min)	R_1(kΩ)	C_1(nF)	a	R_2
0	1,82	3,09	0,00186	34
5	3,84	3,10	0,00186	34
20	9,15	3,12	0,00186	34
40	14,8	3,13	0,00186	34
70	16,7	3,13	0,00186	34
130	24,2	3,16	0,00186	34
250	23,3	3,19	0,00186	34
370	24,6	3,20	0,00186	34

ANEXOS

Tabela 3 – Parâmetros obtidos a partir dos ajustes das componentes **Re(Z')** e **Im(Z'')** apresentadas na figura c1 e c2 para a amostra ITO / MEH-PPV + 10% LCC/ Al em função do Tempo de exposição a luz UV.

Tempo de luz	R_1(MΩ)	C_1(nF)	a_1	R_2(Ω)	C_2(nF)	a_2	R_3(Ω)
0	0,19	1,90	0,005	10	1	0,019	34,8
5	5,20	1,92	0,005	10	1	0,019	35,0
20	6,80	1,92	0,005	10	1	0,019	35,1
40	9,30	1,94	0,005	10	1	0,019	35,2
70	10,0	2,88	0,016	$2,15 \times 10^5$	7,14	0	42,8
130	10,3	3,22	0,030	$2,25 \times 10^5$	7,49	0	43,0
250	11,5	3,98	0,030	$2,35 \times 10^5$	7,56	0	43,0
370	10,4	2,82	0,014	$2,17 \times 10^5$	7,16	0	43,0

6 - Referências

Attanasi, O. A., Burati, S., Filippone, P. (1996). *Enzymatic Synthesis and Curing of Poly(cardanol)*. **Science and Technology**, **78**, 693.

Bautista, A. R. P. L.; Moreira, E. L. T.; Batista, M. S.; Miranda, M.S.; Gomes, I. C. S. (2004). *Subacute toxicity assessment of annatto in rat*. **Food and Chemical Toxicology**, v. 42, p. 625-629.

Bondarev, D.; Trhlíková, O.; Sedlácek, J.; Vohlídal, J. (2014). *Stability of MEH-PPV: Poly{[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4- phenylene]vinylene} in solutions exposed to air in the dark and at daylight at laboratory temperature*. **Polymer Degradation and Stability** 110, 129.

Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R. R.; Marks, N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B. (1990). *Light-emitting-diodes based on conjugated polymers*. **Nature**, v. 347, p. 539-54.

Campbell, A.J.; Bradley, D.D.C.; Lidzey, D.G. (1997). *Space-charge limited conduction with traps in poly(phenylene vinylene) light emitting diodes*, **Journal of Applied Physics**, Vol: 82, Pages: 6326-6342, ISSN: 0021-8979.

Chinaglia, D.L.; Gozzi, G.; Alfaro, R.A.M.; Hessel, R. (2008). *Espectroscopia no laboratório de Ensino*. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 30, n.4, p.4504-1-4504-9.

Cumpston, B. H.; Jensen, K. F. (1995). *Photo-oxidation of polymers used electroluminescent devices*, **Synthetic Metals**, 73, 195-199.

Referências

Cumpston, B. H.; Parker, I. D.; Jensen, K. F. (1997). *In situ characterization of the oxidative degradation of a polymeric light emitting device*. **Journal of Applied Physics**, 81, 3716-3720.

D. Braun, A.J. Heeger. (1991) *Visible light emission from semiconducting polymer diodes*, **Applied Physics Letters**. **58**.

Edge, R.; Mcgarvey, D. J.; Truscott, T. G. (1997). *The carotenoids as anti-oxidants – a review*. **Journal Photochemistry Photobiology. Biol. B,** 41: 189-200.

Grassie, N., Scott, G. (1985). *Degradation of Polymer mixtures--part 10: The thermal degradation of blends of polyacrylonitrile and poly(methyl methacrylate)* **Polymer Degradation Stability**., 1st edition, Cambridge University Press,V.1.1, 17.
Hawkins, W. L. (1984). *Polymer Degradation and Stabilization: Springer-Verlag: Germany*.

Hedan, J. M.; Giurginca, M. (1993). Grafting antioxidants. *V Phenols with mercaptoheterocyclic substituents as antioxidants for dienic rubbers.* **Polymer Degradation Stability**, *41*, 157.