



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

JACKSON HENRIQUE CARDOSO DE LIMA

**ESTUDO ESPECTROSCÓPICO DA ESTABILIDADE
ESTRUTURAL DE INTERFACES FORMADAS POR
POLI(3-ALQUILTIOFENOS) E POLIDIFENILAMINA**

JACKSON HENRIQUE CARDOSO DE LIMA

**ESTUDO ESPECTROSCÓPICO DA ESTABILIDADE
ESTRUTURAL DE INTERFACES FORMADAS POR
POLI(3-ALQUILTIOFENOS) E POLIDIFENILAMINA**

Dissertação apresentada ao curso de Pós-graduação
em Química da Universidade Estadual de Londrina,
como requisito final à obtenção do Título de Mestre
em Química.

Orientador: Prof. Dr. Henrique de Santana

Londrina
2018

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Lima, Jackson Henrique Cardoso de.

Estudo espectroscópico da estabilidade estrutural de interfaces formadas por poli(3-alquiltiofenos) e polidifenilamina / Jackson Henrique Cardoso de Lima. - Londrina, 2018.

81 f. : il.

Orientador: Henrique de Santana Santana.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2018.

Inclui bibliografia.

1. Espectroscopia Raman - Tese. 2. Polímeros condutores - Tese. 3. Semicondutores orgânicos - Tese. 4. Eletroquímica - Tese. I. Santana, Henrique de Santana. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

JACKSON HENRIQUE CARDOSO DE LIMA

**ESTUDO ESPECTROSCÓPICO DA ESTABILIDADE ESTRUTURAL
DE INTERFACES FORMADAS POR POLI(3-ALQUILTIOFENOS) E
POLIDIFENILAMINA**

Dissertação apresentada ao curso de Pós-graduação
em Química da Universidade Estadual de Londrina,
como requisito final à obtenção do Título de Mestre
em Química.

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr. Henrique de Santana
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Prof. Dr. Alexandre Urbano
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Prof. Dr. Edson Laureto
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Londrina, 09 de julho de 2018.

Dedico este trabalho às pessoas que sempre me apoiaram e incentivaram a nunca abandonar e desistir dos meus sonhos, sempre com palavras de motivação para prosseguir. Dedico este a trabalho aos meu pais: Emília Maria Vaz Cardoso de Lima (in memoriam) e Antonio Falquembak de Lima, minha irmã Jaqueline e também a todos os meus amigos.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer a Deus pela dádiva da vida, por me guiar e sempre me dar força para seguir com os meus objetivos.

À toda minha família pelo apoio e amor incondicional neste período. Em especial ao meu pai Antonio, minha irmã Jaqueline e a minha madrastra Marcieli.

Ao Prof. Dr. Henrique de Santana, pela sua ótima orientação, pelo conhecimento, apoio e incentivo em todas as etapas deste trabalho.

Ao Departamento de Química da UEL, pela permissão para utilização do espaço físico e suporte para realização e desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Alexandre Urbano e o Prof. Dr. Edson Laureto, por terem aceito fazer parte da minha qualificação e defesa, contribuindo assim com seus conhecimentos para este trabalho.

A Ms. Aline Domingues Batista e a Dra. Danielly Cristina Bento pela amizade e ajuda durante o andamento deste trabalho.

A todos os meus amigos que sempre permaneceram ao meu lado e de alguma maneira contribuíram para a realização deste trabalho. Aos meus amigos que conheci na graduação, Luana, Marília, Max e Sabrina e também às amigas feitas durante o mestrado, Fabiano, George, Ingrid, Ivanira, Heitor, Maria, Murilo e Kaellen.

Aos todos os professores que contribuíram com os seus conhecimentos para a realização deste trabalho.

Ao Laboratório de Espectroscopia da Central de Multiusuários da PROPPG e ao Laboratório de Fluorescência e Ressonância Paramagnética Eletrônica do Centro de Ciências Exatas da UEL, que possibilitaram a obtenção das caracterizações espectroscópicas.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Pesquisa (CNPQ) pelo apoio da pesquisa.

*"Viver é enfrentar um problema atrás do outro.
O modo como você o encara é que faz a
diferença." (Benjamin Franklin)*

DE LIMA, Jackson Henrique Cardoso. **Estudo espectroscópico da estabilidade estrutural de interfaces formadas por poli(3–alquiltiofenos) e polidifenilamina.** 2018. 81 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2018.

RESUMO

A caracterização estrutural dos segmentos presentes nas interfaces entre os P3ATs e a PDFA utilizando métodos espectroscópicos pode contribuir na determinação das condições mais favoráveis para possível aplicação e desenvolvimento de novos materiais na área da optoeletrônica orgânica, em dispositivo fotovoltaicos e também em dispositivos orgânicos emissores de luz OLEDs. Neste estudo foram preparadas eletroquimicamente as interfaces entre o poli(3–metiltiofeno) (P3MT) ou poli(3–hexiltiofeno) (P3HT) e a polidifenilamina (PDFA) sobre o eletrodo de ITO (ITO/PDFA:P3MT) ou (ITO/PDFA:P3HT), em meio neutro e meio ácido, e as interfaces utilizando o P3MT sobre o eletrodo de Pt (Pt/PDFA:P3MT) em meio neutro. Esses sistemas foram comparados com os formados pelos homopolímeros (ITO/PDFA e ITO/P3MT), visando o estudo da estabilidade dos segmentos quinônicos e semiquinônicos nas matrizes das blendas. Com essa finalidade foram utilizadas as técnicas espectroscópicas Raman e Impedância Eletroquímica (EIE), em função do tempo, após o preparo dos sistemas estudados. O comportamento das espécies carregadas na matriz da blenda em função do potencial aplicado foi verificado pelos espectros Raman *in situ* do sistema Pt/PDFA:P3MT, possibilitado também pela identificação dos processos de transferência de carga dos diferentes segmentos de P3MT, através dos diagramas gerados pela técnica de EIE. Também foi utilizada a espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) com o objetivo de quantificar, com o tempo, os segmentos cátion radical presentes nas matrizes poliméricas após a preparação. Através da espectroscopia Raman *ex situ* dos sistemas ITO/PDFA:P3MT e ITO/PDFA:P3HT gerados em meio neutro, comparado com a interface ITO/P3MT e ITO/P3HT, foi observado que em função do tempo os segmentos cátion radical perdem a estabilidade um pouco mais lentamente, favorecendo posteriormente os segmentos dicátion. Esse mesmo comportamento foi observado para os sistemas ITO/PDFA:P3MT e ITO/PDFA:P3HT em meio ácido, porém esse processo ocorreu mais rapidamente.

Palavras–chave: Polímeros semicondutores. Raman. EPR. EIE. Poli(3–alquiltiofenos). Polidifenilamina e difenilfosfato.

DE LIMA, Jackson Henrique Cardoso. **Spectroscopic study of the structural stability of interfaces formed by poly (3-alkylthiophenes) and polydiphenylamine.** 2018. 81 p. Dissertation (Master`s degree in Chemistry) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2018.

ABSTRACT

The structural characterization of the segments present in the interfaces between the P3ATs and the PDPA using spectroscopic methods can contribute to the determination of the most favorable conditions for the possible application and development of new materials in the area of organic optoelectronics, in photovoltaic devices and also in organic light-emitting diodes OLEDs. In this study the interfaces between poly (3-methylthiophene) (P3MT) or poly (3-hexylthiophene) (P3HT) and polydiphenylamine (PDPA) on the ITO electrode (ITO/PDPA:P3MT) or (ITO/PDPA:P3HT), in neutral medium and acid medium, and the interfaces using the P3MT on the Pt electrode (Pt/PDPA:P3MT) in neutral medium. These systems were compared with those formed by the homopolymers (ITO/PDPA and ITO/P3MT), aiming the study of the stability of the quinonic and semiquinonic segments in the blends matrices. Raman and Electrochemical Impedance (EIS) spectroscopic techniques were used as a function of time, after the preparation of the systems studied. The behavior of the charged species in the blends matrix as a function of the applied potential was verified by the in situ Raman spectra of the Pt/PDPA: P3MT system, also enabled by the identification of the charge transfer processes of the different P3MT segments, through the diagrams generated by the EIS technique. Electron paramagnetic resonance spectroscopy (EPR) was also used to quantify, over time, the radical cation segments present in the polymer matrices after preparation. By means of the ex situ Raman spectroscopy of the ITO/PDPA:P3MT and ITO/PDPA:P3HT systems generated in neutral medium, compared to the ITO/P3MT and ITO/P3HT interface, it was observed that as a function of time the radical cation segments lose stability a little more slowly, favoring later the dication segments. This same behavior was observed for the ITO/PDPA:P3MT and ITO/PDPA:P3HT systems in acidic medium, but this process occurred more quickly.

Key words: Semiconductor polymers. Raman. EPR. EIS. Poly (3-alkylthiophenes). Polydiphenylamine and diphenylphosphate.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1	–	Esquema do modelo de bandas.....	21
Figura 2.2	–	Estrutura de banda para sistemas isolantes, semicondutores e metais.	22
Figura 2.3	–	Isômero trans–poliacetileno (t–PA).....	23
Figura 2.4	–	Estrutura de um sóliton negativo, neutro e positivo	24
Figura 2.5	–	(a) Estrutura de bandas em função da dopagem tipo–p (b) variação da estrutura do parafenileno em função da dopagem tipo–p.	25
Figura 2.6	–	Diagrama de energia da forma aromática e quinônica para o politiofeno.....	26
Figura 2.7	–	Formação do éxciton na estrutura do politiofeno.	27
Figura 2.8	–	Níveis energéticos dos segmentos polárons, bipolarons e éxciton singleto para um polímero não degenerado.....	28
Figura 2.9	–	Estruturas químicas dos segmentos formados na matriz polimérica do P3MT, associadas aos ânios A–.	29
Figura 2.10	–	Estrutura química do tiofeno	30
Figura 2.11	–	Estrutura do Poli(3–metiltiofeno) e do Poli(3–hexiltiofeno).....	31
Figura 2.12	–	Mecanismo da síntese eletroquímica para os politiofenos	33
Figura 2.13	–	Estrutura química do monômero, dímero, cátion radical e dicátion da polidifenilamina.....	34
Figura 2.14	–	Espalhamentos observados na Espectroscopia Raman: (a) Espalhamento elástico – (b) Espalhamento Raman Stokes – (c) Espalhamento Raman Anti–Stokes	36
Figura 2.15	–	Diagramas de Nyquist para circuitos em: (a) série e (b) paralelo	39
Figura 2.16	–	Representação do Circuito de Randles.....	40
Figura 2.17	–	Diagramas de Bode: (a) Impedância Total vs Frequência; (b) Ângulo de Fase vs variação da frequência para Circuitos de Randles	40
Figura 4.1	–	Esquema do equipamento eletroquímico: Célula Eletrolítica (1) – Eletrodo de Trabalho (ITO ou Pt) (2) – Eletrodo de Referência (Ag/AgCl) (3) – Contra Eletrodo (Pt) (4) – Microcomputador (5) – Potenciostato/Galvanostato (6).....	44
Figura 4.2	–	Mecanismo de síntese para do P3MT, P3HT e a PDFA.	45

Figura 4.3 –	Esquema experimental para os Espectros Raman in situ: (1) eletrodo de referência (Ag(s)/AgCl(s)) – (2) lente com câmera USB para ajustar o foco do Laser – (3) célula eletrolítica.	46
Figura 5.1 –	Espectros Raman ex situ em função do tempo para o sistema ITO/PDFA:P3MT na radiação excitante 532 nm, nos seguintes tempos: (a) como preparado, (b) após 1 h, (c) após 10 h, (d) após 15 h, (e) após 20 h e (f) após 24 h. Insert i: deconvolução da região entre 1560 a 1640 cm^{-1} da Fig. 5.1(a); Insert ii: deconvolução da região entre 1400 a 1500 cm^{-1} da Fig. 5.1(d); Insert iii: deconvolução da região entre 1400 a 1500 cm^{-1} da Fig. 5.1(f).	48
Figura 5.2 –	Espectros Raman ex situ em função do tempo para o sistema ITO/P3MT na radiação excitante 532 nm, nos seguintes tempos: (a) como preparado, (b) após 1 h, (c) após 10 h, (d) após 15 h, (e) após 20 h e (f) após 24 h. Insert i: deconvolução da região entre 1400 a 1500 cm^{-1} da Fig. 2(d).....	50
Figura 5.3 –	Deconvolução dos espectros Raman ex situ em função do tempo para o sistema ITO/PDFA, nos seguintes tempos: (a) como preparado, (b) após 1 h, (c) após 10 h, (d) após 15 h, (e) após 20 h e (f) após 24 h.....	52
Figura 5.4 –	Representação do decaimento no número de espécies paramagnéticas por grama de amostra em função do tempo para sistemas ITO/PDFA:P3MT e ITO/P3MT em $\text{LiClO}_4\text{-ACN}$, após obtenção do filme.....	54
Figura 5.5 –	Espectros Raman in situ obtido em diferentes potenciais aplicados para o sistema Pt/PDFA:P3MT, na radiação excitante 532 nm, nos seguintes potenciais: i: (a) 0,00 V, (b) +0,20 V (c) +0,40 V e (d) +0,60 V; ii: (a) +0,80 V, (b) +1,00 V (c) +1,20 V, (d) +1,40 e (e) +1,60 V.....	56
Figura 5.6 –	Diagramas de Bode–Fase obtidos em diferentes potenciais aplicados para o sistema Pt/PDFA:P3MT em 0,1 mol L^{-1} $\text{LiClO}_4\text{-ACN}$, nos seguintes potenciais: (■) 0,00 V, (□) +0,80 V (●) +1,00 V, (○) +1,20 V, (▲) +1,40 V e (△) +1,60 V.....	58

- Figura 5.7** – Diagramas de Bode–Fase do sistema ITO/PDFA/P3MT, obtidos em OCP, nos seguintes tempos: (■) como preparado, (□) após 10 h, (●) após 15 h, (○) após 20 h e (▲) após 24 h..... 59
- Figura 5.8** – Diagramas de Bode–Fase do sistema ITO/P3MT, obtidos em OCP, nos seguintes tempos: (■) como preparado, (□) após 10 h, (●) após 15 h, (○) após 20 h e (▲) após 24 h..... 60
- Figura 5.9** – Espectro Raman ex situ em função do tempo para o sistema ITO/PDFA/P3MT em meio ácido a uma radiação excitante de 532 nm, nos seguintes tempos: (a) como preparado, (b) após 1 h, (c) após 10 h, (d) após 15 h, (e) após 20 h e (f) após 24 h. Insert i: deconvolução da região entre 1400 a 1500 cm^{-1} da Fig. 9(b); Insert ii: deconvolução da região entre 1400 a 1500 cm^{-1} da Fig. 9(f) 62
- Figura 5.10** – Espectros Raman ex situ em função do tempo do sistema ITO/PDFA:P3HT na radiação excitante 532 nm, nos seguintes tempos: (a) como preparado, (b) após 1 h, (c) após 10 h, (d) após 20 h, (e) após 24 h, (f) após 30 h e (g) após 48 h. Insert i: deconvolução da região entre 1400 a 1500 cm^{-1} da Fig. 5.10(a); Insert ii: deconvolução da região entre 1400 a 1500 cm^{-1} da Fig. 5.10(b); Insert iii: deconvolução da região entre 1400 a 1500 cm^{-1} da Fig. 5.10(g)..... 64
- Figura 5.11** – Diagramas de Bode–Fase do sistema ITO/PDFA:P3HT, obtidos em OCP, nos seguintes tempos: (■) como preparado, (□) após 1 h, (●) após 10 h, (○) após 20 h e (▲) após 48 h..... 67
- Figura 5.12** – Diagramas de Bode–Fase do sistema ITO/PDFA:P3HT, gerados em solução de DPHP–LiClO₄–ACN, obtidos em OCP, nos seguintes tempos: (■) como preparado, (□) após 1 h, (●) após 10 h, (○) após 20 h e (▲) após 30 h e (Δ) após 48 h..... 69

LISTA DE TABELAS

- Tabela 2.1** – Estrutura química e condutividade de alguns polímeros conjugados. 18
- Tabela 5.1** – Número de espécies paramagnéticas por grama de amostra em função do tempo para sistemas ITO/PDFA:P3MT e ITO/P3MT em LiClO₄-ACN, após obtenção do filme 53
- Tabela 5.2** – Número de espécies paramagnéticas por grama de amostra (N) para o sistema ITO/P3MT e ITO/PDFA:P3MT em LiClO₄-ACN, em função do tempo após obtenção do filme. 66

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

2H^+	dois prótons
3MT	3- metiltiofeno
A	Afinidade Eletrônica
Å	angstrom
ACN	Acetonitrila
Ag/AgCl	Prata Cloreto de Prata
BC	Banda de condução
BV	Banda de Valencia
Ca	Cálcio
CA	Cronoamperometria
C_{dc}	Capacitância da dupla camada elétrica
ClO_4^-	Anion Perclorato
cm	centímetro
CSPs	(Células solares poliméricas)
CP	Cronopotenciometria
Cu	Cobre
DFA	Difenilamina
DFB	<i>N,N'</i> – difenilbenzidina
DFB^+	<i>N,N'</i> – difenilbenzidina cátion radical
DFB^{2+}	<i>N,N'</i> – difenilbenzidina dicátion
EA	Eletrodo auxiliar
E_g	Energia de <i>gap</i>
EPR ou RPE	<i>Electron Paramagnetic Resonance</i> (ressonância paramagnética eletrônica)
ER	Eletrodo de referencia
ET	Eletrodo de trabalho
eV	elétron volts
H	Hidrogênio
HOMO	<i>Highest Occuped Molecular Orbital</i> (orbital molecular mais alto ocupado)
<i>I</i>	potencial de ionização
ITO	<i>Indium Tin Oxide</i> (óxido de estanho dopado com índio)
L	Litro
LiClO_4	Perclorato de Lítio

LUMO	<i>Lowest Unccupied Molecular Orbital</i> (orbital molecular mais baixo desocupado)
mA	miliampère
MgO:Mn ²⁺	Oxido de Magnésio misturado com ânion de Manganês
min	minutos
mol.L ⁻¹	mol multiplicado por litro elevado a menos um mV – milivolts
Na	Sódio
nm	Nanômetros
OFETs	<i>Organic Field Effect Transistor</i> (transistores orgânicos de efeito de campo)
OLEDs	<i>Organig Light Emission Diode</i> (dispositivos orgânicos emissores de luz)
P3ATs	Poli(3–alquiltiofenos)
P3MT	Poli(3–metiltiofeno)
P3HT	Poli(3–hexiltiofeno)
PEDOT:PSS	poli(3,4–etilenodioxitiofeno) dopado com poli(4–estirenosulfonato)
PDFA	Polidifenilamina
PDFA:P3MT	blenda entre PDFA e P3MT
PDFA:P3HT	blenda entre PDFA e P3HT
PT	Politiofeno
R _u	Resistência da Solução
R _{tc}	Resistência de Transferência de Carga
s	segundos
<i>t</i> -PA	Trans–poliacetileno
UEL	Universidade Estadual de Londrina
V	Volts
VC	Voltametria Cíclica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	REVISÃO TEÓRICA	18
2.1	POLÍMEROS CONJUGADOS (PCs).....	18
2.1.1	Propriedades Condutoras.....	19
2.3	POLITIOFENOS.....	29
2.3.1	Poli(3–metiltiofeno) (P3MT) e Poli(3–hexiltiofeno).....	30
2.3.2	Síntese Eletroquímica dos P3ATs.....	31
2.4	POLIDIFENILAMINA (PDFA).....	33
2.5	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA.....	34
2.5.1	Espectroscopia Vibracional Raman.....	35
2.5.2	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	36
2.5.3	Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE).....	41
3	OBJETIVO GERAL	43
3.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	43
4	MATERIAIS E MÉTODOS	44
4.1	REAGENTES.....	44
4.2	SÍNTESE ELETROQUÍMICA.....	44
4.3	CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA.....	45
4.3.1	Espectroscopia Raman.....	45
4.3.2	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	47
4.3.3	Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE).....	47
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	48
6	CONCLUSÕES	71
	REFERÊNCIAS	73
	APÊNDICES	79
	APÊNDICE A – Tabela de atribuições Raman para o P3MT e P3HT.....	80
	APÊNDICE B – Tabela de atribuições Raman para a PDFA.....	81

1 INTRODUÇÃO

A aplicação de dispositivos envolvendo polímeros conjugados tem ganhado um destaque excepcional no desenvolvimento e inovação tecnológica na área da optoeletrônica, além de ser um produto de baixo custo de processamento, é uma tecnologia sustentável e eficiente (MOMODU et al., 2015). É notável a utilização dos poli(3-alquiltiofenos) (P3ATs), sendo empregados principalmente em dispositivos fotovoltaicos, transistores orgânicos e também diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs) (HOU et al., 2006; CHOI; KIM; HA, 2008). Também há outras aplicações para diferentes polímeros, tais como: transistores orgânicos de efeito de campo (SINGH et al., 2005), dispositivos eletrocromicos (BEAUJUGE; REYNOLDS, 2010), baterias recarregáveis (MOHAMMADI; INGANAS; LUNSTROM, 1986; BECK, 1988), entre outros.

O emprego dos P3ATs juntamente com a polidifenilamina (PDFA) na presença de difenilfosfato possibilita o desenvolvimento de propriedades avançadas nesses materiais, considerando que em estudos anteriores a formação de copolímeros entre os P3ATs e a PDFA tem demonstrado alterações nas propriedades ópticas e elétricas dos P3ATs (BENTO et al., 2012; BENTO et al., 2013). Conforme os resultados de alguns trabalhos, os copolímeros dos P3ATs podem melhorar a estabilidade térmica, bem como a eficiência interna, quando aplicados em dispositivos OLEDs (CHENG et al., 2009; IZUHARA e SWAGER, 2009; OHSHITA et al., 2009; SARY et al., 2010) Dentre essas propriedades, destaca-se que os P3ATs possuem boas propriedades de transporte de carga, alta absorção na faixa do visível, características como termocromismo e solvatocromismo, estabilidade química, pois produzem interfaces estáveis com eletrodos metálicos, além de serem solúveis, pois podem ser facilmente depositados em diferentes substratos (FENG et al., 2007; BOU et al., 2015). A utilização da polidifenilamina deve-se as boas propriedades redox, comportamento eletrocromico e estabilidade ambiental (BENTO et al., 2012). O difenilfosfato desempenha função de um ácido de Bronsted-Lowry, estabilizando as estruturas semiquinônicas na matriz do copolímero, segmentos esses responsáveis pela melhor condutividade desses materiais (DE SANTANA; DIAS, 2003).

Os polímeros semicondutores têm a habilidade de migrar da forma isolante para condutora, através da adição de agentes de transferência de cargas (dopantes), por meio da oxidação ou redução do sistema conjugado, que caracterizam a mudança nas propriedades finais do polímero (FAEZ et al., 2000). Este tipo de processo induz uma transição de uma

forma aromática para uma forma quinônica, permitindo assim a formação de cátion radicais e dicátion na cadeia polimérica (MEDEIROS et al., 2012). Nessa classe de polímeros, as reações redox são responsáveis pela condutividade elétrica, propriedades eletroquímicas e eletrocromáticas (MACMIARD, 2001).

Os polímeros semicondutores podem ser produzidos química ou eletroquimicamente, sendo mais utilizado o método eletroquímico, pois o polímero é gerado por meio da oxidação anódica do monômero, em condições controladas. As vantagens deste tipo de síntese é a obtenção de um filme uniforme sobre uma superfície condutora (DOS REIS, 2009). Os filmes poliméricos semicondutores gerados eletroquimicamente são formados após a oxidação do monômero a espécies intermediárias (cátion radical), que devem ser estabilizados para favorecer as reações de acoplamento. Muitas destas espécies irão reagir indiscriminadamente com o solvente e outros nucleófilos na dupla camada, desfavorecendo a reação de formação do polímero. As espécies mais estáveis difundem para fora da superfície do eletrodo e geram produtos solúveis. Admitindo que a reação de polimerização procede via cátion radical, este torna-se sensível à nucleofilicidade do meio na região próxima ao eletrodo. A consequência prática é que se deve limitar o emprego de certos solventes e eletrólitos. O solvente aprótico mais utilizado para este fim é a acetonitrila. A escolha do eletrólito suporta baseia-se na sua solubilidade em solventes apróticos, no seu grau de dissociação e na sua nucleofilicidade (DOS REIS, 2009).

Quando este polímero é modificado por um tratamento químico, dopagem química ou eletroquímica, ele pode adquirir propriedades singulares na interface substrato/polímero (GUSSONI, CASTIGLIONI, ZERBI, 1991), que por sua vez podem interferir no comportamento de um dispositivo optoeletrônico orgânico. Assim, a caracterização da estrutura destes materiais se torna necessária para entender o que ocorreu durante o processo de dopagem.

De forma geral, foram utilizadas na caracterização destes materiais, técnicas de investigação por Voltametria Cíclica (VC), Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e a Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (ERPE), a fim de definir as propriedades elétricas das blendas e também a quantificação dos segmentos presentes.

Na sequência foram comparados os parâmetros obtidos em trabalhos anteriores, utilizando a técnica de espectroscopia Raman, pois fornece informações quanto à natureza e estrutura desses materiais e ainda, fornecem dados sobre o tipo de interação polímero–dopante (DE SANTANA, TEMPERINI, 1991), nas novas condições do trabalho proposto.

2 REVISÃO TEÓRICA

2.1 POLÍMEROS CONJUGADOS (PCs)


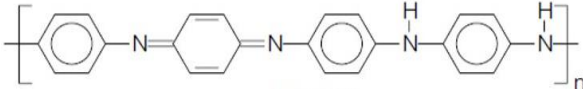
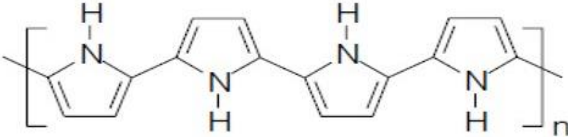
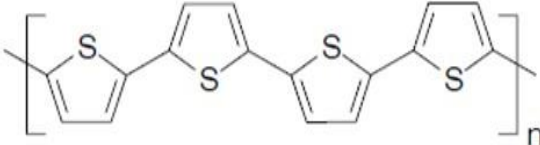
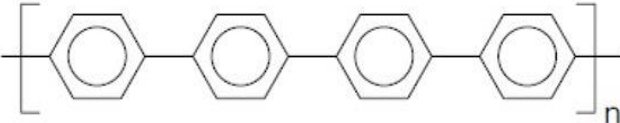

Polímeros são determinados pelas unidades repetidas de seu grupo de átomos, que são denominados meros. Devido a essas repetições, tornam-se macromoléculas que adquirem características próprias, muito mais dominantes que as características que decorrem da natureza química das moléculas que as constituem ou dos grupamentos funcionais presentes (MANO, MENDES, 1999). Um polímero que apresenta repetições de apenas um grupo de átomos são denominados homopolímeros, já o que apresenta dois ou mais grupos, são chamados de copolímeros (AKCELRUD, 2007). Essas propriedades são definidas pelas interações que ocorrem entre os segmentos, sendo que a forma e o tamanho das ramificações presentes na matriz polimérica impactam com grande influência nas propriedades da macromolécula (ELLIAS, 1999; CERVANTES, 2016).

Geralmente, os polímeros são associados a propriedades isolantes, porém, por volta dos anos 50, começaram a associar propriedades elétricas de metais às propriedades dos polímeros, através da incorporação de cargas condutoras, como o negro do fumo e fibras metálicas. Para essa classe de polímeros, onde era adicionada uma carga, denominou-se ‘Polímeros Condutores Extrínsecos’ (PCEs) (FAEZ et al., 2000).

Na década de 70, foi introduzido um novo conceito sobre os polímeros conjugados a partir da produção de filmes de poliacetileno dopado com iodo, o filme de cor prata tornava-se dourado e passando de um material não condutor para um material condutor, com a condutividade elétrica próxima do cobre metálico na temperatura ambiente (CHIANG et al., 1977; SHIRAKAWA et al., 1977; ROCHA-FILHO, 2000). Através desta observação feita pelo grupo de H. Shirakawa, deu-se início a trabalhos para estudar e melhorar as propriedades condutoras dessa nova classe de polímeros, que combinavam flexibilidade e a facilidade de processamento, denominados “Polímeros Condutores Intrínsecos” (PCIs), que apresentaram resultados significativos quanto a melhora na condutividade eletrônica destes polímeros (SHIRAKAWA et al., 1977)

Na Tabela 2.1 é apresentada a estrutura química dos principais polímeros condutores estudados e suas respectivas condutividades médias.

Tabela 2.1 – Estrutura química e condutividade de alguns polímeros conjugados.

POLÍMERO	ESTRUTURA	CONDUTIVIDADE (S/cm ⁻¹)
Poliacetileno		10 ³ a 10 ⁶
Polianilina		10 a 10 ³
Polipirrol		600
Politiofeno		200
Poli(<i>p</i> - fenileno)		500
Poli(<i>p</i> - fenileno vinileno)		1

Fonte: (FAEZ et al., 2000)

2.1.1 Propriedades Condutoras

O grande foco de estudo nos PCs está em suas propriedades condutoras, semicondutoras e mecânicas. Dentre essas propriedades, a que mais se destaca é a possibilidade da condutividade elétrica ser alterada de forma reversível quando os mesmos são submetidos a processos redox, que é acompanhado pela inserção de contra-íons na estrutura polimérica, que pode garantir a eletroneutralidade do sistema, juntamente com a possibilidade de alternância das simples e duplas ligações entre os carbonos do polímero, por meio de sobreposição dos elétrons π (RIOS, 2007; MACDIARMID, 2001). É através da

conjugação dessas cadeias que é possível aumentar significativamente a condutividade, em associação a um processo de dopagem.

O processo de dopagem pode ocorrer de duas maneiras distintas, por meio de oxidação ou redução do sistema. Quando há perda de um ou mais elétrons, o polímero encontra-se oxidado, ele apresenta cargas positivas que são resultantes da saída dos elétrons e por consequência a criação de defeitos, que para manter a eletroneutralidade, ânions são atraídos para dentro da estrutura, para esse processo denomina-se dopagem do tipo-p, da mesma forma, quando há o ganho de um ou mais elétrons, denomina-se dopagem do tipo-n (MICARONI et al., 2002; CARPI, DE ROSSI, 2006)

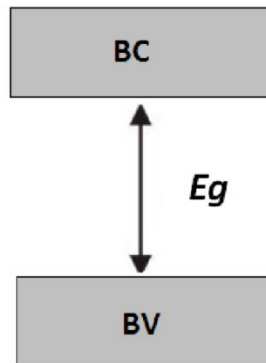
É importante ressaltar que as reações redox são um fator determinante para aprimorar a condutividade elétrica, propriedades eletroquímicas e eletrocromicas desses materiais (BENTO, 2013)

A condutividade nos polímeros pode ser explicada por meio da “teoria de bandas”, modelo semelhante ao aplicado para sólidos inorgânicos, visto que a interação entre os átomos e as moléculas do material causam estados de energia por toda a rede, formando uma estrutura baseada em bandas de energia (BENTO, 2013)

De acordo com a teoria de bandas pode-se observar que a diferença entre metais, isolantes e semicondutores é relacionada a mobilidade dos elétrons no material, em resposta ao campo elétrico aplicado. Os elétrons ocupam estados em bandas de energia, entre essas bandas há regiões proibidas. Essas regiões são definidas como lacunas de energia e são resultados da interação das ondas dos elétrons de condução com os íons do cristal (RIOS, 2007).

Em condutores orgânicos, a conjugação das ligações garante a sobreposição de orbitais π , e muitas das propriedades dos polímeros conjugados podem ser explicadas através da teoria de bandas. Seguindo a teoria de bandas, é chamada de banda de condução (BC) a banda mais alta de energia que está desocupada, em contrapartida, é denominada banda de valência (BV) a banda de menor energia ocupada. Entre essas duas bandas (BC e BV), há um intervalo de energia, que é denominado energia de banda proibida ou band gap (E_g), sendo esta, fundamental para determinação das propriedades elétrica nos polímeros (SWART, 2008), demonstrado na Figura 2.1.

Figura 2.1 – Esquema do modelo de bandas



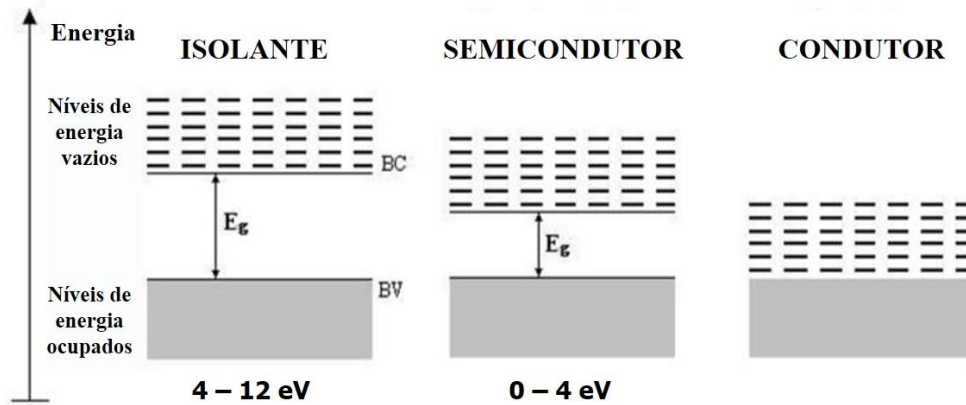
Fonte: BENTO, 2013

Compreender o processo condutivo nos materiais poliméricos é muito relevante, pois há fatores que influenciam nas propriedades eletrônicas. É importante ressaltar que os condutores inorgânicos têm algumas diferenças quando comparados aos orgânicos, devido à ser considerado sistema de condução tridimensional e o outro unidimensional, respectivamente (GONÇALVES, 2010).

Com os processos de dopagem e desdopagem na cadeia polimérica, há a geração de cargas, que por consequência geram distorções eletrônicas e reticulares, que são denominadas pólarons, bipólarons e sólitons (SALVATIERRA, 2014).

Através da teoria de bandas é possível caracterizar os materiais em três tipos: isolantes, semicondutores e condutores. A Energia Gap (E_g) é medida em eletronsvolts (eV), quanto maior for o valor de eV, significa que maior é a distância entre a banda da valência e a banda de condução, o que é um fator desfavorável para a condutividade elétrica. Em materiais isolantes, a energia gap é alta, variando entre 4 e 12 eV, já para materiais semicondutores, essa energia varia entre de 0 e 4 eV, enquanto para os metais, essa condução é maior devido a BV e a BC se encontrarem ou se sobrepreem, conforme ilustrado na Figura 2.2. Quando ocorre o último caso, convém dizer que a energia de gap é nula e o material é um “condutor intrínseco” (SALVATIERRA, 2014).

Figura 2.2 – Estrutura de banda para sistemas isolantes, semicondutores e metais

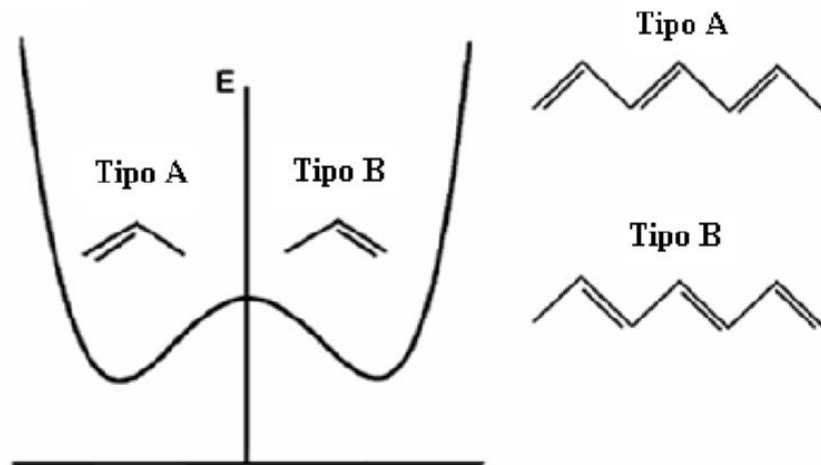


Fonte: (Adaptado de DOS REIS, 2009).

Na classe dos polímeros conjugados, o polímero que apresenta a estrutura mais simples é o *trans*-poliacetileno (*t*-PA) e tem sido usado como modelo para estudar as propriedades eletrônicas dos PCI's. O (*t*-PA) apresenta uma alternância entre as simples e duplas ligações, sendo que as ligações simples (C-C) formam a cadeia principal, por meio de ligação (σ), já as ligações duplas (C=C) são responsáveis pelos orbitais moleculares (π) e (π^*), orbitais ocupados e vazios, respectivamente. Os orbitais (π) e (π^*) são também denominados de HOMO (highest occupied molecular orbital) e o LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) (BENTO, 2013; BIANCHI, 2002).

Na Figura 2.3, é mostrada a estrutura química dos dois isômeros do poliacetileno, o que possui maior condutividade é o (*t*-PA) e também possui maior estabilidade termodinâmica (FAEZ et al., 2000).

Figura 2.3 – Isômero trans–poliacetileno (t–PA)



Fonte: POPE, 1999

Em alguns trabalhos foi observado que para um material apresentar um regime semicondutor com maior estabilidade, no caso do poliacetileno, ele teria que ser distorcido em uma nova conformação, contendo ligações curtas e longas. Essa distorção é compreendida como o efeito de dimerização ou também “Distorção de Peirls”, que é responsável por alongar ou diminuir as ligações, e com isso ocasiona uma abertura no nível de energia band gap, gerando uma transição para o regime semicondutor (PEIERLS, 1955; KERTESZ et al., 2005; SALVATIERRA, 2014).

No caso da cadeia do (*t*-PA), as ligações simples e duplas conjugadas, possuem uma diferença no comprimento da ligação de 0.1 Å (BENTO, 2013)

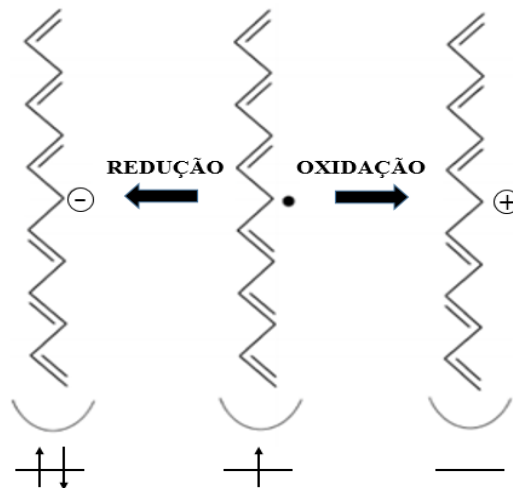
As propriedades condutoras nos polímeros podem ser compreendidas pela teoria de bandas, através do estado de energia de gap, porém o comportamento das cargas, explica-se por meio de defeitos causados na estrutura polimérica (BIANCHI, 2002). Estes defeitos são definidos como: pôlaron, bipôlaron e sóliton, como citado anteriormente. Estes termos referem-se à física do estado sólido e correspondem a “quasi-partículas”, associadas a distorção do retículo em suas proximidades. Sempre que há uma formação de carga na cadeia, é acompanhada da presença de um contra-íon, para garantir a neutralidade das cadeias (BRÉDAS, 1985).

Esses defeitos são chamados de sólitons e possuem um elétron desemparelhado. O sóliton possui mobilidade ao longo da cadeia devido a sua reorganização dos elétrons π dos átomos de carbonos que estão próximos aos defeitos. A Figura 2.4 exemplifica como o sóliton

é formado: após a oxidação do sóliton neutro ele fica positivo e após a redução do sóliton neutro ele fica negativo (POPE, 1999; NOGUEIRA, 2008).

O sóliton faz surgir um novo estado de transição no gap. Sendo ele positivo, quando vazio, neutro, quando está ocupado apenas por um elétron e negativo quando ocupado por dois elétrons (HEEGER, 2001).

Figura 2.4 – Estrutura de um sóliton negativo, neutro e positivo



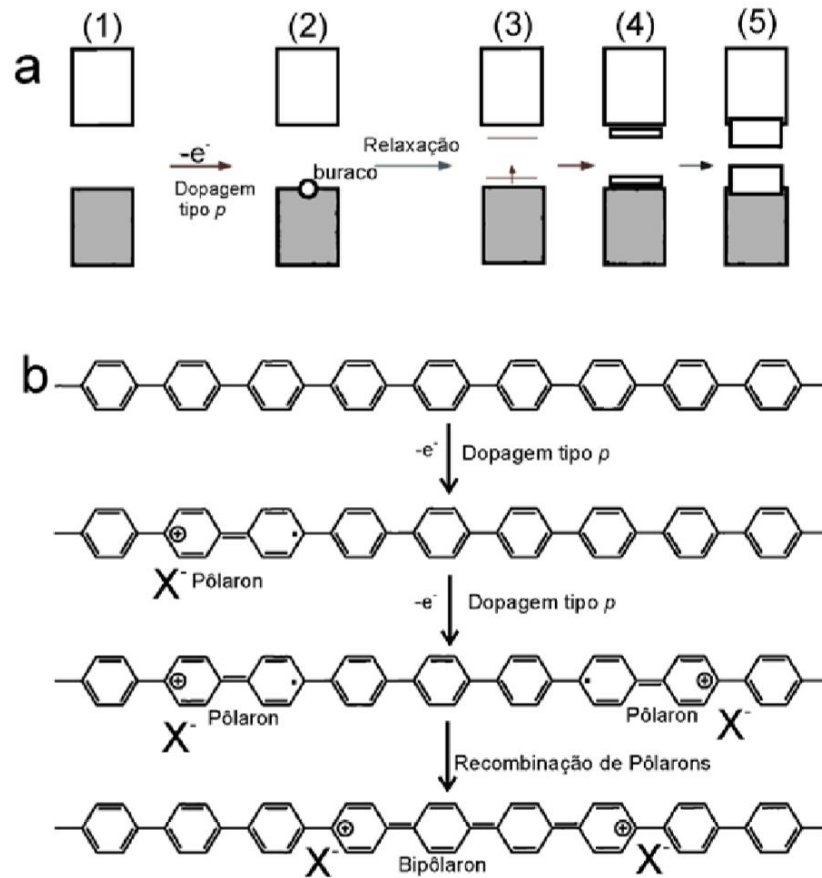
Fonte: (Adaptado de NOGUEIRA, 2008)

É apresentado na Figura 2.5(a) o processo de dopagem do tipo- p , onde pode ser acompanhado o efeito da estrutura de bandas nos itens de 1 a 5. Este tipo de processo (tipo- p) acarreta na remoção de um elétron da banda de valência de um polímero neutro (item 1), que como resultado, deixa um buraco (item 2).

Nesta mesma estrutura química, devido à remoção do elétron, é formado um cátion radical (spin $1/2$), também denominado pôlaron, que promove uma relaxação no sistema. Devido à formação do pôlaron, são originados novos estados eletrônicos dentro do gap (item 3) ocupados, que correspondem ao buraco formado anteriormente.

A formação destes novos estados pode ser compreendida considerando que na vizinhança do pôlaron localizado, a distorção de Peierls é interrompida e que reduz a energia de transição do orbital HOMO e LUMO. Com essa formação, novos estados são verificados, visto que a dopagem, mesmo em pequenos níveis, acarreta mudança na cor do material, devido a essas novas transições eletrônicas. Com um nível maior de dopagem, outros pôlarons podem ser gerados, porém estes, podem ser gerados isoladamente, ou podem combinar-se e dar origem a bipôlarons (Figura 2.5(b)).

Figura 2.5 – (a) Estrutura de bandas em função da dopagem tipo-p (b) variação da estrutura do parafenileno em função da dopagem tipo-p



“X” representa um contraíon

Fonte: SALVATIERRA, 2014

Os bipôlarons são uma espécie duplamente carregada, não-radicalar e parcialmente localizada na cadeia. A formação de um bipôlaron é esperada, uma vez que pôlarons são radicais instáveis que se combinam formando uma nova ligação química.

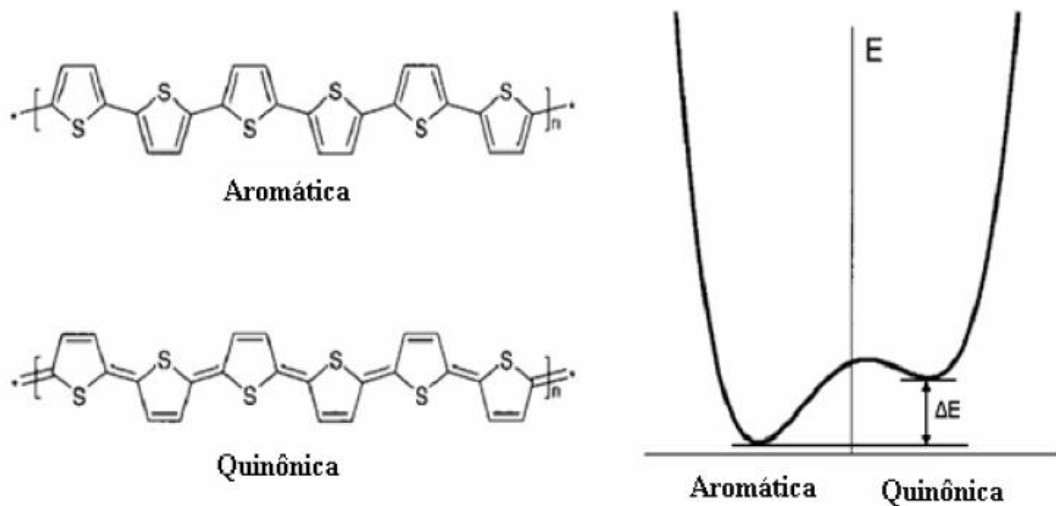
Por outro lado, as duas cargas positivas dos pôlarons podem permanecer juntas devido à blindagem oferecida pelos contraíons e pelo ganho energético oferecido pela formação de uma nova ligação química.

Importante observar que diversos fatores contribuem para uma maior ou menor conversão de pôlarons a bipôlarons num determinado grau de dopagem dependendo, por exemplo, da estrutura do dopante e a conformação das cadeias, assumindo-se assim a figura de que ambas as espécies coexistem no polímero dopado.

Em maiores níveis de dopagem, os estados polarônicos/bipolarônicos passam a se comportar igualmente como bandas (item 4). Em sistemas com dopagem elevada, estas bandas podem coincidir com a BV, permitindo uma condução tipicamente metálica nestes materiais. (TEASDALE, 2008; SALVATIERRA, 2014; HEEGER, 20014).

Diferentemente do *t*-PA, o polímero politiofeno apresenta um estado fundamental não degenerado, isso implica no surgimento de duas formas: aromática e quinônica. Na Figura 2.6 é apresentada a diferença de energia (ΔE) entre as formas por meio do diagrama (BENTO, 2013).

Figura 2.6 – Diagrama de energia da forma aromática e quinônica para o politiofeno



Fonte: POPE et al., 1999

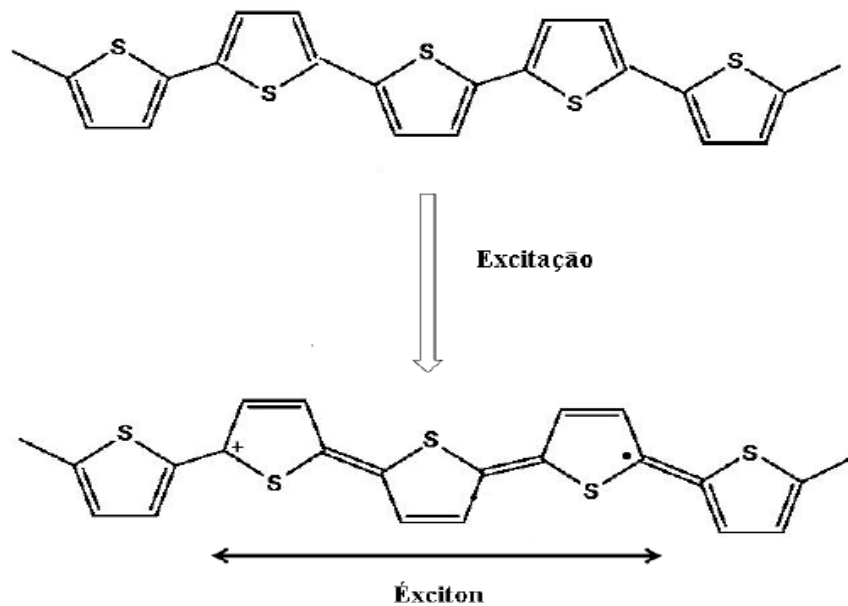
A diferença de energia apresentada entre as duas formas não permite que o sóliton seja responsável pelo transporte de carga nesse material, pois para ele ser formado, é necessária grande energia. Para corrigir essa diferença de energia e assim haver a condutividade através do sóliton, é necessário um equilíbrio energético, possível apenas pela presença de um antidefeito (anti-sóliton) paralelo ao seu defeito (sóliton) (OSTERBACKA et al., 2003; BENTO, 2013).

Esse polímero, no estado excitado, é chamado de íon radical ou *pólaron*. Ao sofrer oxidação, ele perde elétrons e é caracterizado como cátion radical ou *pólaron buraco* (“positivo”), da mesma forma, ao sofrer redução, ganha elétrons, caracterizado como ânion radical ou *pólaron elétron*. Os *pólarons* são pseudopartículas de spin $\frac{1}{2}$ que provocam

deformação na cadeia, que acabam resultando diferentes estados dentro do *gap*, com energias definidas (POPE; SWENBERG, 1999).

Durante a excitação de uma molécula, um elétron do HOMO é promovido ao LUMO, gerando uma vacância no HOMO. Por meio da força de interação coulombiana, o elétron e o buraco dão origem a estrutura chamada de *éxciton*, e sua estrutura correspondente ao *éxciton* singleto, que é formada a partir da interação entre um *pólaron elétron* e um *pólaron buraco*. O *éxciton* é uma pseudopartícula que possui um elétron em cada nível de energia (Figura 2.7), e esse se estende geralmente em 3 monômeros o que lhe confere caráter unidimensional. Após as modificações estruturais observadas durante a excitação, o *éxciton* passa da forma ligante aromática para a forma antiligante quinóide, com uma ligação dupla a menos no anel aromático (SILVA, 2009).

Figura 2.7 – Formação do *éxciton* na estrutura do politiofeno

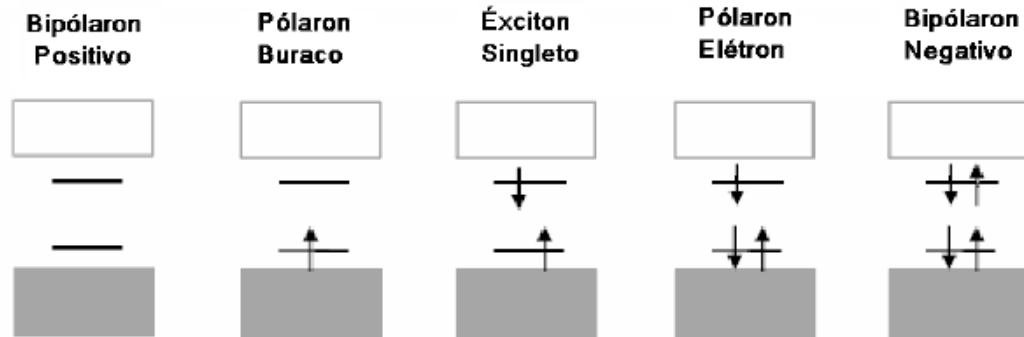


Fonte: POPE *et al.*, 1999

O encontro de dois pares sóliton/anti-sóliton pode resultar na formação do bipólaron. Quando o estado interior do intervalo de energia do *gap* estiver vazio, o bipólaron pode ser positivo, já quando este interior estiver preenchido com 4 elétrons, pode ser negativo (OSTERBACHA *et al.*, 2003).

Na Figura 2.8 é apresentada a formação de pólarons, *éxciton* singleto e bipólaron.

Figura 2.8 – Níveis energéticos dos segmentos polárons, bipolarons e éxciton singleto para um polímero não degenerado



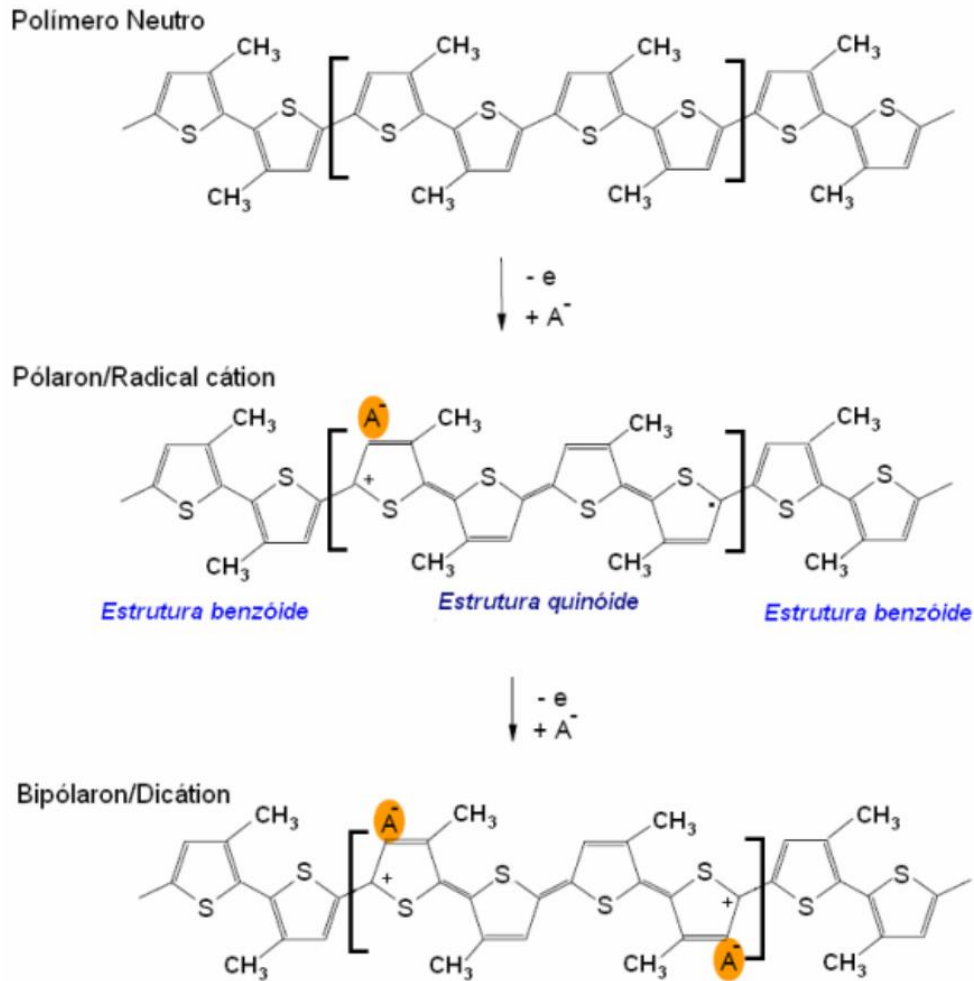
Fonte: BIANCHI, 2002

Como é observado na Figura 2.8, o bipolaron positivo tem os estados desocupados, o pólaron buraco possui um de seus estados ocupado por um elétron, o pólaron elétron tem seus estados ocupados por três elétrons e o bipolaron negativo tem todos os seus estados preenchidos e ocupados por 4 elétrons (BENTO, 2013).

O forte acoplamento entre o portador de carga e a relaxação da rede leva a uma menor energia necessária para retirar um elétron do que o HOMO sugere. E, ainda, esse forte acoplamento resulta em maior energia para agregar um elétron do que a sugerida pelo LUMO. Essas energias são definidas sendo o potencial de ionização (I) e a afinidade eletrônica (A). O potencial de ionização consiste na energia necessária para mover o elétron do HOMO e levá-lo a uma distância infinita no vácuo. A afinidade eletrônica é a energia necessária para “trazer” um elétron de uma distância infinita no vácuo até o LUMO. A energia representada pelo “infinito” no vácuo é chamada de nível de vácuo (NV). Portanto, a diferença entre os valores de I e A é a diferença entre a energia entre o HOMO e o LUMO, ou seja, a energia de *gap* (E_g) (FOSCHINI, 2004; BENTO, 2013).

Como o objetivo deste trabalho foi acompanhar as estruturas aromáticas, semiquinônicas e quinônicas dos P3ATs e da PDFA, dos diferentes filmes gerados, na Figura 2.9 é apresentada a estrutura química associada a cada tipo de segmento após a oxidação, dando origem a estruturas na forma aromática, pólaron/cátion radical e bipolaron/dicátion.

Figura 2.9 – Estruturas químicas dos segmentos formados na matriz polimérica do P3MT, associadas aos ânions A^-



Fonte: DOS REIS, 2009

2.3 POLITIOFENOS

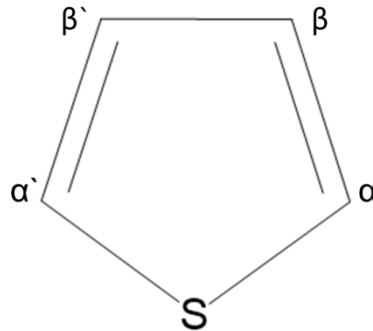
Em 1883, foi confirmada a fórmula molecular do tiofeno (C_4H_4S), pelo alemão Victor Meyer, em razão de uma falha do teste para identificação do benzeno, através de um processo de purificação do tiofeno usando H_2SO_4 , que originou um produto escuro e insolúvel.

O tiofeno é definido sendo um composto heterocíclico aromático que contém cinco membros e o heteroátomo é o enxofre. O nome tiofeno é devido à presença do enxofre na sua estrutura molecular e também por possuir propriedades semelhantes ao benzeno.

Na sequência, em 1885, foram realizados estudos simultâneos sobre a síntese dos derivados do tiofeno (KĄCZKOWSKI, 2003; LICHTENTHALER, 2004; CRINI, 2005).

Conforme ilustrado na Figura 2.10, este fator pode ser superado pela adição de grupos substituintes, geralmente nas posições 3 ou 4 do anel tiofênico (ZHU, 2014).

Figura 2.10 – Estrutura química do tiofeno



Fonte: o próprio autor

Os politiofenos (PTs) são insolúveis em solventes orgânicos, isso é, devido à rigidez de sua cadeia polimérica, mas possuem características originais quando aplicados em sistemas conjugados, devido a sua funcionalização, que permite a alteração de sua estrutura e também a fixação de substituintes em grupos laterais. Além de estáveis em vários estados redox, eles são facilmente obtidos por diversas rotas, possuem uma boa estabilidade térmica e ambiental e apresentam propriedades condutoras, cromismo e luminescência (BERTOLINI, 2009).

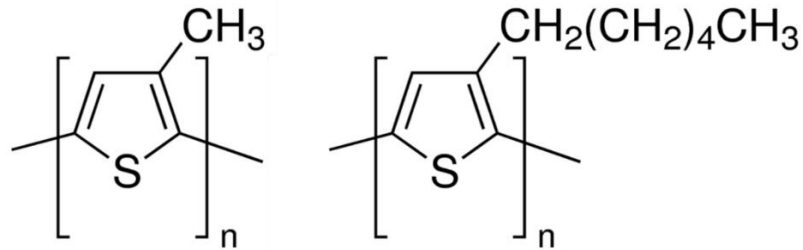
2.3.1 Poli(3–metiltiofeno) (P3MT) e Poli(3–hexiltiofeno)

Dentre a grande classe de polímero conjugados existentes, os Poli(3–alquiltiofenos) (P3ATs) são polímeros orgânicos formados por estruturas conjugadas que lhe conferem características como: condução, luminescência e também eletrocromismo (ZARGOSCA et al., 1999)

Além dessas características, os P3ATs possuem alta estabilidade térmica e química, que é um fator importante quando pensamos na aplicação destes em dispositivos.

Dentre os P3ATs, o P3MT e o P3HT, que tem suas estruturas apresentadas na Figura 2.11, são sintetizados a partir da polimerização do seu respectivo monômero, o 3–metiltiofeno (3MT) ou o 3–hexiltiofeno (3HT), que é definido pela presença de um anel tiofênico, com um radical metil ou hexil no carbono de nº 3, respectivamente.

Figura 2.11 – Estrutura do Poli(3–metiltiofeno) e do Poli(3–hexiltiofeno)



Fonte: o próprio autor

2.3.2 Síntese Eletroquímica dos P3ATs

A síntese por via eletroquímica possibilita obter amostras na forma oxidada ou reduzida. A técnica de síntese eletroquímica consiste na aplicação de uma diferença de potencial (DDP) externa entre os dois eletrodos, ambos mergulhados em uma solução eletrolítica contendo o monômero. Através dessa DDP ocorre uma reação química que forma o polímero.

Dentre a vasta quantidade de técnica que possibilitam obter filmes a partir da oxidação dos monômeros, as que mais se destacam são a Voltametria Cíclica (VC) e a Cronoamperometria (CA) (ALVES, 2009), pois são baseadas na investigação dos sistemas em regime transiente.

A Voltametria Cíclica é definida pela varredura, a uma velocidade constante, em uma faixa de potencial, sempre incluído o potencial máximo de oxidação do respectivo monômero. Já a Cronoamperometria é feita a partir da aplicação de um potencial constante durante um determinado período, devendo ser igual ou superior ao potencial de oxidação do monômero (SKOTHEIM, ELSENBÄUMER e REYNOLDS, 1986).

As principais vantagens de se obter os polímeros a partir da síntese eletroquímica são principalmente pela rapidez do processo, quando comparada a síntese química e também pela possibilidade de depositar o filme do polímero diretamente sobre os eletrodos, independente se estão no estado dopado ou não dopado (LATONEN et al., 2006; PANG et al., 2007).

Um fator determinante que pode influenciar muito nas propriedades elétricas e físico-químicas são as condições que os filmes são sintetizados, como a concentração do monômero, temperatura, natureza do meio eletrolítico, solvente, entre outros (SKOTHEIM, ELSENBÄUMER e REYNOLDS, 1986; WAN, 1989; TAN, et. al., 1991). Esses são apenas

alguns dos fatores que podem conferir ao material final características que o tornem mais eficiente (MAIA et al., 2000).

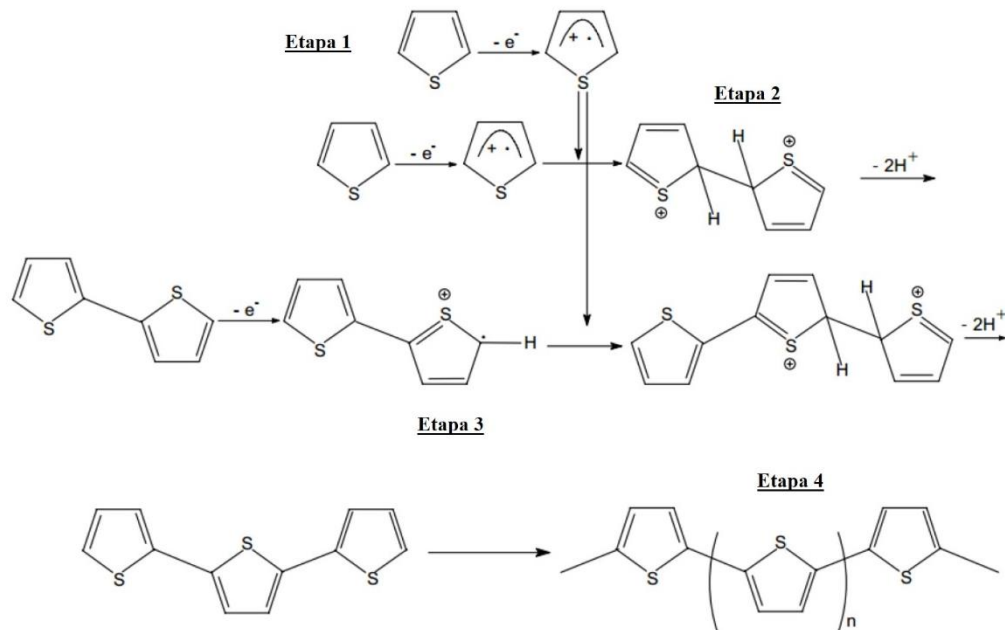
Para obter os filmes a partir da síntese eletroquímica é necessário um sistema formado por uma célula eletroquímica, composta por: eletrodo de trabalho (E.T), contra-eletrodo (C.E) e um eletrodo de referência (E.R). Estes eletrodos são imersos em uma solução contendo o monômero em um meio eletrolítico, onde o potenciostato é necessário para que haja a aplicação de uma DDP para ocorrer a eletrodeposição. Importante ressaltar que a concentração do monômero e dos sais eletrolíticos podem influenciar diretamente na produção em cadeia dos polímeros para este método (FERREIRA, 2015).

Outro fator importante para a síntese dos P3ATs é que normalmente eles são gerados na presença de ânions derivados de ácidos fortes, com baixa nucleofilicidade, tais como: ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- e o AsF_6^- , que normalmente são associados aos cátions de Lítio ou o tetraalquilamônio. Conhecer a natureza do ânion utilizado também é importante para as propriedades condutores do polímero, pois contribui de forma direta na morfologia e a estrutura do polímero (NUNZIANTE e PISTOIA, 1989; MAIA et al., 2000;; OLIVEIRA et al., 2000; RIOS, 2007; NODARI et al., 2010).

Na Figura 2.12 é apresentada em etapas o processo de síntese do P3MT. A dopagem presente nesse tipo de síntese ocorre devido a adsorção de ânions a cadeia polimérica. Na forma oxidada, a interação com os agentes dopantes possibilita a estabilização da estrutura. Neste tipo de síntese, os íons da solução provêm dos eletrólitos utilizados (DOS REIS et al., 2011).

A polimerização começa com a aplicação da DDP entre os eletrodos. Com essa aplicação é retirado um elétron do monômero, formando assim um radical cátion (Etapa 1).

Figura 2. 12 – Mecanismo da síntese eletroquímica para os politiofenos.



Fonte: (Adaptado de BENTO, et al., 2013).

Na sequência há a reação química, onde a paridade do spin de dois radicais cátion contribui para a formação de um dímero, liberando dois prótons (2H^+) (Etapa 2). O acoplamento de cátion radicais ocorre com maior probabilidade nas posições 2 e 5 do anel, pois é onde há maior densidade de elétrons π desemparelhados (DOS REIS, 2009).

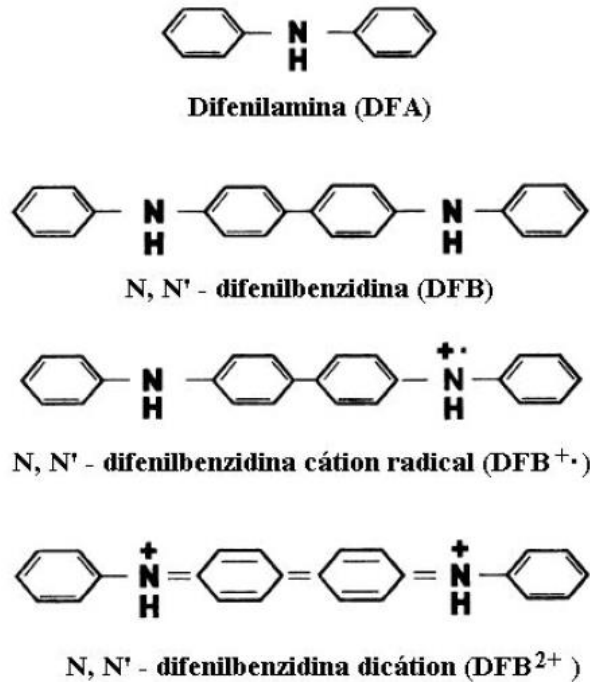
A forte tendência a formar um segmento aromático é o que faz com que ocorra a reação química. Ainda com a aplicação da DDP, um elétron é retirado do dímero formado (Etapa 3), pois ele é mais fácil de ser oxidado do que o monômero, que facilita as reações de acoplamento de radicais cátion (Etapa 4). Este processo de polimerização continua até que o oligômero possa atingir um comprimento crítico e se tornar insolúvel no meio eletrolítico.

2.4 POLIDIFENILAMINA (PDFA)

Como foi visto anteriormente, os polímeros conjugados podem ser modificados por diferentes tipos de processos, por dopagem química ou eletroquímica, que é o fator chave para que ele adquira novas características.

Neste trabalho, foi utilizada a polidifenilamina, juntamente com o P3MT e o P3HT para formar as blends. Na figura 2.12 é apresentada a estrutura química das espécies intermediárias formadas na cadeia polimérica da polidifenilamina.

Figura 2.13 – Estrutura química do monômero, dímero, cátion radical e dicátion da polidifenilamina



Fonte: DE SANTANA et al., 1998

Conforme é apresentado em trabalhos, a polidifenilamina apresenta na literatura, dados eletroquímicos e também espectroscópicos e também as espécies intermediárias (DE SANTANA, TEMPERINI e RUBIM, 1993).

2.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA

De maneira geral, é importante lembrar a importância das técnicas espectroscópicas, pois elas podem fornecer informações detalhadas sobre os níveis de energia das espécies. Como um grande exemplo, pode-se citar a Espectroscopia Vibracional Raman, pois seus espectros são definidos como uma impressão digital das moléculas devido aos níveis vibracionais de energia (FARIA, 1997; MEDEIROS, 2010).

Neste trabalho, os filmes foram caracterizados por três técnicas: Espectroscopia Vibracional Raman (RAMAN), Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e a

Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), visto que as suas utilizações contribuem para uma melhor caracterização desses materiais.

2.5.1 Espectroscopia Vibracional Raman

Em 1923, o fenômeno mais tarde conhecido por espalhamento Raman foi já identificado por A. Smekal, porém, ele só foi estudado e interpretado por C. V. Raman, em 1928, o que lhe rendeu o Prêmio Nobel de Física em 1930 (MEDEIROS, 2010).

A técnica Raman começou a ganhar um destaque maior quando surgiu o Laser, contribuindo assim para o seu destaque em diversas técnicas usadas para a determinação de estruturas moleculares (SILVEIRA, 2009).

A espectroscopia Raman é descrita na interação da radiação eletromagnética com a matéria, sendo que a sua finalidade é determinar os níveis de energia vibracional dos átomos ou moléculas. Pode-se obter informações sobre a estrutura molecular e as ligações químicas que estão presentes (MEDEIROS, 2010).

Em moléculas, as transições na região envolvem diferentes tipos de energias, podendo ser: eletrônicas, vibracionais ou rotacionais (SILVA, 2005)

É importante quando falamos de níveis de energia, que a soma total das energias envolvidas em uma molécula é definida pela soma da energia eletrônica, vibracional e rotacional, sendo a eletrônica maior que a vibracional e a vibracional maior que a rotacional (SILVA, 2005), respectivamente, seguida da equação 2.1.

$$E_{total} = E_{el} + E_{vibr} + E_{rot} \quad (\text{Equação 2.1})$$

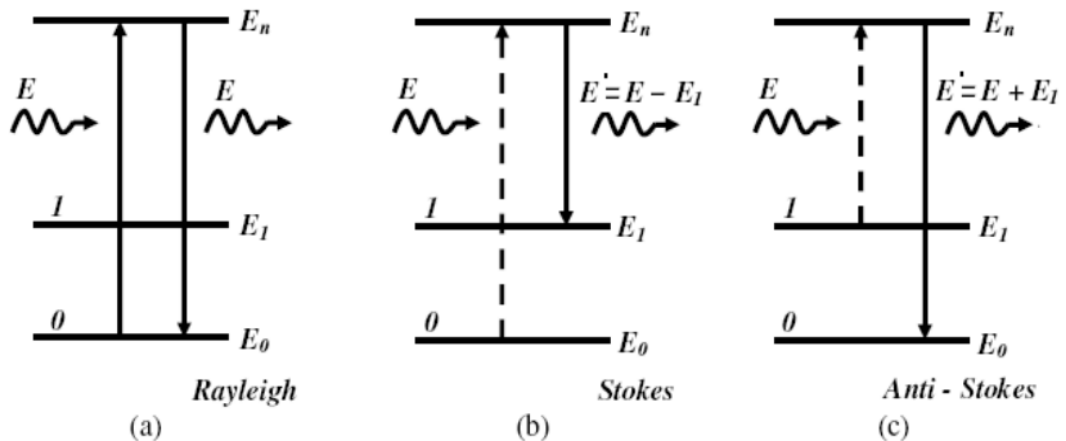
Na espectroscopia Raman é utilizada uma fonte de luz monocromática, que ao atingir a amostra, é espalhada por ela, gerando luz de mesma energia ou distinta. Dentre esses dois tipos de espalhamento, o primeiro fenômeno é definido como tipo “elástico”, pois ocorre sem mudança de energia, chamado de espalhamento Rayleigh, enquanto o segundo fenômeno é definido como do tipo “inelástico”, pois ocorre com a mudança de energia e é chamado espalhamento Raman.

Através desses dois fenômenos é possível obter uma gama de informações sobre a composição estrutural da amostra, que é baseada a partir da diferença de energia (MAIA, 2015).

O espalhamento Raman ou também chamado de efeito Raman ocorre quando a molécula é atingida por um fóton com energia “ E ”, o qual é absorvido pela molécula e emite um fóton com energia “ E' ”, que pode possuir energia maior ou menor que “ E ”. Quando essa energia é maior, o efeito é conhecido como espalhamento Raman Stokes e quando a energia é menor, o efeito é conhecido como espalhamento Raman Anti-Stokes.

Esses efeitos podem ser observados na Figura 2.14, onde E : energia incidente – E_0 : energia no estado fundamental – E_1 : energia do estado vibracional 1 – E' : energia espalhada e E_n : n ésimo nível de energia.

Figura 2. 14 – Espalhamentos observados na Espectroscopia Raman: (a) Espalhamento elástico – (b) Espalhamento Raman Stokes – (c) Espalhamento Raman Anti-Stokes



Fonte: SILVEIRA, 2009

Quando um feixe de luz monocromático é incidido na amostra, ocorre uma interação entre os fótons dessa luz e as vibrações da rede, que são chamados de fônons, que dão origem a um fenômeno óptico de sinal baixo, chamados de espalhamento de luz (MEDEIROS, 2010).

É encontrado na literatura diversos trabalhos com a utilização da Espectroscopia Raman na caracterização de polímeros semicondutores, que fazem desta técnica essencial para este trabalho (LOUARN et al., 1993; DE SANTANA, TEMPERINI, 1991; DE SANTANA, TEMPERINI, RUBIM, 1993; BENTO et al., 2013; BATISTA et al., 2017; DE LIMA et al., 2018).

2.5.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Assim como a Espectroscopia Raman, a EIE é também uma técnica essencial para caracterização dos materiais deste trabalho, pois pode fornecer informações detalhadas das características elétricas da interface eletrodo/solução (LASIA, 1995; LASIA, 2001), e essas informações são de extrema importância para a área da eletroquímica.

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) é uma técnica poderosa, pois é fundamentada na aplicação de um estímulo elétrico *contínuo* ou *fixo* (uma voltagem ou corrente) ao eletrodo de trabalho, onde adicionalmente é induzido outro estímulo elétrico alternado de amplitude fixa e frequência variante com o tempo. Este tipo de abordagem permite observar a impedância, que é uma resposta frente a perturbação alternada realizada num extenso intervalo de frequência (GOMES e VANMAEKELBERGH, 1996).

É assumido nos estudos de EIE que as propriedades do sistema eletródico sejam invariantes e recíprocas, ou seja, que o sistema eletródico seja estável durante a varredura da frequência.

A condição de estado estacionário permite a obtenção de dados precisos na impedância, que é constituída do valor médio obtido pela amostragem em tempo real, efetuada pelo analisador de resposta em frequência (FRA) com a aplicação da Transformada Rápida de Fourier (FFT – “Fast Fourier Transform”). Também é observado que os fenômenos interfaciais apresentam diferentes constantes de tempo e são definidas por diferenças envolvendo a dinâmica dos processos elementares da impedância, que permitem a investigação simultânea de diferentes processos físico-químicos em apenas uma varredura. Normalmente, essa varredura compreende um intervalo de 100 KHz a 1 mHz, necessário e suficiente para se obter as informações dos fenômenos eletroquímicos que ocorrem (BARD e FAULKNER, 2000).

O grande destaque da EIE pode ser baseado em análises dinâmicas para sistemas com respostas estacionárias, que permite o acesso a diferentes fenômenos interfaciais por diferentes constantes de tempo. O objetivo é estabelecer relações de entrada e saída que caracterizam o sistema e de sua respectiva Função de Transferência $G(s)$, definida pela razão entre as transformadas de Laplace de saída $C(s)$ e de entrada $R(s)$.

Na Impedância Eletroquímica, o termo de “entrada” ou “perturbação” é denominada pela aplicação de um estímulo elétrico no sistema, que visa obter uma resposta referente à

limitação da linearidade imposta, definida pela função senoidal: $f(t) = A \cdot \text{sen}(\omega t)$, que apresenta uma Transformada de Laplace, definida por $F(s) = A/(s^2 + \omega^2)$. Através destes conceitos, a implementação na análise numérica em tempo real mediante o uso da Transformada Rápida de Fourier (FFT) via substituição, onde $s = j\omega$ (BARD e FAULKNER, 2000).

É definida como uma função da frequência (f) ou como sua frequência angular ($\omega = 2\pi f$) de uma perturbação senoidal de pequena amplitude. Esses termos podem ser descritos por uma equação que abrange todos os sistemas envolvidos, sendo representados por uma componente real e outra imaginária. (DOMÉNECH-CARBÓ, 2009). Os elementos comuns do circuito, como os resistores, capacitores e indutâncias podem ser representados como impedâncias de magnitude Z , que satisfazem a equação 2.2.

$$Z = Z_{real} + jZ_{imag} \quad (j = \sqrt{-1}) \quad \text{(Equação 2.2)}$$

Usando como base a Transformada de Fourier, é dito que cada onda senoidal estacionária no domínio do tempo corresponde a um simples diagrama de barras Amplitude vs. Frequência (A vs. ω).

Portanto, a partir da manipulação dos dados obtidos nas análises da EIE, pode-se chegar a uma base dos dados com alguns formatos, como os Diagramas de Bode-Fase, definidos por $(|Z| \text{ e } \phi \text{ vs } \log(\omega))$ e o Diagrama de Nyquist ($Z' \text{ vs } Z''$) para diferentes valores de ω , ambos utilizados para avaliar a estabilidade dos segmentos presentes nas matrizes das blendas.

Adotando um circuito elétrico convencional, sendo este submetido a um potencial alternado de frequência angular ω , a impedância para o resistor é $Z = R$, sendo R a resistência do eletrólito entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho. O capacitor C representa o comportamento capacitivo que é estabelecido pela separação de cargas na interface sólido(eletrodo)/líquido(solução), também conhecida como dupla camada elétrica e sua impedância é definida por $Z = -j/C\omega$. Para os circuitos baseados em corrente alternada contendo um resistor R , o ângulo de fase (ν) tem valor zero, mas para circuitos que sejam puramente capacitivos e indutivos, ν terá um valor diferente, de -90° e 90° , respectivamente (BARD e FAULKNER, 2000; DOMÉNECH-CARBÓ, 2009).

Os circuitos mais complexos podem ser analisados combinando também as impedâncias, de acordo com as regras aplicáveis aos resistores. Para impedâncias em série, a impedância total é a soma dos valores individuais, expressos em vetores complexos. Para

impedâncias em paralelo, o inverso da impedância total é a soma dos recíprocos dos vetores individuais (BARD e FAULKNER, 2000).

$$Z = \frac{R}{1 + R^2 C^2 \omega^2} - \frac{jR^2 C \omega}{1 + R^2 C^2 \omega^2}$$

Nos circuitos em série, a impedância e o ângulo de fase são dados pelas seguintes equações:

$$Z = R - \frac{j}{C\omega} \tag{Equação 2.3}$$

$$\tan \nu = -1 / (RC\omega) \tag{Equação 2.4}$$

Já para circuitos em paralelo, a impedância e o ângulo de fase são dados pelas seguintes equações:

$$\tag{Equação 2.5}$$

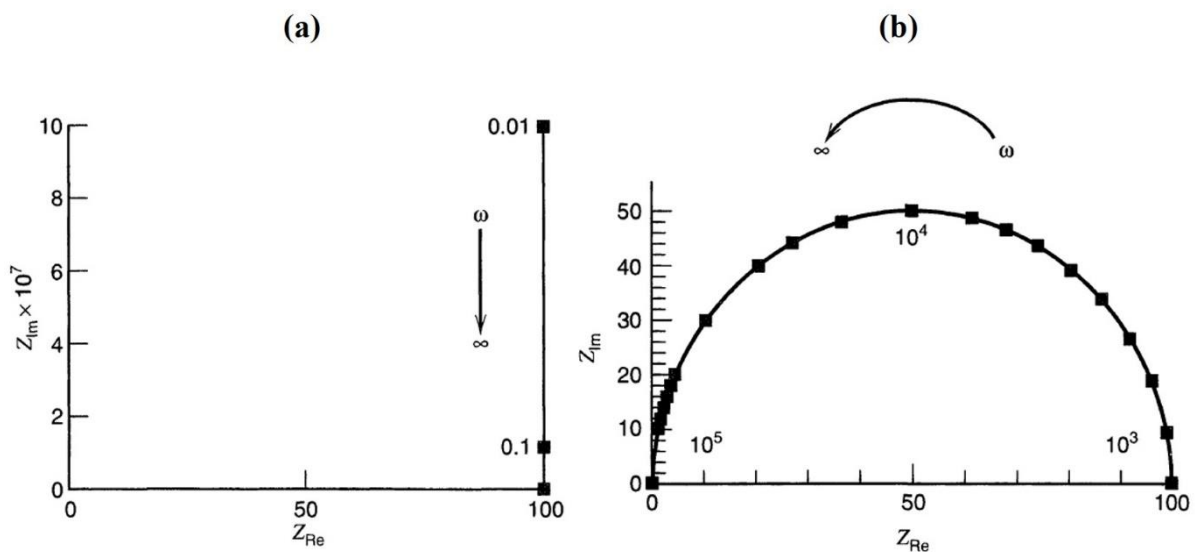
$$\tan \nu = -(RC\omega) \tag{Equação 2.6}$$

$$\tag{Equação 2.6}$$

O ângulo de fase do circuito em paralelo (Equação 2.6) varia com a frequência angular, que corresponde a um semicírculo no diagrama.

Na Figuras 2.15 são apresentados uma representação do Diagrama de Nyquist para circuitos RC em série e paralelo.

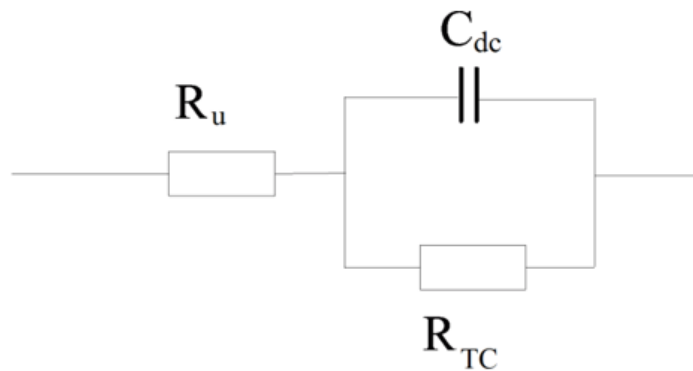
Figura 2.15 – Diagramas de Nyquist para circuitos em: (a) série e (b) paralelo



Para entender como funciona a aplicação do potencial alternado em um sistema eletroquímico, é importante ressaltar dois tipos de processos que influenciam a impedância do sistema, um deles é o efeito da dupla camada elétrica, e o outro envolve o processo de transferência eletrônica, disposto na interface eletrólito/eletrodo.

O Circuito de Randles, que é apresentado na Figura 2.16, pode ser utilizado para representar essa situação, dada pela resistência da solução (R_u), a capacitância da dupla camada elétrica (C_{dc}) e a Resistência de transferência de carga (R_{TC}).

Figura 2.16 – Representação do Circuito de Randles

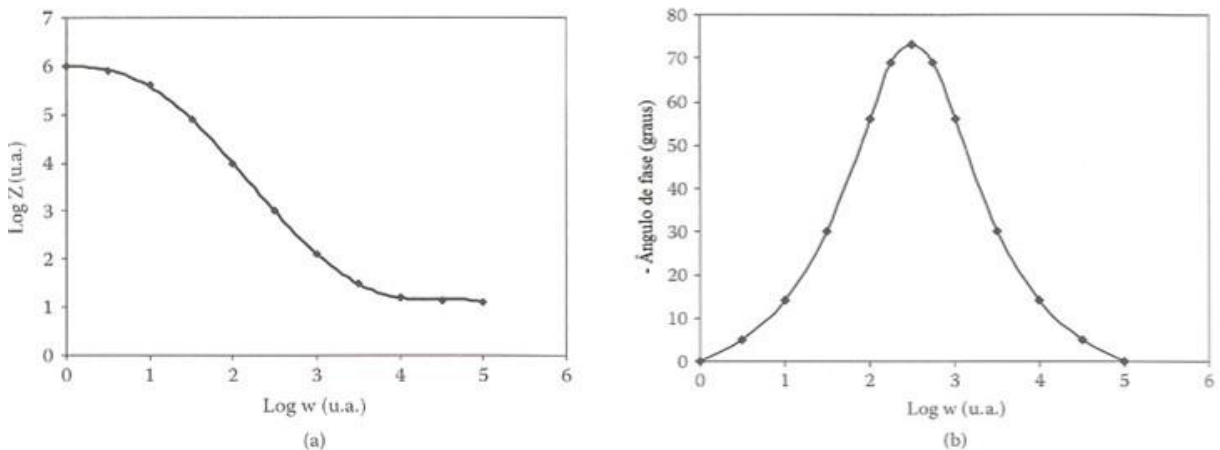


Fonte: DOMÉNECH-CARBÓ, 2009.

Neste caso, a R_u poderia ser uma outra resistência ôhmica ou uma resistência não compensada do eletrólito, a C_{dc} deve consistir na separação e migração das cargas na interface do eletrodo/eletrólito, já a R_{TC} pode representar a queda ôhmica para o processo de transferência eletrônica (DOMÉNECH-CARBÓ, 2009).

Na Figura 2.17 é apresentada os Diagramas de Bode para dois tipos de sistemas.

Figura 2.17 – Diagramas de Bode: (a) Impedância Total vs Frequência; (b) Ângulo de Fase vs variação da frequência para Circuitos de Randles



Fonte: DOMÉNECH-CARBÓ, 2009.

É possível observar nestes diagramas, que em altas frequências, onde ($\omega \rightarrow \infty$), a impedância se aproxima de R_u , enquanto as baixas frequências, onde ($\omega \rightarrow 0$), que a impedância se aproxima da soma de $R_u + R_{tc}$ (DOMÉNECH-CARBÓ, 2009; CERVANTES, 2016). Importante lembrar que as fases em altas frequências são definidas pela condução eletrônica (LILLIE, PAYNE, VAGDAMA, 2001), enquanto as de baixa frequência, definidas pela condução dos segmentos presentes nas blendas.

Os Diagramas de Bode foram muito utilizados neste trabalho, e é importante destacar, para melhor interpretação dos resultados, que as fases em baixa frequência são características de condução polarônica, que é representada pelos segmentos cátion radical na matriz polimérica. Conforme aumenta o valor da frequência, o tipo de condução é alterado, passando da condução polarônica para a bipolarônica, que é representada pelos segmentos dicátion. Também é importante relacionar o ângulo de fase desses diagramas, pois eles fornecem informações referentes a quantidade das espécies, indicando, juntamente com a fase da frequência, a predominância de um tipo de condução. Essa relação é importante para compreender os processos e as caracterizações atribuídas para as interfaces que ocorrem durante as medidas de Impedância.

Como pode ser visto, a EIE é realmente uma técnica com grande potencial de aplicação e já bem utilizada para muitos estudos. Em diversos estudos podem ser notadas as contribuições da técnica de impedância eletroquímica, principalmente para polímeros semicondutores, como demonstram os diversos trabalhos (BENTO, 2013; MAIA, 2015; CERVANTES, 2016).

2.5.3 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

A Ressonância Paramagnética Eletrônica ou EPR (do inglês *Electron Paramagnetic Resonance*) é um método físico não destrutivo de observação de absorção ressonante de energia micro-ondas de uma amostra, baseado na existência de spin eletrônico e na interação do seu momento magnético associado a um campo magnético externo.

Os radicais livres são espécies químicas instáveis dentro da cadeia polimérica, que apresentam um elétron desemparelhado e por isso podem ser detectadas pela técnica RPE. O elétron desemparelhado favorece a recepção de outras moléculas, tornando os radicais extremamente reativos e altamente instáveis, capazes de grandes alterações químicas em um período de tempo muito curto (KROSCWITZ et al., 1985). Neste estudo, com a utilização

da técnica de RPE é possível obter informações relacionadas com a sua estrutura e natureza (THERÉZIO, 2009).

Para o cálculo do fator g a partir dos dados nos espectros EPR, é considerada a condição de ressonância de um elétron desemparelhado sob uma frequência de micro-ondas incidente produzindo ressonância paramagnética eletrônica. Essa condição é descrita pela equação 2.7:

$$h\nu = g\beta H \quad (\text{Equação 2.7})$$

Nestes termos, h é constante de Planck, ν é a frequência, β o magnéton de Bohr e H é definido como o campo magnético externo.

Para a mesma frequência de micro-ondas (ν) obtém-se, fazendo a varredura do campo magnético, um valor de H_1 que permite obter o fator $g = g_1$ da amostra e um valor H_2 que permite obter o fator $g = g_2$ do marcador de campo. Tudo isso é possível obedecendo as equações 2.8 e 2.9, para ambos os sinais:

$$h\nu = g_1\beta H_1 \quad (\text{Equação 2.8})$$

$$h\nu = g_2\beta H_2 \quad (\text{Equação 2.9})$$

Desta forma, igualando as equações 2.8 e 2.9, temos:

$$g_1\beta H_1 = g_2\beta H_2 \quad (\text{Equação 2.10})$$

E por fim, temos uma equação mais deduzida:

$$g_1 = g_2 \frac{H_2}{H_1} \quad (\text{Equação 2.11})$$

Podendo ainda ter uma maior precisão do fator g_1 usando a diferença:

$$\Delta H = H_2 - H_1 \quad (\text{Equação 2.12})$$

Assim como as outras duas técnicas utilizadas neste trabalho, a Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica também é importante para caracterização dos segmentos cátion radical presentes nas blendas poliméricas, como pode ser observado no trabalho de DOS REIS, 2009 e BENTO, 2013.

3 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo definir eletroquimicamente as condições de síntese das blendas formadas entre os P3ATs e a PDFA, gerados em solvente aprótico (acetonitrila), sobre o substrato condutor (ITO ou Pt), no meio neutro e ácido. Posteriormente, caracterizar esses novos materiais por técnicas espectroscópicas (Raman e RPE) e eletroquímicas (EIE).

3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Definir as condições de síntese em que são formados os filmes homogêneos sobre as superfícies condutoras;
- Acompanhar, através de técnicas espectroscópicas e eletroquímicas, a estabilização dos segmentos presentes na matriz das blendas;

4 MATERIAIS E MÉTODOS

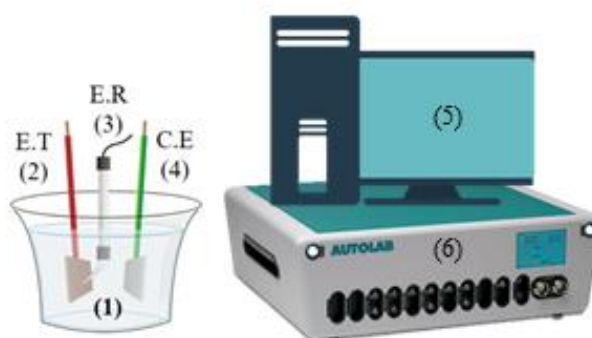
4.1 REAGENTES

Os monômeros, 3–metiltiofeno (C_5H_7S), 3–hexiltiofeno ($C_{10}H_{16}S$) foram obtidos da Aldrich e usados como recebidos; a difenilamina $[(C_6H_5)_2NH]$ foi fornecida pela Allkimia Ltda e recristalizada três vezes em éter de petróleo. Como eletrólito de suporte foi utilizado perclorato de lítio ($LiClO_4$) com 99% de pureza, fornecido pela Acros Organics e como solvente acetonitrila (CH_3CN), obtida da JT Baker com pureza de 99,5 %, grau HPLC. Para manter a solução eletrolítica ácida, foi utilizado difenil fosfato $[(C_6H_5O)_2P(O)OH]$, com pureza de 99 %, fornecido por Aldrich, na concentração de $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ de difenil fosfato (DPHP) em $LiClO_4$ -ACN.

4.2 SÍNTESE ELETROQUÍMICA

Para esse processo foi utilizado o equipamento potenciostato/galvanostato, como ilustrado na Figura 4, modelo Autolab PGSTAT 302 N, acoplado ao microcomputador com software NOVA 1.8.

Figura 4.1 – Esquema do equipamento eletroquímico: Célula Eletrolítica (1) – Eletrodo de Trabalho (ITO ou Pt) (2) – Eletrodo de Referência (Ag/AgCl) (3) – Contra Eletrodo (Pt) (4) – Microcomputador (5) – Potenciostato/Galvanostato (6)



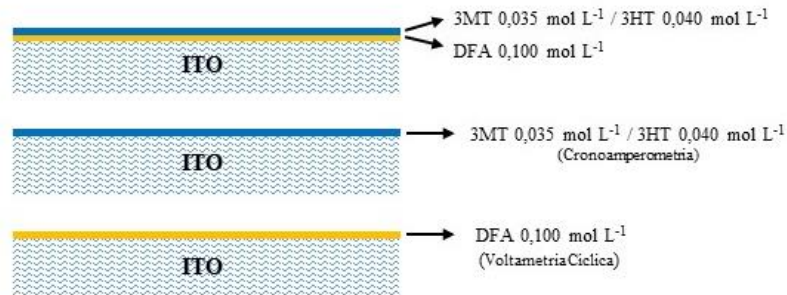
Fonte: o próprio autor

O arranjo eletroquímico é composto por três eletrodos, sendo eles: de trabalho (E.T), de referência (E.R) e o contra eletrodo (C.E). O E.T utilizado neste trabalho foi o de ITO ou Pt. Todos os potenciais foram determinados com referência ao Ag/AgCl disposto em um

capilar Luggin–Haber. A célula eletrolítica é composta por um béquer contendo os eletrodos a solução eletrolítica formada por $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de LiClO_4 em acetonitrila (ACN).

Na Figura 4.2 é ilustrada a representação da síntese e deposição dos filmes sobre o substrato condutor, para as blendas e os homopolímeros.

Figura 4.2 – Mecanismo de síntese para do P3MT, P3HT e a PDFA



Fonte: o próprio autor

Os filmes de P3MT foram sintetizados eletroquimicamente por cronoamperometria, com a aplicação do potencial de $+1,65 \text{ V}$ durante 120 segundos em uma solução do monômero (3–metiltiofeno), com concentração de $0,035 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{LiClO}_4\text{-ACN}$ ou $\text{DHPH-LiClO}_4\text{-ACN}$, sobre o eletrodo de ITO e 180 segundos para a deposição sobre o eletrodo de platina.

Os filmes de P3HT também foram sintetizados eletroquimicamente por cronoamperometria, com a aplicação do potencial de $+1,80 \text{ V}$ durante 120 segundos em uma solução do monômero (3–hexiltiofeno), com concentração de $0,040 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{LiClO}_4\text{-ACN}$ ou $\text{DHPH-LiClO}_4\text{-ACN}$, sobre o eletrodo de ITO.

A polidifenilamina (PDFA) foi sintetizada por voltametria cíclica durante 60 ciclos e variando o potencial entre $0,60\text{-}1,20 \text{ V}$ com a DFA $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{LiClO}_4\text{-ACN}$ sobre ITO ou Pt. Os filmes obtidos da forma citada a cima, são denominados “*como preparados*”, e são submetidos logo após a síntese para suas respectivas caracterizações.

4.3 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA

4.3.1 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman *ex situ* foram obtidos por meio do Espectrômetro Raman portátil Advantage532® da DeltaNu, excitado em 532 nm com resolução de 8 cm^{-1} . Foi utilizado o

software NuSpec da DeltaNu, usando recursos de linha de base, para remover a fluorescência de fundo, localizado no Laboratório de Espectroscopia da Central de Multiusuários da PROPPG da UEL.

Durante a obtenção dos espectros Raman *in situ* foram aplicados os potenciais 0,00, +0,20, +0,40, +0,60, +0,80, +1,00, +1,20, +1,40 e +1,60 V sobre o eletrodo de platina, com o auxílio do equipamento potenciostato modelo MQPG-01 da Microquímica. Os potenciais foram aplicados com referência ao Ag/AgCl disposto em um capilar Luggin em solução 0,100 mol L⁻¹ de LiClO₄-ACN.

O esquema apresentado na Figura 4.3 demonstra como foram obtidos os espectros Raman *in situ*, com a aplicação de diferentes potenciais.

Figura 4.3 – Esquema experimental para os Espectros Raman *in situ*: (1) eletrodo de referência (Ag_(s)/AgCl_(s)) – (2) lente com câmera USB para ajustar o foco do Laser – (3) célula eletrolítica



Fonte: (Adaptado de CERVANTES, 2016)

Nos esquema experimental para obtenção dos espectros Raman *in situ*, foi acoplado um potenciostato ao Espectrômetro Raman, para submeter os filmes preparados aos diferentes potenciais, juntamente com o a lente com câmera para definir o foco do laser na amostra. A célula eletrolítica da Figura 4.3 é composta por duas placas de platina, dispostas como

Eletrodo de Trabalho (E.T) e Contra eletrodo (C.E) e o Eletrodo de Referência (E.R) ($\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}$), imersos em uma solução de $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{LiClO}_4\text{-ACN}$.

4.3.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Os diagramas de impedância foram obtidos utilizando um potenciostato AutoLab PGSTAT 302 N com módulo de impedância FRAM32, variando a frequência de 100 kHz a 0,01 Hz. Os potenciais de estabilização em circuito aberto (E_{OC}) foram atingidos quando o E_{OC} permaneceu constante $\pm 5 \text{ mV}$ durante 20 min, tempo esse necessário para se atingir o estado estacionário em que a corrente permaneceu constante. Os diagramas foram também registrados nos potenciais aplicados de 0,00 V, 0,80 V, 1,00 V, 1,20 V, 1,40 V e 1,60 V, após um tempo de espera de 20 min.

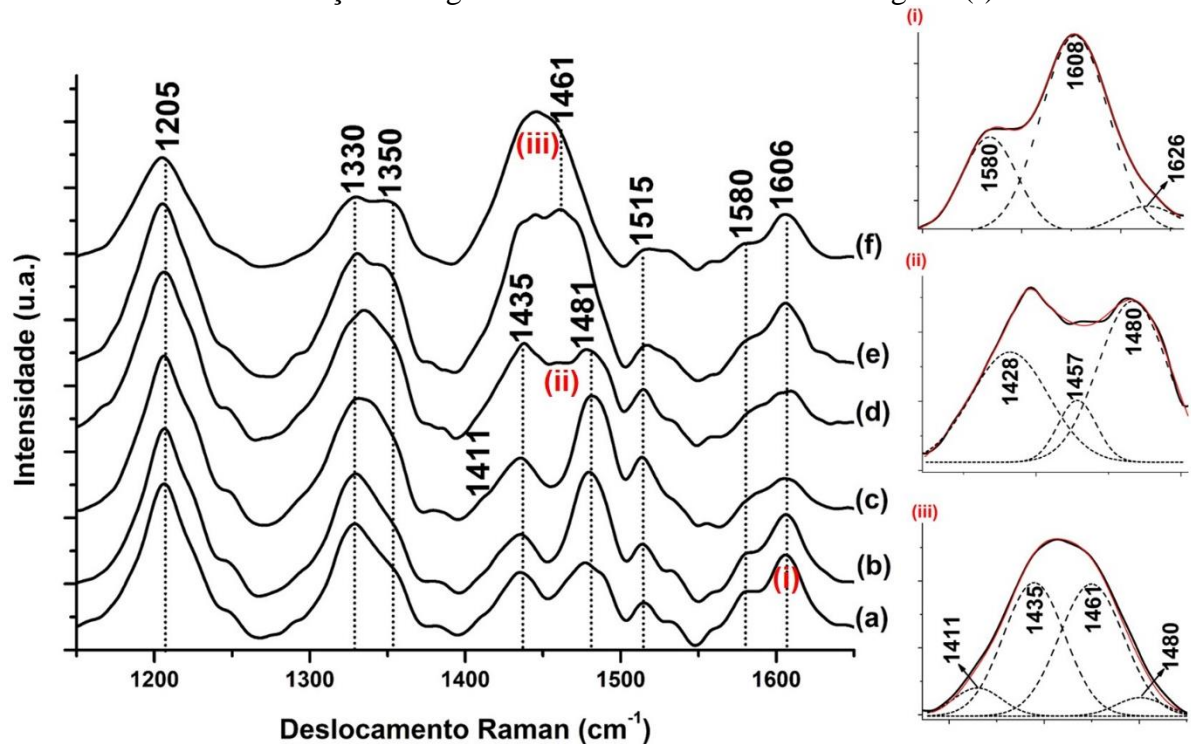
4.3.3 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

Os espectros de RPE foram obtidos em um Espectrômetro JOEL (JES-PE-3X) operando em banda X ($\sim 9,5 \text{ GHz}$) com frequência de modulação de 100 KHz. Foi utilizado o padrão MgO:Cr^{3+} , que apresenta o fator espectroscópico $g = 1,9797$ e quantidade de $5,5 \times 10^{14}$ espécies paramagnéticas em temperatura ambiente.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Figura 5.1 são apresentados os espectros Raman *ex situ* da blenda PDFA:P3MT em função do tempo, logo após o preparo eletroquímico dos filmes sobre o eletrodo de ITO em solução de $\text{LiClO}_4\text{-ACN}$, utilizando a radiação excitante 532 nm, a fim de acompanhar a estabilização dos segmentos aromático, cátion radical e do dicátion em função do tempo. No espectro da blenda como preparada (Figura 5.1a) são observadas as bandas características de ambos os homopolímeros (P3MT e PDFA). Considerando que a deposição do filme de P3MT sobre a PDFA, previamente depositado sobre o ITO, ocorreu no potencial de 1,65 V, pode ser também esperado as frequências nos espectros Raman relativas às presenças das espécies oxidadas desses anéis para compor a matriz polimérica da blenda obtida.

Figura 5.1 – Espectros Raman *ex situ* em função do tempo para o sistema ITO/PDFA:P3MT na radiação excitante 532 nm, nos seguintes tempos: (a) como preparado, (b) após 1 h, (c) após 10 h, (d) após 15 h, (e) após 20 h e (f) após 24 h. *Insert i*: deconvolução da região entre 1560 a 1640 cm^{-1} da Fig. 5.1(a); *Insert ii*: deconvolução da região entre 1400 a 1500 cm^{-1} da Fig. 5.1(d); *Insert iii*: deconvolução da região entre 1400 a 1500 cm^{-1} da Fig. 5.1(f)



Fonte: o próprio autor.

As bandas Raman da blenda como preparada (Figura 5.1), observadas em 1205, 1330 e 1435 cm^{-1} foram relacionadas com as frequências características do anel tiofênico

(aromático) do P3MT, segundo atribuído por Louarn et al, 1993. Nessa mesma região, as bandas características dos segmentos cátion radical da PDFA não puderam ser observadas. Isso ocorre, pois os filmes gerados sobre ITO apresentaram-se em camadas, sendo a camada mais externa formada pelo P3MT. Nesse caso, as bandas do anel tiofênico verificadas no espectro Raman do sistema PDFA:P3MT sobrepõem as da PDFA.

A banda observada em 1481 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento (C=C) simétrico dos segmentos cátion radical do anel tiofênico dos P3ATs, conforme constatado em trabalhos anteriores (DE SANTANA et al., 2013). A banda na frequência de 1515 cm^{-1} apresentou-se mais intensa no espectro, característica do estiramento assimétrico (C=C) do anel tiofênico do P3MT. Também pode ser observado um ombro em torno de 1580 cm^{-1} , que pode indicar a presença de segmentos dicátion do anel da PDFA. A banda em 1608 cm^{-1} foi relativa ao estiramento (C=C) do anel aromático característico da PDFA (KUBOTA et al., 2015). A tabela com as atribuições Raman para o P3MT e a PDFA encontram-se nos Apêndices A e B, respectivamente.

No *insert (i)* da Figura 5.1 é apresentada a deconvolução do espectro na região entre 1560 a 1640 cm^{-1} , visto que essa faixa espectral é sensível às modificações sofridas pelo anel aromático da PDFA (KUBOTA et al., 2015). São observadas bandas em 1580 , 1608 e 1626 cm^{-1} , sendo essa última atribuída aos segmentos cátion radical da PDFA (BENTO et al, 2015), que pode ser observada apesar da pouca intensidade no espectro Raman e mesmo após ser aplicado um sobrepotencial durante a síntese da blenda, de $1,60\text{ V}$. Esse potencial para obtenção da blenda foi diferente do aplicado para obtenção do homopolímero de PDFA, de $1,20\text{ V}$ (KUBOTA et al., 2015).

Nos espectros da Figura 5.1, nos tempos de 1 a 24 h, não foi possível acompanhar com a deconvolução o comportamento da banda relativa ao cátion radical da PDFA, devido à pouca intensidade desse segmento no espectro. Observou-se também que os segmentos aromático e dicátion permaneceram estáveis na matriz da blenda após um longo período de preparação. Desta forma, foi considerado que não ocorreu a estabilização da espécie cátion radical na blenda em função dos tempos avaliados.

Observa-se na Figura 5.1 que nos espectros obtidos nos tempos de 1 e 10 h (Figura 5.1(b) e (c)) não ocorreram alterações significativas em relação as considerações observadas no espectro da blenda como preparada (Figura 5.1(a)). Somente foi verificada uma melhor definição no ombro em torno de 1350 cm^{-1} no espectro da Figura 5.1(c), juntamente com a presença de um ombro em 1411 cm^{-1} . Esse comportamento pode confirmar a maior

estabilização dos segmentos dicátion do anel da PDFA com a variação do tempo (KUBOTA et al., 2015).

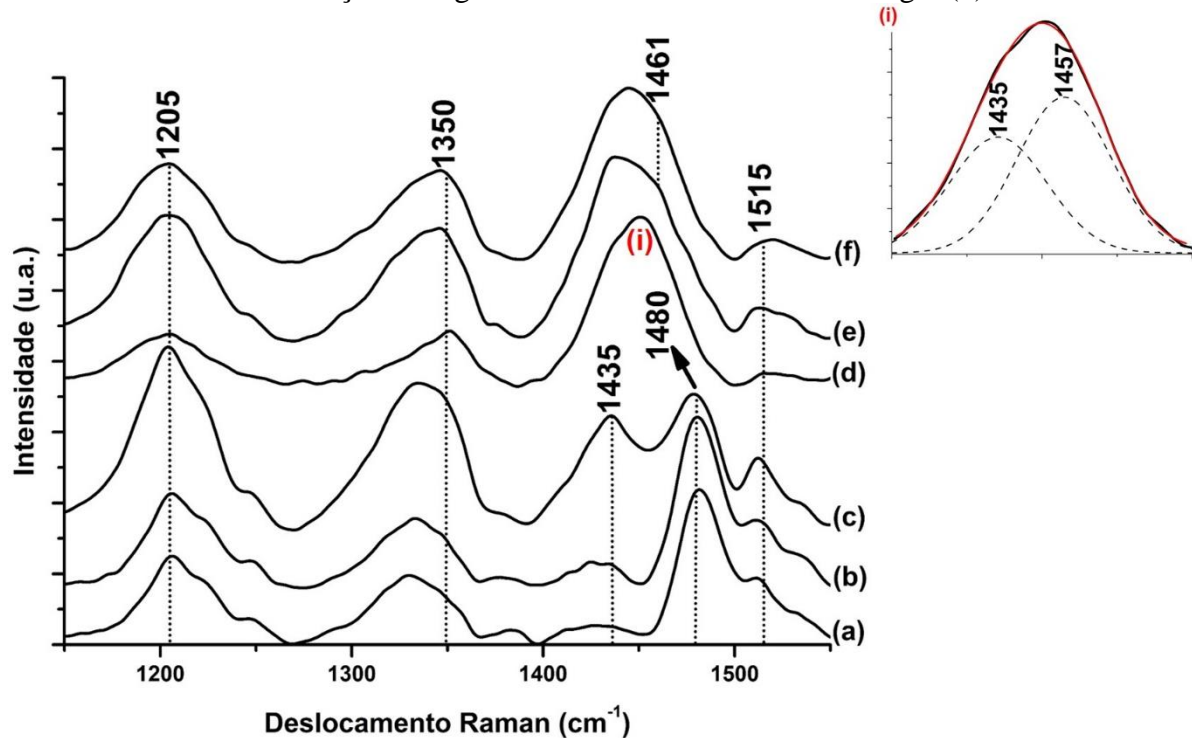
Para o espectro após 15 h (Figura. 5.1(d)) foi iniciada uma alteração na largura da banda entre 1400 a 1500 cm^{-1} , que nos tempos de 20 e 24 h se torna significativa.

No *insert (ii)* da Figura 5.1 é apresentada a deconvolução do espectro na região entre 1400 a 1500 cm^{-1} e são observadas bandas em 1428, 1457 e 1480 cm^{-1} , sendo essa última com maior intensidade. Foi verificado no espectro para o tempo de 20 h (Figura 5.1(e)) a definição de uma banda centrada em 1461 cm^{-1} , característica da forma dicátion do P3MT (BENTO et al., 2013). Esse fato indica a estabilidade do dicátion na matriz polimérica após este período de tempo.

No *insert (iii)* da Figura 5.1 é apresentada a deconvolução do espectro na região entre 1400 a 1500 cm^{-1} e são observadas bandas em 1411, 1435, 1461 e 1480 cm^{-1} , já atribuídas anteriormente, que demonstram a maior estabilização dos segmentos dicátion na matriz polimérica da PDFA e do P3MT, após 24 h da preparação do copolímero (Figura 5.1(f)).

Na Figura 5.2 são apresentados os espectros Raman *ex situ* do homopolímero P3MT em função do tempo, após gerar eletroquimicamente o filme sobre o eletrodo de ITO em solução de $\text{LiClO}_4\text{-ACN}$, utilizando a radiação excitante 532 nm.

Figura 5.2 – Espectros Raman ex situ em função do tempo para o sistema ITO/P3MT na radiação excitante 532 nm, nos seguintes tempos: (a) como preparado, (b) após 1 h, (c) após 10 h, (d) após 15 h, (e) após 20 h e (f) após 24 h. *Insert i*: deconvolução da região entre 1400 a 1500 cm^{-1} da Fig. 2(d).



Fonte: o próprio autor

Nos espectros da Figura 5.2(a), (b) e (c) são observadas as frequências em 1435 e 1480 cm^{-1} , caracterizadas pelos segmentos aromático e cátion radical do P3MT, respectivamente, e as bandas alargadas características do P3MT centradas em 1205 e 1331 cm^{-1} , anteriormente atribuídas. Comparado com os espectros Raman da blenda, como preparada, após 1 e 10 h (Figura 5.1(a), (b) e (c)), os espectros apresentaram as mesmas contribuições.

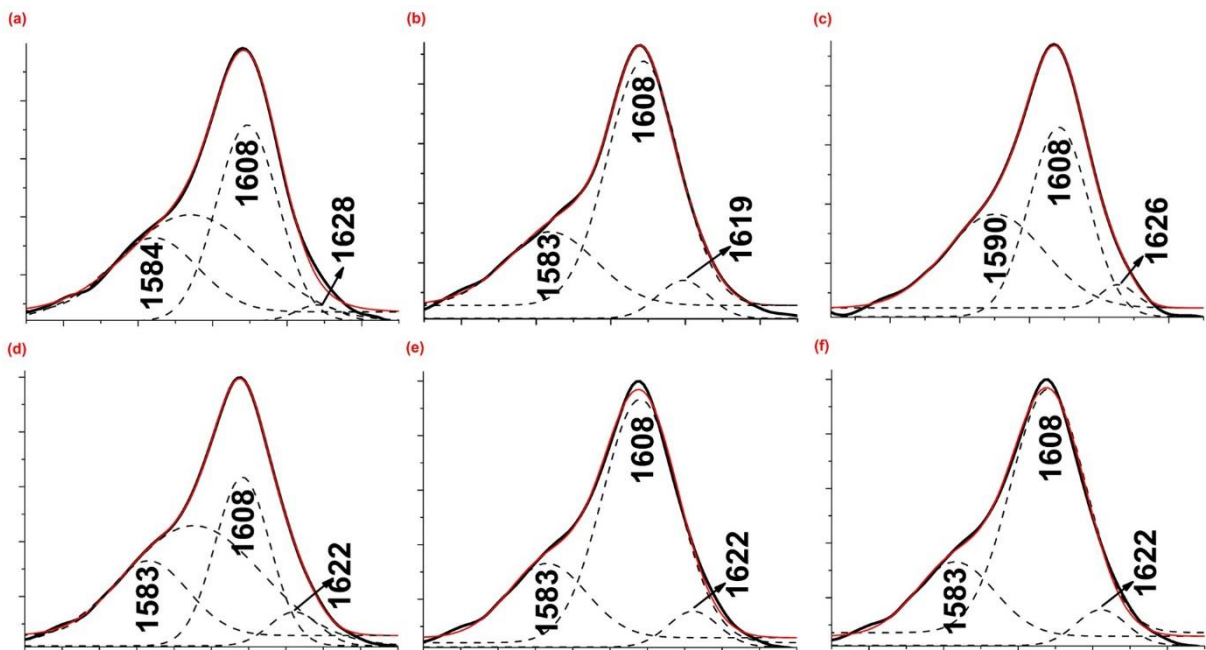
Entretanto, no tempo de 15 h foi verificado no espectro Raman do homopolímero (Figura 5.2(d)) uma mudança pronunciada na região entre 1400–1500 cm^{-1} , que no espectro da blenda, Figura 5.1(d), foi verificada somente após 20 h de preparação. No *insert (i)* da Figura 5.2 é apresentada a deconvolução do espectro na região entre 1400 a 1500 cm^{-1} do homopolímero P3MT após 15 h e observa-se a presença dos segmentos aromático e dicátion, representados pelas frequências em 1435 e 1457 cm^{-1} , respectivamente (DE SANTANA, TEMPERINI, RUBIM, 1993). Conforme verificado no *insert (ii)* da Figura 5.1, a banda relacionada aos segmentos cátion radical em 1480 cm^{-1} , se apresentou ainda intensa nesse tempo, apesar da presença do segmento dicátion em 1457 cm^{-1} , de intensidade moderada.

Foi verificado nos demais espectros em 20 e 24 h (Figura 5.1(e) e (f)) a definição da banda centrada em 1461 cm^{-1} , confirmando a maior estabilização dos segmentos dicátion na matriz do homopolímero.

Considerando que não foi possível acompanhar a evolução dos segmentos cátion radical da PDFA nos espectros Raman da Figura 5.1, foi acompanhado com o tempo o espectro do homopolímero da PDFA, após a síntese sobre ITO e retirando o eletrodo no potencial aplicado de 1,20 V.

Na Figura 5.3 são apresentados os espectros deconvoluídos da região de 1560 a 1640 cm^{-1} , para melhor representar a estabilização dos segmentos na matriz da PDFA.

Figura 5.3 – Deconvolução dos espectros Raman ex situ em função do tempo para o sistema ITO/PDFA, nos seguintes tempos: (a) como preparado, (b) após 1 h, (c) após 10 h, (d) após 15 h, (e) após 20 h e (f) após 24 h



Fonte: o próprio autor

Nos espectros deconvoluídos do homopolímero PDFA, em todos os tempos, foram observadas as bandas em 1583 – 1590 e 1619 – 1628 cm^{-1} , relativas aos segmentos dicátion e cátion radical, respectivamente. A banda de maior intensidade observada em 1608 cm^{-1} é caracterizada pela forma aromática na matriz do homopolímero PDFA (KUBOTA et al., 2015).

Conforme observado, os três segmentos permaneceram estáveis na matriz do homopolímero após um longo período de preparação. Desta forma, assim como observado

nesta mesma região para o copolímero PDFA:P3MT, foi considerado que não houve um aumento da espécie cátion radical em função do tempo.

Com a finalidade de verificar a estabilidade e quantificar os segmentos que apresentam elétrons desemparelhados (KROSCWITZ et al., 1985), associados à espécie cátion radical presentes nas matrizes poliméricas e também complementar os resultados obtidos por espectroscopia Raman, foram analisadas amostras dos filmes do homopolímero e da blenda, utilizando a espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE).

Na Tabela 5.1 são apresentados os números de espécies paramagnéticas por grama de amostra (N) em função do tempo, obtidos por meio dos espectros de RPE para as interfaces ITO/PDFA:P3MT e ITO/P3MT. Não foi considerado nessa análise o número de espécies cátion radical associado à PDFA, considerando que nos espectros Raman não apresentou aumento desses segmentos em função do tempo avaliado.

Tabela 5.1 – Número de espécies paramagnéticas por grama de amostra em função do tempo para sistemas ITO/PDFA:P3MT e ITO/P3MT em LiClO₄-ACN, após obtenção do filme

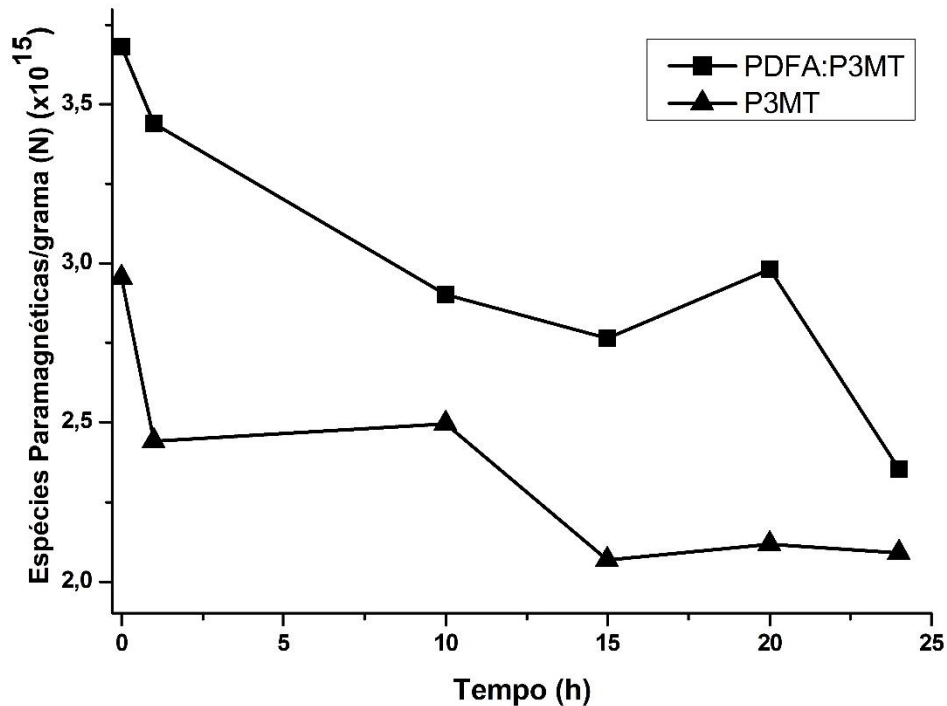
Tempo	<i>Espécies Paramagnéticas/grama (N) ($\times 10^{15}$)</i>	
	PDFA:P3MT	P3MT
Como preparado	3,682	2,953
1 h	3,439	2,440
10 h	2,903	2,495
15 h	2,765	2,067
20 h	2,983	2,117
24 h	2,353	2,089

Fonte: o próprio autor

Os valores observados na Tabela 5.1 indicaram que ocorreu uma diminuição com o tempo no número de espécies paramagnéticas por grama de amostra (N), para ambos os filmes.

É apresentado na Figura 5.4, uma representação gráfica para melhor compreensão do que ocorre para estes segmentos em função do tempo, onde são evidentes a instabilidade e a diminuição das espécies paramagnéticas para ambos os sistemas analisados.

Figura 5.4 – Representação do decaimento no número de espécies paramagnéticas por grama de amostra em função do tempo para sistemas ITO/PDFA:P3MT e ITO/P3MT em LiClO₄-ACN, após obtenção do filme



Fonte: o próprio autor

O valor da contagem inicial das espécies paramagnéticas para o homopolímero ($2,953 \times 10^{15}$) foi menor do que o encontrado para a blenda ($3,682 \times 10^{15}$), indicando uma maior quantidade dos segmentos cátion radical associado à matriz da blenda.

Esse valor das espécies paramagnéticas para a blenda PDFA:P3MT decaem bastante após 1 h, após 10 h o mesmo comportamento e que após 24 h apresentou um valor de aproximadamente $2,353 \times 10^{15}$ espécies. Para o homopolímero P3MT, o valor de N após 1 h decresce rapidamente e em 24 h apresentou um valor de aproximadamente $2,089 \times 10^{15}$ espécies.

Estes resultados foram semelhantes ao comportamento dessas espécies observadas anteriormente nos espectros Raman dos sistemas ITO/PDFA:P3MT (Figura 5.1) e ITO/P3MT (Figura 5.2), que demonstram nos tempos iniciais, alta estabilidade dos segmentos cátion radical e após um longo período de preparação dos materiais, esses segmentos foram perdendo a estabilidade, sendo convertidos nos segmentos dicátion.

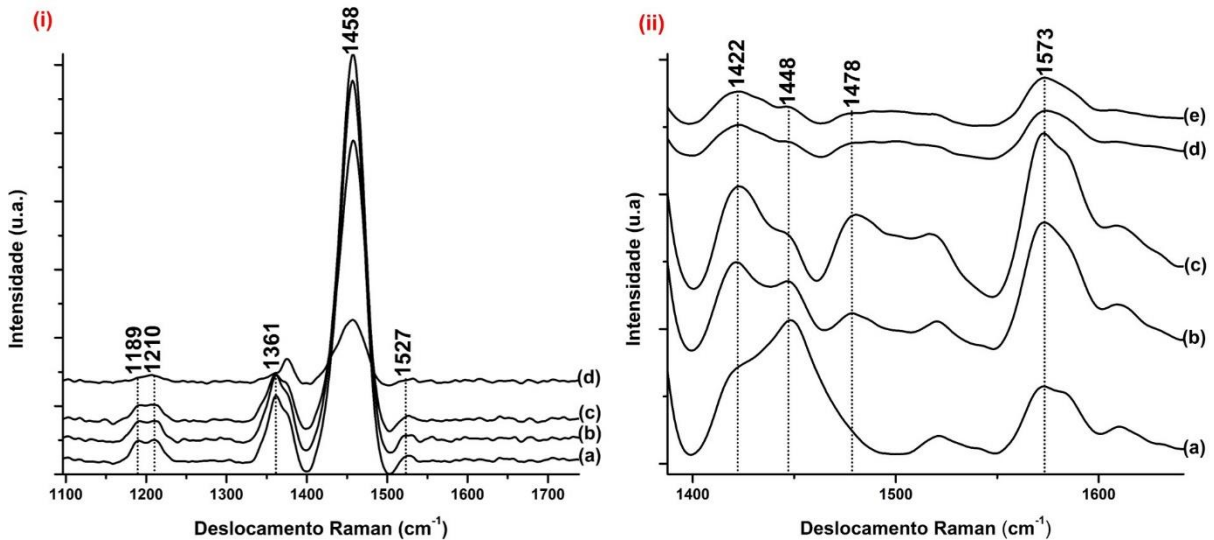
Embora os filmes da blenda e do homopolímero tenham sido preparados nas mesmas condições, deve-se considerar que o resultado obtido por Espectroscopia Raman pode refletir as moléculas na superfície do material, já a RPE considera todo o material na contagem. Os resultados da RPE demonstram um grande decaimento dos segmentos cátion radical no material, porém, os resultados Raman podem também indicar o favorecimento da extinção dos segmentos cátion radical na matriz da blenda, que resulta na formação de mais espécies dicátion.

Em estudos anteriores, observou-se nos espectros Raman *ex situ* dos filmes dos P3ATs, há uma intensificação da banda atribuída aos segmentos dicátion do que a banda relacionada segmentos cátion radical, quando comparado aos filmes após um tempo de preparo (BENTO, LOUARN e DE SANTANA, 2016; BENTO et al., 2015). Considera-se que este comportamento é devido ao comprimento de onda de excitação do espectro Raman, pois ele pode sofrer uma intensificação devido ao efeito de pré-ressonância quando espécies dopadas estão presentes na cadeia polimérica, porque a banda relativa ao dicátion é suficientemente ampla no espectro de absorção. No caso dos espectros Raman *ex situ*, obtidos com excitação em 532 nm, apenas o filme como preparado do P3MT, mesmo que com baixa intensidade do sinal relativo ao segmento dicátion, pode ser observada a banda em 1478 cm^{-1} , atribuída ao cátion radical do anel tiofeno (BATISTA, BENTO e DE SANTANA, 2017)

Com o objetivo de confirmar a atribuição das bandas das espécies carregadas na matriz da blenda, foram obtidos os espectros Raman *in situ* da blenda PDFA:P3MT, gerado sobre o eletrodo de platina. Os espectros foram obtidos considerando o comportamento observado no Voltamograma Cíclico da blenda (BENTO et al., 2012, 2013).

Na Figura 5.5 são apresentados os espectros Raman *in situ* da blenda PDFA:P3MT sob eletrodo de platina em $0,100\text{ mol L}^{-1}$ $\text{LiClO}_4\text{-ACN}$, obtidos com aplicação dos potenciais de 0,00 a 1,80 V.

Figura 5.5 – Espectros Raman *in situ* obtido em diferentes potenciais aplicados para o sistema Pt/PDFA:P3MT, na radiação excitante 532 nm, nos seguintes potenciais: *i*: (a) 0,00 V, (b) +0,20 V (c) +0,40 V e (d) +0,60 V; *ii*: (a) +0,80 V, (b) +1,00 V (c) +1,20 V, (d) +1,40 e (e) +1.60 V



Fonte: o próprio autor

Os espectros Raman *ex situ* da blenda gerada sobre o eletrodo de Platina apresentaram as mesmas bandas observadas no espectro da Figura 5.1(a), depositada sobre o eletrodo de ITO.

Comparando os espectros *ex situ* da Figura 5.1 com os espectros *in situ* da Figura 5.5(i), não foi possível observar com a aplicação de potenciais entre 0,00 e 0,60 V as bandas características da PDFA, em 1605 e 1580 cm^{-1} . Porém, foi observada uma alteração no espectro com a variação de potencial, quando comparado com o espectro Raman *ex situ*.

As bandas observadas anteriormente em 1205, 1330, 1435, 1481 e 1515 cm^{-1} no espectro Raman *ex situ* da blenda (Figura 5.1(a)) foram alteradas para as bandas em 1189, 1210, 1361, 1458 e 1527 cm^{-1} (Figura 5.5(i)), características do espectro do homopolímero do P3MT reduzido eletroquimicamente (LOUARN et al., 1993).

A banda em 1458 cm^{-1} , atribuída ao estiramento simétrico (C=C) relativo ao dicátion do anel tiofênico, aparece com alta intensidade em todos os espectros da Figura 5.5(i), enquanto a banda em 1527 cm^{-1} , relacionada ao estiramento assimétrico (C=C) aparece com intensidade relativamente baixa nesses espectros. Foi observado também que, com a maior estabilidade de segmentos dicátion do anel tiofênico, ocorreu no espectro a duplicação da banda em 1205 cm^{-1} para 1189 e 1210 cm^{-1} , somado com o deslocamento da banda de 1330 para 1361 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento C-C_{entre anéis} e estiramento C-C_{anel} (LOUARN et al., 1993).

Na Figura 5.5(ii), com aplicação dos potenciais entre 0,80 a 1,80 V, foram observadas nos espectros Raman *in situ* variações nas intensidades das bandas correspondentes às espécies oxidadas de P3MT e PDFA, em 1422, 1448 e 1478 cm^{-1} referente aos segmentos aromático, dicátion e cátion radical do P3MT e da banda em 1573 cm^{-1} relacionada ao segmento dicátion da PDFA.

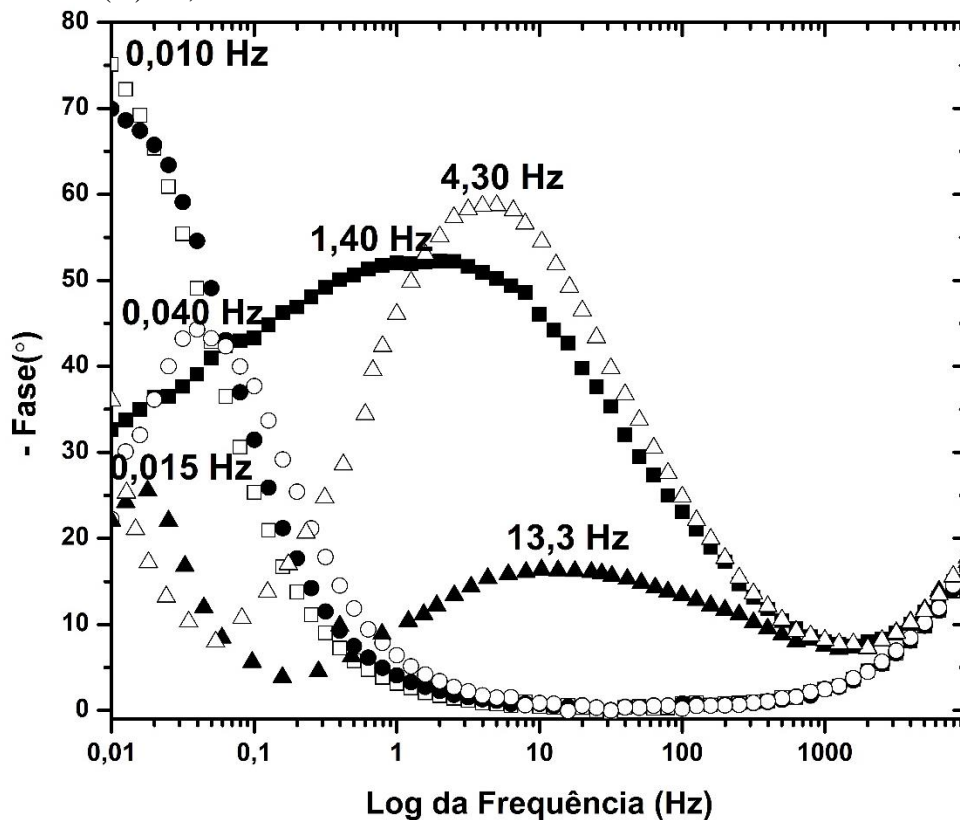
A banda em 1448 cm^{-1} , mais intensa em relação à banda em 1422 cm^{-1} , demonstrou a maior estabilidade dos segmentos dicátion, comparada a estrutura aromática do anel tiofênico do P3MT em 0,80 V (Figura 5.5(ii)a). Por sua vez, a banda em 1573 cm^{-1} demonstra a estabilidade do dicátion da PDFA na matriz da blenda entre os potenciais de 0,80 a 1,20 V.

Nos potenciais de 1,00 e 1,20 V (Figura 5.5(ii)b e (ii)c) ocorreu o aumento da intensidade da banda em 1422 cm^{-1} e a diminuição da intensidade da banda em 1448 cm^{-1} . Porém a banda em 1478 cm^{-1} se torna mais intensa nesses potenciais, sendo essa frequência atribuída à espécie cátion radical, como considerado anteriormente, que em conjunto com o segmento aromático do anel tiofênico são aparentemente estáveis nesses potenciais. Entre os potenciais de 1,40 e 1,60 V (Figura 5.5(ii)d e (ii)e) ocorreu uma diminuição na intensidade do sinal nos espectros Raman, mas aparentemente ocorre a permanência das bandas pouco intensas em 1448 e 1422 cm^{-1} e uma abrupta diminuição de intensidade da banda em 1478 cm^{-1} . Esse fato demonstra a estabilização dos segmentos dicátion e aromático, favorecidos pelo potencial aplicado.

Com o intuito de confirmar os resultados obtidos por espectroscopia Raman *in situ* sobre a presença e a conversão dos segmentos cátion radical para os segmentos dicátion na matriz da blenda nos diferentes potenciais aplicados sobre o eletrodo de platina, foram determinadas as fases presentes em diferentes constantes de tempo (BENTO et al., 2013; LILLIE, PAYNE, VAGDAMA, 2001) gerados pelos diagramas de Bode–Fase, através dos dados obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Assim como a técnica Raman, a técnica EIS deve refletir as informações sobre as moléculas na superfície do material.

Na Figura 5.6 são apresentados os diagramas de Bode–Fase do sistema Pt/PDFA:P3MT em 0,100 mol L^{-1} $\text{LiClO}_4\text{-ACN}$. Os diagramas foram obtidos com aplicação dos potenciais diretamente no material como preparado, com variação de 0,00 a +1,60 V.

Figura 5.6 – Diagramas de Bode–Fase obtidos em diferentes potenciais aplicados para o sistema Pt/PDFA:P3MT em 0,1 mol L⁻¹ LiClO₄–ACN, nos seguintes potenciais: (■) 0,00 V, (□) +0,80 V (●) +1,00 V, (○) +1,20 V, (▲) +1,40 V e (△) +1,60 V



Fonte: o próprio autor

O resultado observado no diagrama de Bode–Fase (Figura 5.6) em 0,00 V, demonstrou uma fase alargada centrada em 1,40 Hz, referente a uma maior condução bipolarônica, frente a condução polarônica. As fases com diferentes constantes de tempo, em altas frequências, referem–se à condução eletrônica (LILLIE, PAYNE, VAGDAMA, 2001).

Em 0,80 e 1,00 V observa–se que ambos apresentam uma única fase em baixa frequência de 0,010 Hz, relacionada à maior condução polarônica frente a condução bipolarônica, devido ao aumento do radical cátion na matriz da blenda nesses potenciais aplicados.

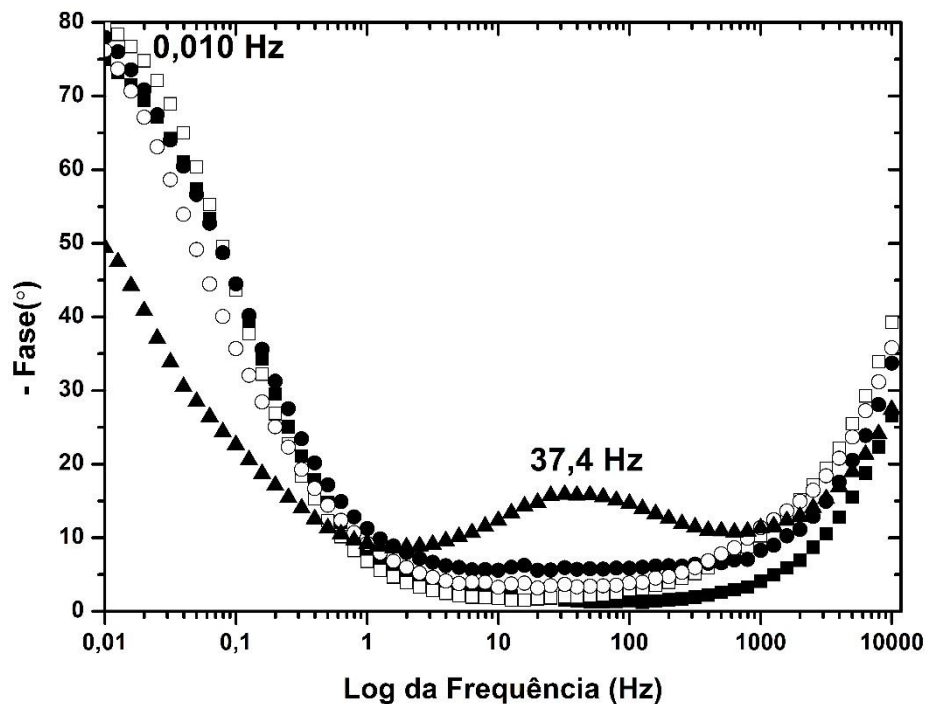
Considerando a sensibilidade e especificidade dessa técnica, esses resultados complementam e confirmam o comportamento dos segmentos observados nos espectros Raman *in situ*, obtidos na Figura 5.5. Esse comportamento observado foi semelhante ao EIE do sistema Pt/P3MT nos mesmos potenciais aplicados (resultado não apresentado). Desta forma, podemos afirmar que somente o filme de P3MT, embora depositado sobre o filme de PDFA, participa ativamente nos processos de transferência de carga.

Foi observado no diagrama que com a aplicação de 1,20 V surge uma fase em 0,040 Hz, que com o aumento do potencial para 1,40 V, foi possível observar a presença de duas fases, a primeira em 0,015 Hz e a segunda, uma fase bem alargada, centrada na frequência de 13,3 Hz. Este fato é caracterizado pelas oscilações dos segmentos radical cátion e dicátion na matriz polimérica neste potencial (BENTO et al., 2013; CERVANTES et al., 2014). Em 1,60 V há uma intensificação da fase de alta frequência em 4,30 Hz, relativo à predominância da condução bipolarônica.

Considerando esses resultados obtidos, foi realizado o estudo do comportamento desses segmentos presentes na blenda em função do tempo de preparo da mesma, de forma a complementar os resultados obtidos por espectroscopia Raman *ex situ* e EPR.

Na Figura 5.7 são apresentados os diagramas de Bode-Fase do sistema ITO/PDFA:P3MT em 0,100 mol L⁻¹ LiClO₄-ACN. Esses foram obtidos em circuito aberto (OCP) em função do tempo após o preparo das camadas sobre o eletrodo de ITO.

Figura 5.7 – Diagramas de Bode-Fase do sistema ITO/PDFA/P3MT, obtidos em OCP, nos seguintes tempos: (■) como preparado, (□) após 10 h, (●) após 15 h, (○) após 20 h e (▲) após 24 h



Fonte: o próprio autor.

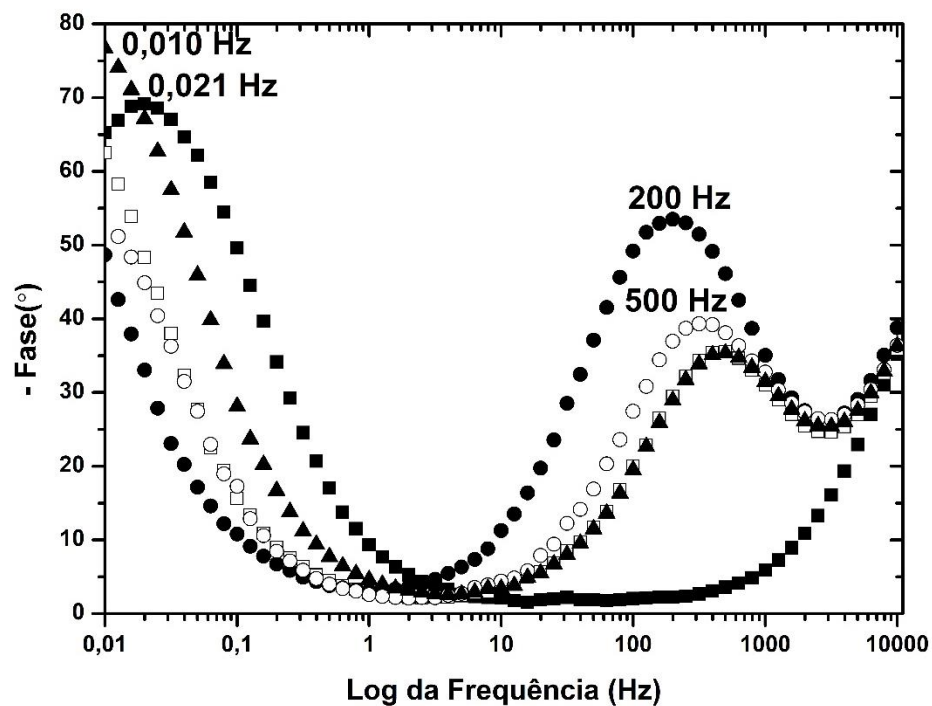
Podem ser observados nos resultados dos diagramas de Bode-Fases (Figura 5.7), nos tempos, como preparado, após 10, 15 e 20 h, uma fase dominante em 0,010 Hz, referente à

condução polarônica. Mesmo após 24 h de preparação, a fase na frequência 0,010 Hz permaneceu constante, porém, com um ângulo de fase menor e uma segunda fase alargada de alta frequência em 37,4 Hz pode ser observada, relacionada à condução bipolarônica (CERVANTES et al., 2014).

Esse comportamento demonstra que a técnica de EIE apresenta ser sensível na determinação da condução polarônica, pois os resultados Raman da Figura 5.1 indicaram que somente após 20 h da preparação do copolímero, já havia ocorrido a conversão parcial dos segmentos cátion radical para o dicátion.

Na Figura 5.8 são apresentados os diagramas de Bode–Fases do sistema ITO/P3MT em $0,100 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4\text{-ACN}$.

Figura 5.8 – Diagramas de Bode–Fase do sistema ITO/P3MT, obtidos em OCP, nos seguintes tempos: (■) como preparado, (□) após 10 h, (●) após 15 h, (○) após 20 h e (▲) após 24 h



Fonte: o próprio autor

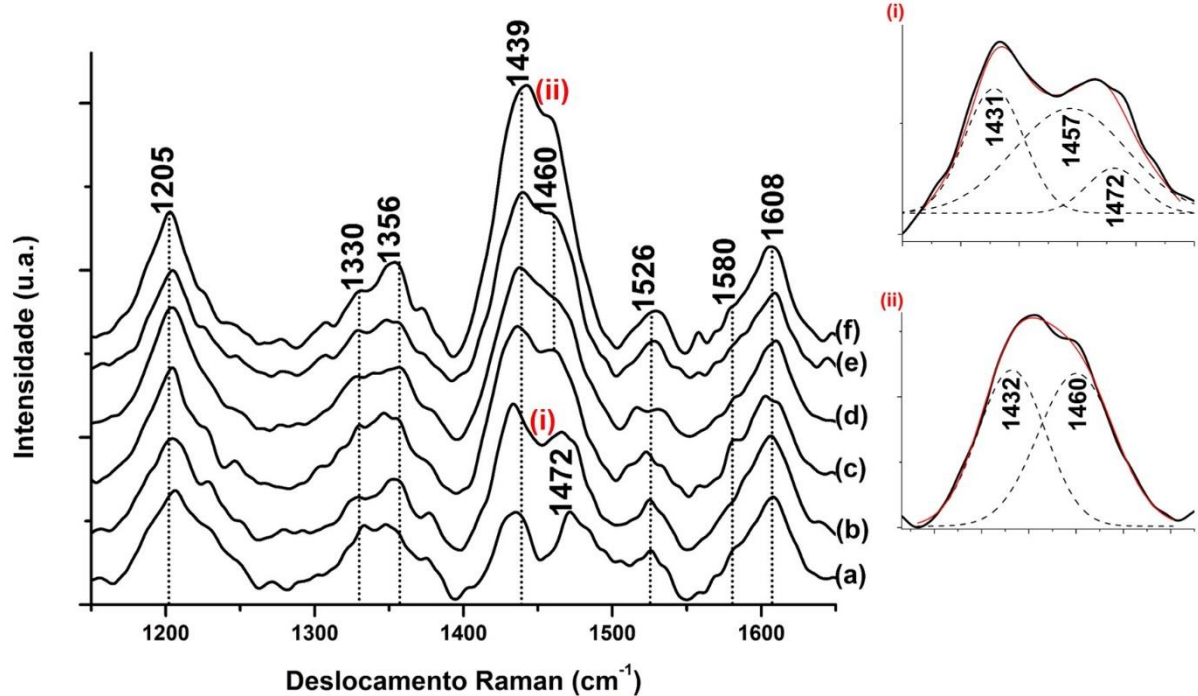
Foi observado no Diagrama de Bode–Fases do sistema ITO/P3MT como preparado (Figura 5.8), a presença de uma fase alargada em 0,021 Hz, com a predominância da condução polarônica sobre à condução bipolarônica. Nos diagramas obtidos nos tempos de 10 e 24 h foram observadas a coexistência de duas fases, em baixa frequência em 0,010 Hz e outra fase em alta frequência, que varia entre 200 e 500 Hz, complementando os resultados obtidos nos espectros Raman apresentados na Figura 5.2, que indicaram que após 15 h da

preparação, já havia iniciado o processo de troca entre os segmentos cátion radical e dicátion na matriz do homopolímero P3MT. Esses resultados também explicam os dados obtidos por RPE, considerando que o valor da contagem inicial das espécies cátion radical para o homopolímero foi menor do que para a blenda, demonstrando assim que a interface ITO/PDFA:P3MT foi mais eficiente em estabilizar os segmentos cátion radical.

Considerando a hipótese de que a síntese eletroquímica em meio neutro ($\text{LiClO}_4\text{-ACN}$) favoreceu a estabilização das estruturas semiquinônicas do P3MT na matriz da blenda, devido à presença dos segmentos dicátion da PDFA, foram sintetizadas as blends em meio ácido ($\text{DPHP-LiClO}_4\text{-ACN}$), utilizando o difenilfosfato (DPHP), que desempenha a função de deslocar o equilíbrio da reação de desproporcionamento dos segmentos cátion radical para dicátion e forma aromática da PDFA (DE SANTANA, TEMPERINI, RUBIM, 1993). Ou seja, esse experimento foi realizado com o intuito de entender se a estabilização dos segmentos dicátion da PDFA, na interface com o P3MT, favorece uma melhor estabilidade dos segmentos cátion radical do P3MT.

Na Figura 5.9 são apresentados os espectros Raman *ex situ* da blenda PDFA:P3MT em função do tempo após gerar eletroquimicamente o filme sobre o eletrodo de ITO, em solução de $\text{DPHP-LiClO}_4\text{-ACN}$, na radiação excitante 532 nm. No espectro do filme como preparado também foram observadas as bandas características de ambos os homopolímeros (P3MT e PDFA).

Figura 5.9 – Espectro Raman ex situ em função do tempo para o sistema ITO/PDFA/P3MT em meio ácido a uma radiação excitante de 532 nm, nos seguintes tempos: (a) como preparado, (b) após 1 h, (c) após 10 h, (d) após 15 h, (e) após 20 h e (f) após 24 h. *Insert i*: deconvolução da região entre 1400 a 1500 cm^{-1} da Fig. 9(b); *Insert ii*: deconvolução da região entre 1400 a 1500 cm^{-1} da Fig. 9(f)



Fonte: o próprio autor.

No espectro da blenda como preparada da Figura 5.9(a) foram observadas as bandas características do P3MT centradas em 1205 e 1330 cm^{-1} e os ombros em 1356 e 1580 cm^{-1} , característicos dos segmentos dicátion do anel da PDFA, que foram intensificados em função do tempo após o preparo da blenda. Foram observadas também as frequências em 1439 e 1472 cm^{-1} , relacionadas aos segmentos aromático e cátion radical do P3MT, respectivamente. A banda em 1526 cm^{-1} apresentou-se com alta intensidade, como discutido anteriormente, demonstrando assim uma alta estabilidade dos segmentos cátion radical na matriz da blenda.

Para acompanhar o comportamento dos segmentos na matriz da blenda, foi apresentado no *insert (i)* da Figura 5.9(b), o espectro deconvoluído da região entre 1400 e 1500 cm^{-1} . Após 1 h de preparação, pode ser observada a presença de três bandas, nas frequências de 1431, 1457 e 1472 cm^{-1} , referentes aos segmentos aromático, dicátion e cátion radical do P3MT, respectivamente, em que a frequência em 1457 cm^{-1} apresentou alta intensidade nesse tempo. Após 24 h de preparação, conforme observado no *insert (ii)*, foram observadas apenas as bandas em 1432 e 1460 cm^{-1} , relacionadas aos segmentos aromático e dicátion.

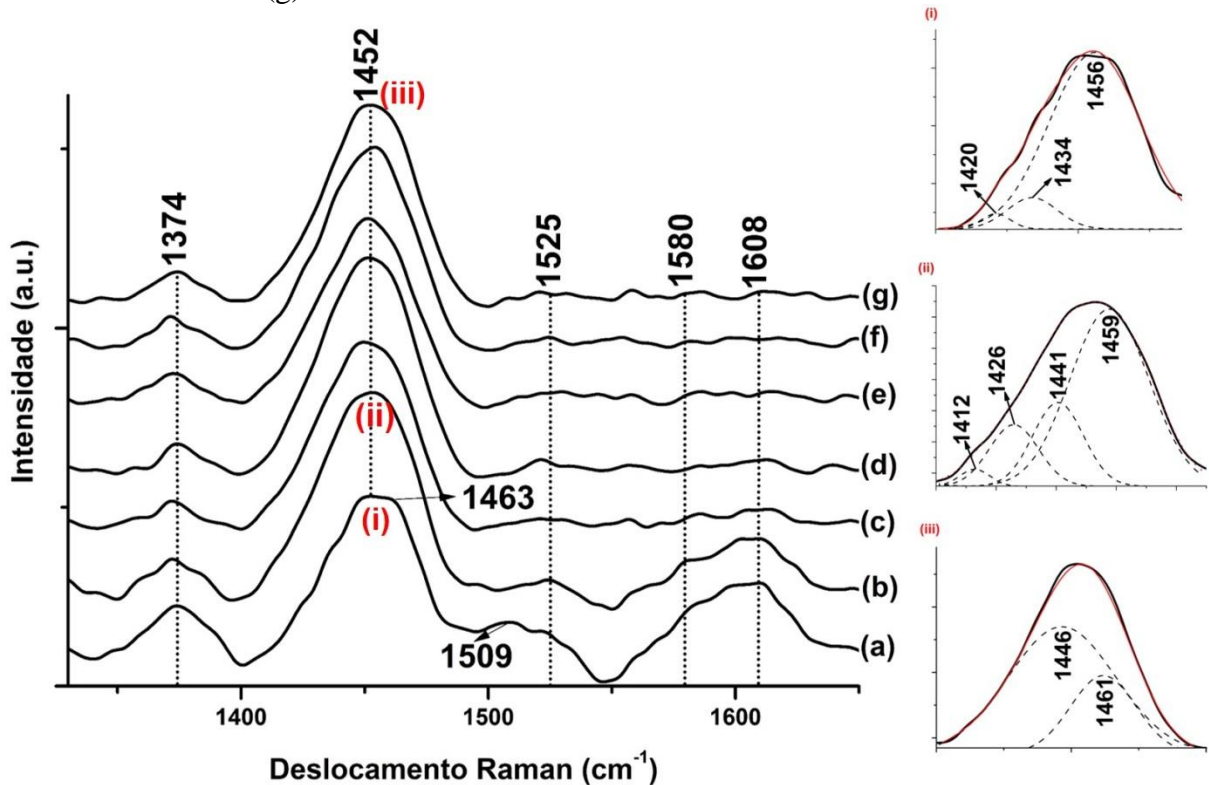
Comparando com os resultados dos espectros Raman discutido anteriormente na Figura 5.1, os espectros da Figura 5.9 demonstram que a banda relacionada aos segmentos cátion radical foram deslocadas rapidamente para 1457 cm^{-1} , indicando que as blendas geradas em meio ácido, logo após 1 h da preparação, apresentam a estabilização do segmento dicátion na matriz da blenda (BENTO, LOUARN, DE SANTANA, 2016).

Estes resultados mostram que para a PDFA, o meio ácido (DPHP-LiClO₄-ACN) facilitou a mudança no equilíbrio da reação de desproporcionamento dos segmentos cátion radical para dicátion nos filmes de P3MT e PDPA:P3MT, em função do tempo (DE SANTANA, DIAS, 2003; DE SANTANA, TEMPERINI, RUBIM, 1993). Isso indica que a interface ITO/PDFA:P3MT no meio neutro (LiClO₄-ACN) (Figura 5.1) estabiliza os segmentos cátions radicais de forma mais eficiente.

Como o objetivo deste trabalho é sintetizar blendas utilizando os P3ATs, foram gerados os filmes da blenda agora com o P3HT, visando obter informações sobre a estabilidade dos segmentos presentes na matriz polimérica.

Na Figura 5.10 são apresentados os espectros Raman *ex situ* da blenda PDFA:P3HT em função do tempo, logo após o preparo eletroquímico dos filmes sobre o eletrodo de ITO em solução de LiClO₄-ACN, utilizando a radiação excitante 532 nm. No espectro da blenda como preparado (Figura 5.10(a)) foram observadas as bandas características de ambos os homopolímeros (P3HT e PDFA). Considerando que a deposição do filme de P3HT sobre a PDFA, previamente depositado sobre o ITO, ocorreu no potencial de 1,80 V, também pode ser esperado as frequências nos espectros Raman relativas a presença das espécies oxidadas desses anéis para compor a matriz polimérica da blenda obtida.

Figura 5.10 – Espectros Raman ex situ em função do tempo do sistema ITO/PDFA:P3HT na radiação excitante 532 nm, nos seguintes tempos: (a) como preparado, (b) após 1 h, (c) após 10 h, (d) após 20 h, (e) após 24 h, (f) após 30 h e (g) após 48 h. *Insert i*: deconvolução da região entre 1400 a 1500 cm^{-1} da Fig. 5.10(a); *Insert ii*: deconvolução da região entre 1400 a 1500 cm^{-1} da Fig. 5.10(b); *Insert iii*: deconvolução da região entre 1400 a 1500 cm^{-1} da Fig. 5.10(g)



Fonte: o próprio autor

As bandas Raman da blenda como preparado (Figura 5.10(a)) podem ser observadas em 1374 e 1509–1525 cm^{-1} , além de dois ombros em 1452 e 1463 cm^{-1} . Essas frequências são atribuídas aos estiramentos C–C_{inter-anéis}, estiramento C–C, estiramento assimétrico C=C e o estiramento simétrico C=C do anel tiofênico, respectivamente (BAIBARAC et al., 1998; CERVANTES et al., 2012; MAIA et al., 2013). A tabela com as atribuições Raman para o P3HT encontra-se no Apêndice A.

Nessa mesma região, as bandas características dos segmentos cátion radical da PDFA não puderam ser observadas. Isso ocorre, da mesma forma como nos filmes com o P3MT, pois os filmes gerados sobre ITO apresentaram-se em camadas, sendo a camada mais externa formada pelo P3HT. Nesse caso, as bandas do anel tiofênico verificadas no espectro Raman da blenda PDFA:P3HT sobrepõem as da PDFA.

Apesar da pouca intensidade, é possível observar a presença de sinais na região de 1580 e 1608 cm^{-1} , que indicam a presença da forma dicátion e aromática da PDFA (KUBOTA et al., 2015).

Nos espectros da Figura 5.10, em todos os tempos avaliados, não foi possível acompanhar com a deconvolução (resultado não apresentado) o comportamento da banda relativa ao cátion radical da PDFA, devido à pouca intensidade desse segmento no espectro. Desta forma, também foi considerado que não ocorreu a estabilização dessa espécie na matriz da blenda nos tempos avaliados.

Nos espectros obtidos nos tempos de 1, 10, 20, 24 e 30 h (Figura 5.10(b), (c), (d), (e) e (f)) não ocorreram alterações significativas em relação as considerações observadas no espectro da blenda como preparada (Figura 5.10(a)). Somente que foi iniciada uma alteração na largura da banda entre 1400 a 1500 cm^{-1} e foi verificada uma melhor definição da banda centrada em 1452 cm^{-1} , que nos tempos de 1 a 48 h se torna significativa, juntamente com a presença da banda em 1374 cm^{-1} . Devido a essa melhor definição, para essa região, nos tempos obtidos entre 10 h e 30h, não foi possível acompanhar a evolução do segmento cátion radical, apenas pode ser notada a instabilidade dos segmentos ao longo destes tempos. Esse comportamento pode ser explicado pelo efeito pré-ressonância durante a obtenção do espectro Raman, devido a banda relativa ao segmento dicátion ser mais ampla no espectro.

No *insert (i)* da Figura 5.10 foi apresentada a deconvolução do espectro da região entre 1400 e 1500 cm^{-1} logo após o preparo da blenda, foram observadas bandas em 1420, 1434 e 1456 cm^{-1} , caracterizados pelos segmentos dicátion da PDFA (KUBOTA et al., 2015), aromático e cátion radical do P3HT, respectivamente, sendo este último o mais intenso. No *insert (ii)* da Figura 5.10 foi apresentada a deconvolução do espectro da região entre 1400 e 1500 cm^{-1} após 1 h do preparo e puderam ser observadas quatro bandas: em 1418, 1436, 1444 e 1463 cm^{-1} , relativas as frequências da forma dicátion da PDFA, aromática, dicátion e cátion radical do P3HT. Este resultado indica que nos primeiros horários após a obtenção do filme, o segmento cátion radical permanece constante e intenso nos espectros.

Na Figura 5.10(g), após 48 h de preparo do filme, ainda é possível observar a presença de uma banda um pouco alargada em 1452 cm^{-1} . Com a deconvolução desta região, após 48 h de preparação, pode ser observado no *insert (iii)* da Figura 5.10, a presença das bandas em 1446 e 1461 cm^{-1} , relativos aos segmentos dicátion e cátion radical, porém, nesse tempo o dicátion passa a ficar mais intenso.

Portanto, pode-se concluir que após um longo período de obtenção do filme, há predominância do segmento dicátion, mas ainda há a presença do cátion radical com intensidade um pouco menor na matriz da blenda.

É importante ressaltar que com o aumento da presença das formas dicátion e cátion radical na matriz, há uma diminuição da energia de *gap*, o que interfere no melhoramento das propriedades ópticas desejadas para estes materiais (CERVANTES et al., 2012).

Com a finalidade de verificar a estabilidade e quantificar os segmentos que apresentam elétrons desemparelhados (KROSCWITZ et al., 1985) associados à espécie cátion radical presentes nas blendas e também complementar os resultados obtidos por espectroscopia Raman, foram analisadas amostras dos filmes da blenda, utilizando a espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE).

Na Tabela 5.2 são apresentados os números de espécies paramagnéticas por grama de amostra (*N*), obtidos dos espectros de RPE das amostras do sistema ITO/PDFA:P3HT. Não foi considerado nessa análise o número de espécies cátion radical associado à PDFA, considerando que nos espectros Raman não apresentou aumento desses segmentos em função do tempo avaliado.

Tabela 5.2 – Número de espécies paramagnéticas por grama de amostra (*N*) para o sistema ITO/P3MT e ITO/PDFA:P3MT em LiClO₄-ACN, em função do tempo após obtenção do filme.

Tempo	Espécies Paramagnéticas/grama (<i>N</i>) ($\times 10^{15}$)	
	PDFA:P3HT	
Como preparado	1,980	
1 h	2,812	
48 h	0,760	

Fonte: o próprio autor

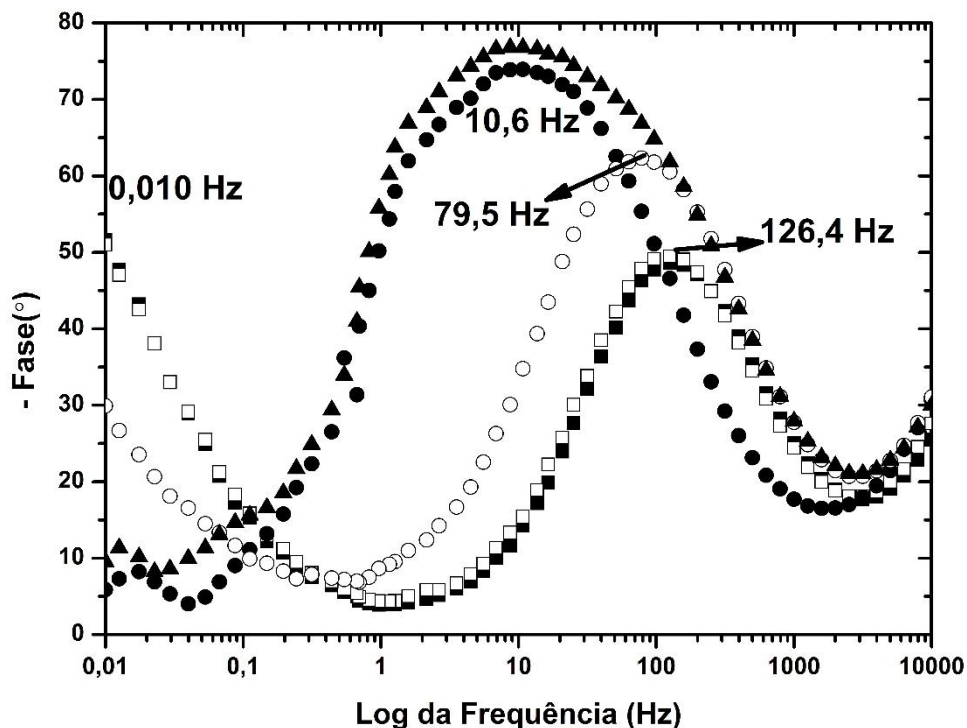
Os valores observados na Tabela 5.2 indicaram que ocorreu uma diminuição com o tempo do número de espécies paramagnéticas por grama de amostra (*N*) para este filme. O valor da contagem das espécies paramagnéticas para a blenda é de 1.980×10^{15} e 2.812×10^{15} para os dois primeiros horários. Esses dois valores indicam que logo após o preparo da blenda, até 1 h depois, a contagem de segmentos cátion radical associados a matriz da blenda é maior, quando comparada a contagem das espécies após um período de preparação de 48h ($0,760 \times 10^{15}$).

Estes resultados foram semelhantes ao comportamento dessas espécies observadas anteriormente nos espectros Raman da Figura 5.10, que demonstram nos tempos iniciais, alta estabilidade dos segmentos cátion radical e após um longo período de preparação dos materiais, esses segmentos foram perdendo a estabilidade, sendo convertidos em segmentos dicátion.

Com o intuito de confirmar os resultados obtidos por espectroscopia Raman e EPR e acompanhar a conversão dos segmentos cátion radical para os segmentos dicátion na matriz da blenda nos diferentes tempos analisados, foram determinadas as fases presentes em diferentes constantes de tempo gerados pelos diagramas de Bode-Fase, através dos dados obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).

Na Figura 5.11 são apresentados os diagramas de Bode-Fase do sistema ITO/PDFA:P3HT em $0,100 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4\text{-ACN}$ e foram obtidos em circuito aberto (OCP) em função do tempo após o preparo das camadas sobre o eletrodo de ITO.

Figura 5.11 – Diagramas de Bode-Fase do sistema ITO/PDFA:P3HT, obtidos em OCP, nos seguintes tempos: (■) como preparado, (□) após 1 h, (●) após 10 h, (○) após 20 h e (▲) após 48 h



Fonte: o próprio autor

Podem ser observadas duas fases nos diagramas de Bode-Fase (Figura 5.11), nos tempos como preparado, após 1 e 20 h, que são fases referentes aos processos de transferência de cargas nas formas polarônica e bipolarônica (LILLIE, PAYNE, VAGDAMA, 2001). A

primeira fase na frequência de 0,010 Hz é referente à condução polarônica na blenda. A segunda fase, nos dois primeiros tempos iniciais, fica centrada em 126,4 Hz, enquanto após 20 h, essa fase baixa para 79,5 Hz, ambos referentes a condução bipolarônica.

Para os tempos de 10 e 48 h nota-se a presença da mesma fase em baixa frequência, em 0,010 Hz, porém com um ângulo de fase bem menor, quando comparado aos outros horários, indicando a instabilidade e a diminuição de segmentos cátion radical (HUANG et al., 2011).

Ainda nos tempos de 10 e 48 h, é possível observar uma segunda fase bem alargada, centrada em 10,6 Hz que pode estar relacionada a oscilação dos segmentos cátion radical e dicátion na matriz da blenda. Este fato da fase alargada, se dá pela instabilidade dos segmentos dicátion e cátion radical na matriz, onde ficam oscilando as suas intensidades conforme o período onde são feitas as perturbações do sistema estacionário (HUANG et al., 2011; BENTO et al., 2013; CERVANTES et al., 2014).

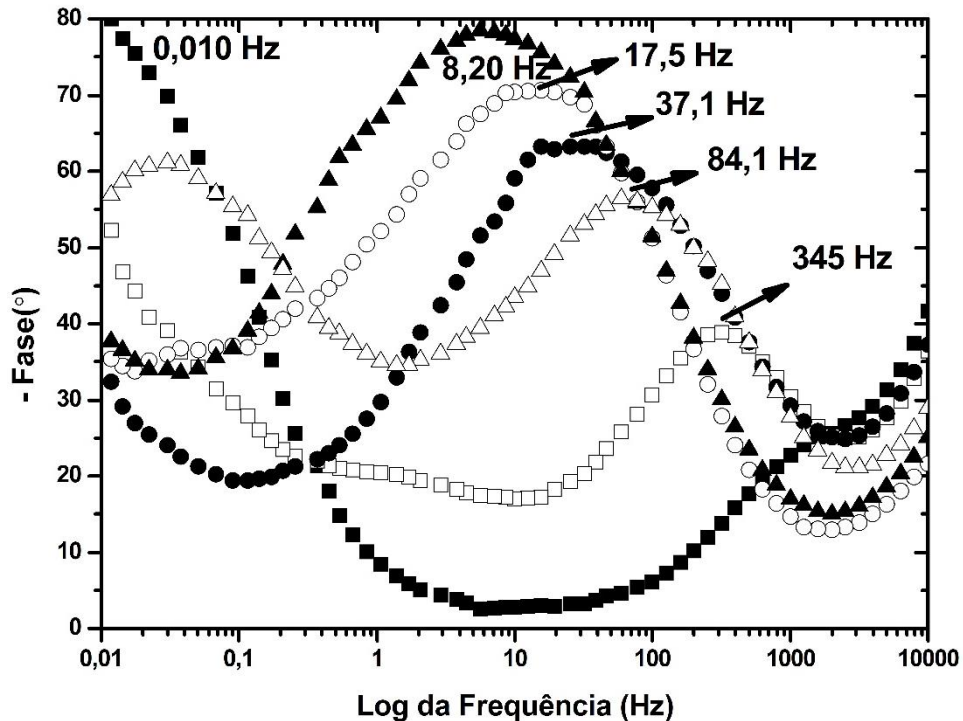
Esse comportamento demonstra que a técnica de EIE apresenta ser sensível na determinação da condução polarônica e bipolarônica.

Estes resultados complementam os resultados obtidos com a espectroscopia Raman e de Ressonância Paramagnética Eletrônica, que pôde ser observada a predominância dos segmentos cátion radical e dicátion em função do tempo na blenda.

Considerando também a hipótese que a síntese eletroquímica em meio neutro ($\text{LiClO}_4\text{-ACN}$) favoreceu a estabilização das estruturas semiquinônicas do P3MT (DE LIMA et al., 2018) na matriz da blenda, devido à presença dos segmentos dicátion da PDFA, foram sintetizados as blendas em meio ácido ($\text{DPHP-LiClO}_4\text{-ACN}$), utilizando o difenilfosfato (DPHP), que desempenha a função de deslocar o equilíbrio da reação de desproporcionamento dos segmentos cátion radical para dicátion e forma aromática da PDFA (DE SANTANA, TEMPERINI, RUBIM, 1993). Ou seja, esse experimento foi realizado com o intuito de entender se a estabilização dos segmentos dicátion da PDFA, na interface com o P3HT, favorece uma melhor estabilidade dos segmentos cátion radical do P3HT.

Na Figura 5.12 são apresentados os diagramas de Bode-Fase do sistema ITO/PDFA:P3HT em função do tempo após gerar eletroquimicamente o filme sobre o eletrodo de ITO, em solução de $\text{DPHP-LiClO}_4\text{-ACN}$, na radiação excitante de 532 nm. Esses resultados foram obtidos em circuito aberto (OCP) em função do tempo após o preparo das camadas sobre o eletrodo de ITO.

Figura 5.12 – Diagramas de Bode-Fase do sistema ITO/PDFA:P3HT, gerados em solução de DPHP-LiClO₄-ACN, obtidos em OCP, nos seguintes tempos: (■) como preparado, (□) após 1 h, (●) após 10 h, (○) após 20 h e (▲) após 30 h e (△) após 48 h



Fonte: o próprio autor

Podem ser observadas nos diagramas uma fase inicial em baixa frequência para todos os horários, em 0,010 Hz, característica da condução polarônica. Também é possível observar uma segunda fase para os horários de 10 h em diante da síntese, fases alargadas, referentes a condução bipolarônica e ainda é possível observar uma fase em alta frequência, referente a condução eletrônica (LILLIE, PAYNE, VAGDAMA, 2001).

Nos tempos de 1 h e 10 h, pode ser observada uma mudança nas duas fases presentes, ainda permanece a primeira fase em baixa frequência, porém com um ângulo de fase menor para os dois horários. A segunda fase para o horário de 1 h, aparece em 345 Hz, enquanto após 10 h fica em 37,1 Hz, referentes a condução bipolarônica.

Para 20 h, a fase de baixa frequência continua constante como os outros horários. Neste mesmo horário, é observada a fase referente a condução bipolarônica em 17,5 Hz.

Para o tempo de 30 h da síntese, há uma segunda fase centrada em 8,20 Hz, podendo indicar a contribuição simultânea dos processos polarônicos e bipolarônicos.

Para o horário de 48 h, a fase em baixa frequência permanece em 0,010 Hz, indicando a presença da condução polarônica, mesmo após um longo período de obtenção da blenda.

Também apresenta uma segunda fase em alta frequência para este horário, em 84,1 Hz, característica da condução bipolarônica.

Com base nos resultados apresentados nos diagramas, é possível concluir que logo após o preparo da blenda, há predominância da condução polarônica, frente a bipolarônica, que não pôde ser identificada, devido a intensidade do primeiro segmento, que é evidente pela fase em baixa frequência e seu respectivo ângulo de fase, que pode indicar uma grande quantidade do segmento cátion radical. Já nos horários de 1 h e 10 h, o ângulo de fase referente a condução polarônica decai muito para ambos os horários, que podem ser observados na Figura 5.12.

Estes resultados indicam a instabilidade do cátion radical na blenda neste período, que podem estar sendo naturalmente convertido no segmento dicátion, em função do tempo, o que pode explicar o decaimento do ângulo de fase a o surgimento da segunda fase em uma frequência maior.

Na sequência dos horários, observa-se um fator comum entre os tempos, a mesma instabilidade dos segmentos presentes na matriz, porém, mesmo após 48 h de síntese, é possível observar a presença dos dois tipos de condução ainda presentes na matriz da blenda.

Com os diagramas da Figura 5.12, foi possível concluir que para o sistema ITO/PDFA:P3HT em meio ácido, houve o favorecimento da estabilização do segmento cátion radical na matriz, juntamente com a dicátion.

6 CONCLUSÕES

Para os resultados obtidos por Espectroscopia Raman em função do tempo, a interface ITO/PDFA:P3MT em meio neutro, os segmentos cátion radical permaneceram estáveis na matriz polimérica por um período de até 15 h após a preparação. A partir deste tempo, foi observada a conversão para os segmentos dicátion na matriz do P3MT com a PDFA. Na interface ITO/P3MT, a conversão dos segmentos dicátion ocorreu em um tempo menor após a preparação do filme. Para a interface ITO/PDFA:P3MT, em meio ácido, o segmento cátion radical apresentou menor estabilidade em função do tempo, pois o processo de conversão para os segmentos dicátion ocorreu logo após 1 h da obtenção do filme, que indica uma transferência de carga menor na matriz polimérica, quando comparado aos demais sistemas estudados.

Esses resultados foram confirmados através dos diagramas de Bode-Fases, que demonstraram a predominância da condução polarônica sobre a condução bipolarônica nos primeiros horários de síntese na interface ITO/PDFA:P3MT. Os dados obtidos por RPE consideram também que o valor da contagem inicial das espécies cátion radical para o homopolímero foi menor do que para a blenda, demonstrando assim que a interface ITO/PDFA:P3MT foi mais eficiente em estabilizar os segmentos cátion radical.

Para os resultados obtidos por Espectroscopia Raman em função do tempo, a interface ITO/PDFA:P3HT, em meio neutro, demonstrou que os segmentos cátion radical permanecem estáveis e intensos apenas nos primeiros horários após a síntese. Após 10 h, já ocorre a conversão desses segmentos para a formação dos segmentos dicátion na matriz do P3HT com a PDFA. Após 48 h de síntese, através da Espectroscopia Raman e EIE foi possível verificar a estabilidade dos segmentos dicátion na matriz polimérica, visto que aparece com maior intensidade, quando comparado aos segmentos cátion radical.

Com os dados obtidos por RPE para a interface ITO/PDFA:P3HT também foi possível observar que o segmento cátion radical é convertido nos segmentos dicátion em função do tempo. Para a interface ITO/PDFA:P3HT em meio ácido, através da EIE foi possível observar que logo após 1 h da síntese já ocorre o processo de conversão dos segmentos cátion radical para os segmentos dicátion.

Assim, em todos os sistemas estudados, verificou-se que as espécies dicátion do anel tiofênico do P3MT e do P3HT são os segmentos favorecidos nessas interfaces em função do tempo. Também foi observado que a presença da PDFA, juntamente com os P3ATs,

contribuiu para o melhoramento das propriedades condutoras nas interfaces estudadas. A PDFA pode ser uma alternativa para substituição em interfaces que utilizam o poli(3,4-etilenodioxitiofeno) dopado com poli(4-estirenosulfonato) (PEDOT:PSS), visto que suas aplicações são limitadas por ser um ácido hidrofílico.

REFERÊNCIAS

- AKCELRUD, L. **Fundamentos da ciência dos polímeros**. Editora Manole Ltda, 2007
- BAIBARAC, M.; LAPKOWSKI, M.; PRON, A.; LEFRANT, S.; BALTOG, I. SERS spectra of poly (3-hexylthiophene) in oxidized and unoxidized states. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 29, n. 9, p. 825–832, 1998.
- BAO, Z.; DODABALAPUR, A.; LOVINGER, A. J. Soluble and processable regioregular poly (3-hexylthiophene) for thin film field-effect transistor applications with high mobility. **Applied Physics Letters**, v. 69, n. 26, p. 4108–4110, 1996.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. 2ª Edição. New York: John Wiley & Sons, Inc, 2000.
- BATISTA, A. D.; BENTO, D. C.; DE SANTANA, H. Structural stability of poly (3-methylthiophene) and poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) in the ITO/PEDOT: PSS/P3MT system. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, n. 2, p. 1514–1521, 2017.
- BEAUJUGE, P. M.; REYNOLDS, J. R. Color control in π -conjugated organic polymers for use in electrochromic devices. **Chemical reviews**, v. 110, n. 1, p. 268–320, 2010.
- BENTO, D. C; MAIA, E. C. R; CERVANTES, T. N. M; FERNANDES, R. V; DI MAURO, E; LAURETO, E; DA SILVA, M. A. T; DUARTE, J. L; DIAS, I. F. L; DE SANTANA, H. Optical and electrical characteristics of poly(3-alkylthiophene) and polydiphenylamine copolymers: Applications in light-emitting devices. **Synthetic Metals**, v. 162, p. 2433–2442, 2012.
- BENTO, D. C; MAIA, E. C. R; RODRIGUES, P. R. P; MOORE, G. J; LOUARN, G; DE SANTANA, H. Poly(3-alkylthiophenes) and polydiphenylamine copolymers: a comparative study using electrochemical impedance spectroscopy. **J Mater Sci: Mater Electron**, v. 24, p. 4732–4738, 2013.
- BENTO, D. C.; DA SILVA, E. A.; DE ALEMIDA OLIVATI, C.; LOUARN, G.; DE SANTANA, H. Characterization of the interaction between P3ATs with PCBM on ITO using in situ Raman spectroscopy and electrochemical impedance spectroscopy. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 26, n. 10, p. 7844–7852, 2015.
- BENTO, D. C.; LOUARN, G.; DE SANTANA, H. Structural stability and improved properties of poly (3-alkylthiophenes) synthesized in an acid medium. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 27, n. 5, p. 5371–5382, 2016.
- BERTOLINI, A. C. Trends in starch applications. **Starches, Characterization, Properties, and Applications**, p. 1–19, 2009.
- BIANCHI, R. F. **Estudo das propriedades eletrônicas e ópticas de filmes e dispositivos poliméricos**. 2002, 159 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.
- BOU, A.; TORCHIO, P.; BARAKEL, D.; GUILLOU, A.; AYACHI, B.; THOULON, P. Y.; RICCI, M. Optical and electrical properties of structured multilayer with tunable transparency rate. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 48, n. 20, p. 205102, 2015.
- BRÉDAS, J. L. Bipolarons in doped conjugated polymers: A critical comparison between theoretical results and experimental data. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 118, n. 1, p. 49–56, 1985.

BRÉDAS, J. L.; STREET, G. B. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. **Accounts of Chemical Research**, v. 18, n. 10, p. 309–315, 1985.

CARPI, F.; DE ROSSI, D. Colours from electroactive polymers: Electrochromic, electroluminescent and laser devices based on organic materials. **Optics & Laser Technology**, v. 38, n. 4–6, p. 292–305, 2006.

CERVANTES, T. N. M.; BENTO, D. C.; MAIA, E. C. M.; ZAIA, D. A. M.; LAURETO, E.; SILVA, M. A. T.; MOORE, G. J.; DE SANTANA, H. In situ and ex situ spectroscopic study of poly (3–hexylthiophene) electrochemically synthesized. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 23, n. 10, p. 1916–1921, 2012.

CERVANTES, T. N. M.; BENTO, D. C.; MAIA, E. C. R.; FERNANDES, R.V.; LAURETO, E.; MOORE, G. J.; DE SANTANA, H. The influence of different electrolytes on the electrical and optical properties of polymer films electrochemically synthesized from 3–alkylthiophenes. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 25, n. 4, p. 1703–1715, 2014.

CERVANTES, T. N. M. **Caracterização vibracional de copolímeros semicondutores**. 2016. 186 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2016.

CHIANG, C. K.; FINCHER JR, C. R.; PARK, Y. W.; HEEGER, A. J.; SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; GAU, S. C.; MACDIARMID, A. G. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. **Physical Review Letters**, v. 40, n. 22, p. 1472, 1978.

CHOI, M. C.; KIM, Y.; HA, C. S.; Polymers for flexible displays: From material selection to device applications. **Progress in Polymer Science**, v. 33, n. 6, p. 581–630, 2008.

CRINI, G. Recent developments in polysaccharide–based materials used as adsorbents in wastewater treatment. **Progress in polymer science**, v. 30, n. 1, p. 38–70, 2005.

DE SANTANA, H.; TEMPERINI, M. L. A. Spectroelectrochemical study of iodide, iodate and periodate on a silver electrode in alkaline aqueous solution. **Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry**, v. 316, n. 1–2, p. 93–105, 1991.

DE SANTANA, H.; TEMPERINI, M. L. A.; RUBIM, J. C. In situ resonance Raman and reflectance spectroscopic study of the electrochemical oxidation of diphenylamine. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 356, n. 1–2, p. 145–155, 1993.

DE SANTANA, H.; MATOS, J. R.; TEMPERINI, M. L. A. Characterization polydiphenylamine electrochemically synthesized by spectroscopic and thermal techniques. **Polym. J.**, v.30, n.4, 315–321, 1998.

DE SANTANA, H.; DIAS, F. C. Characterization and properties of polydiphenylamine electrochemically modified by iodide species. **Materials Chemistry and Physics**. v. 82, p. 882–886, 2003.

DE SANTANA, H.; MAIA, E. C. R.; BENTO, D. C.; CERVANTES, T. N. M.; MOORE, G. J. Spectroscopic study of poly (3–alkylthiophenes) electrochemically synthesized in different conditions. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 24, n. 9, p. 3352–3358, 2013.

DEIBEL, C.; DYAKONOV, V. Polymer–fullerene bulk heterojunction solar cells. **Reports on Progress in Physics**, v. 73, n. 9, p. 096401, 2010.

DE LIMA, J. H. C.; VALEZI, D. F.; BATISTA, A. D.; BENTO, D. C.; DE SANTANA, H. Structural stability of poly(3-methylthiophene) and polydiphenylamine blend as an interface applied to hole injector. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 29, n. 8, p. 6511–6518, 2018.

DOMÉNECH-CARBÓ, A. **Electrochemistry of porous materials**. Boca Raton: RC Pres, 2009.

DOS REIS, G. A. **Análise das propriedades óticas do poli(3-metiltofeno) (P3MT) sintetizado eletroquimicamente**. 2009. 150 p. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2009.

TAYLOR, D. W.; KENNEDY, J. F. An introduction to plastics, edited by HG Elias. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1993. **Polymer International**, v. 34, n. 2, p. 237–238, 1994.

FAEZ, R.; REIS, C.; DE FREITAS, P. D.; KOSIMA, O. K.; RUGGERI, G.; DE PAOLI, M. A. Polímeros condutores, **Quím. Nova na Escola**, v. 11, n. 1, p. 13–18, 2000.

FAEZ, R.; REZENDE, M. C.; MARTIN, I.M.; DE PAOLI, M.A. Polímeros Condutores Intrínsecos e Seu Potencial em Blindagem de Radiação Eletromagnéticas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. São Paulo, Brasil. v.10, n.3, p.130–137, 2000.

DE FARIA, D. L. A.; SANTOS, L. G. C.; GONCALVES, N. S. A demonstration on inelastic light scattering: The Raman experiment revisited. **Química Nova**, v. 20, n. 3, p. 319–323, 1997.

FERREIRA, L. L. **Estudo espectroeletróquímico de politiofenos substituídos para aplicação em dispositivos eletrocromáticos**. 2015. 92 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015.

FOSCHINI, M. **Síntese e determinação da afinidade eletrônica, potencial de ionização e energia de banda proibida de polímeros eletroluminescentes**. 2004. 72 p. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada) – Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

GARNIER, F.; HAJLAOUI All-polymer field-effect transistor realized by printing techniques. **Science**, v. 265, n. 5179, p. 1684–1686, 1994.

GOMES, W. P.; VANMAEKELBERGH, D. Impedance spectroscopy at semiconductor electrodes: review and recent developments. **Electrochimica acta**, v. 41, n. 7–8, p. 967–973, 1996.

GONÇALVES, V. C. **Síntese e caracterização de derivados do politiofeno para utilização em sensores**. 2010, 162 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

GUSSONI, M.; CASTIGLIONI, C.; ZERBI, G. Vibrational Spectroscopy of Polyconjugated Materials: Polyacetylene and Polyenes. **Advances in Material Science Spectroscopy**, 1991.

HARRISON, M. G.; GRÜNER, J.; SPENCER, G. C. W. Analysis of the photocurrent action spectra of MEH-PPV polymer photodiodes. **Physical Review B**, v. 55, n. 12, p. 7831, 1997.

HEEGER, A. J. Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 40, 2001.

HOU, J.; HUO, L.; HE, C.; YANG, C.; LI, Y. Synthesis and absorption spectra of poly (3-(phenylenevinyl) thiophene) s with conjugated side chains. **Macromolecules**, v. 39, n. 2, p. 594–603, 2006.

- HUANG, D. M.; MAUGER, S. A.; FRIEDRICH, S.; GEORGE, S. J.; DUMITRIU-LAGRANGE, D.; YOON, S.; MOULÉ, A. J. The consequences of interface mixing on organic photovoltaic device characteristics. **Advanced Functional Materials**, v. 21, n. 9, p. 1657–1665, 2011.
- IZUHARA, D.; SWAGER, T. M. Poly (pyridinium phenylene) s: water-soluble n-type polymers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 49, p. 17724–17725, 2009.
- KÀCZKOWSKI, J. Starch and other polysaccharides—modification and applications—a review. **Polish journal of food and nutrition sciences**, v. 12, n. 1, p. 3–12, 2003.
- KERTESZ, M. CHOI, C. H.; YANG, S. Conjugated polymers and aromaticity. **Chemical reviews**, v. 105, n. 10, p. 3448–3481, 2005.
- KROSCWITZ, J. I.; MENGES, G.; OVERBERGER, C. G.; BIKALES, N. M.; MARK, H. F. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 6. **Emulsion Polymerization to Fibers, Manufacture, A Wiley-Interscience Publication**, p. 322–382, 1985.
- KUBOTA, M. M.; SACCO, B. L.; BEBTO, D. C.; DE SANTANA, H. Synthesis and spectroscopic analysis of polydiphenylamine via oxidation with bentonite clay in the solid state. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 151, p. 80–88, 2015.
- LASIA, A. Impedance of porous electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 397, n. 1–2, p. 27–33, 1995.
- LASIA, A. Nature of the two semi-circles observed on the complex plane plots on porous electrodes in the presence of a concentration gradient. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 500, n. 1–2, p. 30–35, 2001.
- LATONEM, R. M.; LÖNNQVIST, J. E.; JALANDER, L.; KVARNSTRÖM, C.; IVASKA, A. In situ spectroelectrochemical study on a copolymer made from the 2-biphenyl-3-octylthiophene monomer. **Electrochimica acta**, v. 51, n. 7, p. 1244–1254, 2006.
- LICHTENTHALER, F. W.; PETERS, S. Carbohydrates as green raw materials for the chemical industry. **Comptes Rendus Chimie**, v. 7, n. 2, p. 65–90, 2004.
- LILLIE, G.; PAYNE, P.; VADGAMA, P. Electrochemical impedance spectroscopy as a platform for reagentless bioaffinity sensing. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 78, n. 1–3, p. 249–256, 2001.
- LOUARN, G.; MEVELLEC, J. Y.; BUISSON, J. P.; LEFRANT, S. Comparison of the vibrational properties of polythiophene and polyalkylthiophenes. **Synthetic metals**, v. 55, n. 1, p. 587–592, 1993.
- MACDIARMID, A. G. A novel role for organic polymers. **Synth. Met.**, v. 125, n. 1 p. 11–22, 2001.
- MAIA, D. J.; DE PAOLI, M. A.; ALVES, O. L.; ZARBIN, A. J.; NEVES, S. D. Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. **Química Nova**, 2000.
- MAIA, E. C. R.; BENTO, D. C.; LAURETO, E. ZAIA, D. A. M.; THERÉZIO, E. M.; MOORE, G. J.; DE SANTANA, H. Spectroscopic analysis of the structure and stability of two electrochemically synthesized poly (3-alkylthiophene) s. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 78, n. 4, p. 507, 2013.
- MANO, E. B; MENDES, L. C. **Introdução a Polímeros**. São Paulo: Edgard Blucher Ltda., 1999

- MEDEIROS, V. M. M. **Utilização da espectroscopia Raman para monitorar a cura de tintas epóxi aplicadas em tanques de armazenamento de petróleo.** 2010. 99 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2010.
- MEDEIROS, E. S.; OLIVEIRA, J. E.; CONSOLIN-FILHO, N.; PATERNO, L. G.; MATTOSO, H. C. **REMAP.** Pernambuco. v.7.3, p. 144–158, 2012.
- MICARONI, L.; NART, F. C.; HUMMELGEN, I. A. Considerations about the electrochemical estimation of the ionization potential of conducting polymers. **J. Solid State Electrochem.**, v. 7, p. 55–59, 2002.
- MOMODU, D.; BELLO, A.; DANGBEGNON, J.; BARZEGER, F.; FABIANE, M.; MANYALA, N. P3HT: PCBM/nickel–aluminum layered double hydroxide–graphene foam composites for supercapacitor electrodes. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 19, n. 2, p. 445–452, 2015.
- NOGUEIRA, A. F. **Introdução aos Polímeros Condutores.** Instituto de Química – UNICAMP. Disponível no site: <<http://ines.iqm.unicamp.br/aula3.ppt>>
- NUNZIANTE, P.; PISTOIA, G. Factors affecting the growth of thick polyaniline films by the cyclic voltammetry technique. **Electrochimica acta**, v. 34, n. 2, p. 223–228, 1989.
- OHSHITA, J.; TADA, Y.; KUNAI, A.; HARIMA, Y.; KUNUGI, Y. Hole–injection properties of annealed polythiophene films to replace PEDOT–PSS in multilayered OLED systems. **Synthetic Metals**, v. 159, n. 3–4, p. 214–217, 2009.
- OLIVEIRA, S. C.; TORRESI, R. M.; TORRESI, S. I. C. Uma visão das tendências e perspectivas em eletrocromismo: a busca de novos materiais e desenhos mais simples. **Quim. Nova**, v.23, p. 79, 2000.
- OSTERBACKA, R.; WOHLGENNANT, M.; SHKUNOV, M.; CHINN, D.; VARDENY, Z. V. Excitons, polarons, and laser action in poly(p–phenylene vinylene) films. Excitons, polarons, and laser action in poly (p–phenylene vinylene) films. **The Journal of chemical physics**, v. 118, n. 19, p. 8905–8916, 2003.
- PANG, Y.; LI, X.; DING, H.; SHI, G.; JIN, L. Electropolymerization of high quality electrochromic poly (3–alkyl–thiophene) s via a room temperature ionic liquid. **Electrochimica acta**, v. 52, n. 20, p. 6172–6177, 2007.
- POPE, M.; SWENBERG, C. E. **Electronic process in organic crystal and polymers.** 2 ed. Oxford: Oxford Press, 1999.
- RIOS, E. C. **Dispositivo electrocrômico baseado no poli(3–metiltiofeno).** 2007. 92 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.
- ROCHA-FILHO, R. C. Nobel 2000. Polímeros condutores: Descoberta e Aplicações. **Química Nova na escola**, v. 12, p. 11–14, 2000.
- RODRIGUES, M.A. **Propriedades eletroquímicas e electrocrômicas de Poli(anilina) preparada quimicamente.** 1991. 127 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1991.
- RONCALI, J. Conjugated poly (thiophenes): synthesis, functionalization, and applications. **Chemical Reviews**, v. 92, n. 4, p. 711–738, 1992.

SALVATIERRA, R. V. **Filmes finos de polímeros conjugados e nanoestruturas de carbono obtidos em interfaces líquido-líquido: síntese, caracterização e aplicação em dispositivos fotovoltaicos.** 2014, 169 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

SHIRAKARWA, H.; LOUIS, E. J.; MACMIARD, A. G.; CHIANG, C. K.; HEEGER, A. J. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 16, p. 578–580, 1977.

SKOTHEIM, T. A.; ELSENBAUMER, R. L.; REYNOLDS, J. R. **Handbook of Conducting Polymers.** 2 ed. New York: Marcel Dekker, 1986.

SILVA, E. J. **Espectroscopia Raman e histopatologia clássica na avaliação de tendinite induzida por colagenase em ratos wistar.** 2005. 78 p. Dissertação (Mestrado em Promoção de Saúde) – Universidade de Franca, Franca, 2005.

SILVA, M. A. T. **Propriedades ópticas de filmes finos de MEH-PPV e BMDO-PPV depositados sobre diferentes tipos de substratos.** 2009. 201 p. Tese (Doutorado em Física) – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2009.

SILVEIRA, J. B. **Preparação e caracterização de resinas epóxi transparente dopada com nanoestruturas semicondutoras de CdS.** 2009. 117 f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2009.

SINGH, R.; KUMAR, J.; SINGH, R. K.; KAUR, A.; SOOD, K. N.; RASTOGI, R. C. Effect of thermal annealing on surface morphology and physical properties of poly(3-octylthiophene) films. **Polymer**, v. 46, n. 21, p. 9126 – 9132, 2005.

SWART, J. W.; **Semicondutores: Fundamentos, técnicas e aplicações. Editora da UNICAMP**, 2008.

TEASDALE, P. R.; SPINKS, G. M.; KANE-MAGUIRE, L. A.; WALLACE, G. G. **Conductive electroactive polymers: intelligent polymer systems.** CRC press, 2008.

YAMAMOTO, N. A. D. **Células solares orgânicas baseadas nas estruturas heterojunção em bicamada e heterojunção de volume.** 2014. 133 P. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

YANG, Y.; HEEGER, A. J. A new architecture for polymer transistors. **Nature**, v. 372, n. 6504, p. 344, 1994.

ZHU, F. Composition, structure, physicochemical properties, and modifications of cassava starch. **Carbohydrate polymers**, v. 122, p. 456–480, 2015.

APÊNDICES

APÊNDICE A

Tabela de atribuições Raman para o P3MT e P3HT

ATRIBUIÇÕES	DESLOCAMENTO RAMAN / CM^{-1}
$\nu_{(ass)}(\text{C}=\text{C})_{\text{anel tiofênico}}$	1515
$\nu_{(sim)}\text{C}=\text{C})_{\text{anel tiofênico}}$	1430–1490
$\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{anel tiofênico}}$	1350
$\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{entre anéis}}$	1330
$\beta\text{C}-\text{H}$	1205

Fonte: (Adaptado de LOUARN et al., 1993 e BAIBARAC et al., 1998)

APÊNDICE B

Tabela de atribuições Raman para a PDFA

ATRIBUI ÇÕES	DESLOCAMENTO RAMAN / CM ⁻¹		
	DFB	DFB ⁺	DFB ⁺⁺
$\nu_{(\text{sim})\text{C}=\text{C}}$	1608	1625	1580
$\nu\text{C-N}$			1416
$\nu(\text{C-C})_{\text{entre}}$ anéis		1329	1362
$\beta\text{C-H}$	1200	1205	1218

Fonte: (Adaptado de DE SANTANA et al., 1998)