



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

DANIELLY CRISTINA BENTO

**CORRELAÇÃO ENTRE ESTRUTURA E PROPRIEDADES
DOS HOMO E COPOLÍMEROS DOS POLI(3-
ALQUILTIOFENOS) PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS
ORGÂNICOS**

Londrina
2017

DANIELLY CRISTINA BENTO

**CORRELAÇÃO ENTRE ESTRUTURA E PROPRIEDADES
DOS HOMO E COPOLÍMEROS DOS POLI(3-
ALQUILTIOFENOS) PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS
ORGÂNICOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Curso de Doutorado em Química – Associação Ampla UEL/UEPG/UNICENTRO, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Química.

Área de concentração: Química

Linha de pesquisa: Polímeros Semicondutores

Orientador: Prof. Dr. Henrique de Santana

Londrina
2017

Dados Internacionais de Catalogação -na-Publicação (CIP)

Bento, Danielly Cristina.

Correlação entre estrutura e propriedades dos homo e copolímeros dos poli(3-alkiltiofenos) para aplicação em dispositivos orgânicos / Danielly Cristina Bento. - Londrina, 2017.
170 f. : il.

Orientador: Henrique De Santana.

Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2017.
Inclui bibliografia.

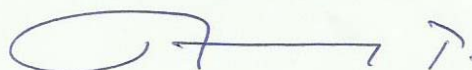
1. Estudo por espectroscopia Raman e Impedância eletroquímica dos Polímeros e copolímeros dos Poli(3-alkiltiofenos) - Tese. 2. Polímeros condutores - Tese. 3. Células fotovoltaicas organicas - Tese. 4. Estabilidade estrutural dos Poli(3-alkiltiofenos) - Tese. I. De Santana, Henrique . II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

DANIELLY CRISTINA BENTO

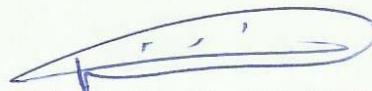
**CORRELAÇÃO ENTRE ESTRUTURA E PROPRIEDADES DOS HOMO
E COPOLÍMEROS DOS POLI(3-ALQUILTIOFENOS) PARA
APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS ORGÂNICOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Curso de Doutorado em Química – Associação Ampla UEL/UEPG/UNICENTRO, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Química.

BANCA EXAMINADORA



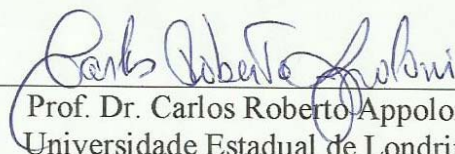
Prof. Dr. Henrique de Santana
Universidade Estadual de Londrina



Prof. Dr. Paulo Rogério Pinto Rodrigues
Universidade Estadual do Centro-Oeste



Prof. Dr. José Leonil Duarte
Universidade Estadual de Londrina



Prof. Dr. Carlos Roberto Appoloni
Universidade Estadual de Londrina



Prof. Dra. Gizilene Maria de Carvalho
Universidade Estadual de Londrina

Londrina, 17 de fevereiro de 2017

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Henrique de Santana, por todo ensinamento transmitido, pela orientação, incentivo, apoio e amizade na realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Edson Laureto, pela colaboração no desenvolvimento de experimentos e conhecimentos na área de Óptica e Optoeletrônica.

Ao Departamento de Química da UEL, pela permissão da utilização do Espaço Físico e suporte técnico para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Laboratório de Óptica e Optoeletrônica pela utilização do espaço físico e da infra estrutura para a obtenção dos espectros de fotoluminescência, importantes para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Laboratório de Espectroscopia da Central de Multiusuários da PROPPG da UEL pelo espaço físico e da infra estrutura que possibilitaram a obtenção das caracterizações espectroscópicas.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura pelo auxílio nas análises morfológicas.

À Dr. Elaine C. R. Maia pela amizade, companheirismo e compreensão desde a iniciação científica até a conclusão desse trabalho.

À Ms. Aline Domingues Batista pela amizade, companheirismo e ajuda nos últimos trabalhos desenvolvidos.

Ao Ms. Ricardo Vignoto Fernandes, pela colaboração com seus conhecimentos em óptica e optoeletrônica e por sua amizade durante a realização deste trabalho.

À todas as amizades construídas no Laboratório de Espectroscopia da Central de Multiusuários da PROPPG da UEL por fazerem dos meus dias de trabalho mais felizes.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo incentivo financeiro.

Gostaria de agradecer à minha Mãe e irmãos, pelo amor, apoio e incentivo. E ao meu marido Tiago Vinícius Feijó de Souza, por estar sempre ao meu lado.

*“Senhor meu Deus!
Quantos planos maravilhosos tens feito para o meu bem!
Não se pode relatar
os planos que preparaste em minha vida!
Eu não poderia falar de todos eles, pois são tão
numerosos, que não podem ser contados!”*

Salmos 40:5

BENTO, Danielly Cristina, **Correlação entre estrutura e propriedades dos homo e copolímeros dos poli(3-alquiltiofenos) para aplicação em dispositivos orgânicos**. 2017. 170f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2017.

RESUMO

A investigação e desenvolvimento tecnológico em torno da geração de energia elétrica a partir de células fotovoltaicas orgânicas (OPVs) tem crescido de forma significativa, isso devido a procura por fontes de energia renovável, limpa e econômica. Os P3ATs por serem altamente fotossensíveis são aplicados em camadas ativas em OPVs. Nesse sentido, um estudo complementar entre as propriedades elétricas e ópticas dos polímeros semisemicondutores dos P3ATs, preparados eletroquimicamente em LiClO_4 ou Et_4NBF_4 em ACN com eletrodo de referência Ag/AgCl , foi realizado considerando principalmente as propriedades estruturais da matriz polimérica e sua interação com os demais componentes presentes na confecção de camadas ativas nas OPVs. O estudo dos filmes sintetizados sobre platina em diferentes eletrólitos das propriedades elétricas e ópticas dos copolímeros em relação aos respectivos homopolímeros P3MT, P3HT e P3OT, com a utilização das espectroscopias de impedância eletroquímica (EIE) e refletância (UV-Vis), verificou-se a menor resistência à transferência de carga (R_{TC}) para os copolímeros e modificação nos parâmetros ópticos conforme o material obtido. Com as espectroscopias de fotoluminescência (PL) e Raman, e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) a menor R_{TC} desses materiais e maior intensidade PL refletiram a estabilização do segmento cátion radical e a maior área ativa dos filmes formados. A síntese e propriedades dos homopolímeros e seus copolímeros, em que se utilizou como substrato o ITO gerou matérias com menores R_{TC} quando comparadas as R_{TC} observadas para os filmes sintetizados sobre Pt. Os resultados de Raman *ex situ* e *in situ* reforçaram a relação direta das propriedades dos P3ATs com a variação estrutural da matriz polimérica. O sistema ITO/PCBM/P3ATs, o PCBM depositado sobre ITO por meio da técnica de Langmuir-Schaefer formou o sistema ITO/PCBM, e os P3ATs sintetizados eletroquimicamente sobre o ITO/PCBM resultou nos sistemas ITO/PCBM/P3ATs. Os dados da Voltametria Cíclica (VC) obtidos para os ITO/PCBM/P3ATs demonstraram deslocamentos nos picos anódicos e catódicos, indicando alterações significativas nas propriedades eletroquímicas desses sistemas. Com a EIE o menor valor de R_{TC} para ITO/PCBM/P3HT resultou da contribuição da condução polarônica, quando comparado aos valores de R_{TC} dos sistemas ITO/P3HT e ITO/PCBM/P3MT, que resultaram da contribuição da condução bipolarônica. Os dados de VC e EIS dos filmes de P3MT, P3HT e P3OT sintetizados sobre ITO em meio ácido de difenilfosfato (DPHP), indicaram variações no comportamento eletroquímico e elétrico desses polímeros quando comparados ao obtidos em meio neutro de LiClO_4 -ACN. A espectroscopia Raman dos materiais gerados em meio DPHP e LiClO_4 -ACN possibilitou acompanhar a estabilidade dos segmentos aromático, cátion radical e dicátion na matriz polimérica com a variação do tempo e meio eletrolítico.

Palavras-chave: Poli(3-alquiltiofeno). PCBM. Espectroscopia de impedância eletroquímica e Raman.

BENTO, Danielly Cristina, **Correlation between structure and e properties of homo and copolymers of poly(3-alkylthiophenes) for application in organic devices.** 2017. 170f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2017.

ABSTRACT

Research and technological development around the generation of electric energy from organic photovoltaic cells (OPVs) has grown significantly, due to the demand for renewable, clean and economical energy sources. The P3ATs for being highly photosensitive are applied in active layers in OPVs. In this sense, a complementary study between the electrical and optical properties of the semiconductive polymers of the P3ATs, prepared electrochemically in LiClO_4 or Et_4NBF_4 in ACN with Ag/AgCl reference electrode, was performed mainly considering the structural properties of the polymer matrix and its interaction with the Other components present in the preparation of active layers in the OPVs. The study of the films synthesized on platinum in different electrolytes of the electrical and optical properties of the copolymers with respect to the respective P3MT, P3HT and P3OT homopolymers with the use of electrochemical impedance spectroscopies (EIS) and reflectance (UV-Vis). The lower load transfer resistance (R_{CT}) for the copolymers and the modification of the optical parameters according to the material obtained. With the photoluminescence (PL) and Raman spectroscopy, the Scanning Electron Microscopy (SEM), the lower R_{CT} of these materials and higher PL intensity reflected the stabilization of the radical cation segment and the larger active area of the formed films. The synthesis and properties of the homopolymers and their copolymers, which were used as substrate, the ITO generated materials with lower R_{CT} when comparing the observed R_{CT} for the films synthesized over Pt. The *ex situ* and *in situ* Raman results reinforced the direct relationship of the properties of the P3ATs with the structural variation of the polymer matrix. The ITO/PCBM/P3ATs system, PCBM deposited on ITO by the Langmuir-Schaefer technique formed the ITO/PCBM system, and the P3ATs synthesized electrochemically on the ITO/PCBM resulted in the ITO/PCBM/P3ATs systems. The cyclic voltammetry (CV) data for the ITO/PCBM/P3ATs showed displacements at the anode and cathode peaks, indicating significant changes in the electrochemical properties of these systems. With the EIS the lower R_{CT} value for ITO/PCBM/P3HT resulted from the contribution of the polaronic conduction, when compared to the R_{CT} values of the ITO/P3HT and ITO/PCBM/P3MT systems, which resulted from the contribution of bipolaronic conduction. The CV and EIS data of the P3MT, P3HT and P3OT films synthesized on ITO in acidic diphenylphosphate (DHP), indicated variations in the electrochemical and electric behavior of these polymers when compared to those obtained in neutral medium of LiClO_4 -ACN. The Raman spectroscopy of the materials generated in DHP and LiClO_4 -ACN media allowed to follow the stability of the aromatic, radical cation and dication segments in the polymer matrix with the variation of time and electrolytic medium

Keywords: Poly(3-alkylthiophene). PCBM. Electrochemical impedance spectroscopies, Raman.

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1 - Condições experimentais das sínteses eletroquímica dos filmes sobre fio de platina	68
Tabela 5.2 - Valores das frequências máximas (f) observados nos diagramas de Nyquist, e diferentes potenciais aplicados de cada sistema determinados por CVs dos filmes sobre platina.....	71
Tabela 5.3 - Resistências à transferência de carga (R_{TC}) dos filmes obtidos a partir dos diagramas de Nyquist nos diferentes potenciais aplicados.....	77
Tabela 5.4 - E_g , I e A dos filmes sintetizados sobre platina em $LiClO_4$ -ACN ou Et_4NBF_4 -ACN	78
Tabela 5.5 - Relação das frequências Raman características dos homopolímeros em diferentes eletrólitos e a correlação com as dos filmes poliméricos obtidos.....	82
Tabela 6.1 - Condições experimentais da síntese dos filmes sobre ITO por CA.....	91
Tabela 6.2 - Valores das frequências máximas (f), dos potenciais de circuito aberto (E_{oc}) e dos diferentes potenciais aplicados na EIS obtida para os homopolímeros e copolímeros sobre ITO.....	92
Tabela 6.3 - Resistência de transferência de carga (R_{TC}) dos filmes sobre ITO obtidos dos diagramas de Nyquist, Figura 6.5.....	104
Tabela 7.1 - Condições experimentais da síntese por Cronoamperometria (CA) dos filmes sobre ITO/PCBM.....	111
Tabela 8.1 - Condições experimentais da síntese por Cronoamperometria (CA) dos filmes sobre ITO.....	126
Tabela 8.2 - Valores das frequências máximas (f) e OCP para os polímeros.....	127

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 -	Estruturas de polímeros conjugados semicondutores.....	29
Figura 3.2 -	Ilustração ligação dupla entre dois átomos de carbono.....	30
Figura 3.3 -	Diagrama de energia dos orbitais moleculares em uma ligação dupla entre carbonos.....	31
Figura 3.4 -	(a) representação dos elétrons π deslocalizados no anel aromático de uma molécula de Benzeno; (b) diagrama de energia para a molécula de Benzeno.....	32
Figura 3.5 -	Esquemas de energia e excitações elementares em um semicondutor.....	33
Figura 3.6 -	Esquema do diagrama de energia para um polímero semicondutor....	34
Figura 3.7 -	Estruturas aromática e quinônica do (a) poli(<i>p</i> -fenileno); (b) poli(<i>p</i> -fenilenovinileno); (c) politiofeno e poliisotianafteno A diferença de diâmetro das esferas demonstra a diferença de E_g entre as estruturas aromática e quinônicas.....	35
Figura 3.8 -	Estrutura do P3ATs, em que R corresponde ao radical alquila: CH ₃ no P3MT, C ₆ H ₁₃ no P3HT e C ₈ H ₁₇ no P3OT.....	37
Figura 3.9 -	Mecanismo de síntese eletroquímica dos P3ATs. R representa o radical alquila.....	38
Figura 3.10 -	Dopagem <i>tipo-p</i> do politiofeno, paralela a síntese eletroquímica.....	39
Figura 3.11 -	Esquema do diagrama de energia para os homo e copolímeros, sintetizados a temperatura de 5 °C (-) e 18 °C (••).....	41
Figura 3.12 -	Arquitetura dos dispositivos fotovoltaicos.....	43
Figura 3.13 -	(a) Arquitetura da OPVs – Heterojunção <i>bulk</i> (b) diagrama de energia.....	46

Figura 4.1 -	Ilustração do esquema para a síntese eletroquímica dos P3ATs: (a) 1) célula eletroquímica, 2) potenciostato, 3) microcomputador. (b) 4) contra eletrodo, b) eletrodo de referencia 6) eletrodo de trabalho..	47
Figura 4.2 -	Curva de corrente <i>versus</i> tempo da oxidação dos monômeros a) 3-metiltiofeno, 0,035 mol L ⁻¹ e b) 3-octiltiofeno, 0,040 mol L ⁻¹ , sobre eletrodo de platina em solucao de 0,100 mol L ⁻¹ LiClO ₄ em acetronitrila, aplicação de potenciais fixos a) +1,55 e b) +1,70 V, respectivamente; B) voltamograma cíclico dos filmes poliméricos a) P3MT e b) P3OT sobre eletrodo de platina em solução de 0,100 mol L ⁻¹ LiClO ₄ em acetonitrila, varredura iniciada em -1,50 V velocidade de 50 mV s ⁻¹	49
Figura 4.3 -	Voltamograma cíclico do P3MT em 0,100 mol L ⁻¹ de LiClO ₄ -ACN. V: 100 mV s ⁻¹	50
Figura 4.4 -	Espectro UV-Vis deconvoluído do filme de P3MT em (A) 0,100 mol L ⁻¹ LiClO ₄ -ACN a 5 °C, reduzidos, e em (B) 0,100 mol L ⁻¹ Et ₄ NBF ₄ -ACN a 18 °C, oxidado.....	52
Figura 4.5 -	Método para a determinação da E_g pelo máximo do espectro de absorção do P3MT.....	53
Figura 4.6 -	Espectros de emissão dos filmes de (A) P3MT e (B) P3OT sintetizados sobres Pt.....	55
Figura 4.7 -	Espectros de emissão com o tempo de fotoirradiação de 0 a 200 min (a) P3OT-E sintetizado eletroquimicamente e (b) P3OT-Q obtido quimicamente.....	56
Figura 4.8 -	Espectros PL normalizados obtidos antes (—) e depois (---) de 200 min de fotoirradiação de; (a) P3OT-E apresentando o <i>insert</i> dos espectros deconvoluídos em 583 e 650 nm, (i) antes e (ii) depois da irradiação por 200 min; e (b) P3OT-Q.....	57

Figura 4.9	Esquema do espalhamento elástico (<i>Rayleigh</i>) e inelástico (<i>Stokes e anti Stokes</i>) ν_0 , ν_s e ν_v são as frequências (que são proporcionais às energias) da radiação excitante, da radiação espalhada e da transição vibracional, respectivamente.....	59
Figura 4.10 -	(a) espectro Raman do filme fino RR-P3HT obtido com excitação em 633 nm. (b) espectro Raman normalizado (modos C=C e C-C) dos filmes finos de RR-P3HT e RRa-P3HT obtido com excitação em 633 nm. Os espectros como obtido foram apresentados no inset. A intensidade do espectro do filme fino de RRa-P3HT teve um aumento de 35 vezes para melhor visualização. (c) espectro Raman normalizado (modos C=C e C-C) dos filmes finos de RR-P3HT e RRa-P3HT obtido com excitação em 488nm. Os espectros como obtidos no inset.....	61
Figura 4.11 -	Deconvolução espectro Raman <i>ex situ</i> região 1300-1570 cm^{-1} (A) P3MT e (A') P3OT gerado em LiClO_4 a 5 $^\circ\text{C}$; (B) P3MT e (B') P3OT gerado em LiClO_4 a 18 $^\circ\text{C}$	63
Figura 4.12 -	Diagramas de Nyquist obtidos em OCP para os seguintes filmes depositados sobre platina em 0,100 mol L^{-1} de $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$: (\square) P3MT, (\blacksquare) CP3MT, (Δ) P3OT e (\blacktriangledown) CP3OT. A Figura em destaque apresenta o semicírculo do P3OT.....	65
Figura 4.13 -	Diagrama de Bode-Fase em 0,100 mol L^{-1} de $\text{LiClO}_4\text{-ACN}$ obtido em diferentes potenciais: 0,65 V (\square) P3MT e (\blacksquare) CP3MT, 0,84 V (Δ) P3OT e (\blacktriangledown) CP3OT.....	64
Figura 5.1 -	Arranjo experimental para a espectroscopia Raman <i>in situ</i> no espectrômetro portátil: (1) eletrodo de referência ($\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}$), (2) lente com câmera USB para auxiliar no ajuste do foco do LASER, (3) célula eletrolítica.....	69
Figura 5.2 -	Esquema da técnica de PL.....	70

- Figura 5.3 -** Diagramas de Nyquist obtidos com aplicação de diferentes potenciais para os seguintes filmes depositados sobre platina em 0,100 mol L⁻¹ de LiClO₄-ACN:(a) (□)P3MT, (■) P3HT e (▼) CP3(MT-3HT). (b) (□) P3MT, (■) P3OT e (▼) CP3(MT-OT); e depositados sobre platina em 0,100 mol L⁻¹ de Et₄NBF₄-ACN: (c) (□) P3MT, (■) P3HT e (▼) CP3(MT-HT). (d) (□) P3MT, (■) P3OT e (▼) CP3(MT-OT).... 73
- Figura 5.4 -** Espectro PL do CP3(MT-HT) e CP3(MT-OT) sintetizado em (a) LiClO₄-ACN e (b) Et₄NBF₄-ACN..... 79
- Figura 5.5 -** Espectros PL deconvoluídos dos filmes poliméricos: CP3(MT-HT) em (a) LiClO₄-ACN e (a') Et₄NBF₄-ACN; CP3(MT-OT) em (b) LiClO₄-ACN e (b') Et₄NBF₄-ACN..... 80
- Figura 5.6 -** Espectro Raman dos materiais depositados sobre platina em 0,100 mol L⁻¹ de (—) LiClO₄-ACN e (---) Et₄NBF₄-ACN. (a) CP3(MT-HT) e (b) CP3(MT-OT). Radiação 532 nm..... 81
- Figura 5.7 -** Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos homopolímeros e copolímeros sintetizados em LiClO₄-ACN (a) P3MT, (b) P3HT, (c) P3OT, (d) CP3(MT-HT), (e) CP3(MT-OT); e intetizados em Et₄NBF₄-ACN (a') P3MT, (b') P3HT, (c') P3OT, (d') CP3(MT-HT), (e') CP3(MT-OT)..... 84
- Figura 6.1 -** Diagramas de Nyquist obtidos em OCP para os seguintes filmes depositados sobre ITO em 0,100 mol L⁻¹ de LiClO₄-ACN: (a) P3MT (), P3HT (Δ) e CP3(MT-HT) (●); (b) P3MT (); P3OT (○) e CP3(MT-OT) (■); (c) P3HT (Δ); P3OT (○) e CP3(HT-OT) (▲)..... 93
- Figura 6.2 -** Espectros Raman *ex situ* deconvoluídos: (a) P3MT, (b) P3HT, (c) P3OT, (d) CP3(MT-HT), (e) CP3(MT-OT), (f) CP3(HT-OT) sintetizados sobre o ITO em 0,100 mol L⁻¹ de LiClO₄-ACN..... 95
- Figura 6.3 -** Diagramas de Bode-Fase gerado em OCP para os seguintes filmes depositados sobre ITO em 0,100 mol L⁻¹ de LiClO₄-ACN: (a)P3MT(□),P3HT(Δ) e CP3(MT-HT)(●);(b) P3MT (□),P3OT(○) e CP3(MT-OT) (■); (c) P3HT (Δ), P3OT (○) e CP3(HT-OT) (▲)..... 97

Figura 6.4 -	Voltamogramas cíclicos em 0,100 mol.L ⁻¹ LiClO ₄ -ACN, sintetizados eletroquimicamente sobre ITO. (a) P3MT (—), P3HT (---) e CP3(MT-HT) (····); (b) P3MT (—), P3OT (---) e CP3(MT-OT) (····); (c) P3HT (—), P3OT (---) e CP3(HT-OT) (····).v = 50 mVs ⁻¹ ..	99
Figura 6.5 -	Diagramas Nyquist obtidos em diferentes potenciais para os seguintes filmes depositados sobre ITO em 0,100 mol L ⁻¹ de LiClO ₄ -ACN: (a) P3MT; (b) P3HT; (c) P3OT; (d) CP3(MT-HT); (e) CP3(MT-OT); (f) CP3(HT-OT).....	100
Figura 6.6 -	Espectros Raman <i>in situ</i> deconvoluídos com a aplicação dos potenciais indicados, obtidos em 0,100 mol L ⁻¹ de LiClO ₄ -ACN, para os seguintes filmes sintetizados sobre o ITO: (a) P3MT, (b) P3HT, (c) P3OT, (d) CP3(MT-HT), (e) CP3(MT-OT), (f) CP3(HT-OT).....	105
Figura 6.7 -	Diagramas de Bode-Fase gerados por EIS nos diferentes potenciais aplicados para os seguintes filmes depositados sobre ITO em 0,100 mol L ⁻¹ de LiClO ₄ -ACN: (a) P3MT; (b) P3HT; (c) P3OT; (d) CP3(MT-HT); (e) CP3(MT-OT) e (f) CP3(HT-OT).....	108
Figura 7.1 -	Voltamogramas cíclicos dos sistemas ITO/P3ATs e ITO/PCBM/P3ATs em 0.100 mol L ⁻¹ de LiClO ₄ -ACN. (a) ITO/P3MT (—) e ITO/PCBM/P3MT (---); (b) ITO/P3HT (—) e ITO/PCBM/P3HT (---). v = 50 mV.s ⁻¹	113
Figura 7.2 -	Diagrama de Nyquist obtidos em diferentes potenciais para (a) ITO/PCBM/P3MT e (b) ITO/PCBM/P3HT em 0,100 mol L ⁻¹ LiClO ₄ -ACN.....	115
Figura 7.3 -	Espectro Raman <i>ex situ</i> dos sistemas (a) ITO/PCBM, (b) ITO/PCBM/P3HT e (c) ITO/PCBM/P3MT, radiação 532 nm	117
Figura 7.4 -	Deconvolução dos espectros Raman <i>in situ</i> dos filmes de P3HT (a-d) e PCBM/P3HT (e-h) sobre eletrodo ITO em 0,100 mol L ⁻¹ LiClO ₄ -ACN, obtidos nos potenciais de oxidação e redução observados nos seus respectivos VCs.....	118

Figura 7.5 -	Deconvolução dos espectros Raman <i>in situ</i> dos filmes de P3MT (a-d) e PCBM/P3MT (e-h) sobre eletrodo ITO em 0,100 mol L ⁻¹ LiClO ₄ -ACN, obtidos em potenciais similares aos de oxidação e redução dos seus respectivos voltamogramas cíclicos. Radiação 532 nm.....	121
Figura 7.6 -	Diagramas de Bode-Fase gerados para os seguintes filmes depositados sobre ITO em 0,100 mol L ⁻¹ de LiClO ₄ -ACN: com diferentes potenciais (a) PCBM/P3MT e (b) PCBM/P3HT; e com OCP (c) P3MT (□) e PCBM/P3MT (■), (d)P3HT (□) e PCBM/P3HT (■).....	123
Figura 8.1 -	Voltamogramas cíclicos dos filmes de (a) P3MT, (b) P3HT e (c) P3OT sintetizado sobre ITO em 0,100 mol L ⁻¹ LiClO ₄ em acetonitrila + 0,100 mol L ⁻¹ de difenilfosfato (DPHP) (—); e em 0.100 mol L ⁻¹ LiClO ₄ em acetonitrila (----). V = 50 mV s ⁻¹	133
Figura 8.2 -	Diagrama de Nyquist obtidos em OCP para os sistemas (a) ITO/P3MT,(b) ITO/P3HT,(c) ITO/P3OT em 0,100 mol L ⁻¹ LiClO ₄ em ACN + (□) 0,020, (○) 0,040, (▲) 0,060 e (●) 0,100 mol L ⁻¹ de DPHP.....	130
Figura 8.3 -	Diagrama de Bode-Fase (a) ITO/P3MT, (b) ITO/P3HT, (c) ITO/P3OT em 0,100 mol L ⁻¹ LiClO ₄ em acetonitrila + (□) 0,020; (○) 0,040; (▲) 0,060 e (●) 0,100 mol L ⁻¹ de difenilfosfato.....	134
Figura 8.4 -	Espectros Raman obtidos logo após a síntese dos filmes de (a) P3MT, (b) P3HT e (c) P3OT sintetizado sobre ITO em 0,100 mol L ⁻¹ LiClO ₄ -ACN + DPHP 0,020 a 0,100 mol L ⁻¹	136
Figura 8.5 -	Deconvoluções dos espectros Raman obtido após a síntese do P3HT depositado sobre ITO em 0,100 mol L ⁻¹ LiClO ₄ -ACN + (a) 0,020; (b) 0,040; (c) 0,060; (d) 0,100 mol L ⁻¹ de DPHP.....	138
Figura 8.6 -	Deconvolução dos espectros Raman obtido após a síntese do P3OT depositado sobre ITO em 0,100 mol L ⁻¹ LiClO ₄ -ACN + (a) 0,020; (b) 0,040; (c) 0,060; (d) 0,100 mol L ⁻¹ de DPHP.....	140

Figura 8.7 - Espectros Raman deconvoluídos obtidos após 48 horas da síntese dos filmes sobre ITO (a) P3MT, (b) P3HT e (c) P3OT gerados em meio ácido $\text{LiClO}_4\text{-ACN} + 0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de DPHP; (d) P3MT, (e) P3HT e (f) P3OT gerados em meio neutro $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ $\text{LiClO}_4\text{-ACN}$

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$(C_2H_5)_4NBF_4$	Tetrafluoroborato de tetraetilamônio
3-HT	3-hexiltiofeno
3-MT	3-metiltiofeno
3-OT	3-octiltiofeno
<i>A</i>	Afinidade eletrônica
A	Absorvância
ACN	Acetonitrila
Ag	Prata
Ag_(s)/AgCl_(s)	Eletrodo de referência prata/cloreto de prata
Al	Alumínio
Ar	Argônio
AsF₆⁻	Ânion hexafluoroarsenato
Au	Ouro
BC	Banda de condução
BF₄⁻	Ânion tetrafluoroborato
BHJ	<i>Bulk heterojunction</i>
BV	Banda de valência
C	Carbono
C₆₀	Fulereno
CA	Cronoamperometria
Ce	Cério
ClO₄⁻	Ânion perclorato
cm	Centímetros
CP	Cronopotenciometria
CP3(MT-HT)	Blenda formada a partir dos monômeros 3MT e 3HT
CP3(MT-OT)	Blenda formada a partir dos monômeros 3MT e 3OT
CP3(HT-OT)	Blenda formada a partir dos monômeros 3HT e 3OT
CV	Cyclic voltammetry
DPHP	Ácido Difenil Fosfato
E	Potencial
e⁻	Elétron

E'_{ox}	Potencial de inclinação do pico de oxidação
E_g	Energia de <i>gap</i>
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
Et₄NBF₄	Tetrafluoroborato de tetraetilamônio
eV	Elétron-Volts
f	Frequência de relaxação
H	Hidrogênio
H⁺	Próton
h⁺	“Buraco” gerado no HOMO
He_(l)	Hélio Líquido
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
Hz	Unidade de frequência (Hertz)
I	Potencial de ionização
ITO	Óxido de estanho dopado com índio
ITO/PCBM/P3ATs	Sistema formada pelo poli(3-alquiltiofeno) e PCBM sobre ITO
ITO/PCBM/P3MT	Sistema formada pelo poli(3-metiltiofeno) e PCBM sobre ITO
ITO/PCBM/P3HT	Sistema formada pelo poli(3-hexiltiofeno) e PCBM sobre ITO
j	Densidade de corrente
K	Kelvin
K	Potássio
LASER	<i>Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation</i>
LED	Light-Emitting Diode
LiClO₄	Perclorato de lítio
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
MEH-PPV	poli(2-metóxi-5-(2'-etil-hexiloxi)-1,4-fenileno vinileno)
mg mL⁻¹	Medida de concentração (miligrama por mililitro)
mol L⁻¹	Medida de concentração (mol por litro)
mW	Miliwatts
N	Nitrogênio
nm	Nanômetros
O	Oxigênio
ohm	Unidade de resistência elétrica (Ω)
OPVs	células fotovoltaicas orgânicas

OLED	Organic Light-Emitting Diode
P3AT	Poli(3-alquiltiofeno)
P3HT	Poli(3-hexiltiofeno)
P3MT	Poli(3-metiltiofeno)
P3OT	Poli(3-octiltiofeno)
PANI	Polianilina
PCBM	1-[3-(metoxicarbonil)propil]-1-fenil-[6,6]metano fulereno
PCBM/P3ATs	Sistema P3ATs e PCBM
PCA	Potencial de circuito aberto
PDFA	Polidifenilamina
PF₆⁻	Ânion hexafluorofosfato
PL	Photoluminescence
PQT-12	poli[bis(3-dodecil-2tienil)-2,2'-ditiofeno-5,5'-diil]
Pt	Platina
PT	Politiofeno
R_{TC}	Resistência à transferência de carga
S	Enxofre
s	Segundo
S cm⁻¹	Unidade de condutividade (Siemens por centímetro)
sen	Seno
T	Temperatura (Kelvin)
T	Transmitância
t	tempo
t-PA	Trans-poliacetileno
UV-Vis	Ultravioleta-Visível
V	Volt
VC	Voltametria cíclica
W	Tungstênio
Z_i	Impedância imaginaria
Z_r	Impedancia real
ΔE	Intervalo de energia
λ	Comprimento de onda
λ_{ext}	Comprimento de excitação do LASER

$\lambda_{\text{máx}}$	Comprimento de onda máximo da banda de absorção
ν	Frequência da onda
ν_a	Estiramento assimétrico
ν_s	Estiramento simétrico
π	Ligação “pi”
σ	Ligação sigma
Φ	Função trabalho
ω	Frequência

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	24
2	OBJETIVOS	27
2.1	OBJETIVO GERAL	27
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	27
3	REVISÃO TEÓRICA	28
3.1	ESTRUTURA DE BANDAS	29
3.2	SOLITONS, POLARONS E ÉXCITONS.....	33
3.3	POLI(3-ALQUILTIOFENOS) - P3ATs	36
3.3.1	Síntese Eletroquímica e Dopagem dos P3ATs.....	37
3.4	DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS ORGÂNICOS.....	42
3.4.1	Princípio e Funcionalidade das OPVs	42
3.4.1.2	Dispositivos Heterojunção <i>Bulk</i> (BHJ – <i>Bulk heterojunction</i>).....	45
4	SÍNTESE ELETROQUÍMICA PROCEDIMENTOS E CARACTERIZAÇÃO DOS P3ATs E SEUS DERIVADOS.	47
4.1	SÍNTESE ELETROQUÍMICA E VOLTAMETRIA CÍCLICA.....	47
4.2	ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINESCÊNCIA (PL) E UV-VIS.....	51
4.2.1	Espectroscopia de Absorção UV-Vis	51
4.3.2	Espectroscopia de Fotoluminescência (PL)	54
4.4	ESPECTROSCOPIA RAMAN	57
4.5	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE).	63
5	A INFLUÊNCIA DE DIFERENTES ELETRÓLITOS NAS PROPRIEDADES ÓPTICAS E ELÉTRICAS DOS FILMES POLIMÉRICOS DOS POLI(3-ALQUILTIOFENOS) SINTETIZADOS ELETROQUÍMICAMENTE SOBRE PLATINA	67
5.1	INTRODUÇÃO.....	67
5.2	MATERIAIS E MÉTODOS	67

5.2.2	Reagentes.....	67
5.2.3	Síntese por Cronoamperometria (CA) e Estudo por Voltametria Cíclica (VC).....	67
5.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	68
5.2.4	Caracterizações Espectroscópicas	69
5.2.5	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	71
5.3	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	72
6	ESTUDO COMPLEMENTAR DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS E ESTRUTURAIS DOS POLI(3-ALQUILTIOFENOS) E SEUS COPOLÍMEROS SINTETIZADOS SOBRE ITO PELA ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA E RAMAN <i>EX SITU</i> E <i>IN SITU</i>	91
6.1	INTRODUÇÃO.....	91
6.2	MATERIAIS E MÉTODOS	91
6.2.1	Reagentes.....	91
6.2.2	Síntese por Cronoamperometria (CA) e Estudo por Voltametria Cíclica (CV).....	92
6.2.3	Caracterizações Espectroscópicas	92
6.2.4	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	92
6.3	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	93
7	CARACTERIZAÇÃO DA INTERAÇÃO ENTRE OS P3ATS COM PCBM SOBRE ITO USANDO A ESPECTROSCOPIA RAMAN <i>IN SITU</i> E ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA.....	111
7.1	INTRODUÇÃO.....	111
7.2	MATERIAIS E MÉTODOS	111
7.2.1	Reagentes.....	111
7.2.2	Síntese Eletroquímica e Voltametria Cíclica.....	112
7.2.3	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	113
7.2.4	Espectroscopia Raman	113
7.3	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	113

8	ESTABILIDADE ESTRUTURAL E PROPRIEDADES MELHORADAS DOS POLI (3-ALQUILTIOFENOS) SINTETIZADOS EM MEIO ÁCIDO	126
8.1	INTRODUÇÃO.....	126
8.2	MATERIAIS E MÉTODOS	127
8.2.1	Reagentes.....	127
8.2.2	Síntese por Cronoamperometria (CA) e estudo por Voltametria Cíclica (CV)	127
8.2.3	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	128
8.2.4	Caracterização Espectroscópica	128
8.3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	128
9	CONCLUSÃO	146
	REFERÊNCIAS	147
	ANEXOS	158
	ARTIGOS PUBLICADOS DURANTE O DOUTORADO	159

1 INTRODUÇÃO

A importância das OPVs na obtenção de energia tem levado ao crescimento de estudos voltados para essa área [LIN *et al.*, 2011; CHEN *et al.*, 2012; YANG *et al.*, 2013; MOMODU *et al.*, 2014]. As OPVs são constituídas por materiais orgânicos, como por exemplo, polímeros π conjugados que podem contribuir para as propriedades químicas, ópticas, elétricas e eletrônicas necessárias a esses dispositivos. Dentre esses polímeros, os poli(3-alkiltiofenos), P3ATs, por serem altamente fotossensível têm sido aplicados sobre ITO como um absorvedor óptico em OPVs, pois apresentam alta absorção em uma ampla faixa do visível [BOU *et al.*, 2014; WILKEN *et al.*, 2012; MIKROYANNIDI *et al.*, 2011; CHEN *et al.*, 2009; CHEG *et al.*, 2009; VANLAEKE *et al.*, 2006]. Foram verificados diante de estudos com camadas ativas entre os P3ATs e os fulerenos (C_{60}), que devida a transferência de carga fotoinduzida no sistema P3ATs/ C_{60} , ocorre a formação de polarons positivos nos P3ATs e polarons negativos no C_{60} , propiciando à camada ativa uma melhor separação de cargas e conseqüentemente uma maior eficiência nas OPVs [MARUMOTO *et al.*, 2002; ZAKHIDOV *et al.*, 1995].

As aplicações dos P3ATs, são de grande importância o desenvolvimento desses materiais com propriedades modificadas e cada vez mais avançadas [DE SANTANA *et al.*, 2013; BENTO *et al.*, 2012; NODARI *et al.*, 2010; VANLAEKE *et al.*, 2006]. Uma importante modificação nas propriedades desses polímeros pode ocorrer ao se utilizar diferentes dopantes. Assim, o tipo do contra-íon do dopante tem sido um dos objetos desse estudo, em que a interferência na permeabilidade e seletividade do íon na eficiência do transporte de carga em um polímero foi analisada [CERVANTES *et al.*, 2014; BOROLE *et al.*, 2002; DING *et al.*, 2001; MACDIARMID *et al.*, 2001]. A adição de dopante as cadeias poliméricas, gerados por meio do eletrólito produzem mudanças nas propriedades eletrônicas, elétricas, magnéticas e ópticas dos P3ATs [MACDIARMID *et al.*, 2001; FEAST *et al.*, 1996]. Em adição ao processo redox resultante da atividade de íons na interface polímero/solução, o fenômeno de difusão em polímeros semicondutores está também associado com outras propriedades dos polímeros semicondutores, tais como a condutividade, a morfologia, a reversibilidade, permeabilidade, seletividade iônica e o tempo de resposta [RAY *et al.*, 1989].

Por essa razão, os estudos têm focado também no tipo de contra-íon, isto é, no efeito de permeabilidade alterada e seletividade iônica na eficiência e no transporte de

carga. Ding *et al.* (2000) relatam que a dopagem é altamente dependente da natureza do eletrólito de suporte (LiClO_4 e TBAPF_6), e associou o transporte de carga no interior do polímero com a mobilidade, entrada e saída de contra-íons.

Para além da influência do tipo de eletrólito sobre as propriedades elétricas e ópticas dos filmes poliméricos, um número de autores salientam a importância da obtenção de novos materiais, combinando as unidades de monômero de dois homopolímeros diferentes [LEE *et al.*, 2012; IZHUHURA *et al.*, 2011; SARY *et al.*, 2010; CHEN *et al.*, 2009; HE *et al.*, 2009; LU *et al.*, 2009; OHSHITA *et al.*, 2009; ZHANG *et al.*, 2009; LI *et al.*, 2008; ZHOU *et al.*, 2007]. Em estudos anteriores, a síntese eletroquímica de P3ATs e PDFA resultou em materiais com valores de energia de *gap* inferiores aos dos seus respectivos homopolímeros, e foram verificadas variações na afinidade de eletrônica (*A*) e potencial de ionização (*I*), possibilitando a aplicação destes copolímeros na interface eléctrodo/polímero de vários dispositivos optoeletrônicos [BENTO *et al.*, 2012]. Feng *et al.* (2007) utilizando a síntese de unidades monoméricas de diferentes materiais combinou as propriedades fotoelétricas desses materiais, com o objetivo de intensificar a luminescência do novo material para aplicações em OPVs e OLEDs.

Em tal caso, faz-se necessários estudos para a compreensão do comportamento desses materiais modificados. Para esse estudo tem-se utilizado como ferramenta técnicas espectroscópicas na investigação estrutural dos P3ATs e seus derivados perante as diferentes condições de síntese. Isso, pois a caracterização espectroscópica tem contribuído para o estudo da instabilidade dos materiais devido às condições ambientais a que esses são submetidos. Koizumi *et al.* (2005) afirmaram que os P3ATs podem sofrer uma desdopagem natural com o tempo, causado pela instabilidade do material devido à natureza do polímero, comprimento da cadeia alquila, umidade e condições ambientais a que os filmes foram submetidos [DE SANTANA *et al.*, 2013; THEREZIO *et al.*, 2011; KOIZUMI *et al.*, 2005].

Para mais, a caracterização estrutural desses materiais poliméricos tem auxiliado na compreensão dos processos eletroquímicos e de transporte de carga, responsáveis pelo comportamento dos P3ATs quando modificados [DE SANTANA *et al.*, 2013; CERVANTES *et al.*, 2012]. Em trabalhos com P3ATs e copolímeros entre os P3ATs e polidifenilamina (PDFA), gerados sobre Pt, foram verificadas por meio da EIS as variações nos processos de resistência à transferência de carga, e com o auxílio da espectroscopia Raman essas variações foram relacionadas aos deslocamentos do equilíbrio entre as espécies

aromáticas, cátion radical e dicátion ao longo da matriz polimérica desses novos materiais [CERVANTES *et al.*, 2014; BENTO *et al.*, 20013].

Devido à importância dos P3ATs na área optoeletrônica e sua capacidade de modificação diante das diferentes condições de síntese, descritos acima, esse trabalho foi executado em quatro etapas. Sendo que, o comportamento eletroquímico dos diferentes materiais foi estudado por meio da Voltametria Cíclica (CV) e os processos de resistência à transferência de carga por EIS, em potencial de circuito aberto (OCP) e com diferentes potenciais aplicados. A técnica de PL e UV-Vis foram executadas para a determinação de propriedades e parâmetros ópticos dos polímeros. E para complementar os resultados observados nos espectros de emissão, absorção e na EIS, foram obtidos os espectros Raman *ex situ* e *in situ*, visando estudar a predominância dos segmentos aromáticos, cátion radical e dicátion presentes nos P3ATs, que podem estar sendo favorecidos pela modificação na síntese de novos materiais e por conseguinte alterando propriedades dos P3ATs.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Relacionar a estabilidade estrutural às melhores propriedades elétricas e ópticas dos homo e copolímeros, entre os polímeros P3MT, P3HT e P3OT no meio neutro e ácido, e no sistema PCBM/P3ATs, como camada ativa em dispositivos orgânicos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Sintetizar os P3ATs e seus copolímeros sobre platina em diferentes eletrólitos, e estudar a influência da natureza do eletrólito na estabilização das espécies aromática, cátion radical e dicátion e nos parâmetros de energia de *gap* (E_g), potencial de ionização (I) e afinidade eletrônica (A) nos P3ATs;

Obter os homo e copolímeros dos P3ATs e sistemas PCBM/P3ATs sobre ITO, com propriedades elétricas e ópticas distintas e melhoradas quando comparadas a algumas propriedades dos filmes sintetizados sobre eletrodo de platina.

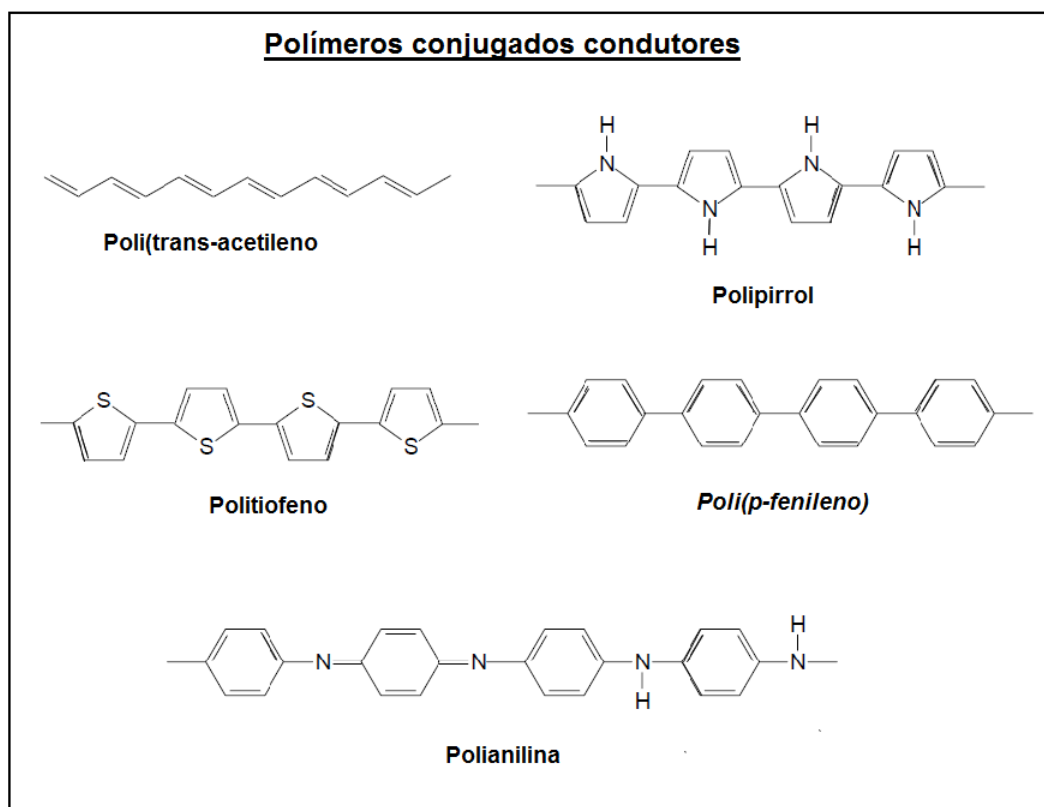
Sintetizar os filmes poliméricos de P3MT, P3HT e P3OT sobre ITO em meio neutro, LiClO₄-ACN, e ácido, LiClO₄-ACN-DPHP, com estruturas poliméricas estáveis.

3 REVISÃO TEÓRICA

Os polímeros orgânicos semicondutores são formados por cadeias carbônicas conjugadas, em que a cadeia principal apresenta alternância das ligações simples e duplas entre os átomos de carbono ao longo da matriz polimérica. Os polímeros conjugados podem também conter anéis aromáticos em sua cadeia principal, sendo chamados polímeros conjugados aromáticos mostrado na Figura 3.1 [NODARI, 2005]. Esta alternância entre ligações simples e duplas em um polímero, confere a ele propriedades ópticas e elétricas interessantes para aplicações na área da optoeletrônica [DA SILVA, 2012]. Um polímero condutor pode ser formado por ligações entre monômeros, e as propriedades desse polímero dependem de vários fatores, tais como: natureza do monômero, configuração das ligações entre os monômeros, interação entre as cadeias poliméricas, morfologia, presença de aditivos, impurezas e condições ambientais a que esse polímero é submetido [DE SANTANA *et al.*, 2013; DA SILVA, 2012; THEREZIO *et al.*, 2011; KOIZUMI *et al.*, 2005].

A descoberta de um polímero condutor em 1976 no Instituto de Tecnologia de Tóquio, pela equipe liderada por Hideki Shirakawa que gerou o filme de poliacetileno que apresentava uma característica marcante, o brilho metálico. A propriedade condutora do poliacetileno foi observada em 1977, na Universidade da Pensilvânia, quando MacDiarmid e Heeger dopando com vapor de iodo o filme produzido por Shirakawa, verificaram um aumento na condutividade de 10^{-5} para 10^3 ($\Omega \text{ cm}$)⁻¹ [DA SILVA, 2012; FAEZ *et al.*, 2000]. Foi somente em 1990 que ocorreu um crescente estudo com foco na aplicação dos polímeros conjugados semicondutores em diversos dispositivos, como por exemplo: células fotovoltaicas orgânicas (OPVs), transistores de efeito de campo, OLED (*organic light-emitting diode*), memórias e sensores [VEERENDER *et al.*, 2014; DE SANTANA *et al.*, 2013; BENTO *et al.*, 2012; NODARI *et al.*, 2010; CHEN *et al.*, 2009; YU *et al.*, 1995]. A Figura 3.1 ilustra alguns desses polímeros conjugados semicondutores.

Figura 3.1 – Estruturas de polímeros conjugados semicondutores.



Fonte: o próprio autor

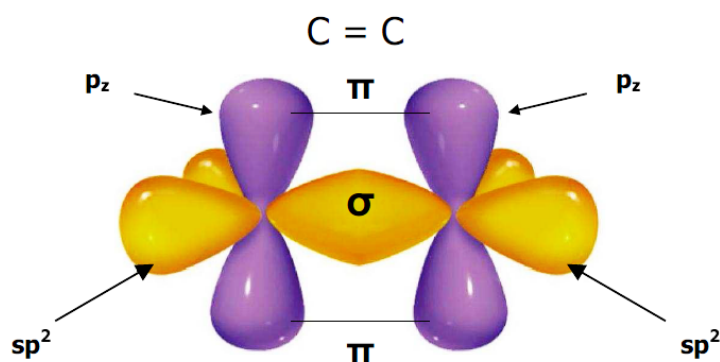
Para compreender o sistema polimérico conjugado, que apresenta propriedade de condutor ou semicondutor, é necessário conhecer o comportamento do átomo de carbono quando esse participa de uma ligação. Para isso é importante o estudo da estrutura de bandas descrito a seguir.

3.1 ESTRUTURA DE BANDAS

A configuração do carbono no estado fundamental é apresentada por $1s^2 2s^2 2p^2$. Nesse estado os elétrons $1s$ localizam-se mais próximos ao núcleo e os elétrons $2s$ e $2p$ são localizados nos extremos e por esse motivo são chamados de “elétrons de valência”, os quais participam das ligações químicas. Em seu estado excitado, os elétrons de valência do átomo de carbono sofrem hibridização do tipo sp^3 , sp^2 ou sp . A hibridização mais comum é a sp^3 em que todos os elétrons de valência participam de ligações covalentes simples. Nessa configuração, o átomo de carbono possui quatro átomos vizinhos (por exemplo, metano) e as ligações são denominadas ligações sigma, σ . Essa ligação ocorre quando os orbitais híbridos

sp^3 se sobrepõem frontalmente. A configuração eletrônica de menor energia em sistemas conjugados é aquela em que o átomo de carbono apresenta três orbitais sp^2 (que acomoda três elétrons – ligação σ) e um orbital remanescente p_z o qual se localiza perpendicularmente ao plano que contém os três orbitais híbridos sp^2 . A sobreposição entre dois orbitais p_z de átomos de carbono adjacentes resultam de uma ligação pi, π . Assim a dupla ligação entre dois átomos de carbono é formada por uma ligação σ e uma ligação π . Na Figura 3.2 ilustra a ligação dupla entre dois carbonos adjacentes, em que a sobreposição de dois orbitais sp^2 formam a ligação σ e os dois orbitais p_z a ligação π [NODARI, 2005].

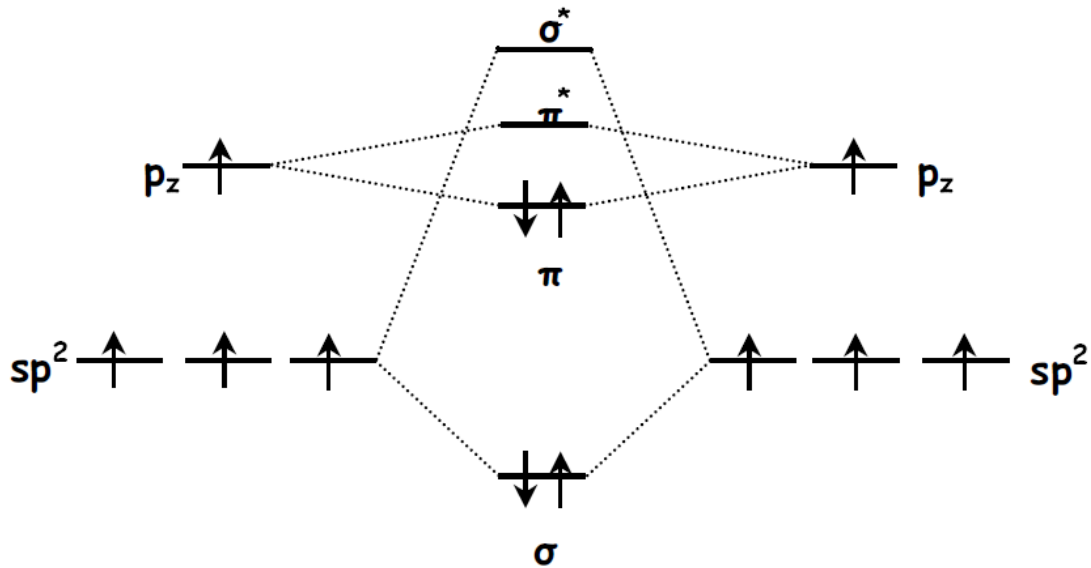
Figura 3.2 – Ilustração ligação dupla entre dois átomos de carbono



Fonte: Nodari (2005).

A sobreposição dos orbitais participantes da ligação entre carbonos, pode formar orbitais ligantes (π) ou antiligantes (π^*). No estado fundamental o orbital ligante é ocupado por dois elétrons, e o orbital antiligante permanece vazio [NODARI, 2005]. A Figura 3.3, indica os níveis de energia para um diagrama de orbital molecular da dupla ligação entre carbonos, nota-se que a diferença de energia entre os orbitais σ ligante e antiligante σ^* é maior que a diferença entre os orbitais π ligantes ou antiligantes π^* , demonstrando que entre as ligações a π é a mais fraca.

Figura 3.3 – Diagrama de energia dos orbitais moleculares em uma ligação dupla entre carbonos

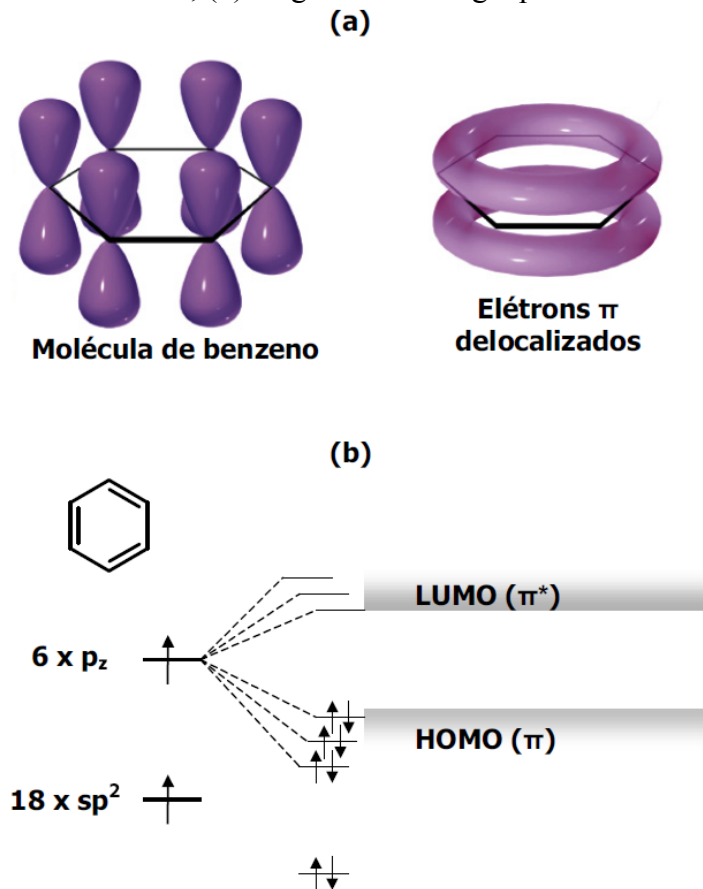


Fonte: Nodari (2005).

A molécula de Benzeno apresentada na Figura 3.4 representa o sistema conjugado aromático mais simples. Como as ligações π são mais fracas que as ligações σ , os elétrons das ligações π estão delocalizados no anel aromático, ao contrário dos elétrons das ligações σ que se encontram localizadas entre os átomos de carbono, quando no estado fundamental. Quando ocorre a interação entre os orbitais π é produzido uma distribuição de estados eletrônicos semelhante a estrutura de bandas, Figura 3.4(b). O orbital molecular mais alto ocupado, também conhecido como HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) está relacionado à ligação π ligante e o orbital molecular mais baixo desocupado, também conhecido com LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) está relacionado à ligação π^* antiligante.

Em uma cadeia polimérica infinita, os vários orbitais π levam a uma deslocalização dos elétrons na cadeia polimérica. Dessa forma, os níveis de energia aparecem em uma distribuição quase continua de estados resultando em um diagrama de bandas. As interações entre os orbitais π ligantes (ocupados) correspondem à banda de valência (HOMO) e as interações entre os orbitais π^* antiligantes (desocupados) correspondem à banda de condução (LUMO), similar ao que ocorre nos semicondutores inorgânicos [DA SILVA, 2006; DA COSTA *et al.*, 1990].

Figura 3.4 – (a) representação dos elétrons π deslocalizados no anel aromático de uma molécula de Benzeno; (b) diagrama de energia para a molécula de Benzeno.



Fonte: adaptada de Nodari (2005).

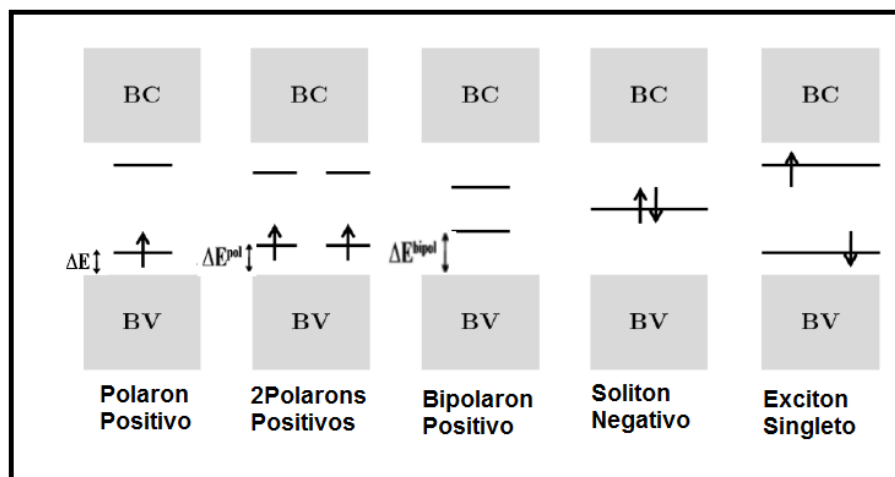
A diferença entre HOMO e LUMO fornece a energia de banda proibida do material, também chamada de energia de *gap* (E_g). Em semicondutores inorgânicos essa E_g refere-se à diferença entre o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução. Os valores dessa E_g para a maioria dos polímeros conjugados variam entre 1,5 a 3,5 eV (maior que a energia de excitação térmica que é de 25 meV) [DA SILVA, 2006; NODARI, 2005]. A baixa E_g dos polímeros conjugados os torna materiais semisemicondutores. Essa energia de *gap* pode ser alterada quando esses materiais sofrem excitação, o que pode modificar suas estruturas poliméricas, resultando em propriedades melhoradas e levando-os a uma ampla aplicação na optoeletrônica [BOU *et al.*, 2014; WILKEN *et al.*, 2012; MIKROYANNIDI *et al.*, 2011; CHEN *et al.*, 2009; CHEG *et al.*, 2009; VANLAEKE *et al.*, 2006].

3.2 SOLITONS, POLARONS E ÉXCITONS

Como descrito anteriormente, o estado fundamental do polímero conjugado pode ser alterado variando assim sua E_g . A existência de um defeito estrutural, a adição ou retirada de carga, uma foto ou termo excitação podem alterar o estado fundamental do polímero conjugado. Dessa forma, os níveis HOMO e LUMO sofrem modificações ocasionando a formação de níveis localizados nos intervalos energéticos entre HOMO e LUMO. Na Figura 3.5 são apresentados esquemas de energia e excitações elementares em um semiconductor [DA SILVA, 2006].

Em um polímero conjugado, a retirada de um elétron leva a formação de um buraco, também chamado de vacância, na banda de valência. Esse processo resulta na presença de estados localizados no *gap* devido uma variação energética ΔE dos níveis HOMO e LUMO. Com isso, é formado um radical iônico de spin 1/2 seguido de uma distorção da rede e presença de estados localizados no *gap* chamado de estado polarônico. Ao remover um segundo elétron da cadeia polimérica, ocorre à formação de um segundo polaron ou um bipolaron.

Figura 3.5 – Esquemas de energia e excitações elementares em um semiconductor.



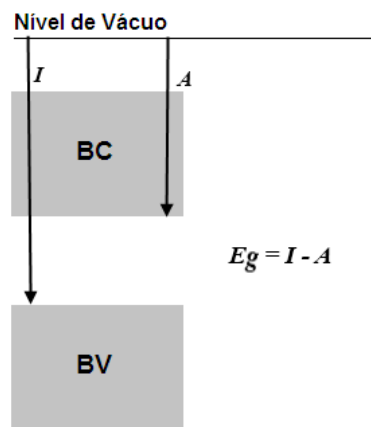
Fonte: adaptada de Da Silva (2012)

Um bipolaron é definido como um par de cargas associado com uma forte distorção local da rede. Quando a excitação não resulta em deformação da rede ou até variação nos níveis HOMO e LUMO, ocorre a formação do sólitons. Os sólitons são como ondas que podem se propagar sem que ocorram qualquer deformação ou dissipação. Os

éxcitons são espécies neutras e podem ser formados por dois polarons de sinais opostos. As cargas do éxciton podem se manter ligadas por interações Coulombianas e estão situadas em um mesmo segmento conjugado ou em segmentos distintos [DA SILVA *et al.*, 2006; BIANCHI, 2002; DA COSTA, *et al.*, 1990].

O forte acoplamento entre o portador de carga e a deformação da rede leva a uma menor energia necessária para retirar um elétron do que o HOMO exige. E esse processo resulta em uma maior energia para agregar um elétron à molécula do que a sugerida pelo LUMO. Essas energias são definidas como o potencial de ionização (I) e afinidade eletrônica (A). O I é a energia necessária para retirar um elétron do HOMO e levá-lo a uma distância infinita no vácuo, e A é a energia necessária para trazer o 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 de energia entre HOMO e LUMO, ou seja, a energia de *gap* (E_g), Figura 6, [FOSCHINI, 2004].

Figura 3.6 – Esquema do diagrama de energia para um polímero semiconductor



Fonte: o próprio autor

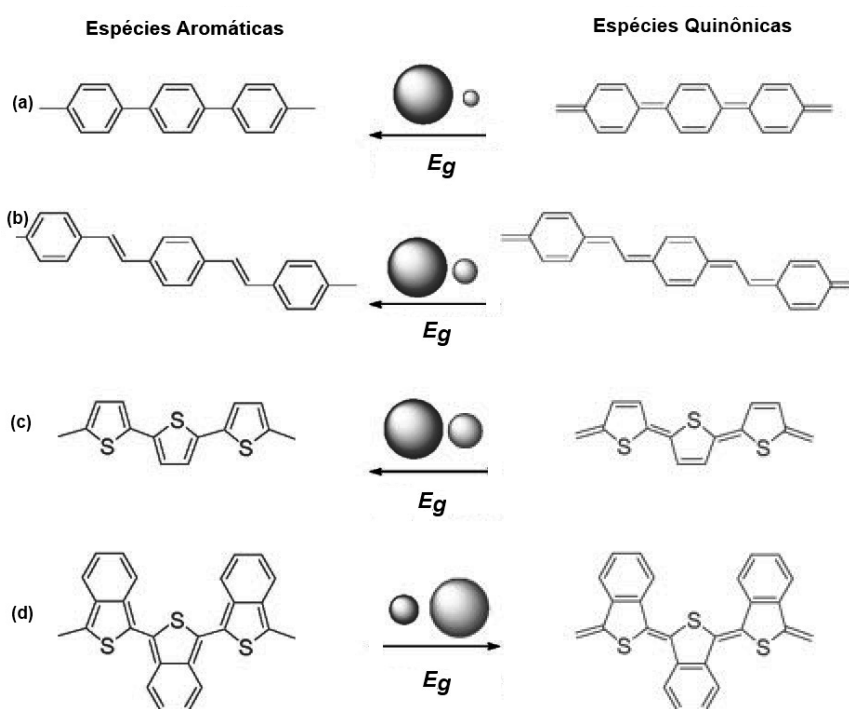
As propriedades ópticas e elétricas em polímeros conjugados dependem fortemente dos valores da energia de *gap* e a posição dos níveis de energia HOMO e LUMO [BENTO *et al.*, 2012; CHENG *et al.*, 2009; MICARONI *et al.*, 2002]. Esses por sua vez, influenciam grandemente no desempenho final dos dispositivos fotovoltaicos, como em OPVs. O processo fotovoltaico se inicia com a absorção de luz solar por meio dos materiais fotoativos. Assim, os materiais poliméricos conjugados utilizados para esse fim devem apresentar uma faixa ampla de absorção do espectro solar, adquirindo, portanto um maior fluxo de fótons. Para que isso ocorra é desejável que o polímero conjugado tenha a energia de

gap diminuída [BENTO *et al.*, 2012; CHENG *et al.*, 2009;]. Em trabalhos em que foram sintetizados eletroquimicamente copolímeros entre P3MT e PDFA, com o auxílio das espectroscopias UV-Vis e PL foi verificada a diminuição na E_g dos copolímeros e por conseguinte as variações nos comprimentos máximos de absorção e emissão desses novos materiais [BENTO *et al.*, 2012].

Essa diminuição do parâmetro E_g pode ser alcançada com o aumento da energia do nível HOMO, a diminuição da energia do nível LUMO, ou a compressão entre os dois níveis por aproximação simultânea [CHENG *et al.*, 2009]. Sabe-se que a variação desse parâmetro está relacionada com a estabilidade das diferentes estruturas na matriz polimérica. Essas estruturas são as aromática e quinônica (polarons ou cátion radical, bipolaron ou dicátion), Figura 3.7, sendo que essa última confere ao polímero uma menor energia de *gap* pois é energeticamente menos estável [CHENG *et al.*, 2009].

Na Figura 3.7 são apresentadas essas diferentes estruturas, e na ilustração é observado que, com o aumento da contribuição da forma quinônica a diminuição de energia de *gap* é alcançada [CHENG *et al.*, 2009].

Figura 3.7 – Estruturas aromática e quinônica do (a) poli(*p*-fenileno); (b) poli(*p*-fenilenvinileno); (c) politiofeno e (d) poliisotianafteno. A diferença de diâmetro das esferas demonstra a diferença de E_g entre as estruturas aromática e quinônicas, e o sentido da flexa o aumento da E_g .



Fonte: adaptada de Cheng *et al.* (2009).

Diante da necessidade de parâmetros, como E_g , melhorados em dispositivos optoeletrônicos, muito se tem desenvolvido. Por exemplo, a modificação estrutural em polímeros conjugados e o desenvolvimento de camadas ativas como heterojunção *p-n* [CHENG *et al.*, 2009]. A variação da dopagem, a copolimerização e as variáveis de síntese dos poli(3-alkiltiofenos) provocaram modificações estruturais na cadeia polimérica dos P3ATs, como observado em trabalhos anteriores. Essas modificações estruturais, como estabilidade das espécies aromática, cátion radical e dicátion, detectadas por meio da técnica espectroscópica Raman foram responsáveis pelos novos parâmetros ópticos alcançados para os diferentes materiais obtidos [CERVANTES *et al.*, 2014; DE SANTANA *et al.*, 2013; BENTO *et al.*, 2012].

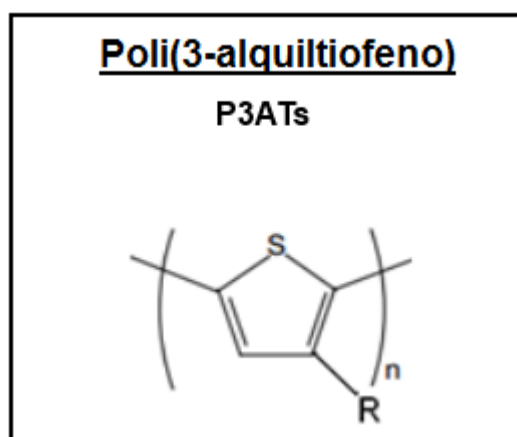
A obtenção de camadas ativas em OPVs, como as heterojunção *bulk* (BHJ), também têm sido desenvolvidas com objetivo de amenizar a dificuldade provocada pela alta E_g . No sistema proposto como heterojunção, os materiais envolvidos são os polímeros doadores e os receptores de elétron, como os polímeros do *tipo-p*, P3ATs, e os do *tipo-n*, PCBM [BHOWMIK *et al.*, 2015; BARAL *et al.*, 2013; ZHENG *et al.*, 2012; CHENG *et al.*, 2009; CHEN *et al.*, 2011]. Para melhor compreensão, a BHJ é discutida no subitem 3.4.1.2.

3.3 POLI(3-ALQUILTIOFENOS) - P3ATs

Os poli(3-alkiltiofenos), são polímeros conjugados que têm despertado grande interesse na optoeletrônica. Esse interesse tem crescido pois os P3ATs são grupos de materiais orgânicos que apresentam propriedades como, estabilidade ambiental, alta condutividade e solubilidade, flexibilidade de produção, transferência de carga, além de serem fotossensíveis a luz solar o que os tornam promissores na aplicação como camada ativa em OPVs [CERVANTES *et al.*, 2014; DE SANTANA *et al.*, 2013; BENTO *et al.*, 2012; TOLSTOPYATOVA *et al.*, 2011; NODARI *et al.*, 2010; VANLAEKE *et al.*, 2006].

Na Figura 3.8 é apresentada a estrutura do polímero P3ATs. O poli(3-metiltiofeno), P3MT, poli(3-hexiltiofeno), P3HT, e poli(3-octiltiofeno), P3OT, são derivados dos P3ATs e seus estudos são detalhados neste trabalho.

Figura 3.8 – Estrutura do P3ATs, em que **R** corresponde ao radical alquila: CH₃ no P3MT, C₆H₁₃ no P3HT e C₈H₁₇ no P3OT.



Fonte: o próprio autor.

A importância de se utilizar energia limpa e renovável, por meio da conversão de luz solar em energia com a utilização de OPVs, tem impulsionado a obtenção e modificação dos P3ATs e seus derivados com propriedades melhoradas [BHOWMIK *et al.*, 2015; ZHENG *et al.*, 2012; CHOCHOS *et al.*, 2011; CHENG *et al.*, 2009;]. As diferentes condições de síntese eletroquímica, dopagem e a copolimerização dos P3ATs têm alcançado algumas modificações e são detalhados adiante.

3.3.1 Síntese Eletroquímica e Dopagem dos P3ATs

Para a obtenção de polímeros dos P3ATs um método muito utilizado é a síntese eletroquímica por meio da aplicação de um potencial constante, igual ou superior ao potencial de oxidação do monômero, por um determinado tempo. Essa síntese é denominada de cronoamperometria (CA) e o seu resultado é a formação de um filme polimérico, na forma oxidada, diretamente sobre o eletrodo de trabalho [DE SANTANA *et al.*, 2013; ALVES, 2009].

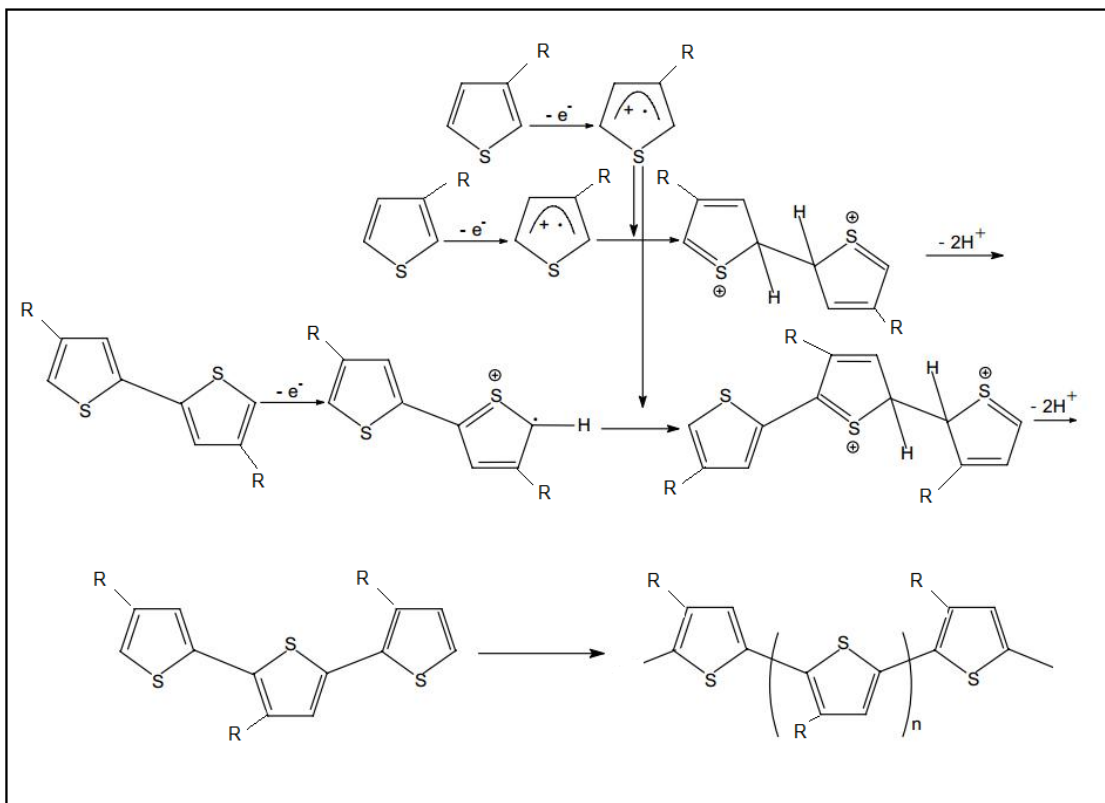
A síntese eletroquímica por oxidação é vantajosa quando comparada a química, destacando-se pelo seu processamento rápido, sua reprodutibilidade e por gerar filmes no estado dopado. A dopagem por oxidação dos P3ATs ocorre paralelamente à síntese eletroquímica e seu resultado é o material do *tipo-p*, doador de elétrons [MAIA *et al.*, 2013].

Usualmente, a síntese eletroquímica dos P3ATs ocorre em soluções dos seus respectivos monômeros, em que é realizada por meio de uma célula eletroquímica convencional contendo três eletrodos mergulhados em uma solução eletrolítica apropriada. A

síntese consiste em aplicar uma diferença de potencial externa, esse potencial é aplicado entre dois eletrodos mergulhados em uma solução eletrolítica contendo o monômero. A diferença de potencial aplicada é responsável pela reação química que resulta na formação do polímero [DOS REIS, 2009]. O método de síntese dos polímeros P3MT, P3HT e P3OT será detalhada no item 4.1.

Na Figura 3.9 é apresentado o mecanismo de síntese eletroquímica para os P3ATs e seus derivados. Esse mecanismo inicia-se com a formação de um cátion radical do monômero, em seguida ocorre o acoplamento de dois cátions radicais e a saída de dois prótons resultando na reconstituição do sistema aromático. Essa reação continua com o acoplamento de cátion radical do monômero e cátion radical dos oligômeros formados. Este mecanismo de polimerização é finalizado quando o oligômero alcança um comprimento que o torna insolúvel no meio eletrolítico, precipitando assim no eletrodo de trabalho [MAIA, *et al.*, 2000].

Figura 3.9 – Mecanismo de síntese eletroquímica dos P3ATs. **R** representa o radical alquila.

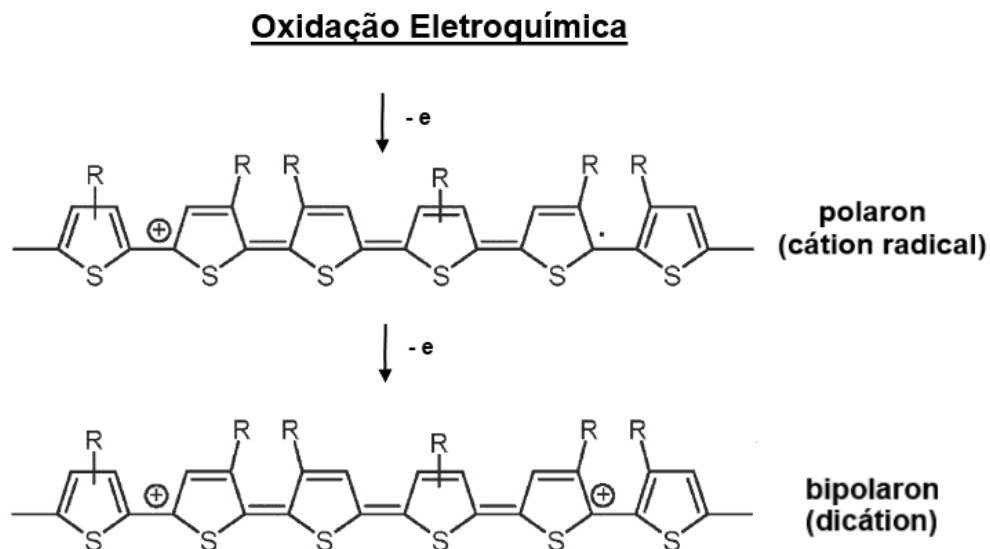


Fonte: adaptada de Bento (2013).

Durante a síntese eletroquímica ocorre o processo de dopagem por oxidação

do poli(3-metiltiofeno), e nesse processo a forma aromática passa para a forma semiquinônica e quinônica, ou seja, se dá a formação do pólaron (cátion radical) e bipólaron (dicátion) [BUGA *et al.*, 2006; DUNG, 2005], apresentado na Figura 3.10.

Figura 3.10 – Dopagem *tipo-p* do politiofeno, paralela a síntese eletroquímica.



Fonte: BUGA *et al.* (2006).

Na Figura 3.10, à medida que os monômeros perdem elétrons, eles se tornam estruturas positivas (pólarons ou buraco) e os ânions da solução associam-se a elas por atração coulombiana. Com o decorrer da oxidação há formação de estrutura bipólaron com carga 2^+ , que também se associa aos ânions por atração coulombiana. Com a dopagem a cadeia polimérica passa a apresentar diferentes estruturas, a forma pristina, formada somente por segmentos aromáticos, e não pristina, formada por segmentos aromáticos, cátion radical e dicátion. Em analogia aos semicondutores inorgânicos dá-se a esse processo o nome de dopagem *tipo-p* [MAIA *et al.*, 2012; DUNG, 2005].

Com isso, a dopagem e desdopagem dos P3ATs, Figura 3.10, tem contribuído para a obtenção de materiais estruturalmente diferenciados [BATISTA *et al.*, 2016; MAIA *et al.*, 2013; DE SANTANA *et al.*, 2013; BENTO *et al.*, 2012; BRINKIMAN 2011; DOS REIS *et al.*, 2011; TEREZIO *et al.*, 2011; KOIZUMI *et al.*, 2005; SINGH *et al.*, 2006;]. Maia *et al.*, (2013) em trabalho com filmes de P3MT e P3OT, sintetizados eletroquimicamente, verificou que a dopagem e desdopagem sofrida por esses polímeros influenciaram na intensidade de emissão. E por espectroscopia Raman, os autores atribuíram à

intensificação da emissão dos filmes dopados, à estabilidade do cátion radical e dicátion na matriz polimérica.

Portanto, no processo de síntese eletroquímica dos P3ATs diferentes estruturas são estabilizadas na cadeia polimérica, o que propicia ao material propriedades modificadas. A estabilidade do cátion radical está relacionada ao elevado grau de conjugação do polímero formado. Um cátion radical muito estável pode difundir do eletrodo dando origem a oligômeros solúveis, enquanto que um cátion radical muito reativo pode sofrer reações colaterais. Assim, para que os materiais obtidos apresentem propriedades eletroquímicas e físico-químicas melhoradas é preciso controlar as condições de síntese, como dopagem, concentração do monômero, meio eletrolítico, temperatura etc. [DE SANTANA *et al.*, 2013; BENTO *et al.*, 2012; MAIA *et al.*, 2000; THAN *et al.*, 1991; SKOTHEIM, 1986]. Recentemente estudos com copolímeros em bloco do P3HT alcançaram melhorias na eficiência optoeletrônica de CSPs, conforme obtido no trabalho de Cheng *et al.* (2009) e Izuhara e Swager (2011). Sary *et al.* (2010) em trabalho desenvolvido com copolímeros dos P3AT afirmaram que o processo de copolimerização pode melhorar a estabilidade térmica, bem como a eficiência interna em OLEDs.

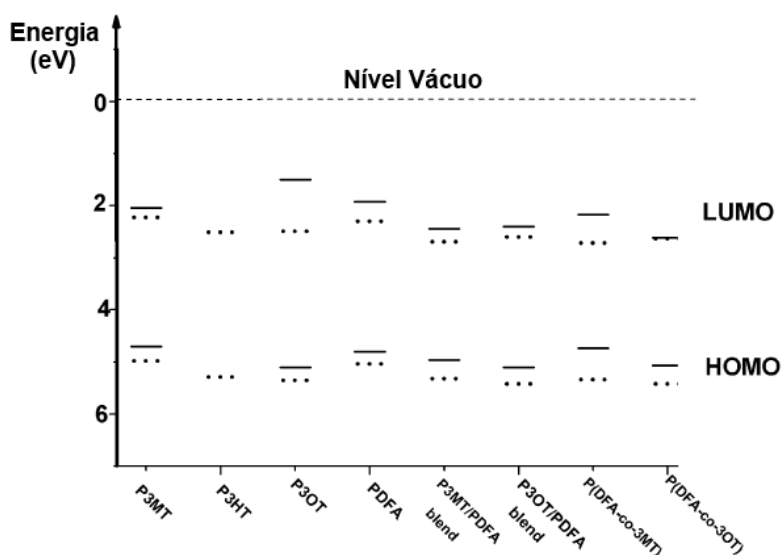
Com o intuito de estudar a estabilidade das espécies aromática, semiquinônica e quinônica, relacionada com as propriedades dos P3ATs em diferentes condições ambientais, em trabalho anterior com filmes de homopolímeros dos P3ATs e copolímeros entre os P3ATs e a polidifenilamina, PDFA, foram adotadas variáveis como a temperatura e a dopagem [BENTO *et al.*, 2012]. Nesse trabalho a PDFA foi escolhida por apresentar boa propriedade redox, comportamento electrocrômico e estabilidade ambiental [PALANIAPPAN *et al.*, 2011; DE SANTANA *et al.*, 1998]. Os filmes homo e copolimérico obtidos eletroquimicamente foram estudados utilizando a VC e as espectroscopias UV-Vis, Raman e de fotoluminescência (PL). Os parâmetros potencial de ionização (I), afinidade eletrônica (A) e energia de gap (E_g) também foram determinados devido à importância desses parâmetros na eficiência e construção dos dispositivos eletrônicos orgânicos [BENTO *et al.*, 2012].

No trabalho de Bento *et al.*, (2012), as variáveis de síntese foram a copolimerização e a variação de temperatura de síntese de 5 e 18⁰ C. Diante dos parâmetros ópticos obtidos, os autores verificaram a variação do valor de I e A dos homopolímeros através da copolimerização e constataram a influência da temperatura de síntese do material. Foi constatado pelos autores que os valores de I e A podem ser úteis em diferentes interfaces eletrodo/polímero, considerando os valores distintos de função trabalho existentes para metais

e ITO. Dos parâmetros ópticos a 5 °C, a E_g dos copolímeros P(DFA-co-3MT) e mistura P3MT/PDFA foram de 2,56 e 2,52 eV, sendo esses menores que a E_g do homopolímero (P3MT) de 2,66 eV. A 18 °C os copolímeros P(DFA-co-3MT) e mistura P3MT/PDFA apresentaram E_g de 2,62 eV, sendo abaixo da energia do homopolímero (P3MT) de 2,75 eV. No caso dos copolímeros, a 5 °C, P(DFA-co-3OT) e mistura P3OT/PDFA, apresentaram E_g de 2,46 e 2,70 eV, que estão abaixo do homopolímero (P3OT) de 3,06 eV. Os copolímeros P(DFA-co-3OT) e mistura P3OT/PDFA a 18 °C, tiveram valores de energia *gap*, 2,78 e 2,82 eV, menores que a do homopolímero (P3OT) de 2,87 eV [BENTO *et al.*, 2012].

Dentre esses filmes, pode ser considerado pelos autores que os copolímeros P(DFA-co-3MT), mistura P3OT/PDFA e P(DFA-co-3OT), sintetizados a 5 °C demonstraram menor E_g , podendo ter propriedades ópticas melhores que os homopolímeros e copolímeros sintetizados a 18 °C, comprovando a importância de se controlar condições de síntese [BENTO *et al.*, 2012]. Com os parâmetros ópticos encontrados os autores esquematizaram o diagrama de energia para os diferentes filmes gerados conforme Figura 3.11.

Figura 3.11 – Esquema do diagrama de energia para os homo e copolímeros, sintetizados a temperatura de 5 °C (—) e 18 °C (•••).



Fonte: adaptada de Bento *et al.* (2012).

Com o auxílio da espectroscopia Raman, foi possível aos autores relacionarem a diminuição da E_g dos copolímeros com a estabilidade estrutural da cadeia polimérica, em que nos copolímeros prevaleceram os segmentos quinônicos [BENTO *et al.*, 2012]. Esse resultado em conjunto com os valores de E_g encontrados para os copolímeros

foram coerentes com a literatura em que se afirma que o aumento da forma quinônica na matriz polimérica favorece a diminuição da energia de *gap* [CHENG *et al.*, 2009].

Em estudo da estabilidade da forma quinônica e semiquinônica nos polímeros no sistema ITO/PEDOT:PSS/P3ATs para utilização em camada ativa de OPVs, Batista *et al.*, 2016 obtiveram nesse sistema polímeros com espécies quinônica e semiquinônica mais estáveis com o decorrer do tempo, quando comparada a estabilidade dessas no sistema ITO/P3ATs e ITO/PEDOT:PSS [SAKAMOTO *et al.*, 2005; GARREAU *et al.*, 1999;]. Os resultados obtidos foram possíveis de serem determinados com a utilização do Raman *ex situ* e *in situ* e com a EIS, em que a estabilidade da espécie cátion radical foi verificada com o tempo quando o PEDOT:PSS e P3ATs estão no sistema ITO/PEDOT:PSS/P3ATs. Os autores ressaltaram que a estabilidade da forma semiquinônica (cátion radical) observada com o tempo é importante, pois reflete na melhoria das propriedades elétricas e ópticas das OPVs [BATISTA *et al.*, 2016].

3.4 DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS ORGÂNICOS

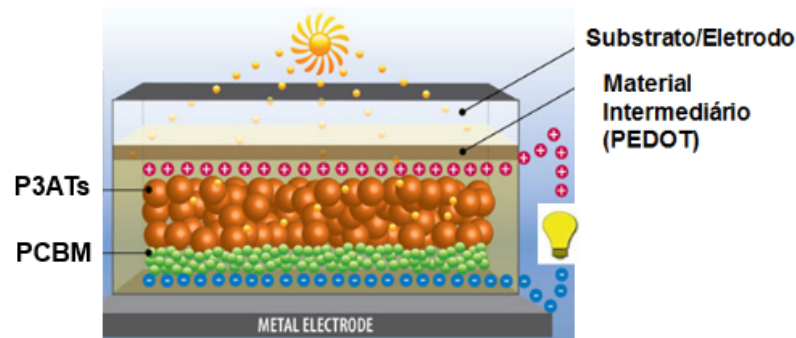
O efeito de fotocondução em compostos orgânicos foi observado pela primeira vez no ano de 1906 por Pochettino [COUTINHO, 2015]. Já o primeiro dispositivo fotovoltaico orgânico foi construído em 1993 por Sariciftici, em que a heterojunção era formada entre dois polímeros MEH-PPV e C₆₀. Os materiais orgânicos fotovoltaicos apresentam propriedades peculiares como fácil processabilidade, solubilidade em solventes orgânicos, fácil deposição sobre substrato, boas propriedades ópticas e elétricas, e ainda sua estrutura pode ser modificada conforme interesse e aplicação melhorando suas propriedades iniciais [CERVANTES *et al.*, 2014; BENTO *et al.*, 2013; CHENG *et al.*, 2009]. Essas propriedades dos compostos orgânicos os tornam materiais competitivos na fabricação de diversos dispositivos.

3.4.1 Princípio e Funcionalidade das OPVs

O principal papel da célula fotovoltaica orgânica é converter luz solar em energia elétrica. As OPVs com material orgânico apresentam uma camada ativa impressada entre dois eletrodos de diferente função trabalho, em que o eletrodo positivo é formado por um filme condutor transparente de alta função trabalho, normalmente óxido de titânio dopado com índio (ITO) e vidro intercalado com uma camada de PEDOT (com função trabalho

próxima a do ITO), uma camada de P3ATs como absorvedor de luz e doador de elétrons, uma camada de PCBM com alta afinidade eletrônica e o eletrodo negativo é formado por um metal com baixa função trabalho, por exemplo o Al [COUTINHO, 2015]. Conforme apresentado na Figura 3.12.

Figura 3.12 – Arquitetura do dispositivo fotovoltaicos



Fonte: adaptado de Cheng *et al.* (2009)

Na Figura 3.12 o funcionamento de um OPVs é resumido da seguinte forma, de início ocorre à passagem de luz pelo ITO, e um fóton é absorvido na camada ativa formada por PDOT/P3HT e PCBM, em seguida ocorre à formação e dissociação do éxciton, que é uma quase partícula gerada quando a luz é absorvida e promove um elétron do HOMO para o LUMO criando um buraco no HOMO. O par elétron-buraco pode difundir-se no material polimérico orgânico podendo sofrer dissociação ou recombinação [COUTINHO, 2015; CHENG *et al.*, 2009].

O processo de dissociação do par elétron-buraco gerando elétrons e buraco “livre” é de extrema importância em uma OPVs. Esse ocorre devido à presença de campos elétricos internos da camada ativa do dispositivo e por contatos entre moléculas de diferentes potenciais de ionização e afinidade eletrônica. Para um dispositivo fotovoltaico orgânico, a recombinação pode ser um processo prejudicial, pois pode levar a uma baixa eficiência de conversão de energia ocasionada pela fraca geração de portadores de carga e um transporte de carga desequilibrado [COUTINHO, 2015; CHENG *et al.*, 2009]. Para melhorar a fotocorrente em OPCs uma bicamada, também chamada de heterojunção, contendo uma camada ativa de polímero do *tipo-p*, transportador de buracos, e uma camada ativa do *tipo-n*, transportador de elétrons foi introduzida por Tang (1986) [CHENG *et al* 2009].

Nesse sentido as OPVs, são constituídas por uma camada ativa, formada por materiais orgânicos semicondutores, como polímeros conjugados doadores de elétrons, e

espécies com alta afinidade eletrônica, como derivados de fulereno (C_{60}) receptores de elétrons [VEERENDER *et al.*, 2014; YANG *et al.*, 2013; MORVILLO *et al.*, 2013; CHEN *et al.*, 2012; CHOCHOS *et al.*, 2011; LIN *et al.*, 2011; CHEN *et al.*, 2009]. Foram verificados por meio de estudos com as camadas ativas entre os P3ATs e o C_{60} , que devida a transferência de carga fotoinduzida no sistema P3ATs/ C_{60} , ocorre a formação de polarons positivos nos P3ATs e polarons negativos no C_{60} , propiciando à camada ativa uma melhor separação de cargas e conseqüentemente uma maior eficiência das OPVs [BHOWMIK *et al.*, 2015; BARAL *et al.*, 2011; SAKAMOTO *et al.*, 2005; MARUMOTO *et al.*, 2002; ZAKHIDOV *et al.*, 1995].

Diante disso, os P3ATs por serem altamente fotossensível têm sido utilizados como um absorvedor óptico na heterojunção, pois apresentam absorção suficiente de luz na região do visível [BOU *et al.*, 2014; CHEN *et al.*, 2012; WILKEN *et al.*, 2012; MIKROYANNIDI *et al.*, 2011; CHEN *et al.*, 2009; CHEG *et al.*, 2009; VANLAEKE *et al.*, 2006]. Além disso, os P3ATs sendo semicondutores do *tipo-p* [STENGER, 1998; MATTOSO, 1996; RAY *et al.*, 1989], apresentam em suas cadeias estruturas com cargas positivas, cátion radical (polaron) e dicátion (bipolaron) responsáveis pelo transporte de cargas positivas. Como semicondutor do *tipo-n* pode ser utilizado também o éster metílico fenil - C_{61} - ácido butírico (PCBM), que também tem a capacidade de gerar polarons e bipolarons negativos, ou seja, ânion radical e diânion, responsáveis pelo transporte de elétrons [ALLEY *et al.*, 2015; VEERENDER *et al.*, 2014; YANG *et al.*, 2013; MORVILLO *et al.*, 2013; CHEN *et al.*, 2012; FALKE *et al.*, 2011; CHOCHOS *et al.*, 2011; LIN *et al.* 2011; CHEN *et al.*, 2009; MARUMOTO *et al.*, 2002; ZAKHIDOV *et al.*, 1995].

Os dispositivos fotovoltaicos são classificados em diferentes tipos, o dispositivo de monocamada que é formado por um único material polimérico semicondutor disposto entre dois eletrodos metálicos, nesse a diferença de função trabalho dos eletrodos gera um campo elétrico interno responsável pela dissociação do par elétron-buraco e transporte de carga [DA SILVA, 2006]. O dispositivo de heterojunção bicamada e o baseado no conceito de “*bulk heterojunction*” (BHJ) são construídos por dois polímeros orgânicos, um doador e um aceitador de elétrons. Dentre essas a BHJ tem demonstrado melhores resultados, e seu funcionamento é detalhado no próximo subitem.

3.4.1.2 Dispositivos Heterojunção *Bulk* (BHJ – *Bulk heterojunction*)

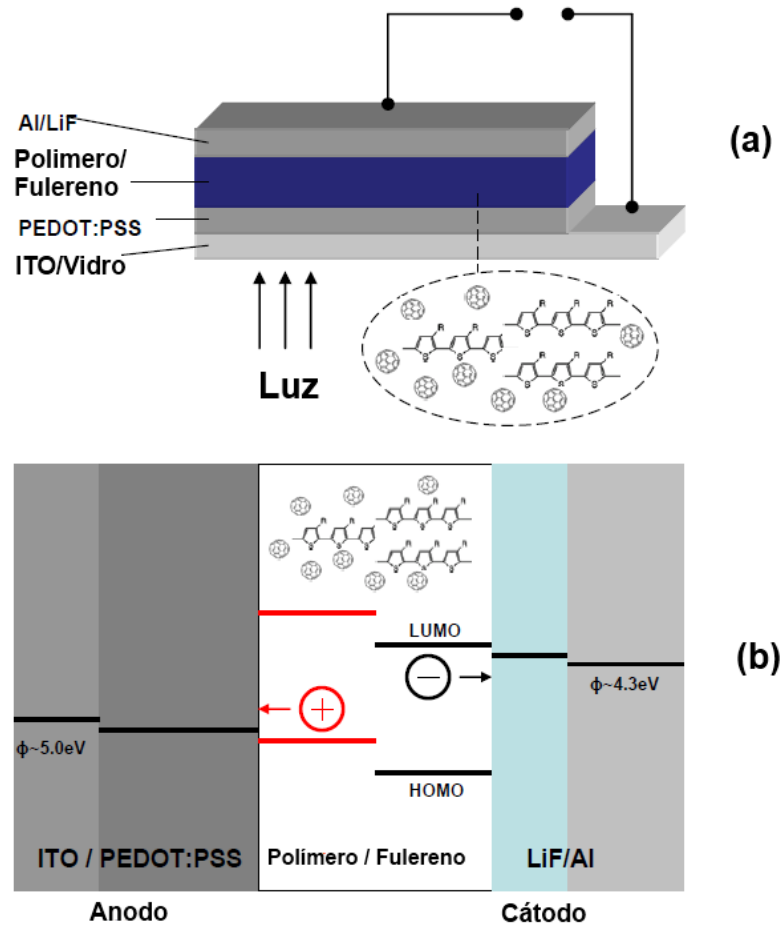
Os dispositivos de bicamadas foram desenvolvidos com o intuito de melhorar a eficiência da dissociação de cargas na camada ativa. Basicamente esse processo é favorecido devido à diferença de afinidade eletrônica e potencial de ionização entre os materiais (doador e aceitador de elétrons), assim ocorrendo a transferência de elétrons para o material de maior afinidade eletrônica e de buraco para o material de menor potencial de ionização [CHENG *et al.*, 2009; BHOWMIK *et al.*, 2015].

Em bicamadas o éxciton pode ser gerado em uma distância da interface, D-A, maior que a permitida, resultando no decaimento para o estado fundamental não atingindo assim o aceitador. Esse decaimento pode refletir na perda de fótons absorvidos e eficiência quântica. Por conseguinte, o desempenho de dispositivo bicamada heterojunção é grandemente limitado pela pequena distância necessária para que o éxciton se difunda para a interface D-A [DA SILVA, 2012; CHENG *et al.*, 2009].

Com o intuito de resolver a dificuldade na difusão do par elétron-buraco em heterojunção de bicamadas, descrito anteriormente, o conceito de heterojunção *bulk* (BHJ) foi introduzido por Yu *et al.*, (1995). Nesse conceito é utilizada uma blenda formada pelos materiais orgânicos doador e o aceitador. Na blenda as moléculas do doador e aceitador de elétrons são misturadas e o contato é aumentado, levando à melhoria do transporte de carga e na eficiência quântica em OPVs [BHOWMIK *et al.*, 2015; DA SILVA, 2012; CHENG *et al.*, 2009].

A Figura 3.13 demonstra a arquitetura e o diagrama de energia de uma célula fotovoltaica orgânica com BHJ. Na arquitetura da heterojunção a camada da mistura polímero/fulereno é imprensada entre os eletrodos ITO/PEDOT, anodo, e LiF/Al, cátodo. Por meio de experimentos de AFM e espectroscopia Raman, tem sido observado a existência de fases entre os domínios de agregados de polímeros e agregados de fulereno no filme da mistura entre esses dois materiais. O tamanho do domínio nesse caso é próximo a escala do comprimento de difusão par elétron-buraco, o que permite ao par elétron-buraco dissociar até a interface antes de sofrer a recombinação [ZHANG *et al.*, 2010; MOULE *et al.*, 2009; GAO *et al.*, 2009].

Figura 3.13 – (a) Arquitetura da OPVs – Heterojunção *Bulk* (b) diagrama de energia.



Fonte: adaptada de Zang (2010)

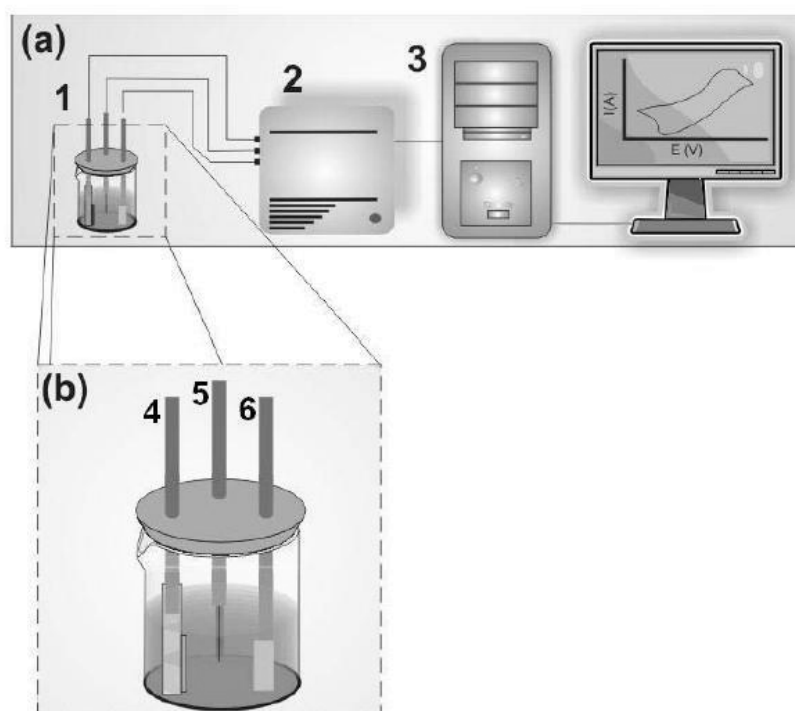
Diante do exposto, a heterojunção *Bulk* (BHJ) é a ferramenta mais adequada para a aplicação de camada ativa em OPVs [ZHANG *et al.*, 2010; MOULE *et al.*, 2009; GAO *et al.*, 2009]. Assim, os polímeros envolvidos devem apresentar propriedades que intensifiquem o processo de dissociação, melhorando a eficiência da conversão de energia, conforme descrito anteriormente. Neste trabalho não foram desenvolvidos dispositivos OPVs, mas sim gerados materiais poliméricos modificados a fim de que esses colaborem para a melhoria dos processos de fotocondução envolvidos nas OPVs.

4 SÍNTESE ELETROQUÍMICA PROCEDIMENTOS E CARACTERIZAÇÃO DOS P3ATs E SEUS DERIVADOS.

4.1 SÍNTESE ELETROQUÍMICA E VOLTAMETRIA CÍCLICA

Para a obtenção de polímeros semicondutores como os P3ATs tem se utilizado constantemente técnicas eletroquímicas. Entre as técnicas eletroquímicas utilizadas, para a geração desses filmes poliméricos, a Cronoamperometria (CA) destaca-se por sua reprodutibilidade e velocidade de processamento. A CA consiste no registro da corrente gerada (i), pela oxidação ou redução de uma espécie, devido a um potencial externo aplicado E_0 em função do tempo [GIROTTO *et al.*, 1999]. Para realizar a CA tem-se adotado como arranjo eletroquímico o esquema da Figura 4.1.

Figura 4.1 – Ilustração do esquema para a síntese eletroquímica dos P3ATs: (a) 1) célula eletroquímica, 2) potenciostato, 3) microcomputador. (b) 4) contra eletrodo, b) eletrodo de referencia 6) eletrodo de trabalho



Fonte: adaptada de Dos Reis (2009).

Na Figura 4.1, o arranjo para a CA consiste de um potenciostato modelo MQPG-01 da Microquímica e um microcomputador. O potenciostato composto por três

eletrodos sendo de trabalho (ET), de referência (ER) e auxiliar (EA) [BENTO *et al.*, 2013; MAIA *et al.*, 2013]. Todos os potenciais foram determinados com referência ao Ag/AgCl disposto em um capilar Luggin-Haber. A célula eletrolítica, Figura 3.1(b), é composta de um becker contendo os eletrodos e a solução eletrolítica formada por 0,100 mol L⁻¹ de LiClO₄ ou Et₄NBF₄ em acetonitrila (ACN). O arranjo eletroquímico esquematizado na Figura 4.1 também é utilizado para a técnica de voltametria cíclica.

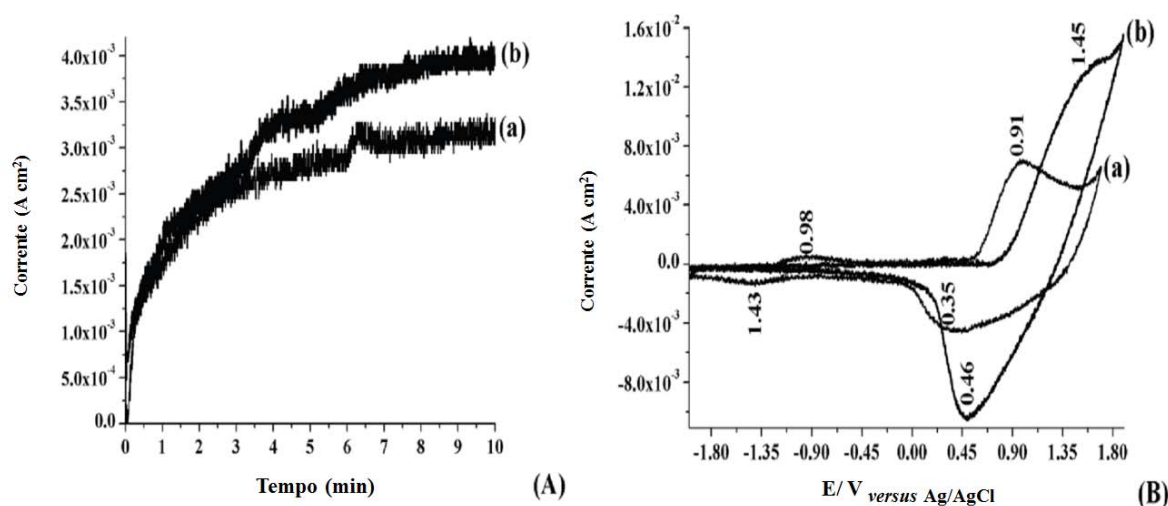
Os P3ATs e seus derivados são geralmente sintetizados na presença de ânions pouco nucleofílicos derivados de ácidos fortes, tais como ClO₄⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, AsF₆⁻ associados a cátions lítio ou tetra-alquilamônio. A natureza do ânion tem grande importância, pois influencia fortemente a morfologia, a estrutura e as propriedades eletroquímicas do polímero [NODARI *et al.*, 2010; RIOS, 2007; MICARONI, 2002; MAIA *et al.*, 2000; OLIVEIRA *et al.*, 2000].

O solvente utilizado na solução eletrolítica também exerce um forte efeito na estrutura e nas propriedades eletroquímicas dos filmes de poli(3-alkiltiofenos). Devido a isso, o solvente escolhido na polimerização deve apresentar uma constante dielétrica alta o suficiente para dissociar o eletrólito, atuando assim na condução iônica da solução eletrolítica. Geralmente, os P3ATs são preparados em solventes apróticos anidros com alta constante dielétrica e baixa nucleoficidade como acetonitrila, benzonitrila, nitrobenzeno e etc. [RIOS, 2007; MICARONI, 1997].

Os potenciais e tempo de síntese foram determinados, no decorrer desses trabalhos [BENTO, 2013; MAIA *et al.*, 2013], por meio do estudo de curvas de oxidação de corrente *versus* tempo em função de um potencial constante aplicado e da voltametria cíclica dos materiais obtidos. Na Figura 4.2 são observadas as curvas de oxidação e a voltametria cíclica do P3MT e P3OT determinados por Maia *et al.*, (2013).

Na Figura 4.2(A) as curvas de corrente *versus* tempo indicam que o processo de polimerização do filme ocorreu até o tempo de 3 min., em que é verificado o aumento da corrente, e após esse tempo ocorre um crescimento do filme sobre o eletrodo de trabalho, em que a corrente permanece contínua até o tempo de 10 min. Após a síntese Maia *et al.* (2013) observaram o comportamento eletroquímico do P3MT e P3OT conforme apresentado nos VCs da Figura 4.2(B). Os autores verificaram que os picos de oxidação e redução do P3MT e P3OT são característicos dos P3ATs, e foram próximos aos descritos na literatura [INZELT, 1989; LAPKOWSKI *et al.*, 2001;].

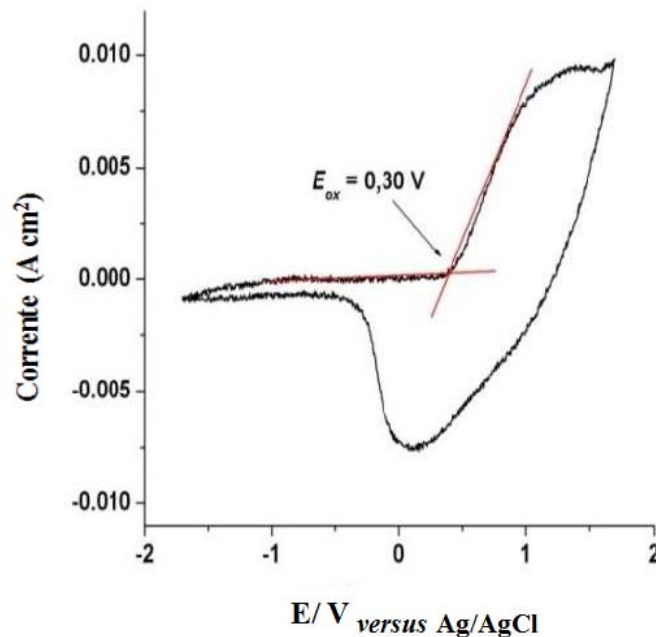
Figura 4.2 – Curva de corrente *versus* tempo da oxidação dos monômeros a) 3-metiltiofeno, $0,035 \text{ mol L}^{-1}$ e b) 3-octiltiofeno, $0,040 \text{ mol L}^{-1}$, sobre eletrodo de platina em solução de $0,100 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4$ em acetonitrila, aplicação de potenciais fixos a) $+1,55 \text{ V}$ e b) $+1,70 \text{ V}$, respectivamente; B) voltamograma cíclico dos filmes poliméricos a) P3MT e b) P3OT sobre eletrodo de platina em solução de $0,100 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4$ em acetonitrila, varredura iniciada em $-1,50 \text{ V}$ velocidade de 50 mV s^{-1} .



Fonte: adaptada de Maia *et al.* (2013)

Os voltamogramas cíclicos dos polímeros semicondutores além de caracterizar os picos de redução e oxidação, também têm sido ferramenta para a determinação do potencial de inclinação dos picos de oxidação (E'_{ox}), também chamado potencial de *onset* [NODARI *et al.*, 2010; MICARONI *et al.*, 2002]. A Figura 4.3 apresenta o voltamograma cíclico utilizado para a determinação E'_{ox} para o P3MT sintetizado em $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ a 5°C .

Figura 4.3 – Voltamograma cíclico do P3MT em 0,100 mol L⁻¹ de LiClO₄-ACN. V: 100 mV s⁻¹.



Fonte: Bento (2013)

Utilizando o método demonstrado na Figura 4.3, os potenciais de inclinação dos picos de oxidação, *onset*, (E'_{OX}), são obtidos. Com esses valores, os potenciais de ionização (I_p) podem ser determinados utilizando a expressão 4.1 [BENTO, 2013; NODARI *et al.*, 2010; MICARONI *et al.*, 2002].

Para a determinação do parâmetro potencial de ionização (I_p), foi utilizada a expressão 4.1 [NODARI *et al.*, 2010; MICARONI *et al.*, 2001].

$$I_p = (E'_{ox} + 4,4) \text{ eV} \quad (4.1)$$

Na expressão 4.1, o valor de 4,4 é o coeficiente de correção em relação ao eletrodo de referência Ag/AgCl para nível de vácuo [NODARI *et al.*, 2010; MICARONI *et al.*, 2002].

Os valores determinados de I_p , com a VC e expressão 4.1, e de E_g , determinado com o comprimento máximo de absorção (Figura 4.5) dos polímeros semicondutores, foram utilizados na expressão 4.2 para a determinação de A .

4.2. ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINESCÊNCIA (PL) E UV-VIS

Experimentos ópticos como os P3ATs tem demonstrado que as formas de linha da sua absorção e emissão são afetadas por empilhamento π . Assim as espectroscopias UV-Vis e PL fornecem muitas informações a respeito do empilhamento π nesses polímeros, como a sua extensão, uniformidade e comprimento de conjugação intracadeia [GAO *et al.*, 2013; CARACH *et al.*, 2013; SPANO, 2005].

Carach *et al.* (2013) em trabalho com o P3HT e PCBM com o auxílio das técnicas UV-vis e PL em conjunto com as espectroscopias Raman, RMN e FTIR verificaram, em diferentes condições de processamento desses polímeros, como a desordem pode afetar a morfologia e estrutura eletrônica desses filmes. Os autores comprovaram que essas técnicas, quando consideradas coletivamente, são eficazes e sensíveis para a compreensão de mudança na conjugação π ao longo da matriz polimérica desses materiais.

Nesse sentido é importante para este trabalho conhecer a aplicabilidade das técnicas UV-Vis e PL na investigação estrutural dos P3ATs diante de variações ópticas e elétricas, buscando informações importantes para aperfeiçoar o desempenho de dispositivos.

4.2.1 Espectroscopia de Absorção UV-Vis

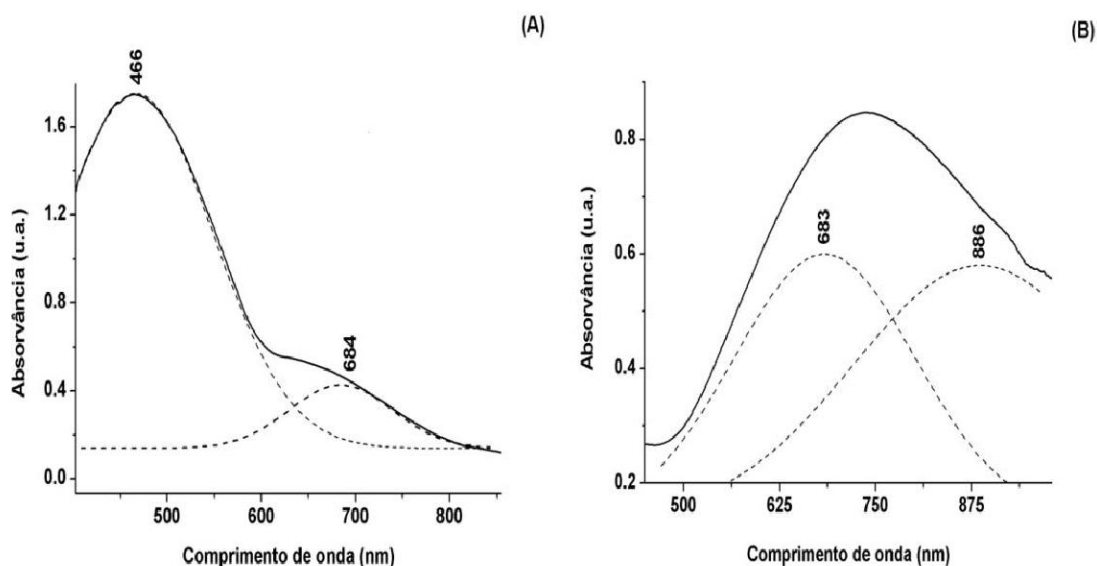
A espectroscopia de absorção no UV-Vis refere-se aos fenômenos de absorção da radiação com energia (ou λ) na região do ultravioleta e visível, sendo, portanto uma técnica relativa às transições eletrônicas. A radiação é absorvida por uma molécula quando a sua energia é igual à energia requerida para que a transição eletrônica ocorra. A radiação UV ou visível corresponde à energia de excitação dos elétrons mais externos. A excitação promove a transição de um elétron de um orbital molecular ocupado para um orbital desocupado mais energético [SKOOG *et al.*, 2006].

A técnica de espectroscopia UV-Vis tem sido utilizada para a obtenção de espectros de absorção dos P3ATs, voltada para o estudo das propriedades ópticas e estruturais desses polímeros. Quando esses polímeros sofrem modificações mediante os processos de síntese, dopagem e desdopagem, os espectros de absorção UV-Vis são muito utilizados na caracterização da matriz polimérica formada pelas espécies aromática, cátion radical e dicátion responsáveis pelas propriedades ópticas e elétricas do material formado [CERVANTES *et al.*, 2014; MAIA *et al.*, 2013; DE SANTANA *et al.*, 2013; CERVANTES *et al.*, 2013; HOIER *et al.*, 1992; SUN *et al.*, 1991].

Em estudos da absorção UV-Vis do P3OT, Kondratieva *et al.*, (2008) observaram nos espectros bandas em 450 nm e 780nm correspondentes energia de *gap* do polímero, resultado da transição π - π^* e a espécie dication, respectivamente. Outros autores também constataram essas bandas por espectroscopia UV-Vis nos estudos dos P3ATs [BENTO, 2013; SUN *et al.*, 1991].

Na Figura 4.4 são apresentados os espectros de absorção obtidos em estudo anterior para filmes de P3MT sintetizados sobre Pt no estado dopado e desdopado [BENTO, 2013].

Figura 4.4 – Espectro UV-Vis deconvoluído do filme de P3MT em (A) 0,100 mol L⁻¹ LiClO₄-ACN a 5 °C, reduzidos, e em (B) 0,100 mol L⁻¹ Et₄NBF₄-ACN a 18 °C, oxidado.



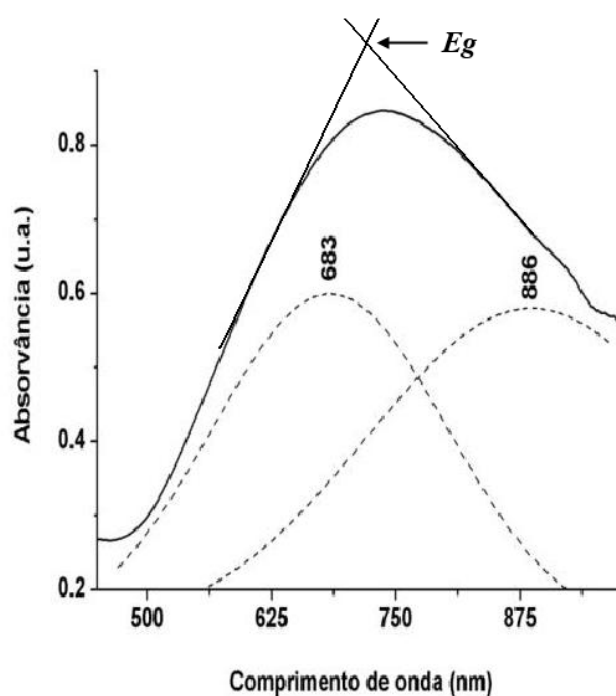
Fonte: Bento (2013)

Na deconvolução do espectro de absorção do filme de P3MT como preparado, na Figura 4.4(b), foram verificadas duas bandas em 683 e 886 nm referentes as espécies cátion radical e dication, respectivamente. Após a desdopagem do filme de P3MT observa-se na Figura 4.4 (a) uma banda intensa em 486 nm referente a espécie aromática e uma banda remanescente em 684 nm referente ao cátion radical. Desse resultado foi concluído que a temperatura de síntese e o eletrólito influenciaram na estabilidade do cátion radical ao longo da cadeia polimérica do P3MT mesmo após sua desdopagem [BENTO, 2013].

Bento *et al.* (2012) utilizaram a espectroscopia UV-Vis para a determinação de parâmetros ópticos para os filmes dos homopolímeros e copolímeros dos P3ATs e PDFA em função do eletrólito e temperatura da síntese eletroquímica. Eles observaram mudança nos valores da E_g e A . No trabalho com P3MT, Mazur *et al.* (2005) por meio da espectro-eletroquímica estudou a variação estrutural do polímero com a dopagem e desdopagem eletroquímica, os autores verificaram a ocorrência da banda em 520 nm no potencial de -0,30 V e após a aplicação de +0,50 V bandas em 518 e 843 nm, e com a aplicação de +0,70 V a banda em 850 nm surgiu.

Além da caracterização dos P3ATs, a técnica de UV-Vis tem contribuído para a determinação da E_g . Assim, para a determinação da E_g tem-se utilizado o método conhecido na literatura em que se determina o comprimento máximo de absorção dos filmes poliméricos, Figura 4.5 [CERVANTES *et al.*, 2013; BENTO *et al.*, 2012; NODARI *et al.*, 2010; MICARONI *et al.*, 2002].

Figura 4.5 – Método para a determinação da E_g pelo máximo do espectro de absorção do P3MT.



Fonte: adaptada de Bento (2013)

Com os valores de I_p e E_g é possível obter valores da afinidade eletrônica (A) utilizando a expressão 4.2 [NODARI *et al.*, 2010; MICARONI *et al.*, 2002;].

$$A = I_p - E_g \quad (4.2)$$

4.3.2 Espectroscopia de Fotoluminescência (PL)

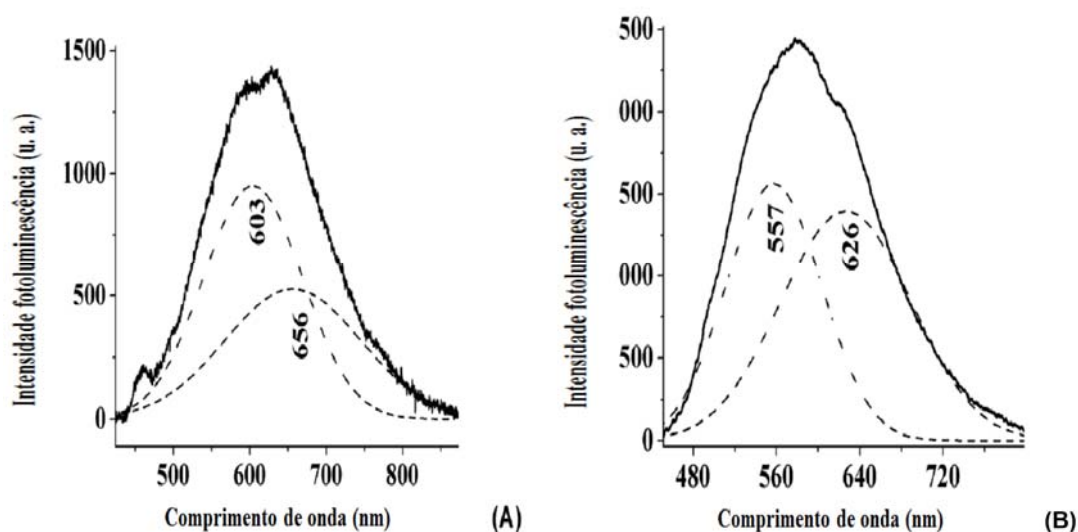
A espectroscopia de fotoluminescência (PL) por sua vantagem na caracterização de materiais poliméricos orgânicos, por meio das emissões desses, tem sido uma ferramenta muito divulgada para a compreensão do comportamento elétrico e óptico de novos materiais [MAIA *et al.*, 2013; CERVANTES *et al.*, 2012; VALEUR, 2001; HUANG *et al.*, 2007; VACHA *et al.*, 1997]. No processo de fotoluminescência a luz incide sobre um meio, onde é absorvida gerando um excesso de energia no material, em um efeito chamado de foto-excitação. A foto-excitação faz com que os elétrons do material sofram transições para estados excitados com energias maiores que as dos estados de equilíbrio. Quando esses elétrons retornam aos seus estados de equilíbrio o excesso de energia é emitido do material emitindo luz [RODRIGUES *et al.*, 2012]. Portanto, o fenômeno da fotoluminescência consiste na emissão de luz de um material depois da absorção de um fóton com energia $h\nu$.

Quando se trata de polímeros conjugados, a PL é melhor compreendida em termos dos orbitais moleculares ou bandas π e π^* [RODRIGUES *et al.*, 2012; THERÉZIO, 2009]. Várias são as pesquisas voltadas para a utilização da PL no estudo das características estruturais de polímeros como os P3ATs [TEREZIO *et al.*, 2011; DOS REIS *et al.*, 2011; SINGH *et al.*, 2005; WANG *et al.*, 1996].

Em estudo espectroscópico dos filmes poliméricos de P3MT e P3OT sintetizados eletroquimicamente, Maia *et al.* (2013) utilizou da técnica de PL para verificar a estabilidade das cadeias pristinas e cadeias mistas (estruturas puras e não puras). Com a deconvolução dos espectros de emissão das amostras como preparadas, os autores observaram duas contribuições: em 603 e 656 nm para o P3MT, e 557 nm e 626 nm para o P3OT conforme Figura 4.6.

Diante dos dados observados na literatura [CARACH *et al.*, 2013] e com o auxílio da espectroscopia Raman, as bandas de emissão, Figura 4.6, obtidas em 603 e 557 do P3MT e P3OT respectivamente, foram relacionadas, por Maia *et al.* (2013), às cadeias mistas dos P3ATs.

Figura 4.6 – Espectros de emissão dos filmes de (A) P3MT e (B) P3OT sintetizados sobre Pt.



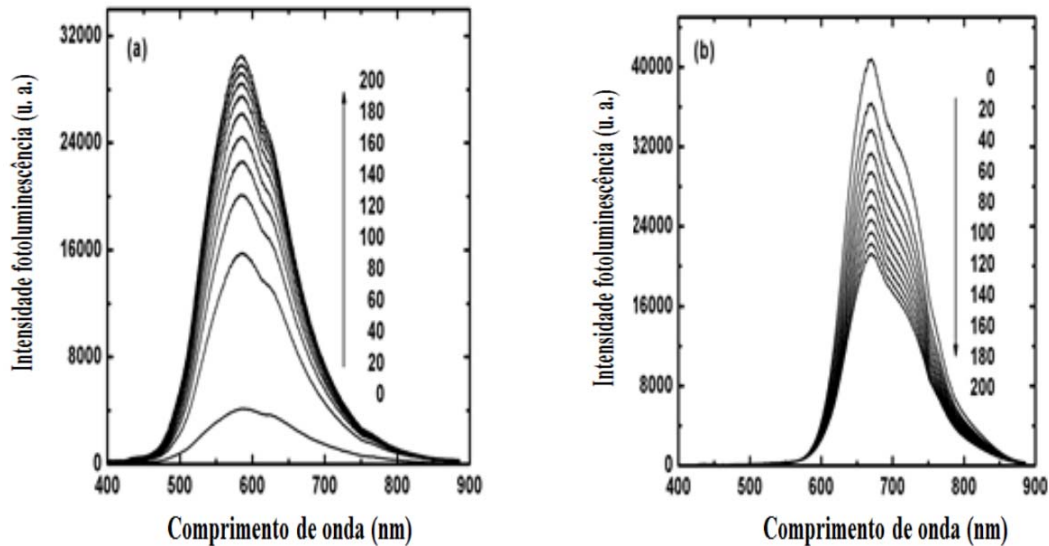
Fonte: Maia *et al.* (2013)

A técnica de PL também tem contribuído com o estudo da estabilidade estrutural dos polímeros conjugados diante da fotodegradação [BENTO *et al.*, 2014; GAO *et al.*, 2013]. No estudo óptico comparativo entre o P3OT-E (não prístina), eletroquímico, e P3OT-Q (prístina), químico, os comportamentos desses polímeros com o tempo de fotoirradiação foram observados [BENTO *et al.*, 2014].

Na Figura 4.7 são apresentados os espectros dos comportamentos de fotoluminescência (PL) dos polímeros P3OT-E e P3OT-Q sobre platina em $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ $\text{LiClO}_4\text{-ACN}$ nos tempos de fotoirradiação de 0 a 200 min [BENTO *et al.*, 2014].

Foi observado por Bento *et al.* (2014) nos espectros do P3OT-E, Figura 4.7(a) um aumento considerável na intensidade do sinal de PL, causado pela irradiação contínua da amostra. Já o comportamento dos espectros do P3OT-Q, Figura 4.7(b), submetido às mesmas condições de temperatura, pressão e no mesmo tempo de fotoirradiação do P3OT-E, demonstrou um decréscimo do sinal PL [BENTO *et al.*, 2014].

Figura 4.7 - Espectros de emissão com o tempo de fotoirradiação de 0 a 200 min (a) P3OT-E sintetizado eletroquimicamente e (b) P3OT-Q obtido quimicamente.

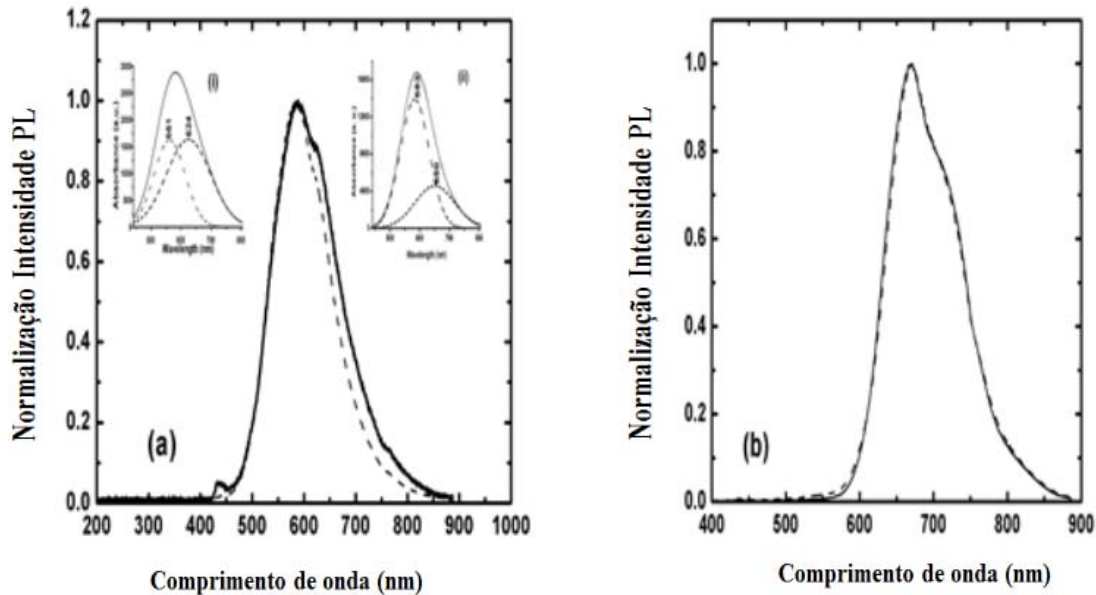


Fonte: Bento *et al.* (2014)

Com a observação dessas variações os autores apresentaram na Figura 4.8 espectros de PL normalizados em intensidade e deconvoluídos.

Na Figura 4.8(a) são observados os espectros de PL (normalizadas em intensidade) obtidos antes e depois de 200 min de fotoirradiação para o P3OT-E. No *inset* são demonstrados também os espectros deconvoluídos, o qual foi bem representado pela soma de duas bandas de emissão centradas em 583 nm e 650 nm, respectivamente (*inset* (i)). Essas bandas não sofrem deslocamento em comprimento de onda durante o processo de irradiação. Porém, foi observado pelos autores o aumento significativo na intensidade da banda em 583 nm em relação à banda em 650 nm (*inset* (ii)) e a variação na forma espectral da curva de PL provocada pela ação contínua do laser. Pode-se observar que o sinal de PL no lado de maiores comprimentos de onda se torna relativamente menos intenso devido à fotoirradiação. No entanto, quando os autores fizeram a mesma comparação entre as curvas de PL normalizadas do P3OT-Q, antes e depois de 200 min de fotoirradiação, não observaram qualquer variação espectral, conforme mostrado na Figura 4.8(b).

Figura 4.8 - Espectros PL normalizados obtidos antes (—) e depois (---) de 200 min de fotoirradiação de; (a) P3OT-E apresentando o *insert* dos espectros deconvoluídos em 583 e 650 nm, (i) antes e (ii) depois da irradiação por 200 min; e (b) P3OT-Q.



Fonte: adaptada de Bento *et al.* (2014)

Diante desses resultados Bento *et al.* (2014) concluíram que a fotoirradiação nos filmes P3ATs pode causar uma modificação estrutural na cadeia do material eletroquimicamente polimerizado. Assim, para o P3OT-E submetido a irradiação com o tempo, os autores observaram que ocorreu a predominância das cadeias mistas.

4.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Se uma onda eletromagnética atinge a superfície de um meio, uma fração da luz é retida enquanto que o resto é transmitido para dentro do material. Da parcela da radiação transmitida através da superfície, uma fração dessa radiação é absorvida na forma de calor e outra é retransmitida na forma de luz espalhada. A luz emergente apresenta uma pequena parcela composta de frequências diferentes daquela que incidiu. O processo responsável por esse fenômeno recebe o nome de espalhamento Raman [RODRIGUES *et al.*, 2012].

Os processos deste espalhamento inelástico podem ser classificados de duas formas: se a frequência da radiação espalhada for menor que a frequência da radiação incidente, o processo de espalhamento absorve energia, que é retirada do campo de radiação e

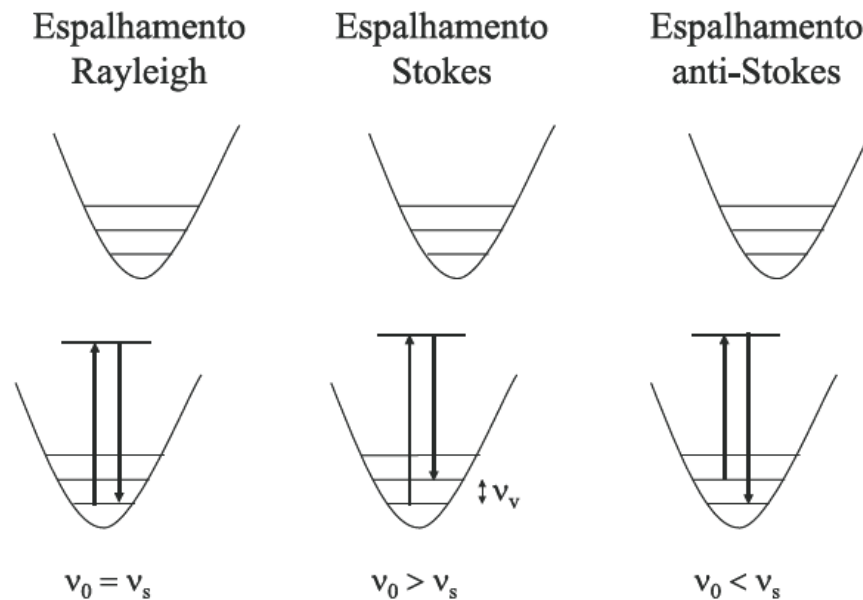
transformada no meio espalhador. Esse espalhamento é denominado *Stokes*. Por outro lado, se a radiação espalhada tiver frequência maior que a da radiação incidente, o processo de espalhamento cedeu energia, que foi retirada do meio espalhador e transformada em energia do campo de radiação. Esse espalhamento recebe o nome de *anti-Stokes* [SALA, 1995; MILLEN *et al.*, 2005].

Dessa forma no espalhamento Raman *Stokes*, um fóton de energia $h\nu_0$ interage com a molécula no estado vibracional fundamental, E_1 , levando-a a um estado intermediário, E_i , (não necessariamente um nível energético da molécula) e é espalhado com energia $h(\nu_0 - \nu_v)$, em que frequência vibracional corresponde à transição $E_2 - E_1 = h\nu$. No Raman *anti-Stokes*, por sua vez, o fóton incidente interage com a molécula no nível vibracional excitado, por exemplo, E_2 . Se o fóton incidente sofrer uma colisão puramente elástica será espalhado com a mesma frequência, originando a radiação *Rayleigh* [SALA, 1995; MILLEN *et al.*, 2005]. A frequência vibracional é obtida da diferença entre a frequência da radiação incidente e a espalhada, transpondo para a região do visível informações que seriam obtidas na região do infravermelho [SALA, 1995; MILLEN *et al.*, 2005], Figura 4.9.

Se a energia da radiação excitante coincidir ou se aproximar da energia de uma transição eletrônica permitida da molécula há a intensificação do sinal espalhado. Esta intensificação, porém, é seletiva e não tem a mesma magnitude para todas as bandas, podendo este ganho de intensidade chegar a cinco ordens de grandeza. Este tipo de intensificação é chamado de efeito Raman ressonante [MILLEN *et al.*, 2005].

A espectroscopia Raman, e particularmente o efeito Raman ressonante, são técnicas muito utilizadas dentro da ciência dos polímeros, podendo prover informações, por exemplo, sobre a taticidade, a ordem/desordem molecular, o mecanismo de polimerização, a estrutura conformacional, transições de fase e, no caso de polímeros ou copolímeros coloridos, é possível determinar a natureza de segmentos da cadeia polimérica [MILLEN *et al.*, 2005].

Figura 4.9 - Esquema do espalhamento elástico (*Rayleigh*) e inelástico (*Stokes e anti Stokes*) ν_0 , ν_s e ν_v são as frequências (que são proporcionais as energias) da radiação excitante, da radiação espalhada e da transição vibracional, respectivamente.



Fonte: Millen *et al.* (2005)

Com isso, coletando a radiação espalhada de um material previamente iluminado e tendo em conta a geometria de espalhamento empregada no experimento, podemos obter as frequências dos modos vibracionais do material a partir das diferenças entre os espectros da radiação incidente e espalhada. Um espectro Raman mostra, em seu eixo das abscissas, a diferença entre o número de onda da radiação incidente e espalhada - chamada de deslocamento Raman - cuja unidade e convencionalmente expressa em unidades de inverso de centímetros (cm^{-1}). No eixo das ordenadas aparece a intensidade espectral, usualmente representada em unidades arbitrárias (u.a.) dependentes de parâmetros experimentais.

Em conjunto com a PL e UV-Vis, a espectroscopia Raman é uma técnica essencial para a sondagem de níveis de energia de átomos ou moléculas. Ela nos fornece uma medida direta das energias dos modos normais de oscilação de um meio, que por sua vez, dependem intrinsecamente das interações entre os átomos constituintes. Assim, o espectro vibracional de um dado material será significativamente modificado quando na presença de alterações composicionais e estruturais como interdifusão atômica, efeitos de estresse e confinamentos quânticos, fatos que possibilitam que a espectroscopia Raman seja utilizada para o estudo dessas propriedades [RODRIGUES *et al.*, 2012].

Diante da aplicabilidade da espectroscopia Raman para a obtenção de informações referente às transições vibracionais da molécula, esta técnica contribui para a caracterização dos P3ATs e para a compreensão das variações estruturais das cadeias poliméricas dos P3ATs, movidas pelas oscilações da estabilidade de espécies aromáticas, cátion radical e dicátion [LOUANR *et al.*, 1999].

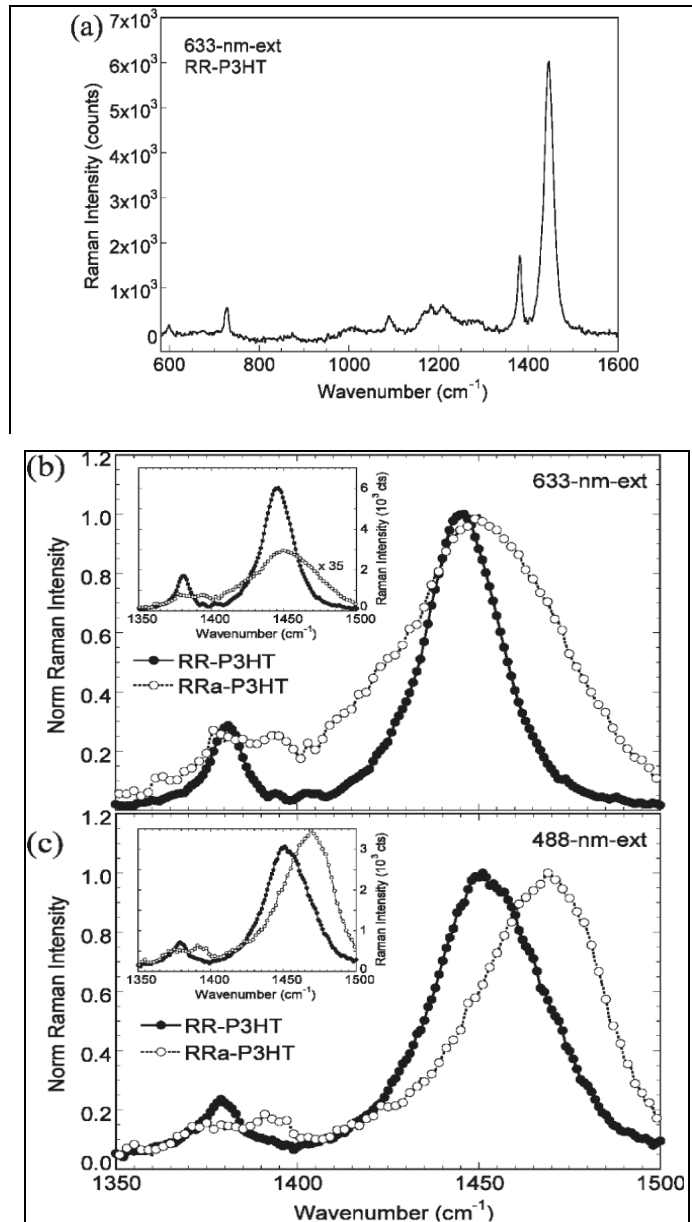
Tsoi *et al.* (2011) utilizaram a espectroscopia Raman em estudo da desordem molecular na matriz polimérica do P3HT regiorandom (RRa-P3HT) (regioregularidade 1:1 (cabeça-cabeça):(cabeça-calda) ligando regioisômeros) em comparação ao polímero de referencia regioregular P3HT (RR-P3HT). Assim como descrito na literatura, o autor obteve o espectro Raman com bandas características às dos P3ATs [WOOD *et al.*, 2013; DE SANTANA *et al.*, 2013; CERVANTES *et al.*, 2012; BAIBARAC *et al.*, 1998; LOUARN *et al.*, 1992].

Na Figura 4.10 são observados os espectros Raman para o RR-P3HT e RRa-P3HT obtidos por Tsoi *et al.* (2011) nas radiações excitantes 633 e 488 nm. E também os espectros Raman da região entre 1350-1500 cm^{-1} referente aos modos do anel tiofenico.

Na Figura 4.10(a), no espectro Raman do RR-P3HT são observadas as bandas em aproximadamente 1445 cm^{-1} (modo estiramento simétrico C=C), 1381 cm^{-1} (modo estiramento C-C no anel), 1208 cm^{-1} (modo estiramento C-C entre anéis), 1180 cm^{-1} (aos modos flexão C-H e modo estiramento C-C entre anéis), e 728 cm^{-1} (modo deformação C-S-C). Entre esses modos Raman, os relativos às frequências 1445 e 1381 cm^{-1} da cadeia polimérica do P3HT foram foco de estudo, pois esses são sensíveis a deslocalização dos elétrons- π , ou seja, às alterações sofridas no anel tiofeno dos P3ATs [DE SANTANA *et al.*, 2013; WOOD *et al.*, 2013; CERVANTES *et al.*, 2012; TSOI *et al.*, 2011].

Os espectros Raman da Figura 4.10(b) e (c) apresentam banda característica ao anel tiofênico do RR-P3HT e Ra-P3HT em duas radiações 488 e 633 nm. Nas duas radiações o estiramento simétrico C-C não foi sensível. Na Figura 4.10(b) o espectro do filme RRa-P3HT obtido em 633nm demonstrou-se largo e menos intenso que o espectro do RR-P3HT. Essa maior intensidade (*inset* 4.10(b)) foi devido à absorção do RR-P3HT ser próxima a radiação excitante, que provoca o efeito Raman pré-ressonante intensificando seu sinal [TSOI *et al.*, 2011].

Figura 4.10 - (a) espectro Raman do filme fino RR-P3HT obtido com excitação em 633 nm. (b) espectro Raman normalizado (modos C=C e C-C) dos filmes finos de RR-P3HT e RRa-P3HT obtido com excitação em 633 nm. Os espectros como obtido foram apresentados no inset. A intensidade do espectro do filme fino de RRa-P3HT teve um aumento de 35 vezes para melhor visualização. (c) espectro Raman normalizado (modos C=C e C-C) dos filmes finos de RR-P3HT e RRa-P3HT obtido com excitação em 488nm. Os espectros como obtidos no *inset*.



Fonte: Tsoi *et al.* (2011)

Na Figura 4.10(c) nos espectros Raman com radiação em 488 nm (*inset* 4.9(c)) os espectros do RRa-P3HT e RR-P3HT foram próximos em intensidade. Porém, o

deslocamento Raman do RRa-P3HT em relação ao do RR-P3HT foi maior nessa radiação, de $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$. Os autores constataram que essas variações estão relacionadas à diferença no comprimento de conjugação que reflete no grau de organização molecular entre os filmes [TSOI *et al.*, 2011].

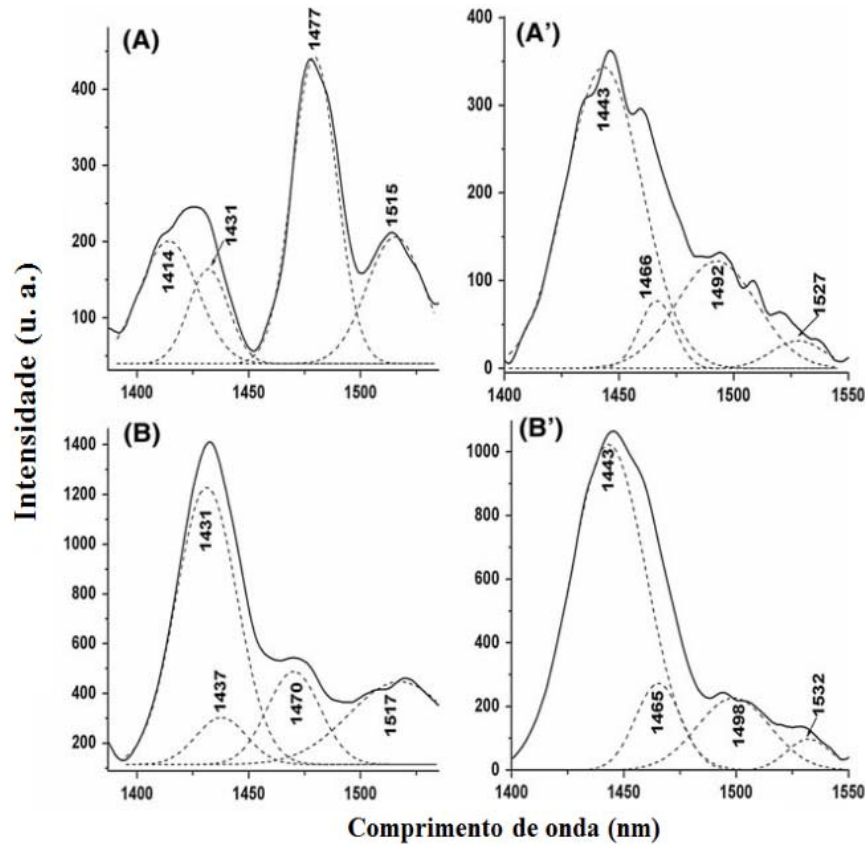
Em trabalho com filmes de P3MT e P3OT sintetizados eletroquimicamente sobre platina, em diferentes eletrólitos e temperatura, De Santana *et al.* (2013) obtiveram espectros Raman semelhantes ao de Ysoi *et al.* (2011) e Louar *et al.* (1993). As frequências observadas nos espectros Raman por De Santana *et al.* (2013), foram 720 e 722, 984 e 1094, 1186–1210 e 1160–1210, 1360 e 1372, 1454 e 1450, 1520 e 1522 cm^{-1} , atribuídas a deformação C–S–C, estiramento C–C_{subst.}, estiramento C–C_{entre-anéis}, estiramento C–C_{anel}, C=C_{anel} e estiramento assimétrico C=C_{anel} respectivamente.

Os autores estudaram as variações estruturais dos polímeros diante das diferentes condições de síntese por meio da observação da região do espectro Raman 1300–1500 cm^{-1} . Região essa relativa aos modos vibracionais do anel tiofênico, modos esses sensíveis as alterações sofridas na matriz polimérica [DE SANTANA *et al.*, 2013; WOOD *et al.*, 2013; CERVANTES *et al.*, 2012; TSOI *et al.*, 2011].

Na Figura 4.11, são apresentados os espectros Raman *ex situ* deconvoluídos dos filmes de P3MT e P3OT, como obtidos em potenciais anódicos em LiClO_4 , a 5 e 18 °C, utilizando a radiação excitante 532 nm.

É observado nos espectros Raman deconvoluídos, Figura 4.11, que além das bandas em frequências características do anel tiofênico, como discutido anteriormente, ocorreram o alargamento e deslocamento destas bandas e o surgimento de novas bandas em diferente temperatura e eletrólito. Foi considerado, pelos autores, que a banda entre 1476–1477 cm^{-1} pode ser característica da espécie cátion radical e a banda em torno de 1431–1437 e 1428–1465 cm^{-1} característica da espécie dicátion. Com as variações da estabilidade das espécies cátion radical e dicátion diante das intensidades observadas, os autores afirmaram que a temperatura de síntese e a natureza do eletrólito demonstraram serem variáveis experimentais importantes para fixar esses segmentos e que a espectroscopia Raman é uma ferramenta apropriada nesse estudo [DE SANTANA *et al.*, 2013].

Figura 4.11 – Deconvolução espectro Raman *ex situ* região 1300-1570 cm^{-1} (A) P3MT e (A') P3OT gerado em LiClO_4 a 5 $^\circ\text{C}$; (B) P3MT e (B') P3OT gerado em LiClO_4 a 18 $^\circ\text{C}$.



Fonte: adaptada De Santana *et al.* (2013)

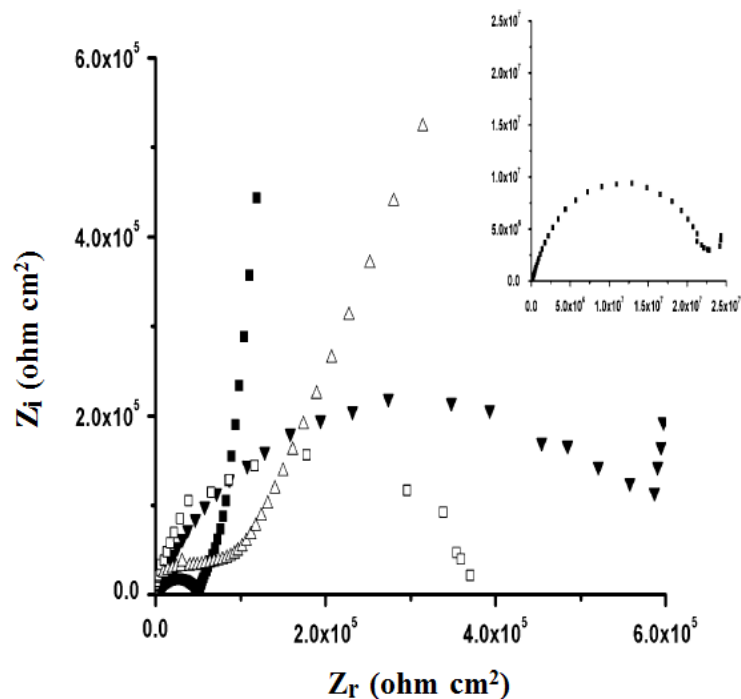
4.5 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE).

A EIE é uma análise de grande importância e muito utilizada entre as técnicas eletroquímicas. Com ela podem ser analisados vários sistemas, como por exemplo, eletrodos cobertos com filmes poliméricos eletroativos, soluções contendo líquidos imiscíveis, eletrodos íon-seletivos, eletrodos cobertos com filmes finos de óxidos inorgânicos, etc. A EIE fornece informações referentes as diferentes constantes de tempo associadas aos processos eletroquímicos que ocorrem nas interfaces de um eletrodo. A técnica consiste em aplicar uma perturbação senoidal de tensão ao sistema, de pequena amplitude e de frequência ω , gerando assim uma corrente AC provocada por um potencial $E_{sen}(\omega t)$ que, de acordo com a Lei de Ohm, origina a impedância, $Z = [\Delta E_{sen}(\omega t)]/i$ [GIROTTI *et al.*, 1999; MACDONALD *et al.*, 1992]

A compreensão de processos de transferência de carga dos materiais poliméricos semicondutores é de extrema importância, tanto para o entendimento dos fatores que influenciam suas propriedades eletrônicas quanto para suas aplicações [MACDIARMID *et al.*, 2001]. A EIE surge como resposta para a caracterização desses polímeros semicondutores, bem como para a determinação e compreensão das propriedades elétricas em uma ampla faixa de frequência [BARSOUKOV *et al.*, 2005] proporcionando informações sobre as diferentes constantes de tempo associadas aos processos eletroquímicos que ocorrem nas interfaces de um eletrodo [BENTO *et al.*, 2013; GIROTTI *et al.*, 1999].

Em trabalho anterior, foi realizado por nosso grupo um estudo comparativo entre os P3ATs e copolímeros com a PDFA utilizando a espectroscopia de impedância eletroquímica [BENTO *et al.*, 2013]. Nesse trabalho os filmes homopoliméricos e copoliméricos foram sintetizados eletroquimicamente sobre eletrodo de fio de platina. Na Figura 4.12 estão apresentados os diagramas de Nyquist, curvas Z_i vs Z_r , dos filmes sobre platina em $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{LiClO}_4\text{-ACN}$ obtidos em potencial de circuito aberto (OCP).

Figura 4.12 - Diagramas de Nyquist obtidos em OCP para os seguintes filmes depositados sobre platina em $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{LiClO}_4\text{-ACN}$: (\square) P3MT, (\blacksquare) CP3MT, (\triangle) P3OT e (\blacktriangledown) CP3OT. A Figura em destaque apresenta o semicírculo do P3OT.

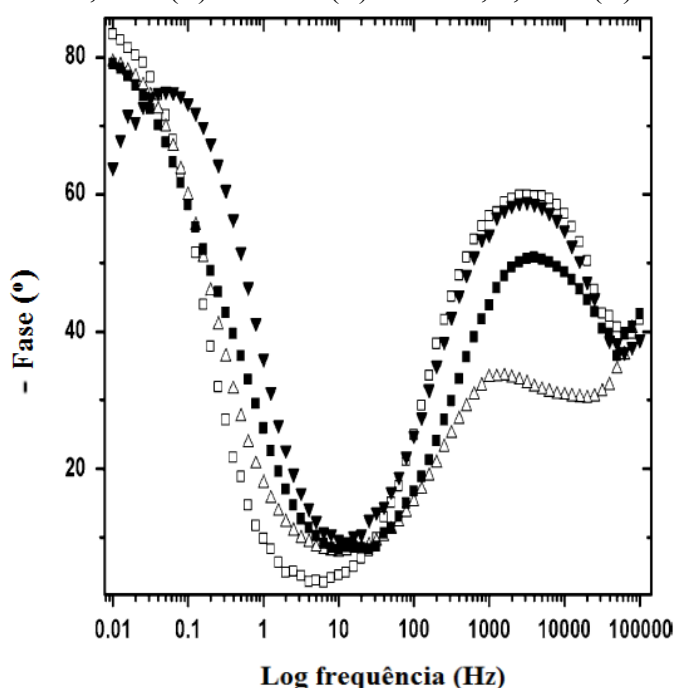


Fonte: adaptada de Bento *et al.* (2013)

Na Figura 4.12 são observadas variações nos diâmetros dos semicírculos que corresponderam às alterações nas resistências à transferência de carga (R_{TC}) dos sistemas formados. Os semicírculos não foram perfeitos e essas imperfeições observadas podem refletir possíveis dependências da frequência na condutividade e na constante dielétrica [JANSHOFF *et al.*, 2007; CARVALHO *et al.*, 2006; BARSOUKOV *et al.*, 2005; SHARMA *et al.*, 2001; LI *et al.*, 1998]. Diante dos diagramas de Nyquist, Figura 4.12, foram determinados os valores de resistências a transferência de carga (R_{TC}) dos filmes. Os valores de R_{TC} aumentam na seguinte sequência: CP3MT < P3MT < CP3OT < P3OT. Bento et al. (2013) com a espectroscopia Raman relacionaram essa sequência às diferentes estabilidade dos seguimentos cátion radical, dicátion e aromática na matriz polimérica.

Outra representação dos dados de EIE determinados para os homopolímeros e copolímeros, neste trabalho anterior, é o diagrama de Bode-Fase, Figura 4.13.

Figura 4.13 – Diagrama de Bode-Fase em 0,100 mol L⁻¹ de LiClO₄-ACN obtido em diferentes potenciais: 0,65 V (□) P3MT e (■) CP3MT, 0,84 V (Δ) P3OT e (▼) CP3OT



Fonte: adaptada de Bento *et al.* (2013)

Na Figura 4.13, analisando os diagramas de Bode-Fase que foram gerados simultaneamente aos de Nyquist, e pelos semicírculos imperfeitos demonstrados na Figura 4.12, são constatadas duas constantes de tempo. Esse resultado indicou que o processo ocorreu em duas etapas, e de acordo com a literatura [DE SANTANA *et al.*, 2013; BENTO *et al.*, 2012]

e com o auxílio da espectroscopia Raman, os autores relacionaram as duas constantes de tempo com oscilações das espécies cátion radical e dicátion na matriz polimérica responsáveis pelos processos de condução polarônica e bipolarônica, respectivamente [BENTO *et al.*, 2013].

5 A INFLUÊNCIA DE DIFERENTES ELETRÓLITOS NAS PROPRIEDADES ÓPTICAS E ELÉTRICAS DOS FILMES POLIMÉRICOS DOS POLI(3-ALQUILTIOFENOS) SINTETIZADOS ELETROQUÍMICAMENTE SOBRE PLATINA

5.1 INTRODUÇÃO

Em pesquisas voltadas para a melhoria das propriedades de filmes poliméricos em interfaces, o tipo do contra-íon do dopante tem sido um dos focos de estudo, em que a interferência na permeabilidade e seletividade do íon na eficiência do transporte de carga em um polímero é analisada [CERVANTES *et al.*, 2013; BOROLE *et al.*, 2002; DING *et al.*, 2001; MACDIARMID *et al.*, 2001].

Sabendo que a adição de dopantes às cadeias poliméricas por meio do eletrólito produz mudanças nas propriedades eletrônicas, elétricas, magnéticas e ópticas dos P3ATs [MACDIARMID, 2001; FEAST *et al.*, 1996], esta etapa do trabalho teve como objetivo o estudo elétrico, óptico, espectroscópico e morfológico dos filmes hopoliméricos de P3MT, P3HT e P3OT e copolimérico entre esses P3ATs sintetizados eletroquimicamente e analisados em dois eletrólitos: LiClO₄-ACN ou Et₄NBF₄-ACN.

5.2 MATERIAIS E MÉTODOS

5.2.2 Reagentes

Os monômeros, 3-metiltiofeno (C₅H₇S), 3-hexiltiofeno (C₁₀H₁₆S) e 3-octiltiofeno (C₁₂H₂₀S) foram usados como recebido, como eletrólito de suporte foram utilizados perclorato de lítio (LiClO₄) e tetrafluoroborato de tetrabutylamônio ((C₂H₅)₄NBF₄ ou Et₄NBF₄) fornecidos pela Acros Organics, com pureza de 99%. A acetonitrila (CH₃CN) foi obtida da JT Baker com pureza de 99,5%, grau HPLC.

5.2.3 Síntese por Cronoamperometria (CA) e Estudo por Voltametria Cíclica (VC)

Para a síntese e voltametria cíclica dos materiais, foram utilizados dois eletrodos de platina sendo o de trabalho com área média de 0,19 cm² e o contra eletrodo com área média de 0,50 cm². Todos os potenciais foram determinados com referência ao Ag/AgCl

disposto em um capilar Luggin em solução 0,100 mol L⁻¹ de LiClO₄ ou Et₄NBF₄ em acetonitrila (LiClO₄-ACN ou Et₄NBF₄-ACN).

Na tabela 5.1 estão descritas as condições das sínteses sobre platina a 18°C dos filmes de P3MT, P3HT, P3OT e dos materiais obtidos entre os monômeros de 3-alquiltiofenos. Também estão detalhadas as sínteses dos filmes obtidos da mistura da solução de 1:1 dos monômeros 3MT e 3OT, denominado CP3(MT-OT) e do 3MT e 3HT, denominado CP3(MT-HT). Após a síntese os filmes foram imersos em solução de acetonitrila para remoção do excesso de espécies de baixo peso molecular e do eletrólito [DE SANTANA *et al.*, 2013].

Tabela 5.1 - Condições experimentais da síntese eletroquímica dos filmes sobre fio de platina.

Eletrólito	Filmes	[] (mol L ⁻¹)			Tempo (s)	E (V vs. Ag/AgCl)	j (A cm ⁻²)
		3MT	3HT	3OT			
LiClO ₄	P3MT	0,035	-----	-----	240	1,70	6,05x10 ⁻⁶
	P3HT	-----	0,040	-----	240	1,75	4,07x10 ⁻⁵
	P3OT	-----	-----	0,040	240	1,75	8,42x10 ⁻⁶
	CP3(MT-HT)	0,035	0,040	-----	240	1,70	2,66 x10 ⁻⁵
	CP3(MT-OT)	0,035	-----	0,040	240	1,70	1,12 x10 ⁻⁵
Et ₄ NBF ₄	P3MT	0,035	-----	-----	60	1,60	2,33x10 ⁻⁴
	P3HT	-----	0,040	-----	240	1,75	6,93x10 ⁻⁵
	P3OT	-----	-----	0,040	240	1,75	4,26 x10 ⁻⁵
	CP3(MT-HT)	0,035	0,040	-----	60	1,80	2,86 x10 ⁻⁴
	CP3(MT-OT)	0,035	-----	0,040	30	1,70	9,68 x10 ⁻⁵

Fonte: o próprio autor

O esquema da Figura 4.1 representa o arranjo eletroquímico utilizando na CA e VC, sendo que o equipamento utilizado foi o potenciostato/galvanostato PGSTAT 302N da Autolab acoplado ao microcomputador com software NOVA 1.8. Os procedimentos foram realizados no Laboratório de Espectroscopia de Multiusuários da Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação da Universidade Estadual de Londrina.

5.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para as análises de MEV, os filmes foram depositados eletroquimicamente a 18 °C em 0,100 mol L⁻¹ LiClO₄-ACN ou 0,100 mol L⁻¹ Et₄NBF₄-ACN sobre ITO, conforme método utilizado por De Santana *et al.* (2013).

As imagens foram geradas em um microscópio eletrônico modelo FEI Quanta 200, tensão entre 25-30 kV, distância do feixe até a amostra de 7,50-10,20 mm, escala de imagem de 10,00-20,00 µm em ampliações de 6000 vezes, do Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise de Multiusuários da Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação da Universidade Estadual de Londrina.

5.2.4 Caracterizações Espectroscópicas

Os espectros Raman *ex situ* e *in situ* foram obtidos por meio de um 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. Os parâmetros para aquisição dos espectros foram: tempo de aquisições por espectro 2 segundos, potencia do laser 8,60 mW.

Durante a obtenção dos espectros Raman *in situ* para os filmes sobre ITO, foram aplicados diferentes potenciais, Tabela 5.2, com o auxílio do equipamento potenciostato modelo MQPG-01 da Microquímica acoplado ao microcomputador. Os potenciais foram aplicados com referência ao Ag/AgCl disposto em um capilar Luggin em solução 0,100 mol L⁻¹ de LiClO₄ em acetonitrila (LiClO₄-ACN). Na Figura 5.1 é observado o esquema para a realização do Raman *in situ* dos filmes poliméricos.

Figura 5.1 - Arranjo experimental para a espectroscopia Raman *in situ* no espectrômetro portátil: (1) eletrodo de referência (Ag_(s)/AgCl_(s)), (2) lente com câmera USB para auxiliar no ajuste do foco do LASER, (3) célula eletrolítica.



Fonte: adaptada de Cervantes (2016)

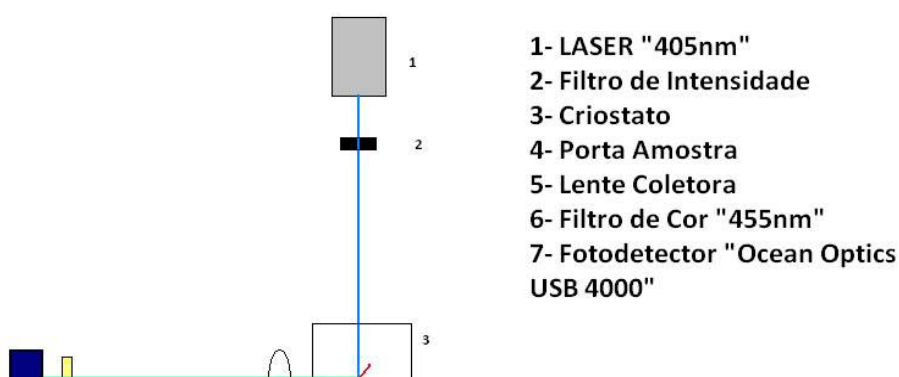
Na Figura 5.1, observa-se o arranjo experimental para a espectroscopia Raman *in situ* onde se observa o eletrodo de referência ($\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}$) (1), a lente com câmera USB (2) para auxiliar no ajuste do foco do laser e a célula eletrolítica (3) contendo duas placas de platina (eletrodo de trabalho e contra eletrodo) imersas na solução de eletrólito suporte ($\text{Et}_4\text{NBF}_4\text{-ACN}$ ou $\text{LiClO}_4\text{-ACN}$) [CERVANTES, 2016].

Os espectros de reflectância UV-Vis foram obtidos utilizando um espectrofotômetro UV-Vis 2600 (Shimadzu) acoplado à esfera de integração ISR-2600. Como fonte emissora de luz foi utilizada duas lâmpadas: de tungstênio e deutério. Os espectros foram obtidos na faixa de 220-900 nm.

Os procedimentos de Espectroscopia Raman e UV-Vis foram realizados no Laboratório de Espectroscopia de Multiusuários da Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação da Universidade Estadual de Londrina.

Os espectros de Fotoluminescência (PL) foram obtidos no Laboratório de Óptica e Optoeletrônica do Departamento de Física da UEL, através do arranjo experimental mostrado na Figura 5.2.

Figura 5.2 - Esquema da técnica de PL



Fonte: Bento, 2013

Para as medidas de fotoluminescência (PL) foi utilizado um laser de diodo com emissão em 405 nm como fonte de excitação, e o sinal emitido foi detectado por um miniespectrômetro Ocean Optics USB2000+. Foi utilizado um filtro Schott GG435 diante do miniespectrômetro, para minimizar a detecção da luz espalhada do laser. A potência foi mantida em 15 mW, e o diâmetro do feixe sobre a amostra foi de 2 mm.

5.2.5 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Os diagramas de impedância no potencial de circuito aberto (OCP) e com diferentes potenciais aplicados, foram obtidos no Laboratório de Espectroscopia de Multiusuários da Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação da Universidade Estadual de Londrina. Foi utilizado um potenciostato Autolab PGSTAT 302N com módulo de impedância FRAM32, variando a frequência de 100 kHz a 0,01 Hz. Utilizando como eletrodo de referência Ag/AgCl disposto em um capilar Luggin em solução 0,100 mol L⁻¹ de LiClO₄-ACN ou Et₄NBF₄-ACN. E a as medidas de EIE com aplicação de diferentes potenciais fixos, foi iniciada após um tempo de espera de 5 min necessário para se atingir o estado estacionário em que a corrente foi constante.

Na Tabela 5.2, estão apresentados os valores dos potenciais anódicos (E_{ox}), a faixa de variações dos potenciais (ΔE) e dos diferentes potenciais aplicados de cada sistema, obtidos a partir dos voltamogramas, utilizados nos experimentos de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).

Tabela 5.2 – Valores dos diferentes potenciais aplicados de cada sistema determinados por CVs dos filmes sobre platina.

Eletrólito	Filmes	Diferentes Potenciais (V vs. Ag(s)/AgCl(s))
LiClO ₄	P3MT	0,65±0,10
	P3HT	0,75±0,10

	P3OT	0,84±0,10
	CP3(MT-HT)	0,70±0,10
	CP3(MT-OT)	0,53±0,10
Et ₄ NBF ₄	P3MT	0,50±0,10
	P3HT	1,14±0,10
	P3OT	1,20±0,10
	CP3(MT-HT)	0,79±0,10
	CP3(MT-OT)	1,50±0,10

Fonte: o próprio autor

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Figura 5.3 são apresentados os diagramas de Nyquist, curvas Z_i vs Z_r , dos filmes gerados sobre platina em 0,100 mol L⁻¹ de LiClO₄-ACN e em 0,100 mol L⁻¹ de Et₄NBF₄-ACN obtidos com diferentes potenciais, tabela 5.2. Alguns diagramas estão em destaque devido à maior diferença do diâmetro dos semicírculos em comparação aos demais.

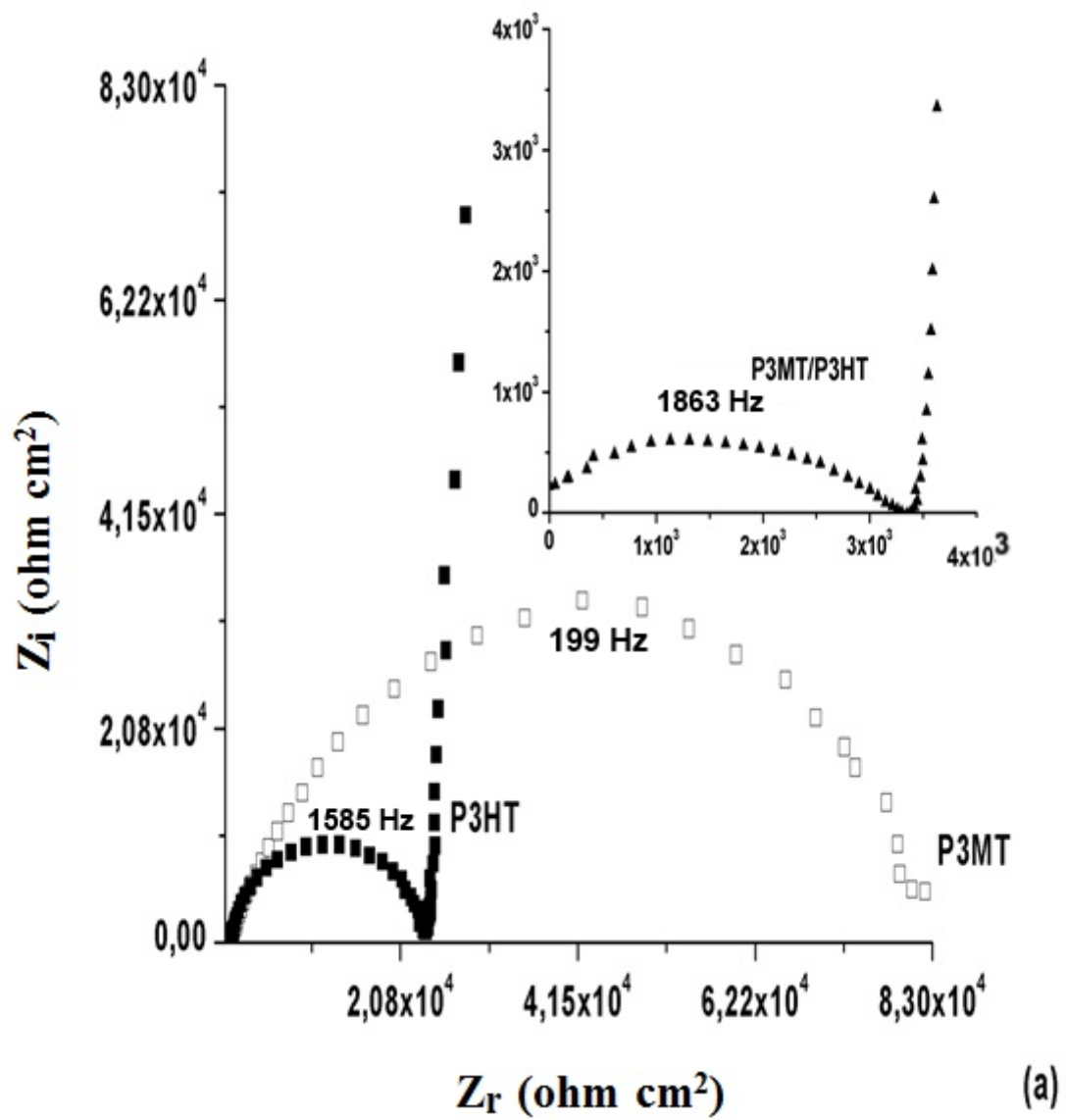
Nos diagramas da Figura 5.3, eram esperados dois semicírculos em altas frequências induzidos pelos processos de transferência de carga entre as interfaces metal/polímero e polímero/solução. Porém, assim como em trabalhos desses P3ATs com a polidifenilamina (PDFA) [BENTO *et al.*, 2013], é constatado apenas um semicírculo. Isto se deve, provavelmente, a não separação homogênea das superfícies, a sobreposições parciais destes semicírculos devido a sobreposição dos semicírculos quando constantes de tempo das reações de troca forem muito próximas ou, ainda, devido às características dos processos interfaciais em termos da resistência na interface polímero/solução [MACDONALD, 1990]. Esse último processo possui como etapa determinante, o transporte de íons [DING *et al.*, 2001]. Considerando que os materiais estudados são polímeros do tipo-*p* [XUE *et al.*, 2011] e que foram polimerizados por oxidação anódica, essa etapa mencionada acima envolve a incorporação dos ânions (ClO₄⁻ ou BF₄⁻) nos poros do material, que possui sua matriz carregada positivamente pelos pólarons (cátion radical) / bipólarons (dicátion) e que são estabilizadas justamente por estes contra-íons, como dopantes [FLETCHER, 1993].

Esses íons encontram-se basicamente em dois estados: adsorvidos ou “aprisionados” (*trapped*) à matriz polimérica, sendo que os últimos são expelidos do material apenas quando se aplica potenciais muito negativos [DING *et al.*, 2000]. Portanto, nas condições utilizadas nos experimentos de impedância eletroquímica, o efeito observado em altas frequências foi apenas da incorporação dos ânions à matriz polimérica. Desta maneira, os

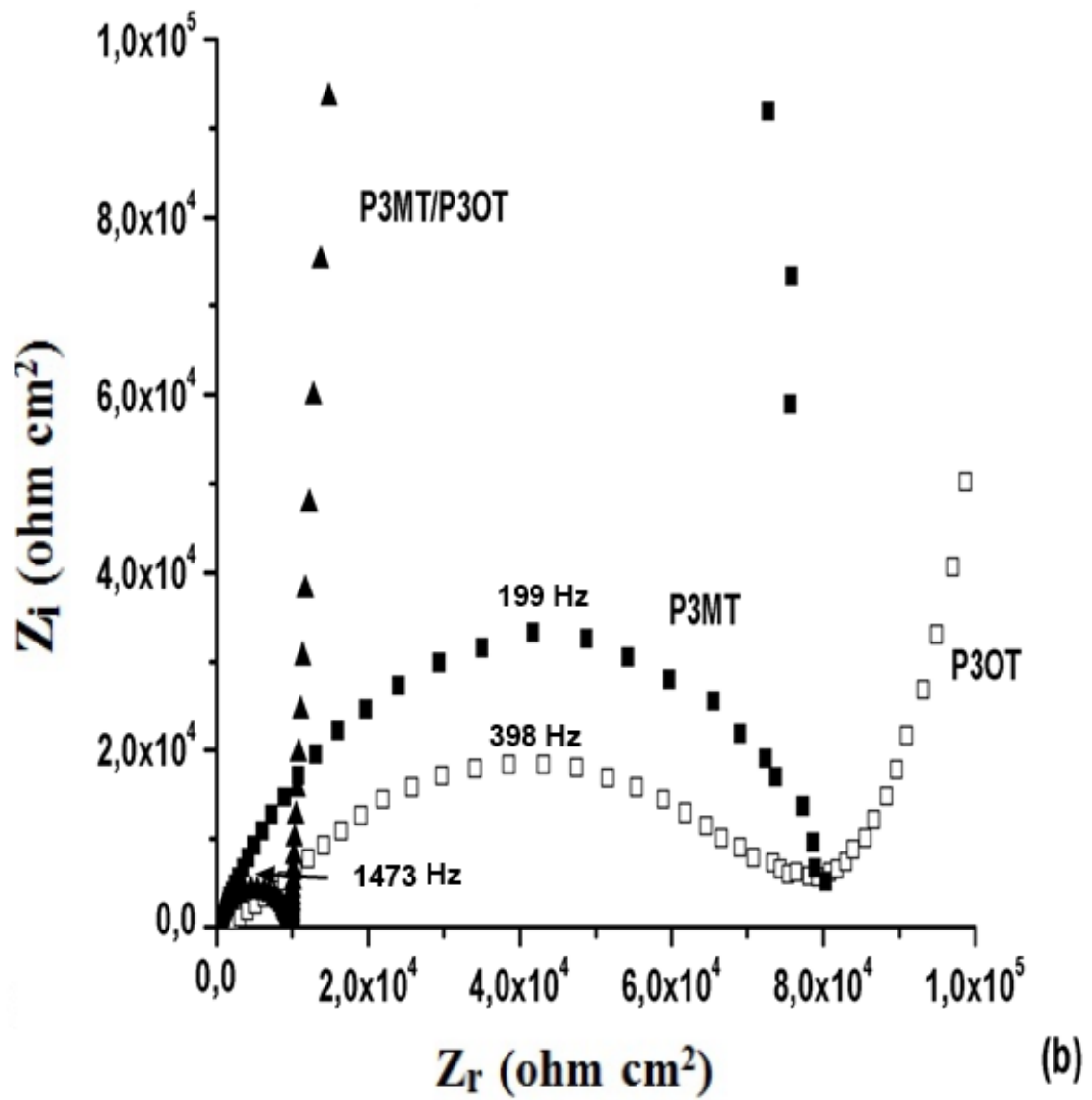
diâmetros do semicírculo dos diagramas de Nyquist estão relacionados ao acúmulo dos ânions ClO_4^- ou BF_4^- na matriz do material polimérico.

Outro fato relevante observado em altas frequências é a forma do semicírculo, Figura 5.3, alterada com a mudança de eletrólito de $\text{LiClO}_4\text{-ACN}$ para $\text{Et}_4\text{NBF}_4\text{-ACN}$. Isto se deve, provavelmente, a menor homogeneidade na espessura e concentração do filme sintetizado em $\text{Et}_4\text{NBF}_4\text{-ACN}$, resultando em uma concentração do material em áreas distintas, o que dificulta o transporte de cargas [LI *et al.*, 1998]. A partir dos diagramas na Figura 5.3, são apresentados na Tabela 5.3 os valores de R_{TC} determinados conforme literatura [GIROTTTO *et al.*, 1999].

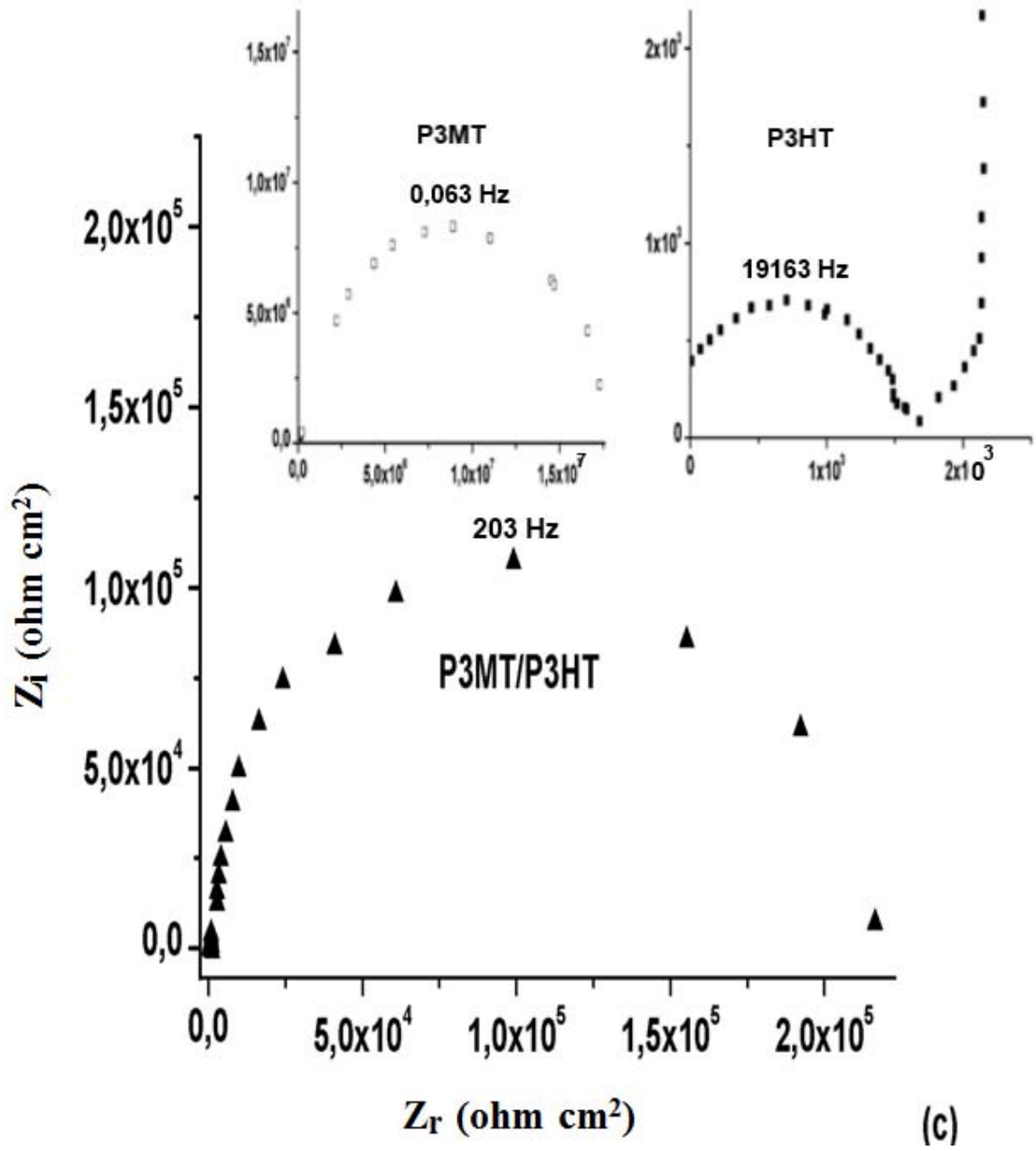
Figura 5.3 – Diagramas de Nyquist obtidos com aplicação de diferentes potenciais para os seguintes filmes depositados sobre platina em $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{LiClO}_4\text{-ACN}$: (a) (\square) P3MT, (\blacksquare) P3HT e (\blacktriangledown) CP3(MT-3HT). (b) (\square) P3MT, (\blacksquare) P3OT e (\blacktriangledown) CP3(MT-OT); e depositados sobre platina em $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Et}_4\text{NBF}_4\text{-ACN}$: (c) (\square) P3MT, (\blacksquare) P3HT e (\blacktriangledown) CP3(MT-HT). (d) (\square) P3MT, (\blacksquare) P3OT e (\blacktriangledown) CP3(MT-OT);



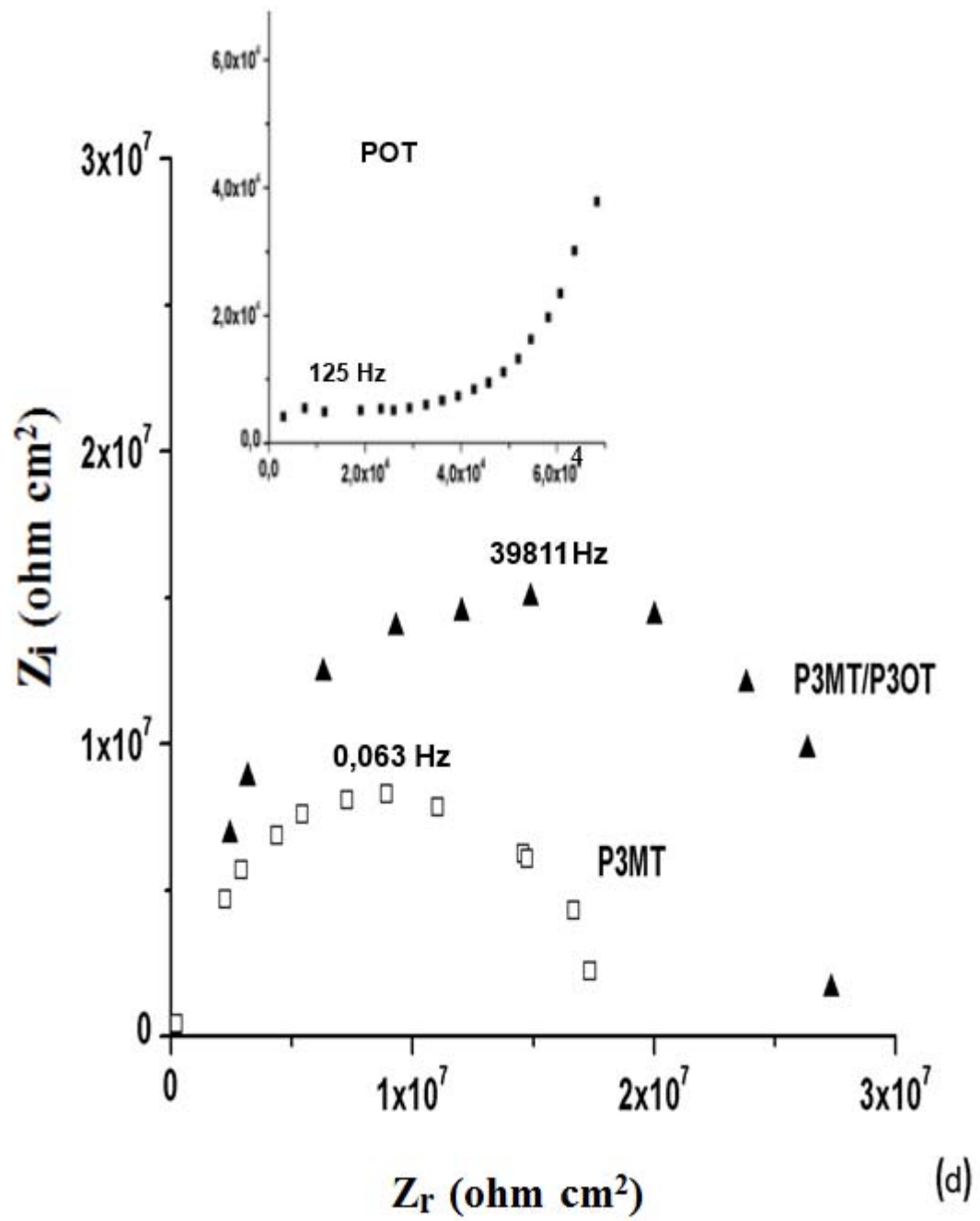
Fonte: o próprio autor



Fonte: o próprio autor



Fonte: o próprio autor



Fonte: o próprio autor

Tabela 5.3 – Resistências à transferência de carga (R_{TC}) obtidas a partir dos diagramas de Nyquist nos diferentes potenciais aplicados.

Filmes	Eletrólito	
	LiClO ₄ -ACN	Et ₄ NBF ₄ -ACN
	R_{TC} ($\Omega \text{ cm}^2$)	
P3MT	*7,81x10 ⁴	1,47x10 ⁷
P3HT	5,38x10 ⁴	1,67x10 ³
P3OT	*7,91x10 ⁴	3,09x10 ⁴
CP3(MT-HT)	3,52 x10 ³	2,16 x10 ⁵
CP3(MT-OT)	9,43x10 ³	2,64x10 ⁷

*dados obtidos de De Santana *et al.*, 2013.

Fonte: o próprio autor

Nos dados apresentados na Tabela 5.3 observa-se também que a mudança de eletrólito de LiClO₄-ACN para Et₄NBF₄-ACN altera significativamente os valores de R_{TC} , tanto para os homopolímeros quanto para os materiais obtidos da mistura de seus monômeros. Para os filmes gerados em LiClO₄-ACN os valores de R_{TC} aumentam na sequência: CP3(MT-HT) < CP3(MT-OT) < P3HT < P3MT < P3OT. Por sua vez, em Et₄NBF₄-ACN, aumentaram na seguinte sequência: P3HT < P3OT < CP3(MT-HT) < P3MT < CP3(MT-OT). Essa sequência pode estar relacionada a estabilidade dos seguimentos aromático, cátion radical e dicátion na matriz polimérica.

A partir desses dados, Tabela 5.3, nota-se que o CP3(MT-HT) apresentou o menor valor de R_{TC} , quando sintetizado em LiClO₄-ACN (3,52x10³ $\Omega \text{ cm}^2$) e em Et₄NBF₄-ACN foi um dos polímeros que apresentou maior R_{TC} (2,16x10⁵ $\Omega \text{ cm}^2$), representando um aumento de, aproximadamente, 60 vezes.

Estas diferenças nos valores de R_{TC} , determinados nos distintos potenciais aplicados, estão associadas ao acúmulo de contra-íons (ClO₄⁻ ou BF₄⁻) presentes na matriz poliméricas [DING *et al.*, 2001]. Nos filmes de CP3(MT-OT) e CP3(MT-HT), o processo de difusão-migração do íon ClO₄⁻ é “mais eficiente” que do ânion BF₄⁻. Esse fenômeno decorre, provavelmente, devido a uma maior interação dos íons ClO₄⁻ com a matriz polimérica dos CP3(MT-OT) e CP3(MT-HT). O maior nível de dopagem para esses casos pode estar relacionado à estabilização desses contra-íons causado pela atração coulômbica entre eles e os segmentos carregadas positivamente, cátion radical e dicátion, presentes em maiores quantidades na matriz dos filmes mencionados [NODARI *et al.*, 2010].

A Tabela 5.4 apresenta os valores das seguintes propriedades ópticas: E_g , I_p e A , em função do eletrólito utilizado na síntese dos filmes gerados com a mistura entre os 3-alquiltiofenos, visando uma comparação entre os homo e copolímeros nos diferentes eletrólitos. Esses valores foram determinados conforme literatura e trabalhos anteriores [BENTO *et al.*, 2012; CERVANTES *et al.*, 2012; NODARI *et al.*, 2010; MICARONI *et al.*, 2002].

Tabela 5.4 - E_g , I_p e A dos filmes sintetizados sobre platina em LiClO₄-ACN ou Et₄NBF₄-ACN.

Eletrólito	Filmes	λ_{\max} (nm)	E'_{ox} (V)	I (eV)	E_g (eV)	A (eV)
LiClO ₄	P3MT*	451	0,34	4,7	2,7	2,0
	P3HT*	447	0,65	5,0	2,8	2,3
	P3OT*	432	0,72	5,1	2,9	2,2
	CP3(MT-HT)	396	0,36	4,8	3,1	1,6
	CP3(MT-OT)	400	0,27	4,7	3,1	1,6
Et ₄ NBF ₄	P3MT*	449	0,38	4,8	2,8	2,0
	P3HT	438	0,85	5,2	2,8	2,4
	P3OT*	441	0,91	5,3	2,8	2,5
	CP3(MT-HT)	433	0,76	5,2	2,9	2,3
	CP3(MT-OT)	440	1,11	5,5	2,8	2,7

* dados obtidos de trabalhos anteriores [DE SANTANA *et al.*, 2013; CERVANTES *et al.*, 2012]

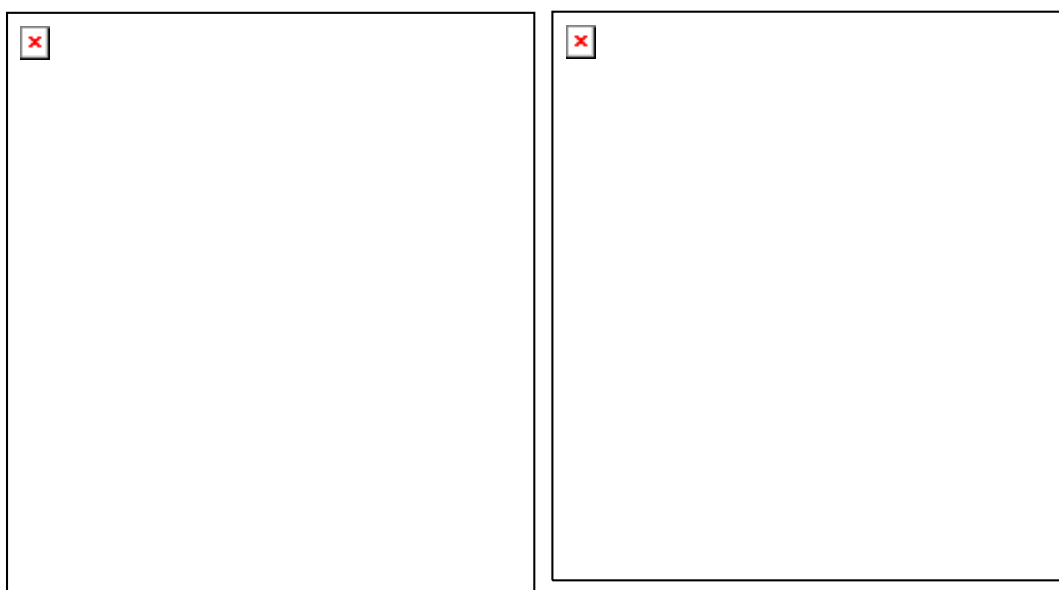
Fonte: o próprio autor

A partir dos valores apresentados na Tabela 5.4 é observado para os filmes de CP3(MT-HT) e CP3(MT-OT) sintetizados em LiClO₄-ACN uma diminuição nos valores de A e um deslocamento dos valores de E_g para o azul, tanto em relação aos homopolímeros preparados nesse eletrólito, quanto em relação aos filmes preparados em Et₄NBF₄-ACN. De acordo com Perepichka *et al.* (2005) esse efeito está associado à presença de um acoplamento preferencial entre anéis tiofênico, ou seja, na mesma posição em relação a sua cadeia lateral. Neste caso a polimerização gera uma torção entre as unidades de 3-alquiltiofenos na extensão da cadeia polimérica, com a concomitante perda de conjugação. Pode ser esperado que a presença do acoplamento em poli(3-alquiltiofenos) irregulares cause um aumento na torção das unidades dos anéis tiofênico, devido a repulsão estérica. Isso resulta num aumento da energia de *gap* e outras mudanças indesejáveis nas propriedades eletrônicas. Como o deslocamento hipsocrômico foi mais pronunciado para o CP3(MT-OT), sugere-se que a maior

torção ocorre nesse material devido à natureza das cadeias alquílias laterais envolvidas. Neste processo de formação do filme, observa-se que o eletrólito tem papel significativo nas propriedades eletrônicas do material.

A Figura 5.4 apresenta o espectro PL dos filmes de CP3(MT-HT) e CP3(MT-OT) sintetizados em LiClO₄-ACN e Et₄NBF₄-ACN, para acompanhar a emissão das espécies constituinte quando esses filmes foram sintetizados em diferentes eletrólitos.

Figura 5.4 – Espectro PL do CP3(MT-HT) e CP3(MT-OT) sintetizados em (a) LiClO₄-ACN e (b) Et₄NBF₄-ACN.



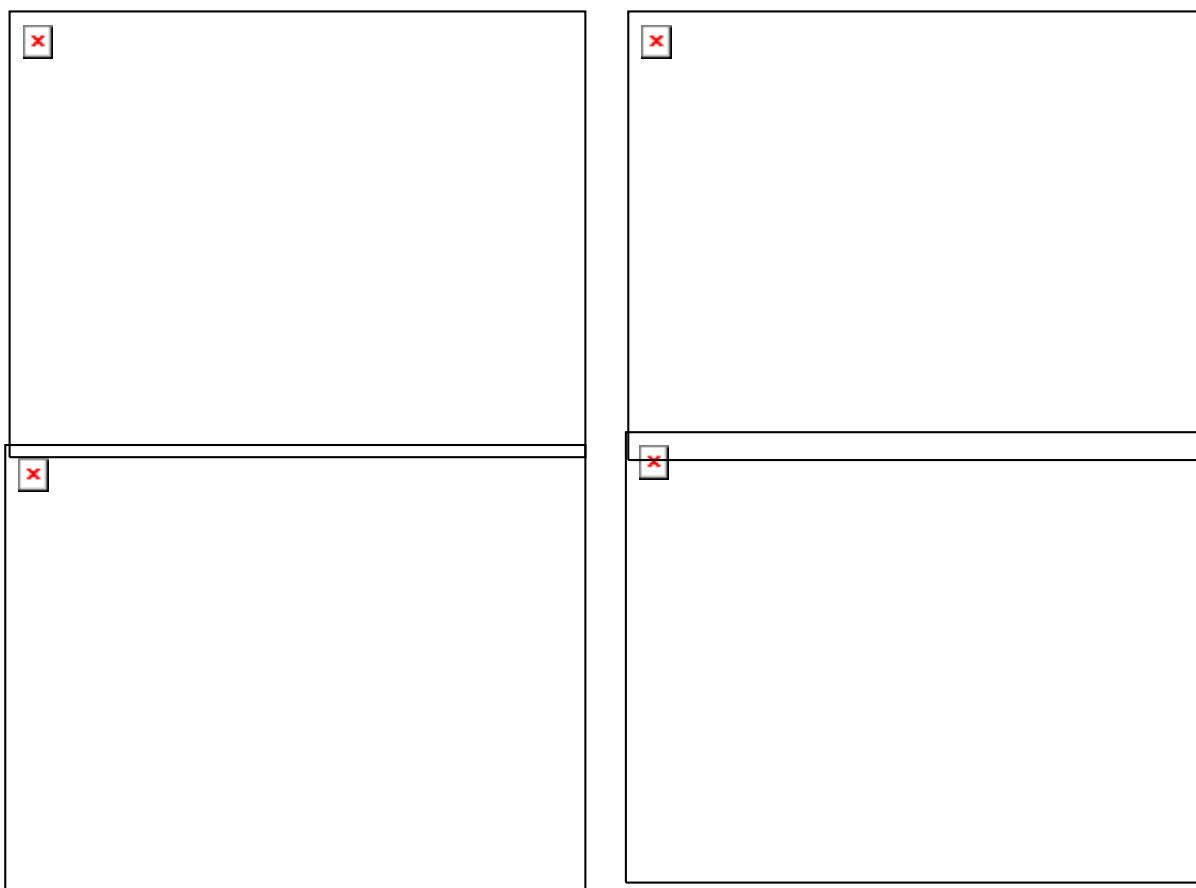
Fonte: o próprio autor

Os espectros PL da Figura 5.4(b) indicaram que os filmes de CP3(MT-OT) e CP3(MT-HT) sintetizados em Et₄NBF₄-ACN, exibiram uma maior intensidade de emissão quando comparada a observada para outros filmes sintetizados a partir dos 3-alquiltiofenos. Em trabalhos anteriores dos P3ATs e desses polímeros com PDFA o aumento do sinal PL foi relacionado a estabilização das espécies cátion radical e dicátion na matriz polimérica [BENTO *et al.*, 2012].

A Figura 5.5 apresenta os espectros de fotoluminescência (PL) deconvoluídos dos filmes de CP3(MT-HT) e CP3(MT-OT) obtidos em (a) LiClO₄-ACN e (b) Et₄NBF₄-ACN, com o objetivo de avaliar a emissão das espécies constituintes nesses, quando sintetizados em diferentes eletrólitos.

Nos espectros de fotoluminescência da Figura 5.5(a', b') pode ser observado que os filmes sintetizados em $\text{Et}_4\text{NBF}_4\text{-ACN}$, apresentaram uma intensidade de emissão superior às observadas para os outros filmes gerados em $\text{LiClO}_4\text{-ACN}$.

Figura 5.5 - Espectros PL deconvoluídos dos filmes poliméricos: CP3(MT-HT) em (a) $\text{LiClO}_4\text{-ACN}$ e (a') $\text{Et}_4\text{NBF}_4\text{-ACN}$; CP3(MT-OT) em (b) $\text{LiClO}_4\text{-ACN}$ e (b') $\text{Et}_4\text{NBF}_4\text{-ACN}$.



Fonte: o próprio autor

Em todos os espectros PL deconvoluídos dos materiais sintetizados em $\text{LiClO}_4\text{-ACN}$, Figura 5.5(a, b), são verificadas quatro contribuições com intensidades relativas próximas. Essas contribuições apresentaram grandes deslocamentos em relação às duas contribuições, com referência aos segmentos quinônico/aromático, observadas para os homopolímeros sintetizados em $\text{LiClO}_4\text{-ACN}$, em 505/576, 486/533, 514/574 para o P3MT, P3HT e P3OT, respectivamente [MAIA *et al.*, 2013; CERVANTES *et al.*, 2012]. Essas variações confirmam que esse material apresenta fortes interações entre as cadeias.

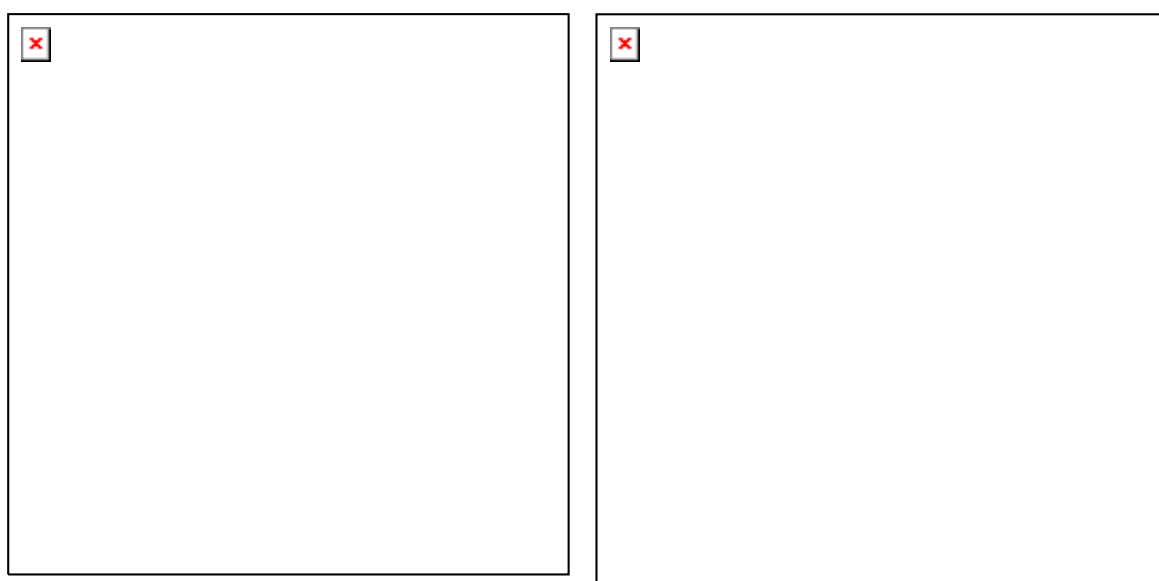
Nas Figuras 5.5(a', b'), os espectros PL deconvoluídos dos filmes sintetizados em $\text{Et}_4\text{NBF}_4\text{-ACN}$ apresentam quatro contribuições com intensidades relativas

distintas. Essas contribuições não apresentaram deslocamentos pronunciados dos máximos de emissão em relação às contribuições dos homopolímeros e assim, é possível relacioná-las as dos segmentos quinônico/aromático dos homopolímeros nestes materiais. Nos espectros PL dos homopolímeros sintetizados em $\text{Et}_4\text{NBF}_4\text{-ACN}$, foram observadas bandas centradas em 639/754, 580/626, 510/565 para o P3MT, P3HT e P3OT, respectivamente.

No espectro PL da Figura 5.5(a'), as contribuições intensas em 646 e 768 nm referem-se aos segmentos quinônico/aromático do P3MT [DOS REIS *et al.*, 2011; TERÉZIO *et al.*, 2011], em maior quantidade no material, enquanto que as pouco intensas em 589 e 630 nm referem-se aos segmentos do P3HT [CERVANTES *et al.*, 2012], presente em menor quantidade. Para o espectro PL da Figura 5.5(b'), as bandas características das formas quinônico/aromático do P3OT apresentaram-se, neste material, intensas e deslocadas para 601 e 676 nm. As outras bandas em 642 e 761 nm referem-se às menores contribuições de unidades de P3MT.

Na Figura 5.6 são apresentados os espectros Raman dos filmes sintetizados em $0,100 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4\text{-ACN}$ ou em $0,100 \text{ mol L}^{-1} \text{ Et}_4\text{NBF}_4\text{-ACN}$, com a finalidade de caracterizar as diferentes espécies presentes na matriz polimérica do material, quando esses foram sintetizados em diferentes eletrólitos.

Figura 5.6 - Espectro Raman dos materiais depositados sobre platina em $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de (—) $\text{LiClO}_4\text{-ACN}$ e (---) $\text{Et}_4\text{NBF}_4\text{-ACN}$. (a) CP3(MT-HT) e (b) CP3(MT-OT). Radiação 532 nm.



Fonte: o próprio autor

A região espectroscópica apresentada na Figura 5.6 é referente às frequências características do estiramento simétrico C=C do anel tiofênico, e foi escolhida pois esse modo vibracional é sensível às modificações sofridas no anel tiofênico dos homopolímeros [DE SANTANA *et al.*, 2013; MAIA *et al.*, 2013; BENTO *et al.*, 2012; CERVANTES *et al.*, 2012].

No espectro do CP3(MT-HT) sintetizado em LiClO₄-ACN, Figura 5.6(a), foram observadas as frequências em 1476 e 1443 cm⁻¹. Essa última banda sofreu deslocamento para 1414 cm⁻¹ quando esse filme foi sintetizado em Et₄NBF₄-ACN. No espectro do filme de CP3(MT-OT), Figura 5.6(b), foi observado o deslocamento da banda em 1416 cm⁻¹, quando sintetizado em LiClO₄-ACN, para 1452 cm⁻¹, quando sintetizado em Et₄NBF₄-ACN.

Na Tabela 5.5 estão enumeradas as frequências características dos segmentos aromáticos, dicátion e cátion radical do anel tiofênico, na região entre 1400-1500 cm⁻¹, observadas nos espectros Raman dos filmes homo e copoliméricos [MAIA *et al.* 2013; DE SANTANA *et al.*, 2013; BENTO *et al.*, 2012; CERVANTES *et al.*, 2012; LOUARN *et al.*, 1999].

Tabela 5.5 - Relação das frequências Raman características dos homopolímeros em diferentes eletrólitos e a correlação com as dos filmes poliméricos obtidos.

Segmentos	Frequências Raman (cm ⁻¹)									
	#P3MT		#P3HT		#P3OT		CP3(MT-HT)		CP3(MT-OT)	
	LiClO ₄	Et ₄ NBF ₄	LiClO ₄	Et ₄ NBF ₄	LiClO ₄	Et ₄ NBF ₄	LiClO ₄	Et ₄ NBF ₄	LiClO ₄	Et ₄ NBF ₄
Aromático	1431	1406	1442	1426	1443	1404	_____	1414	1416	1420*
Dicátion	1437	1431	1470	1451	1465	1430	1443	1429*	1428*	1436*
Cátion Radical	1470	1476	1492	1465	1498	1461	1476	_____	_____	1452

* ombro; # dados obtidos de trabalhos anteriores [DE SANTANA *et al.*, 2013; CERVANTES *et al.*, 2012].

Fonte: o próprio autor

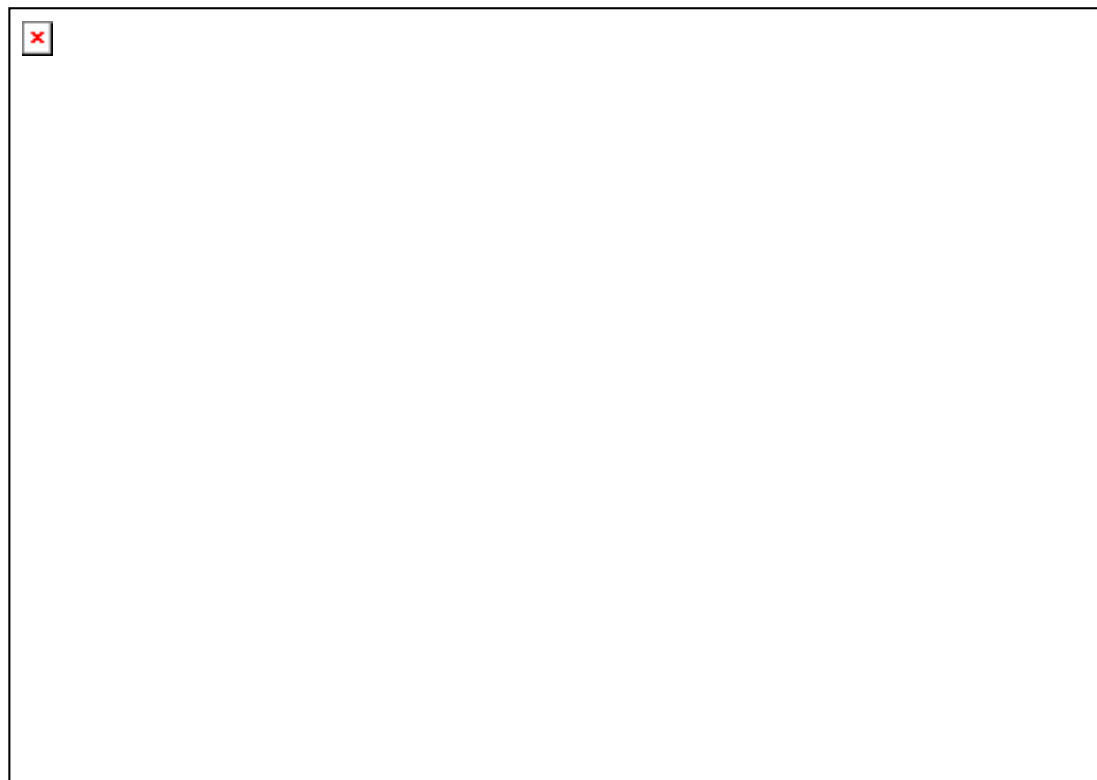
Considerando as frequências enumeradas na Tabela 5.5, nota-se a presença simultânea dos segmentos aromático e dicátion na matriz do filme de CP3(MT-OT) gerado em ambos os eletrólitos. Na matriz do CP3(MT-HT) a ocorrência simultânea desses dois segmentos é observada somente quando esse material foi sintetizado em Et₄NBF₄/ACN, pois, quando sintetizado em LiClO₄-ACN o segmento aromático não é observado. Já a espécie cátion radical é constatada na matriz do filme de CP3(MT-HT) gerados em LiClO₄-ACN e na do CP3(MT-OT) gerado em Et₄NBF₄-ACN.

Conforme valores da R_{TC} apresentados na Tabela 5.3, dos filmes gerados em $LiClO_4$ -ACN, o CP3(MT-HT) foi o material que apresentou menor R_{TC} e o CP3(MT-OT) o que apresentou maior R_{TC} . Diante dos resultados obtidos por espectroscopia Raman esse comportamento do CP3(MT-HT) está relacionado à estabilização dos segmentos cátion radical e dicátion na matriz desse copolímero, aumentando o processo de “difusão – migração” do dopante ClO_4^- devido a maior interação entre os segmentos carregados positivamente e esse contra-íon, o que contribui com a diminuição R_{TC} , ou seja com o aumento do processo de transferência de carga ao longo da cadeia desses copolímeros. No CP3(MT-OT) a maior R_{TC} está relacionada ao baixo acúmulo de ClO_4^- ocasionado pela presença do segmento aromático na matriz desse material.

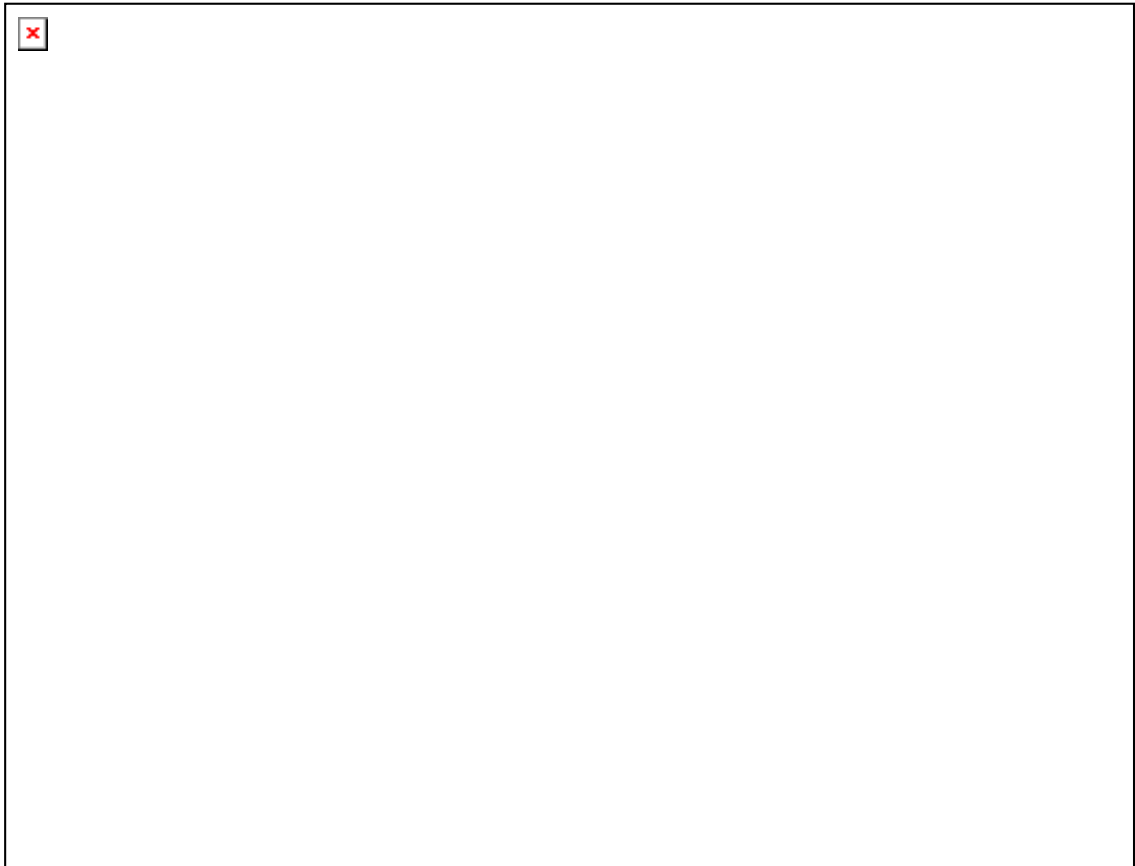
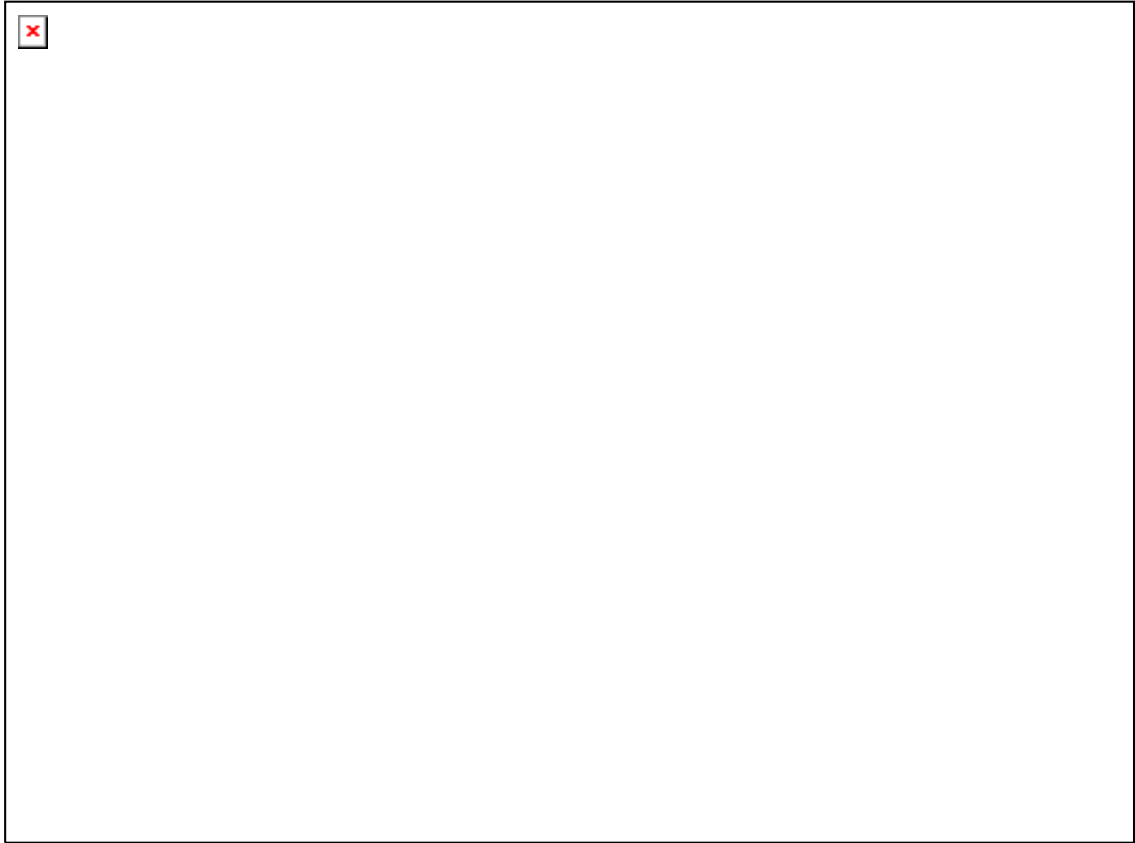
Entre os materiais gerados em Et_4NBF_4 -ACN, o CP3(MT-OT) apresentou menor R_{TC} , Tabela 5.3, e diante dos dados apresentados na Tabela 5.5, verifica-se que entre os seus segmentos ocorre a presença simultânea das espécies aromática, cátion radical e dicátion. Assim, a menor R_{TC} desse material está relacionada ao acúmulo de íon dopante BF_4^- , possivelmente estabilizado pela atração coulômbica com o segmento dicátion e cátion radical presente na matriz desse material.

Na Figura 5.7 são apresentadas imagens da morfologia dos filmes, sintetizados em soluções $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de $LiClO_4$ -ACN ou de Et_4NBF_4 -ACN. Nas imagens foram observadas estruturas do tipo couve-flor (cauliflower) e “grãos embalados”, características de polímeros semicondutores [YAGCI *et al.*, 2006; VILLAREAL *et al.*, 2001], demonstrando variações na morfologia entre os diferentes materiais.

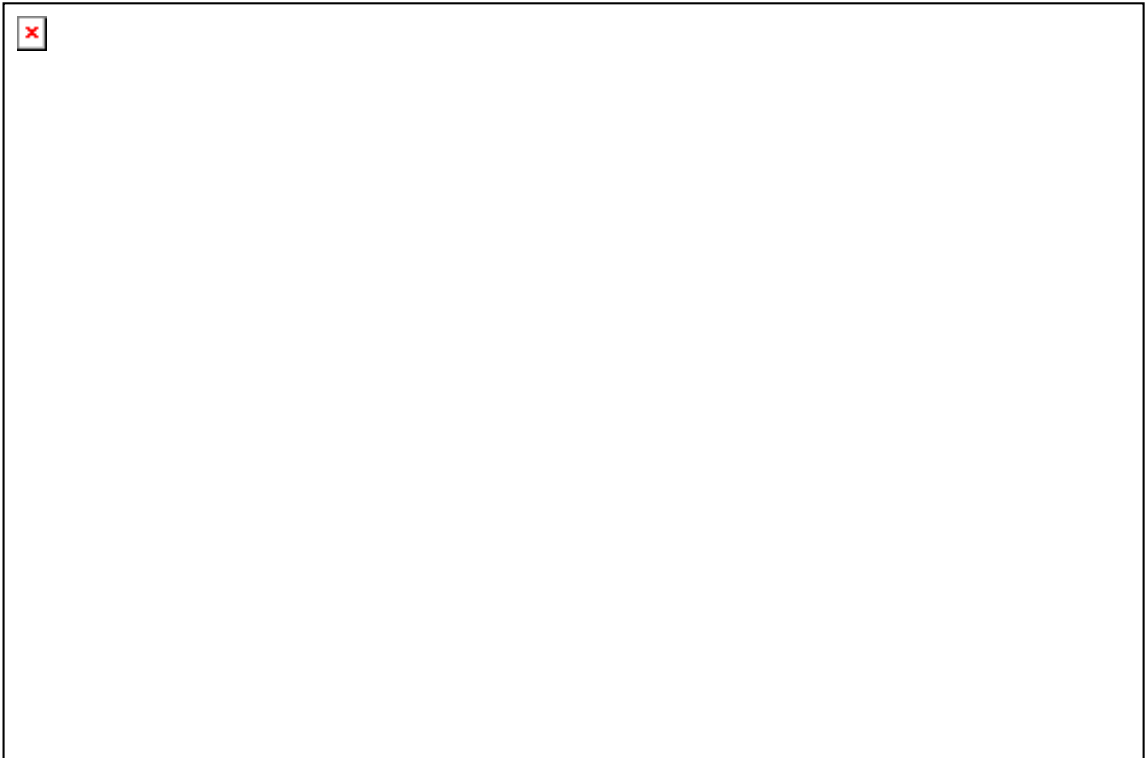
Figura 5.7 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos homopolímeros e copolímeros sintetizados em $\text{LiClO}_4\text{-ACN}$ (a) P3MT, (b) P3HT, (c) P3OT, (d) CP3(MT-HT), (e) CP3(MT-OT); e sintetizados em $\text{Et}_4\text{NBF}_4\text{-ACN}$ (a') P3MT, (b') P3HT, (c') P3OT, (d') CP3(MT-HT), (e') CP3(MT-OT).



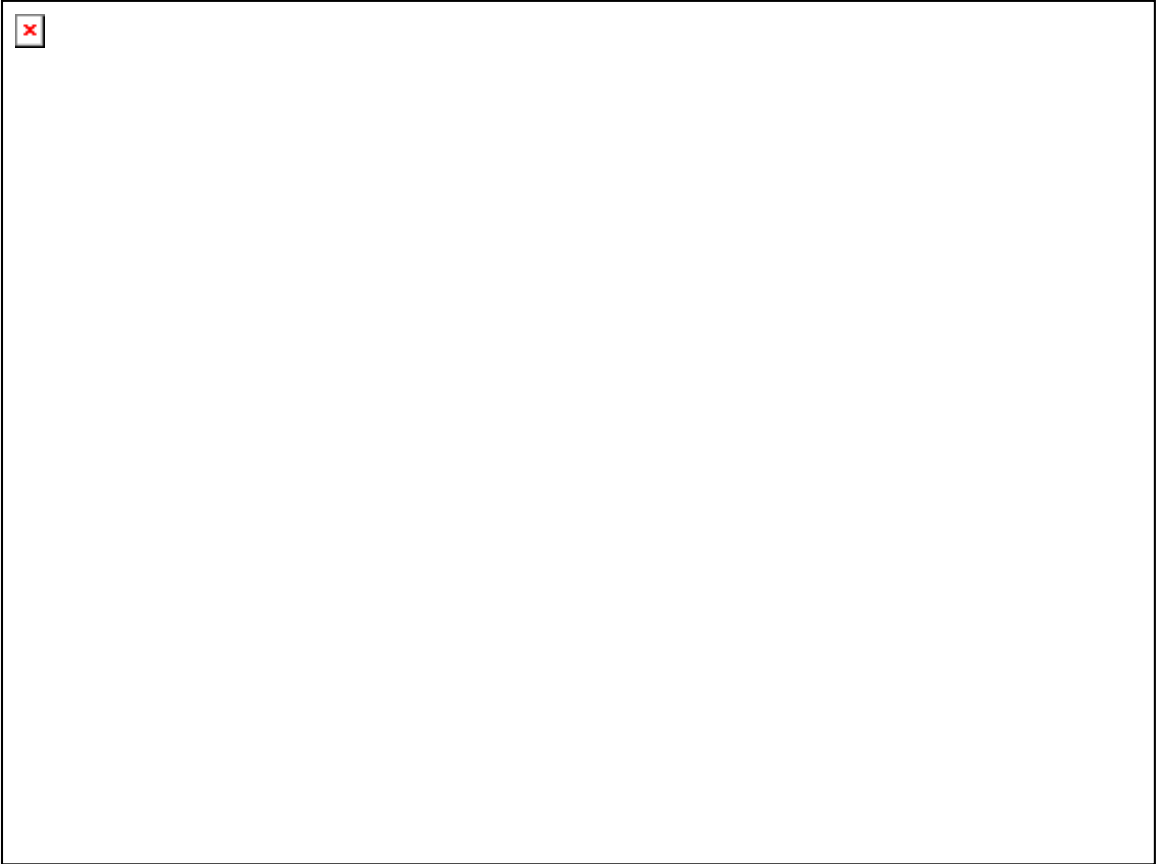
Fonte: o próprio autor



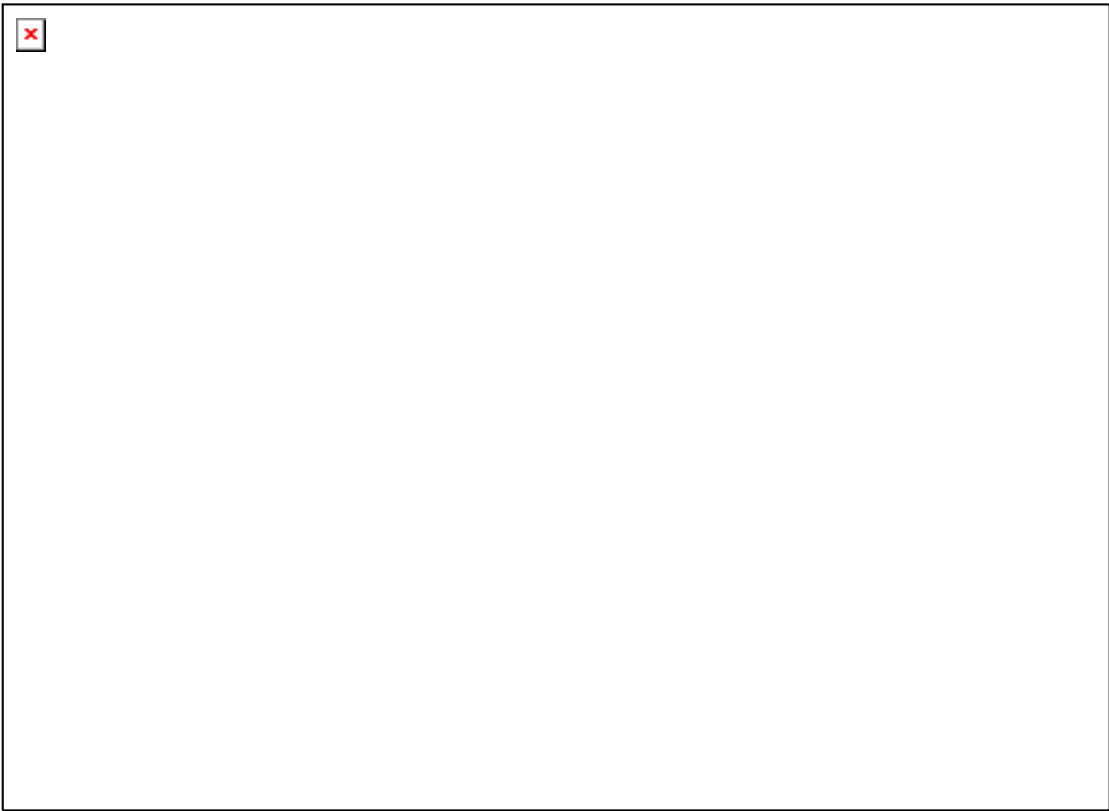
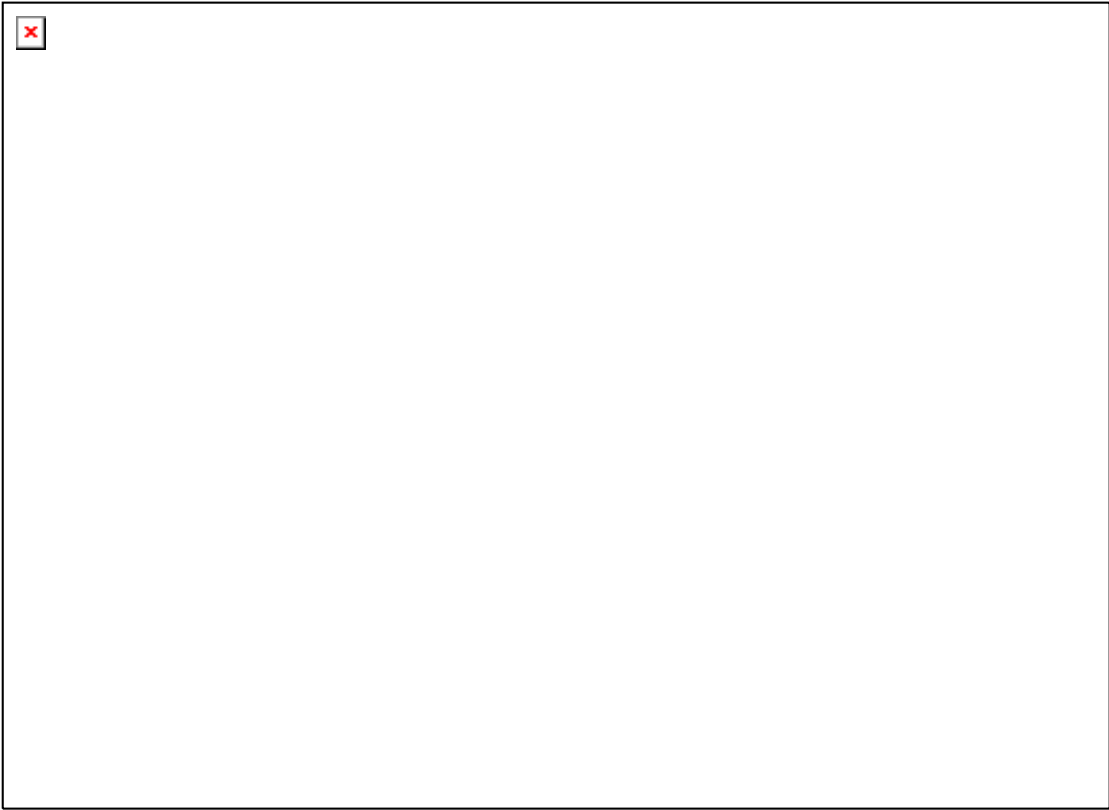
Fonte: o próprio autor



Fonte: o próprio autor



Fonte: o próprio autor



Fonte: o próprio autor

As imagens dos filmes P3HT e P3OT dopados com BF_4^- , Figura 5.7 (b', c') e as dos filmes P3MT, CP3(MT-HT) e CP3(MT-OT) dopados com ClO_4^- , Figura 5.7 (a, d, e) caracterizam o crescimento tridimensional dos polímeros, com agregados uniformemente distribuídos ao longo da superfície do eletrodo. Essa morfologia pode conferir aos materiais uma maior área ativa e favorecer a transferência de cargas ao longo do material, podendo estar relacionada aos processos de menor resistência a transferência de carga apresentados por esses filmes nos diagramas de Nyquist, Figura 5.3(a, b) [BENTO *et al.*, 2013; DE SANTANA *et al.*, 2013; CERVANTES *et al.*, 2012; LANZA *et al.*, 2000].

Por sua vez, as imagens dos filmes P3HT e P3OT dopados com ClO_4^- , Figura 5.7 (b, c) e dos P3MT e CP3(MT-HT) dopados com BF_4^- , Figura 5.7 (a', e') caracterizam o crescimento tridimensional dos polímeros como “grãos embalados”, consistindo em áreas com grandes concentrações de material contendo espaços vazios, resultando em superfícies heterogêneas com menor área ativa [VILLAREAL *et al.*, 2001]. Nesses filmes foi observada maior resistência a transferência de carga, que provavelmente está relacionado à menor área ativa que dificulta o transporte de cargas.

6 ESTUDO COMPLEMENTAR DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS E ESTRUTURAIS DOS POLI(3-ALQUILTIOFENOS) E SEUS COPOLÍMEROS SINTETIZADOS SOBRE ITO PELA ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA E RAMAN *EX SITU* E *IN SITU*

6.1 INTRODUÇÃO

Muitos estudos voltados para a aplicação dos P3ATs em dispositivos orgânicos, utilizam como substrato o óxido de estanho dopado com índio (ITO). O substrato de ITO nesse caso é um revestimento condutor transparente e incolor depositado sobre um vidro [KADUWAL *et al.*, 2014; PANDIT *et al.*, 2014; SHIN *et al.*, 2012]. O ITO apresenta valor de função trabalho apropriado aos materiais orgânicos, ou seja, possui boa capacidade de coletar elétrons, podendo essa propriedade varia de acordo com as alterações na sua superfície ativa [BEN *et al.*, 2014; KADUWAL *et al.*, 2014; MIKROYANNIDI *et al.*, 2011; CHEN *et al.*, 2009].

Nesse sentido o item seis descreve a síntese, comportamento elétrico e caracterização dos homopolímeros e copolímeros dos P3ATs depositados sobre ITO. Nesse caso foi discutido, em alguns resultados, um paralelo aos dados obtidos para os filmes em Pt apresentados no item 5. O estudo em ITO só foi possível ser realizado em LiClO₄-ACN, devido à dificuldade da síntese dos homopolímeros e copolímeros em Et₄NBF₄-ACN sobre ITO.

6.2 MATERIAIS E MÉTODOS

6.2.1 Reagentes

Os monômeros, 3-metiltiofeno (C₅H₇S), 3-hexiltiofeno (C₁₀H₁₆S) e 3-octiltiofeno (C₁₂H₂₀S) foram usados como recebido, como eletrólito de suporte foi utilizado perclorato de lítio (LiClO₄) fornecidos pela Acros Organics, com pureza de 99%. A acetonitrila (CH₃CN) foi obtida da JT Baker com pureza de 99,5%, grau HPLC.

6.2.2 Síntese por Cronoamperometria (CA) e Estudo por Voltametria Cíclica (CV)

Para a obtenção dos homopolímeros e copolímeros sobre substrato de ITO, foi utilizado como eletrodo de trabalho esse substrato com área média de 0,30 cm² e como contra eletrodo uma placa de platina com área média de 0,50 cm². Todos os potenciais foram determinados com referência ao Ag/AgCl disposto em um capilar Luggin em solução 0,100 mol L⁻¹ de LiClO₄ em acetonitrila (LiClO₄-ACN). Para a síntese dos copolímeros foi utilizada a mistura da solução de 1:1 dos monômeros. Na Tabela 6.1 estão descritos os parâmetros da síntese sobre ITO.

Tabela 6.1 - Condições experimentais da síntese dos filmes sobre ITO por CA

Filmes	Concentração (mol L ⁻¹)			Tempo (s)	E (V vs. Ag/AgCl)	j (mA cm ⁻²)
	3MT	3HT	3OT			
P3MT	0,035	-----	-----	240	1,70	3,97
P3HT	-----	0,040	-----	240	1,75	3,90
P3OT	-----	-----	0,040	240	1,75	4,00
CP3(MT-HT)	0,035	0,040	-----	240	1,70	5,33
CP3(MT-OT)	0,035	-----	0,040	240	1,70	8,67
CP3(HT-OT)	-----	0,040	0,040	240	1,75	8,00

Fonte: o próprio autor

As técnicas de CA e VC foram realizadas utilizando o arranjo da Figura 4.1 por meio do equipamento potenciostato descrito no subitem 5.2.3.

6.2.3 Caracterizações Espectroscópicas

Os espectros Raman *ex situ* e *in situ* foram obtidos por meio de um Espectrômetro Raman detalhado anteriormente no subitem 5.2.4. Sendo o Raman *in situ* realizado conforme arranjo detalhado na Figura 5.1.

6.2.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Os diagramas de impedância no potencial de circuito aberto (OCP) e em diferentes potenciais foram obtidos utilizando a metodologia descrita no subitem 5.2.5. Os valores de OCP foram determinados com um potencial de perturbação de ± 10 mV.

Na Tabela 6.2 estão apresentados os valores de OCP, e os diferentes potenciais aplicados nos diagramas de Nyquist de cada sistema, obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos, utilizados nos experimentos de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).

Tabela 6.2 - Valores dos potenciais de circuito aberto (OCP) e dos diferentes potenciais aplicados na EIE obtida para os homopolímeros e copolímeros sobre ITO.

Filmes	OCP (vs. a)	Diferentes Potenciais (V vs. Ag(s)/AgCl(s))
P3MT	0,248	1,10; 1,50; 1,80
P3HT	0,039	0,90; 1,05; 1,80
P3OT	0,678	0,70; 0,90; 1,90
CP3(MT-HT)	0,272	1,00; 1,10; 2,00
CP3(MT-OT)	0,028	1,00; 1,50; 2,00
CP3(HT-OT)	0,719	1,00; 1,20; 2,00

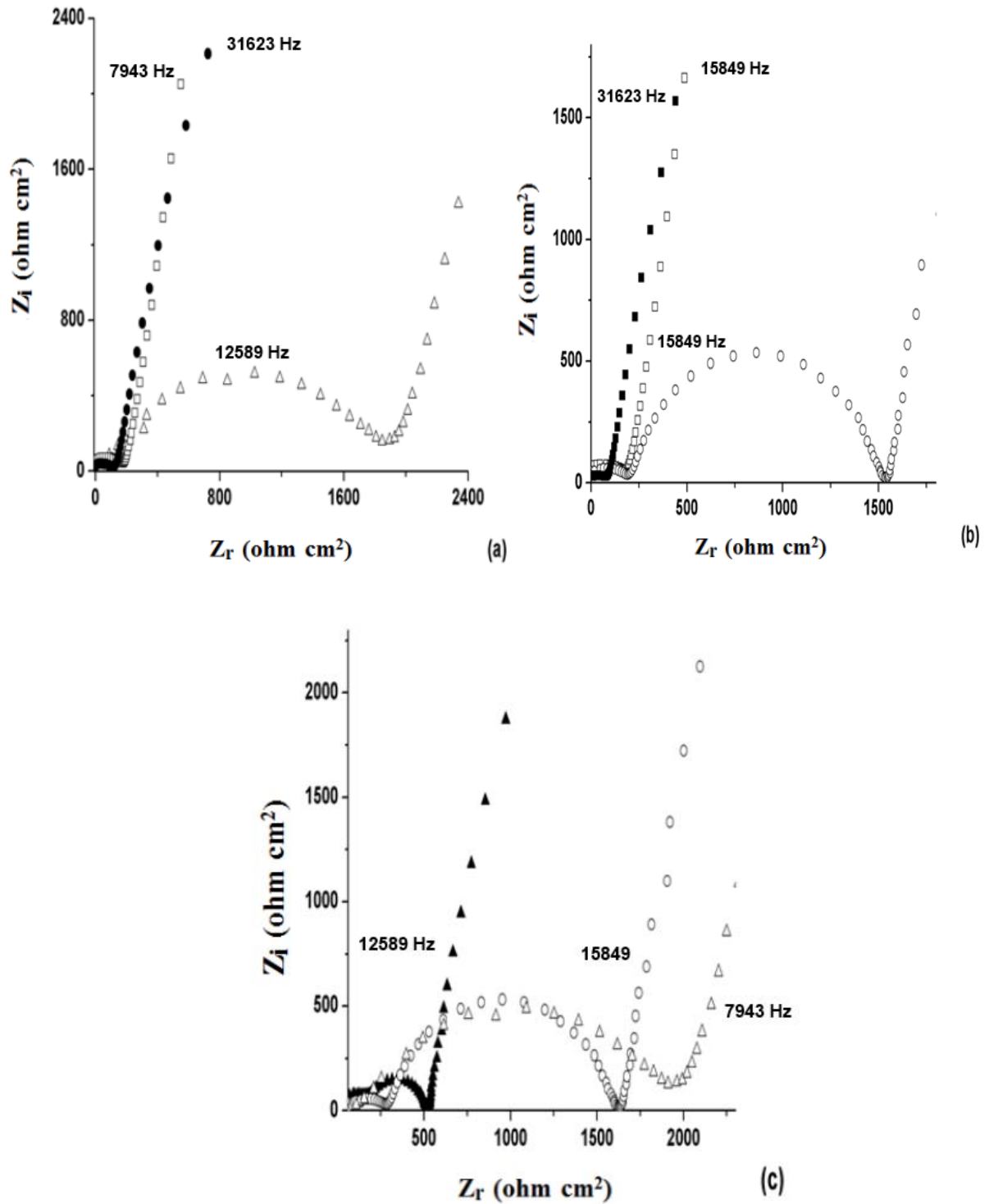
Fonte: o próprio autor

6.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Figura 6.1 estão apresentados os diagramas de Nyquist, curvas Z_r vs Z_i , dos homopolímeros e copolímeros sobre ITO em $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{LiClO}_4\text{-ACN}$ obtidos por EIE em OCP.

Na Figura 6.1, na maioria dos diagramas é observado um único semicírculo, com exceção do P3OT e CP3(HT-OT) que apresentaram dois semicírculos. Sendo que para os filmes sobre platina o P3OT, Figura 5.3(d), e CP3(HT-OT) [CERVANTES *et al.*, 2014], é constatado apenas um semicírculo. O surgimento de dois semicírculos nos diagramas dos filmes de P3OT e CP3(HT-OT) sintetizados sobre ITO, foi devido aos processos de transferência de carga entre as interfaces ITO/polímero e polímero/solução [CERVANTES *et al.*, 2014; DING *et al.*, 2001]. O efeito que ocorreu no primeiro semicírculo, registrado em mais altas frequências, foi relacionado às características dos processos interfaciais em termos da resistência na interface ITO/polímero, características essas não verificadas para os filmes sintetizados sobre platina [CERVANTES *et al.*, 2014].

Figura 6.1 - Diagramas de Nyquist obtidos em OCP para os seguintes filmes depositados sobre ITO em $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{LiClO}_4\text{-ACN}$: (a) P3MT (□), P3HT (Δ) e CP3(MT-HT) (●); (b) P3MT (□); P3OT (○) e CP3(MT-OT) (■); (c) P3HT (Δ); P3OT (○) e CP3(HT-OT) (▲).



Fonte: o próprio autor

Para os diagramas de Nyquist dos copolímeros, CP3(MT-HT), CP3(MT-OT) e CP3(HT-OT) obtidos com OCP, Figura 6.1, é observada a diminuição do semicírculo relativo à interface polímero/solução, resultando em uma menor R_{TC} , quando comparados com os semicírculos dos homopolímeros. Essa diminuição na R_{TC} com a copolimerização também foi observada entre os P3ATs e a polidifenilamina [BENTO *et al.*, 2013] e entre os P3ATs [CERVANTES *et al.*, 2014], ambos sintetizados sobre platina.

Os valores de R_{TC} determinados por EIE para P3MT, P3HT e P3OT foram $1,60 \times 10^2$, $1,81 \times 10^3$ e $1,34 \times 10^3 \Omega \text{ cm}^2$ e para os copolímeros CP3(MT-HT), CP3(MT-OT) e CP3(HT-OT) foram $1,15 \times 10^2$, $0,66 \times 10^2$ e $4,57 \times 10^2 \Omega \text{ cm}^2$, respectivamente. Esses resultados demonstram a diminuição da R_{TC} , ou seja, a copolimerização favoreceu o processo transferência de carga. Assim, indicando que com a copolimerização ocorreu a formação de novos materiais com comportamento eletroquímico diferente dos seus respectivos homopolímeros.

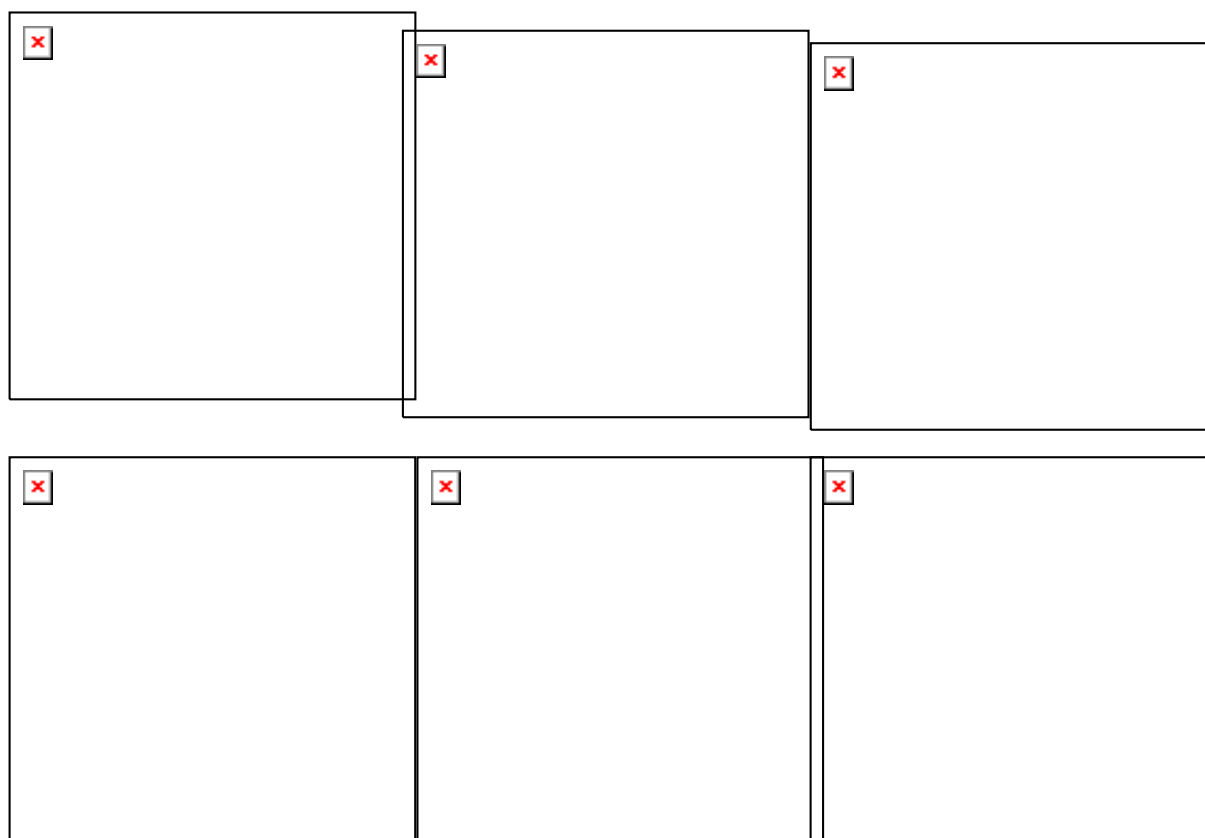
A sequência da resistência a transferência de carga para os copolímeros é dada por CP3(HT-OT) > CP3(MT-HT) > CP3(MT-OT) e para os homopolímeros P3HT > P3OT > P3MT. Assim como observado para os filmes sintetizados sobre platina, a sequência de resistência a transferência de carga dos filmes homopolimérico sobre ITO demonstra a diminuição da R_{TC} com diminuição da cadeia lateral da matriz polimérica, ou seja, o P3MT por ter a menor cadeia lateral entre os P3ATs apresentou uma menor resistência à transferência de carga. Dessa forma, foi verificado que o processo de transferência de carga dos homopolímeros em potencial de circuito aberto é dependente da cadeia lateral na matriz polimérica, estando assim de acordo com a literatura que afirmam que a mobilidade de portadores de carga decresce com o aumento da cadeia alquila nesses materiais [CERVANTES *et al.*, 2014; BENTO *et al.*, 2013; PARK *et al.*, 2006; TOLSTOPYATOVA *et al.*, 2005].

É observado ainda, que os filmes sintetizados sobre ITO apresentam semicírculos com menor diâmetro, ou seja, menor R_{TC} quando comparados aqueles sintetizados sobre platina, Figura 5.3, [CERVANTES *et al.*, 2014; BENTO *et al.*, 2013]. Os valores determinados demonstram que a síntese sobre o ITO resulta em filmes com R_{TC} de até $10^4 \Omega \text{ cm}^2$ vezes menor, quando comparados com os valores determinados para esses mesmos polímeros sintetizados sobre platina, Tabela 5.3, que apresentaram R_{TC} de $3,73 \times 10^5$, $2,28 \times 10^7$, $1,35 \times 10^7$ e $3,43 \times 10^5 \Omega \text{ cm}^2$ para o P3MT, P3HT, P3OT e CP3(MT-HT), respectivamente. Essa diminuição da R_{TC} no sistema ITO/P3ATs em relação ao Pt/P3ATs está relacionada a função trabalho do ITO que o caracteriza como bom coletor de elétrons em interfaces com os

P3ATs [BEN *et al.*, 2014; KADUWAL *et al.*, 2014; MIKROYANNIDI *et al.*, 2011; CHEN *et al.*, 2009].

Na Figura 6.2 são observadas as deconvoluções dos espectros Raman *ex situ* dos homo e copolímeros sintetizados em $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{LiClO}_4\text{-ACN}$ sobre ITO. A região espectral entre $1400\text{-}1580 \text{ cm}^{-1}$ foi selecionada, pois essa se refere às frequências características do estiramento simétrico C=C do anel tiofênico, sensível às modificações sofridas no anel tiofênico dos homopolímeros [CERVANTES *et al.*, 2014; DE SANTANA *et al.*, 2013; MAIA *et al.*, 2013; BENTO *et al.*, 2012; LOUAR *et al.*, 1992].

Figura 6.2 - Espectros Raman *ex situ* deconvoluídos: (a) P3MT, (b) P3HT, (c) P3OT, (d) CP3(MT-HT), (e) CP3(MT-OT), (f) CP3(HT-OT) sintetizados sobre o ITO em $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{LiClO}_4\text{-ACN}$.



Fonte: o próprio autor

Nos espectros Raman *ex situ* deconvoluídos, Figura 6.2 pode ser observado em sua maioria um conjunto de frequências com três estruturas características a espécie aromática, dication e cátion radical. Nos espectros *ex situ*, Figura 6.2, são observadas as bandas entre $1428\text{-}1438 \text{ cm}^{-1}$, em $1443\text{-}1461 \text{ cm}^{-1}$ e em $1460\text{-}1483 \text{ cm}^{-1}$ atribuídas às espécies aromática, dication e cátion radical, respectivamente [CERVANTES *et al.*, 2014; DE

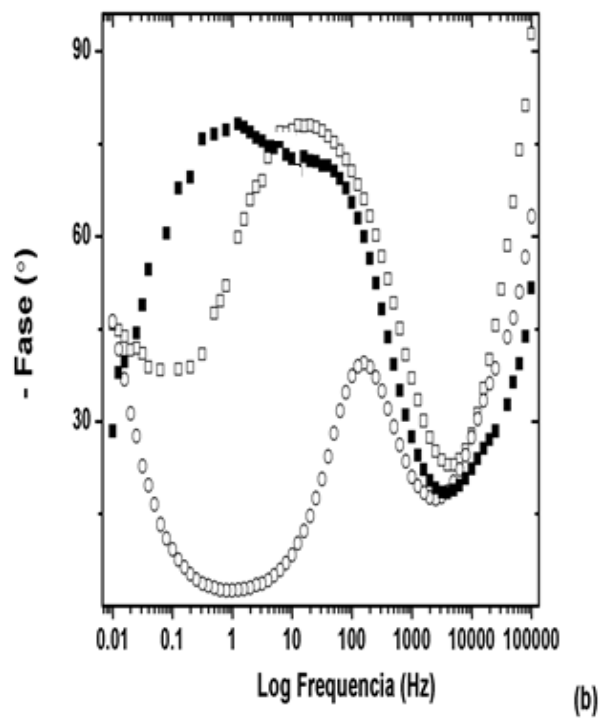
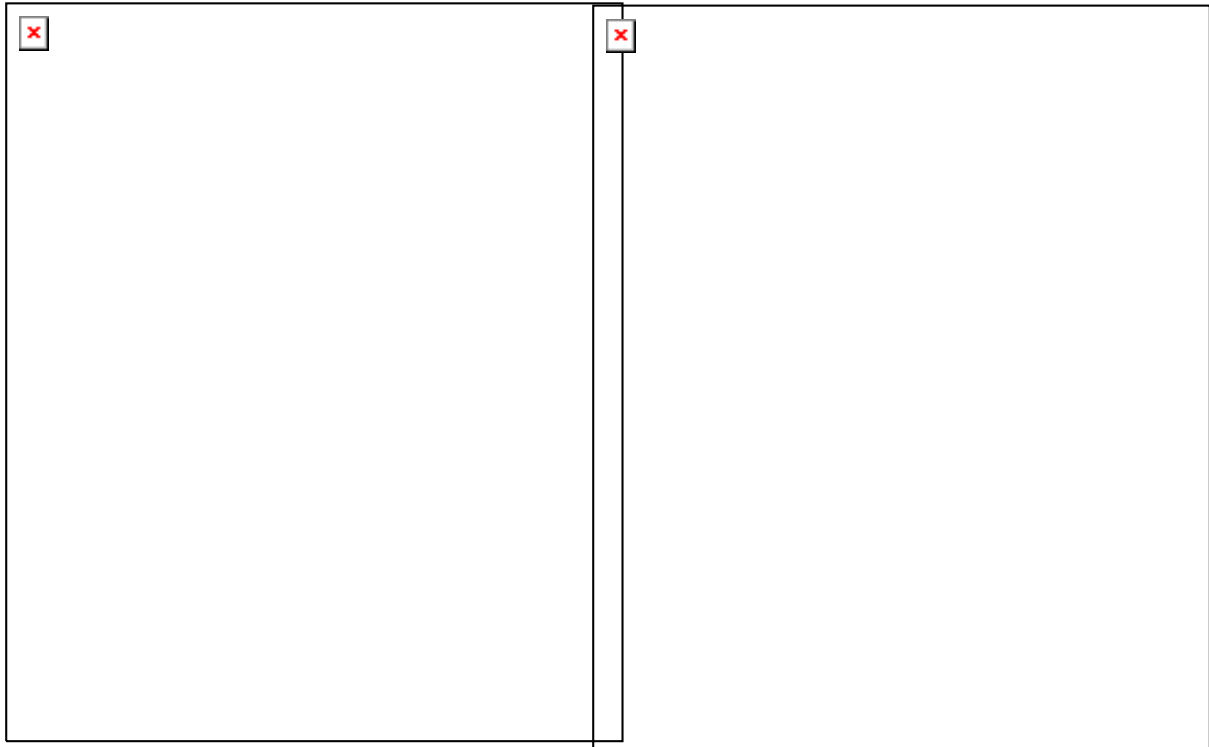
SANTANA *et al.*, 2013; MAIA *et al.*, 2013; BENTO *et al.*, 2012] com variação da intensidade relativa nas diferentes amostras

No espectro *ex situ* dos homopolímeros, Figura 6.2(a,b,c), a banda referente a espécie aromática apresenta-se intensa. Esse comportamento da espécie aromática se deve ao efeito Raman ressonante, ou seja, o segmento absorve no comprimento de onda de excitação do espectro Raman. Já a banda atribuída à espécie cátion radical em 1460 cm^{-1} apresenta-se intensa nos espectros *ex situ* do P3HT e P3OT, Figura 6.2(b,c). Nos espectros *ex situ* dos copolímeros CP3(MT-HT), CP3(MT-OT) e CP3(HT-OT), Figura 6.2(d,e,f), a banda atribuída a espécie cátion radical nos homopolímeros P3HT e P3OT demonstra-se mais intensa. Sendo ainda observada a banda em 1481 cm^{-1} no espectro do CP3(MT-OT), característico do segmento cátion radical presente no espectro do P3MT. Esse comportamento se deve a presença do efeito Raman pré-ressonante para a espécie cátion radical, que absorve próximo ao comprimento de onda de excitação do espectro Raman.

Diante dos resultados da deconvolução dos espectros Raman *ex situ*, a menor resistência à transferência de carga dos copolímeros em relação aos homopolímeros, observada nos diagramas de Nyquist em OCP, Figura 6.2, deve estar relacionada à maior estabilização do cátion radical na matriz desses materiais. Essa menor R_{TC} provavelmente é ocasionada pelo aumento do processo de “difusão – migração” do dopante ClO_4^- , devido a maior interação entre os segmentos carregados positivamente e esse contra-íon, o que contribui com o aumento do processo de transferência de carga ao longo da cadeia desse copolímero. Já a maior R_{TC} pode estar relacionada ao baixo acúmulo de ClO_4^- ocasionado pela ausência do segmento cátion radical na matriz desse copolímero [CERVANTES *et al.*, 2014]. Esses resultados demonstram a variação da estabilização dessas três espécies nos diferentes filmes sintetizados sobre ITO, e que essa variação está influenciando no comportamento de transferência de carga dos homo e copolímeros.

Na Figura 6.3 são apresentados os diagramas Bode-Fase, obtidos a partir dos dados gerados através da EIE em OCP.

Figura 6.3 - Diagramas de Bode-Fase gerado em OCP para os seguintes filmes depositados sobre ITO em $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{LiClO}_4\text{-ACN}$: (a) P3MT (\square), P3HT (Δ) e CP3(MT-HT) (\bullet); (b) P3MT (\square), P3OT (\circ) e CP3(MT-OT) (\blacksquare); (c) P3HT (Δ), P3OT (\circ) e CP3(HT-OT) (\blacktriangle).



Fonte: o próprio autor

Os resultados apresentados nos diagramas de Bode-Fase, Figura 6.3, demonstram para todos os sistemas mais de uma fase em diferentes constantes de tempo, sendo mais comum em baixas frequências à condução polarônica e em altas frequências à condução eletrônica [LILLIE *et al.*, 2001]. Esse comportamento também foi observado na deposição dos P3ATs e copolímeros sobre eletrodo de platina [BENTO *et al.*, 2013]. As duas constantes de tempo em baixas frequências são relacionadas com a ocorrência do processo em duas etapas, referente às oscilações das espécies cátion radical (polaron) e dicátion (bipolaron) na matriz polimérica.

Nos diagramas de Bode-Fase dos homopolímeros P3MT e P3OT, Figura 6.3, são verificadas em baixas frequências, duas fases em constantes de tempo centradas em 0,01 e 81 Hz, e 0,01 e 161 Hz, respectivamente. Já no diagrama do homopolímero P3HT é verificado uma constante de tempo alargada entre 0,008-478 Hz. O comportamento da fase em 0,01 Hz se deve possivelmente ao processo de condução polarônica, resultado da estabilização do cátion radical, e o comportamento da fase em 81 e 161 Hz à condução bipolarônica, resultado da estabilização do dicátion. Já na fase entre 0,008-478 Hz, devido ao seu alargamento, está relacionada tanto ao processo de condução polarônica quanto ao de condução bipolarônica sendo resultado da estabilização de ambos, cátion radical e dicátion.

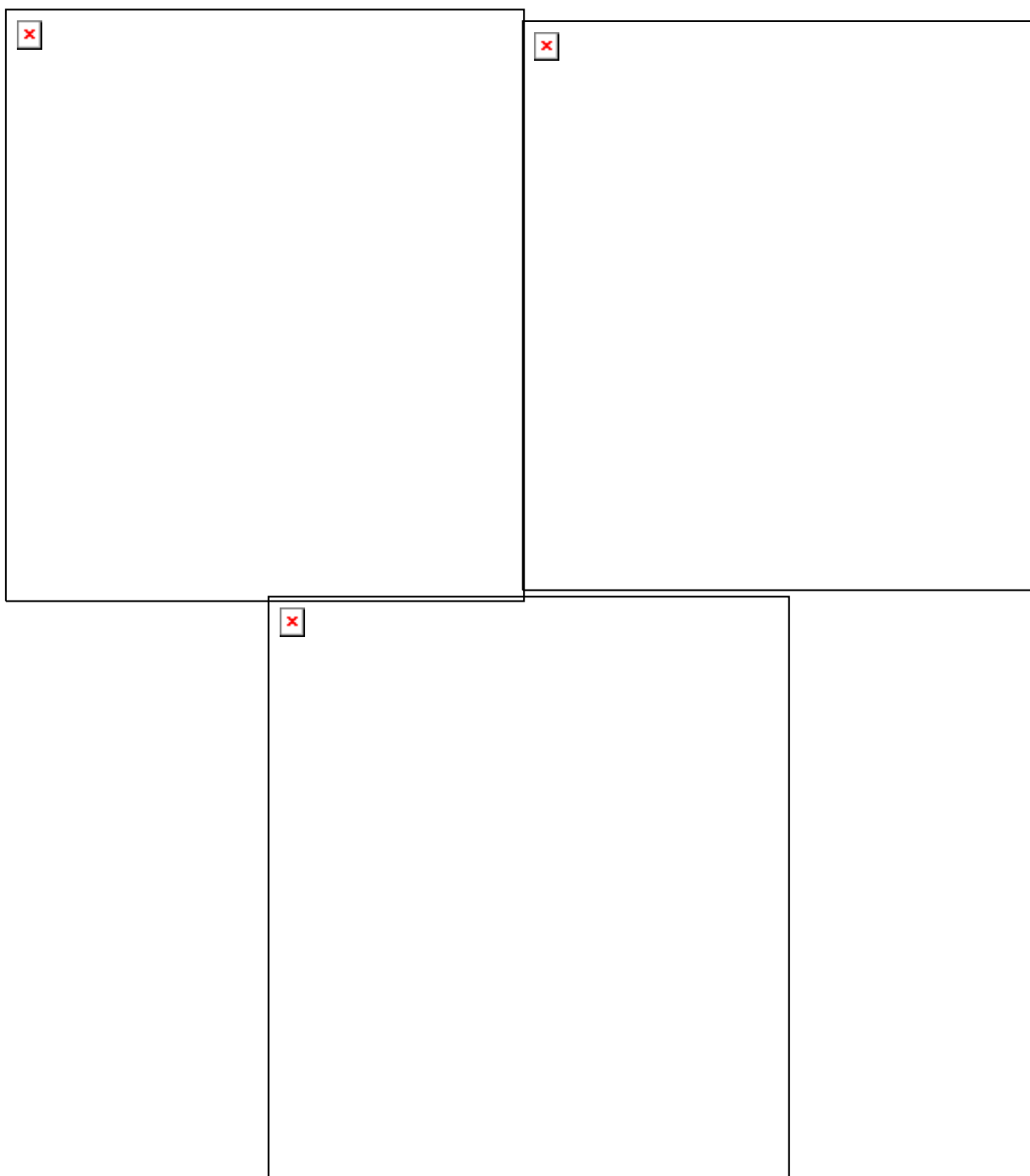
Nos diagramas de Bode-Fase também é observado um aumento nos ângulos das fases do processo polarônico na seguinte sequência P3OT < P3HT < P3MT. Esse resultado indica que no filme de P3MT ocorre uma maior oscilação entre cátion radical e dicátion na matriz desse polímero. Assim, as variações entre os ângulos de fase dos homopolímeros confirmam o resultado observado nos diagramas de Nyquist, Figura 6.1, em que o P3MT apresentou menor R_{TC} .

Nos diagramas de Bode –Fase dos copolímeros CP3(MT-HT), CP3(MT-OT) e CP3(HT-OT) também são verificadas duas fases, em baixas frequências centradas em 0,24-18,20 Hz, 1,00-37,92 Hz e 0,01-657,66 Hz, respectivamente. Os ângulos de fase do processo polarônico observado no diagrama de Bode-Fase do CP3(MT-HT), Figura 6.3(b), e do CP3(MT-OT), Figura 6.3(c) são próximos e menores que o observado para o CP3(HT-OT). Esses dados confirmam a menor R_{TC} dos copolímeros CP3(MT-HT) e CP3(MT-OT) entre os copolímeros determinada no diagrama de Nyquist, Figura 6.2(a,b). Sendo essa menor R_{TC} ocasionada com a estabilidade do cátion radical na matriz polimérica desses copolímeros.

Na Figura 6.4 são apresentados os voltamogramas cíclicos relativos à primeira varredura na sequência de potencial: -1,50 V; + 2,50 V; -1,45V; -1,50 V dos filmes homo e copolímericos em 0,100 mol L⁻¹ de LiClO₄-ACN, sintetizado sobre ITO. Os

voltamogramas cíclicos registrados para todos esses filmes apresentam dois picos de oxidação melhor definidos do que os obtidos dos mesmos filmes sobre o eletrodo de platina, que apresentaram um pico de oxidação alargado. Já o comportamento catódico foi semelhante ao observado em platina [DE SANTANA et al., 2013; BENTO et al., 2012].

Figura 6.4 – Voltamogramas cíclicos em $0,100 \text{ mol.L}^{-1} \text{ LiClO}_4\text{-ACN}$, sintetizados eletroquimicamente sobre ITO. (a) P3MT (—), P3HT (---) e CP3(MT-HT) (⋯⋯); (b) P3MT (—), P3OT (---) e CP3(MT-OT) (⋯⋯); (c) P3HT (—), P3OT (---) e CP3(HT-OT) (⋯⋯). $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$.



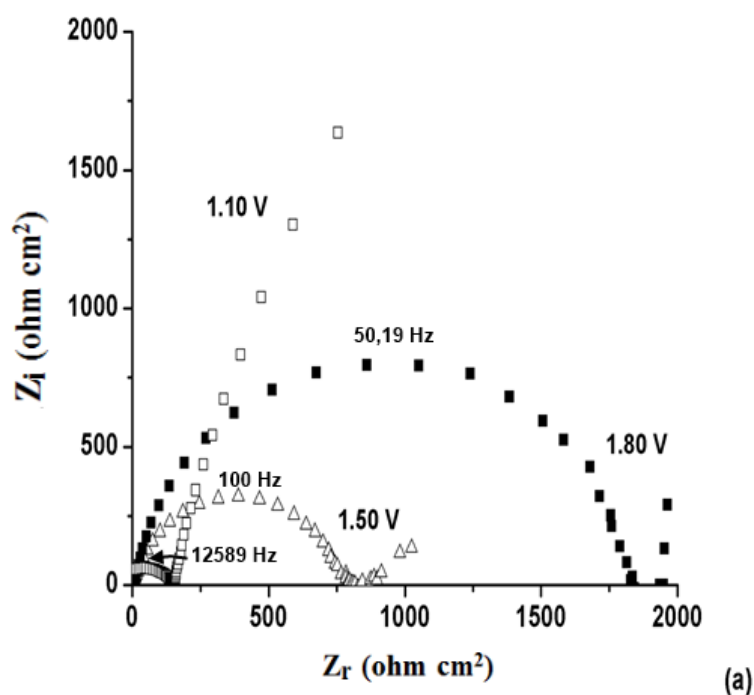
Fonte: o próprio autor

Nos voltamogramas cíclicos da Figura 6.4, são observados deslocamentos dos picos de oxidação e redução dos copolímeros em relação aos dos homopolímeros. Considerando esses resultados, foi proposto utilizar a técnica de EIE utilizando potenciais com valores relativos à antes do primeiro, ao primeiro e ao segundo pico de oxidação, denominados de diferentes potenciais, Tabela 6.2, visando monitorar as alterações nos processos de transferência de carga dos filmes nos dois picos de oxidação, observados nos voltamogramas cíclicos.

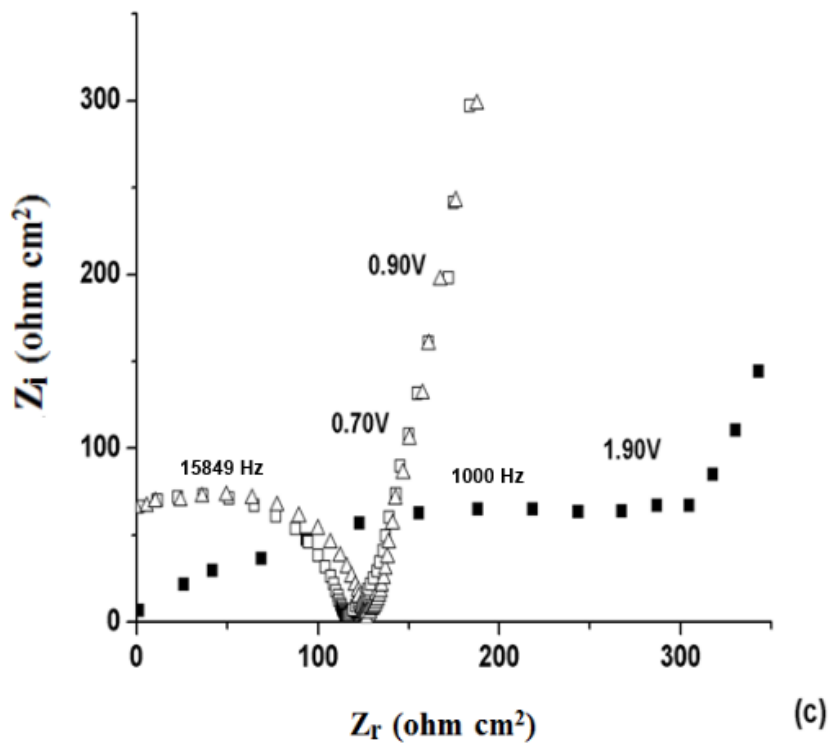
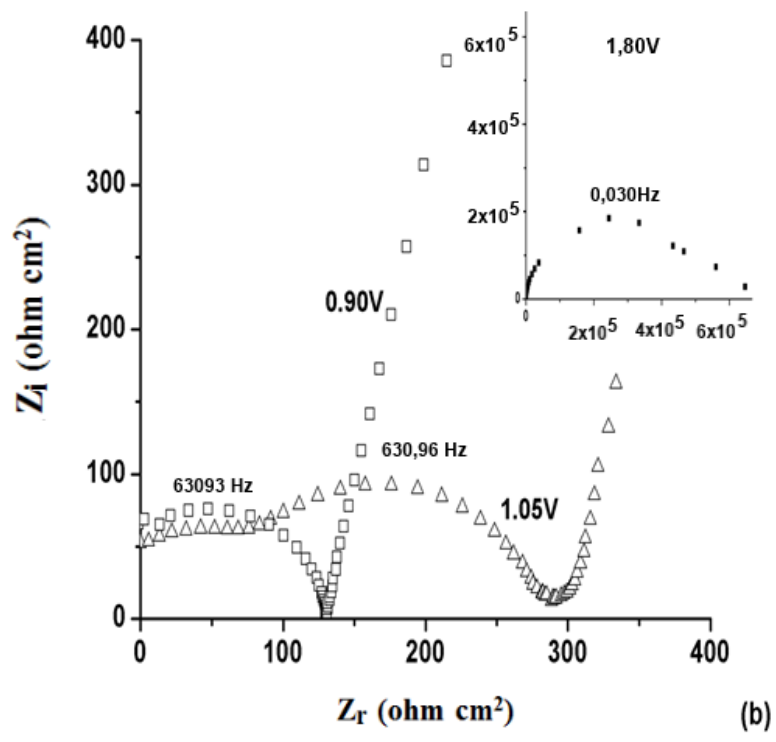
Na Figura 6.5 são apresentados os diagramas de Nyquist obtidos por EIE nos diferentes potenciais, que demonstram os semicírculos dos homo e copolímeros estudados sobre o eletrodo de ITO.

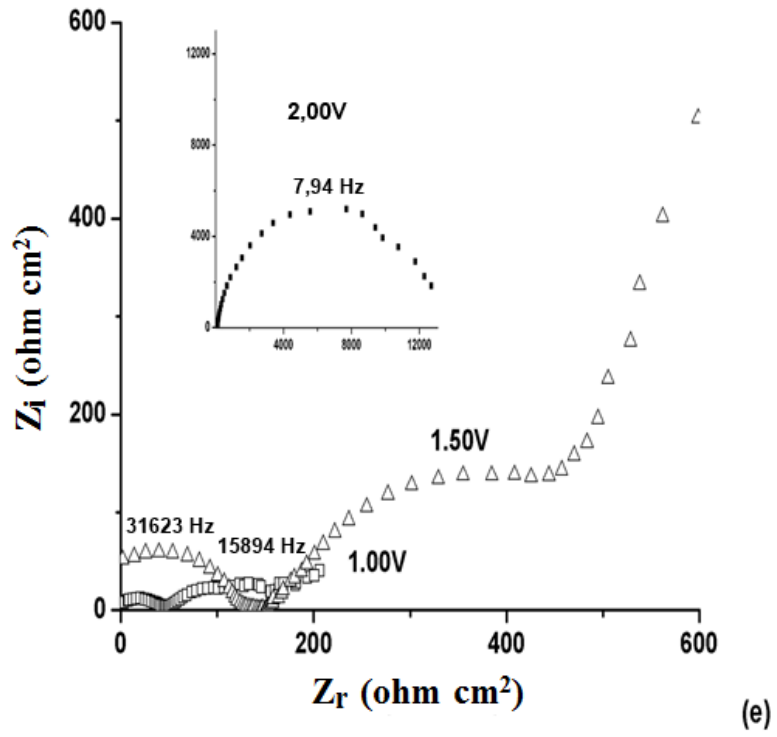
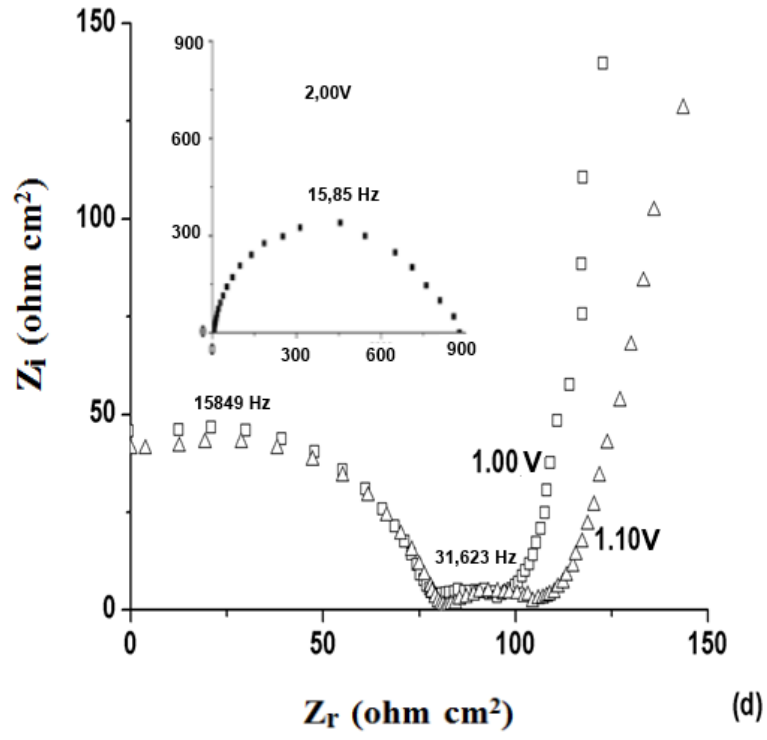
Para a maioria dos diagramas de Nyquist obtidos nos diferentes potenciais, é observado um semicírculo, com exceção nos copolímeros e em alguns potenciais aplicados. Nesses casos, observa-se um segundo semicírculo em mais altas frequências, provavelmente relacionado às características dos processos interfaciais em termos da resistência na interface ITO/polímero, características essas não verificadas para os copolímeros sintetizados sobre platina [CERVANTES *et al.*, 2014; MARCHESI *et al.*, 2011].

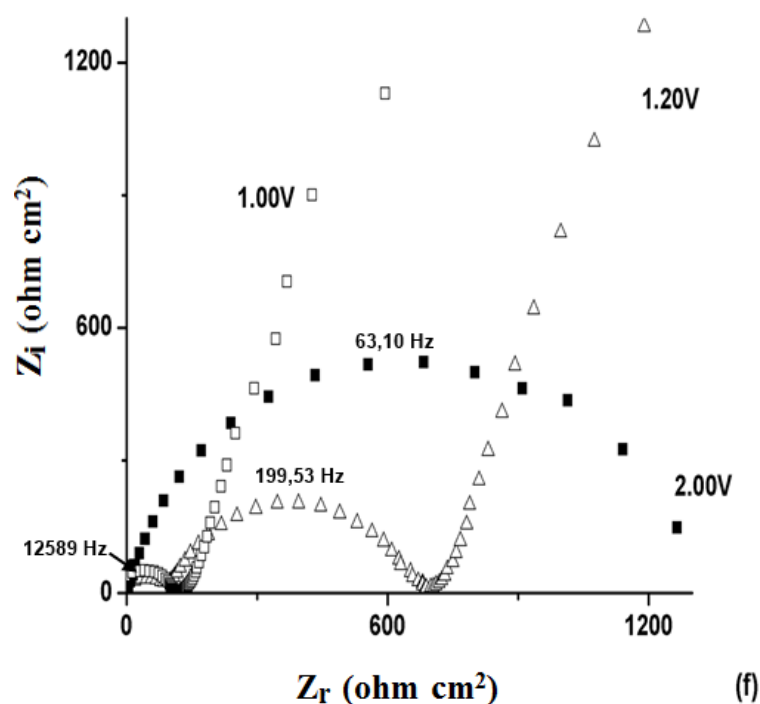
Figura 6.5 - Diagramas Nyquist obtidos em diferentes potenciais para os seguintes filmes depositados sobre ITO em 0,100 mol L⁻¹ de LiClO₄-ACN: (a) P3MT; (b) P3HT; (c) P3OT; (d) CP3(MT-HT); (e) CP3(MT-OT); (f) CP3(HT-OT).



Fonte: o próprio autor







Fonte: o próprio autor

Nos diagramas de Nyquist dos homopolímeros, Figura 6.5(a-d), quando se utiliza como potencial o valor do primeiro pico de oxidação, é possível observar um aumento no diâmetro de semicírculo em relação ao mesmo antes do primeiro pico. Um aumento significativo nesse diâmetro é observado, quando se utiliza o segundo pico de oxidação. Relacionando esse resultado com os comportamentos observados nos voltamogramas cíclicos da Figura 6.4, o primeiro pico de oxidação deve estar relacionado à presença de uma determinada espécie menos resistiva que a espécie presente no segundo pico de oxidação.

Para os copolímeros, os diagramas de Nyquist demonstram que antes e no primeiro pico de oxidação, ocorrem comportamentos diferentes ao observado para os homopolímeros. Somente para o CP3(HT-OT) é observado um aumento no diâmetro dos semicírculos em relação aos mesmos antes do primeiro pico, mas para todos os copolímeros com aplicação do potencial no segundo pico, ocorrem aumentos nos diâmetros de semicírculo em relação ao mesmo do primeiro pico, que pode estar relacionado à presença de uma determinada espécie mais resistiva que a espécie presente no primeiro pico de oxidação.

Na Tabela 6.3 estão descritos os valores da resistência à transferência de carga (R_{TC}) dos filmes gerados sobre ITO, determinado através dos diagramas de Nyquist, Figura 6.5.

Tabela 6.3 - Resistência à transferência de carga (R_{TC}) dos filmes sobre ITO obtidos dos diagramas de Nyquist, Figura 6.5.

Picos de Oxidação	R_{TC} ($\Omega \text{ cm}^2$)					
	P3MT	P3HT	P3OT	CP3(MT-HT)	CP3(MT-OT)	CP3(HT-OT)
Antes	$1,50 \times 10^2$	$1,18 \times 10^2$	$1,13 \times 10^2$	$0,99 \times 10^2$	$1,53 \times 10^2$	$1,01 \times 10^2$
Primeiro	$8,23 \times 10^2$	$2,86 \times 10^2$	$1,23 \times 10^2$	$1,10 \times 10^2$	$4,40 \times 10^2$	$6,94 \times 10^2$
Segundo	$1,83 \times 10^3$	$6,31 \times 10^5$	$3,03 \times 10^2$	$8,78 \times 10^3$	$1,25 \times 10^4$	$1,26 \times 10^3$

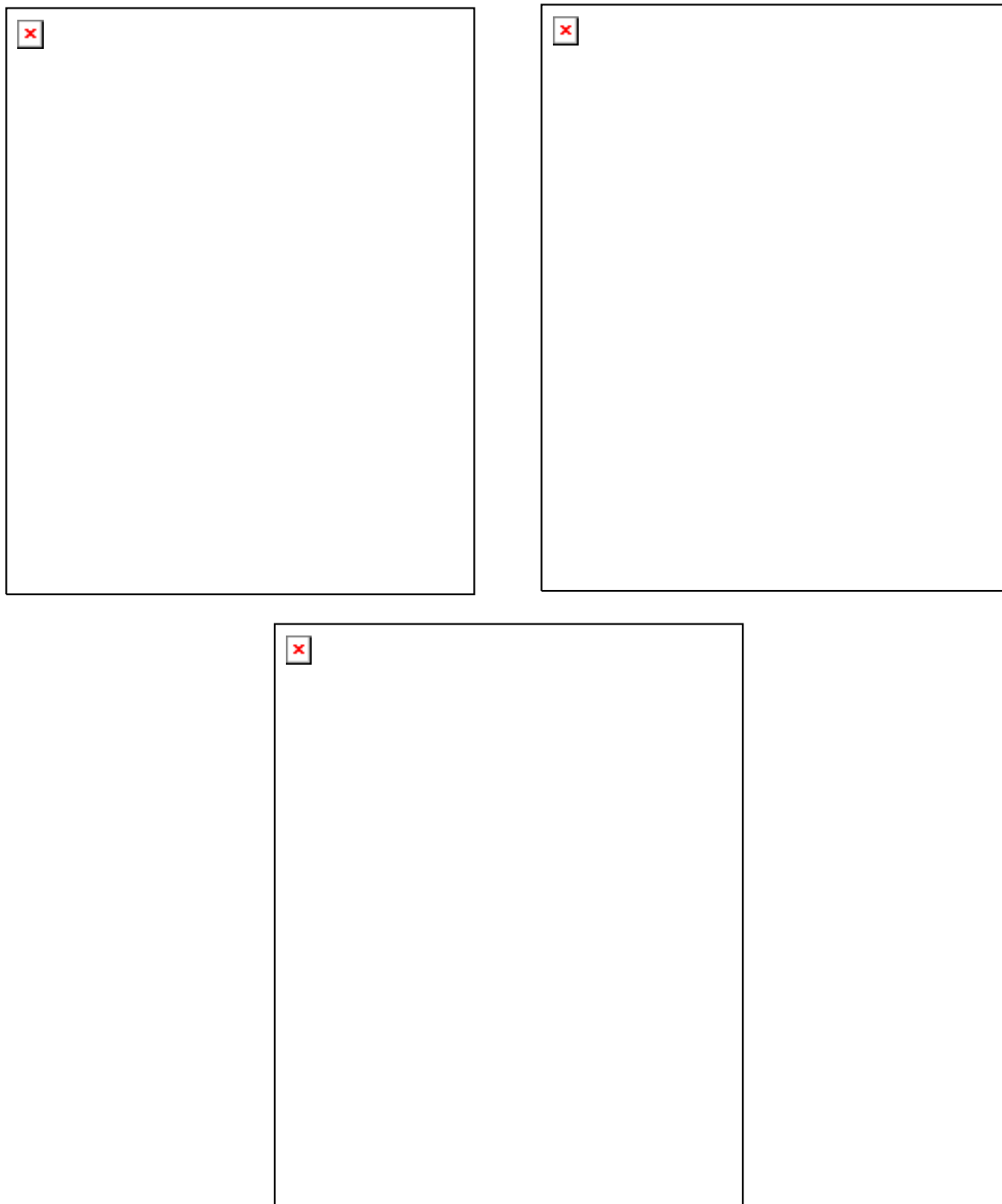
Fonte: o próprio autor

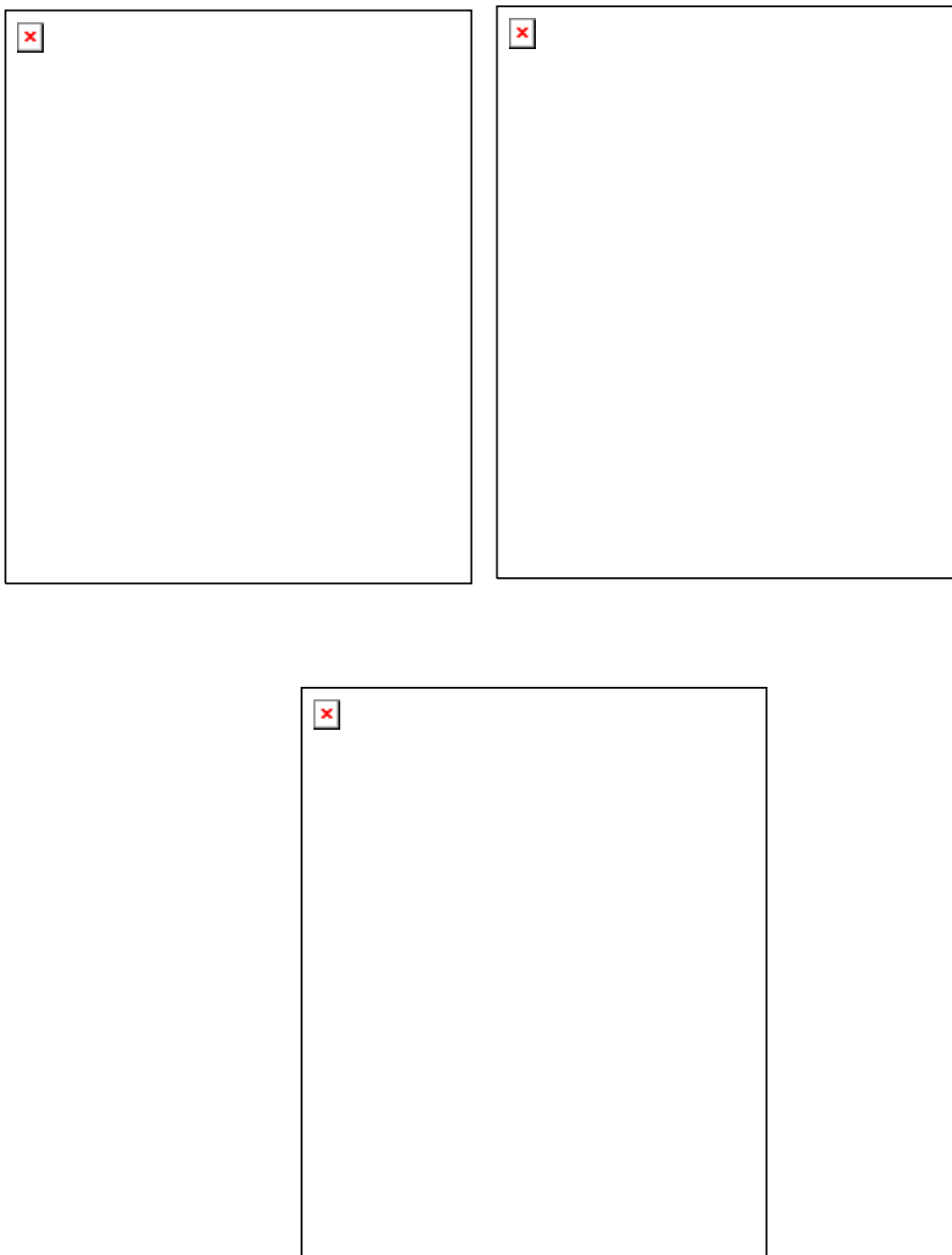
Os valores de R_{TC} descritos na Tabela 6.3 para os filmes sobre ITO confirmam o aumento da resistência desses filmes, quando se utilizou o potencial do segundo pico de oxidação. Além disso, é verificada a diminuição da R_{TC} dos filmes sobre ITO de até $10^5 \Omega \text{ cm}^2$ quando comparado aos R_{TC} obtidos na faixa mais condutora (antes do primeiro pico de oxidação) dos filmes sobre platina, Tabela 5.3, com R_{TC} de $7,81 \times 10^4$, $5,38 \times 10^4$, $7,91 \times 10^4$, $3,52 \times 10^3$, $9,43 \times 10^3$ e $2,28 \times 10^7 \Omega \text{ cm}^2$ para P3MT, P3HT, P3OT, CP3(MT-HT), CP3(MT-OT) e CP3(HT-OT), respectivamente [CERVANTES *et al.*, 2014].

Para uma maior compreensão dos dados observados pela técnica EIE em diferentes potenciais, foram obtidos os espectros Raman *in situ* dos filmes estudados em diferentes potenciais, com o objetivo de identificar os segmentos cátion radical e dicátion presentes no material polimérico, que comprovem o caráter resistivo observado com o aumento do potencial anódico.

Na Figura 6.6 estão apresentados os espectros Raman *in situ* deconvoluídos dos homo e copolímeros obtidos com a aplicação dos potenciais próximos ao segundo pico de oxidação, Tabela 6.2, como observado por voltametria cíclica, em $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{LiClO}_4\text{-ACN}$, dos filmes gerados sobre o ITO. Para os copolímeros, antes e no potencial de primeiro pico foram obtidos espectros pouco estáveis, que desfavoreceram uma análise por deconvolução dos espectros Raman.

Figura 6.6 - Espectros Raman *in situ* deconvoluídos com a aplicação de potenciais similares ao segundo pico de oxidação, obtidos em $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{LiClO}_4\text{-ACN}$, para os seguintes filmes sintetizados sobre o ITO: (a) P3MT, (b) P3HT, (c) P3OT, (d) CP3(MT-HT), (e) CP3(MT-OT), (f) CP3(HT-OT).





Fonte: o próprio autor

Nos espectros Raman *in situ* deconvoluídos do P3MT e P3HT, Figura 6.6(a, b), com a aplicação de +1,80 V são verificadas duas bandas com diferentes intensidades relativas, definidas em frequências de 1438 e 1459 cm^{-1} , 1427 e 1450 cm^{-1} características da forma aromática e dicátion respectivamente [CERVANTES *et al.*, 2014; DE SANTANA *et al.*, 2013; MAIA *et al.*, 2013; BENTO *et al.*, 2012]. Observa-se que as bandas de maior

intensidade são da espécie dicátion, em relação à aromática, o que sugere que o maior valor de R_{TC} desses dois materiais sejam devido aos segmentos dicátion na matriz polimérica.

No espectro Raman *in situ* deconvoluído do P3OT, Figura 6.6(c), com a aplicação de +1,90 V são observadas duas bandas definidas nas frequências 1448 e 1469 cm^{-1} , características da forma dicátion e cátion radical respectivamente [CERVANTES *et al.*, 2014; DE SANTANA *et al.*, 2013; MAIA *et al.*, 2013; BENTO *et al.*, 2012], sendo que a banda referente ao dicátion é mais intensa quando comparada a banda atribuída ao cátion radical.

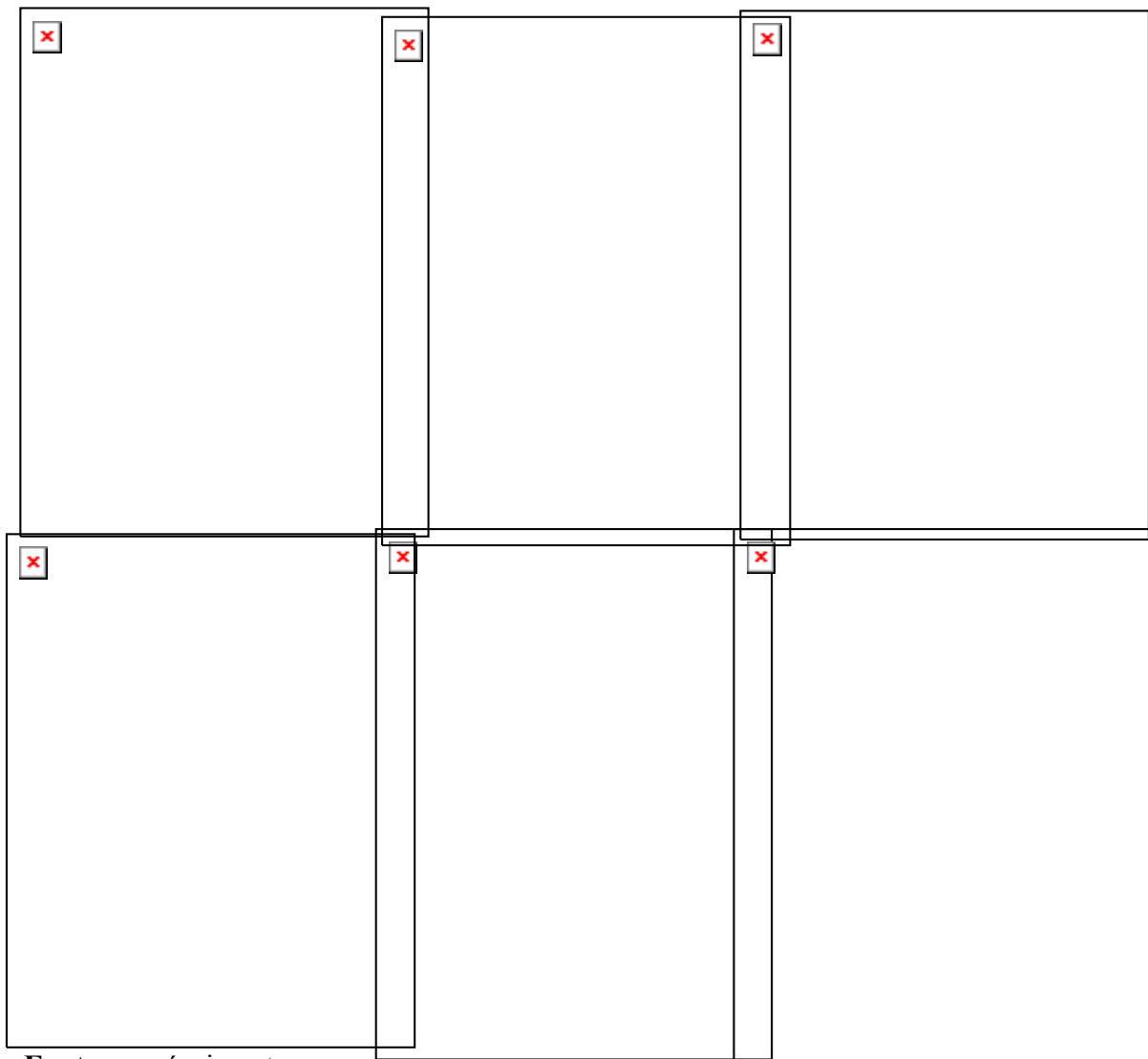
Esses resultados demonstram que nos potenciais mais anódicos ocorre a maior estabilização da forma dicátion ao longo das matrizes poliméricas, e que ainda a presença dos segmentos cátion radical no P3OT em relação à ausência nos P3MT e P3HT, proporcionou ao P3OT maior transferência de carga, ou seja, menor R_{TC} que os demais, Tabela 6.3.

Nos espectros Raman *in situ* deconvoluídos dos copolímeros, Figura 6.6(d-f) são observadas duas contribuições com diferentes intensidades relativas, definidas nas frequências entre 1440-1443 cm^{-1} e 1460-1464 cm^{-1} . No espectro do CP3(MT-HT), Figura 6.6(d), com a aplicação de +1,60 V ocorreram uma banda em 1443 cm^{-1} resultado da contribuição da espécie dicátion do homopolímero P3HT, e uma banda 1460 cm^{-1} atribuída à espécie dicátion proveniente do P3MT, podendo assim a maior R_{TC} desse material ser relacionada a espécie dicátion.

No espectro do CP3(MT-OT), Figura 6.6(e), são verificadas as bandas do dicátion em 1440 e 1462 cm^{-1} provenientes do P3OT e P3MT, respectivamente. No espectro Raman desses dois copolímeros observa-se a intensificação da banda em 1443 e 1440 cm^{-1} referente à maior contribuição dicátion vindo do P3OT e P3HT, respectivamente, considerando também a maior R_{TC} do material gerado. Entretanto, no espectro do CP3(HT-OT) com aplicação de + 2,00V ocorreram duas bandas nas frequências 1441 e 1464 cm^{-1} atribuídas às espécies dicátion e cátion radical dos P3HT e P3OT respectivamente, com maior intensidade da banda em 1441 cm^{-1} , o que está relacionado à estabilização do dicátion na matriz desse copolímero. A presença do cátion radical provavelmente proporcionou ao CP3(HT-OT) processo de transferência de carga maior, ou seja, menor R_{TC} do que os demais, Tabela 6.3.

Na Figura 6.7 são apresentados os diagramas de Bode-Fase para os homo e copolímeros gerados simultaneamente aos diagramas de Nyquist obtidos em diferentes potenciais.

Figura 6.7 - Diagramas de Bode-Fase gerados por EIE nos diferentes potenciais aplicados para os seguintes filmes depositados sobre ITO em $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{LiClO}_4\text{-ACN}$: (a) P3MT; (b) P3HT; (c) P3OT; (d) CP3(MT-HT); (e) CP3(MT-OT) e (f) CP3(HT-OT).



Fonte: o próprio autor

No diagrama de Bode-Fase do P3MT, Figura 6.7(a), em baixas frequências é observada com a aplicação do potencial de +1,10 V, uma fase em constante de tempo em 0,02 Hz relacionada à condução polarônica, e em altas frequências em torno de 1×10^5 Hz relacionada à condução eletrônica [LILLIE *et al.*, 2001]. Já com a aplicação de maiores potenciais, +1,50 V e +1,80 V, é observada a diminuição do ângulo de fase da constante de tempo em 0,02 Hz e o surgimento das constantes de tempo em 273,34 e 209,70 Hz, relacionadas à condução bipolarônica. Nesses potenciais mais altos o ângulo de fase do processo de condução bipolarônica aumenta. Esse resultado foi anteriormente confirmado

pela deconvolução do espectro Raman *in situ*, Figura 6.6, em que esse comportamento está relacionado com a estabilização da espécie dicátion, responsável pela condução bipolarônica.

Nos diagramas Bode-Fase dos homopolímeros P3HT e P3OT, Figura 6.7(b-c), obtidos com potenciais positivos de 0,90-1,50 V e 0,70-0,90 V, apresentam em baixas frequências as constantes de tempo em 0,01 e 0,005 Hz, respectivamente, relacionadas à condução polarônica. Com a aplicação dos potenciais 1,80 e 1,90 V é verificada o surgimento de uma fase centrada em 19,50 e 43,86 Hz para o P3HT e P3OT, relacionadas à condução bipolarônica.

Na Figura 6.7(d-f) é observado para os copolímeros a diminuição no ângulo das fases das constantes de tempo em torno de 0,01 Hz, e o surgimento 106,41; 90,70 e 248,40 Hz para os filmes CP3(MT-HT), CP3(MT-OT) e CP3(HT-OT), respectivamente com o aumento do potencial aplicado.

7 CARACTERIZAÇÃO DA INTERAÇÃO ENTRE OS P3ATs COM PCBM SOBRE ITO USANDO A ESPECTROSCOPIA RAMAN *IN SITU* E ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

7.1 INTRODUÇÃO

Os P3ATs por serem altamente fotossensível têm sido utilizados como um absorvedor óptico em camadas ativas em BHJ de OPVs, pois apresentam alta absorção de luz na região do visível [BOU *et al.*, 2014; CHEN *et al.*, 2012; MIKROYANNIDI *et al.*, 2011; WILKEN *et al.*, 2012; CHEN *et al.*, 2009; CHEG *et al.*, 2009; VANLAEKE *et al.*, 2006;]. Além disso, os P3ATs sendo semicondutores do *tipo-p* [STENGER-SMITH, 1998; MATTOSO, 1996; RAY *et al.*, 1989], apresentam em suas cadeias estruturas com cargas positivas, cátion radical (polaron) e dicátion (bipolaron) responsáveis pelo transporte de cargas positivas [BUGA *et al.*, 2006; BENTO, 2013]. Como semicondutor do *tipo-n* pode ser utilizado o éster metílico fenil - C₆₁ - ácido butírico (PCBM), que tem a capacidade de gerar polarons e bipolarons negativos, ou seja, ânion radical e diânion, responsáveis pelo transporte de elétrons [ALLEY *et al.*, 2015; VEERENDER *et al.*, 2014; YANG *et al.*, 2013; MORVILLO *et al.*, 2013; CHEN *et al.*, 2012; CHOCHOS *et al.*, 2011; LIN *et al.* 2011; FALKE *et al.*, 2011; CHEN *et al.*, 2009; NAKAZAWA *et al.*, 2008; KUZMANY *et al.*, 2004; MARUMOTO *et al.*, 2002; ZAKHIDOV *et al.*, 1995].

Com o intuito de obter materiais orgânicos como camada ativa eficientes em heterojunção de OPVs, nesta etapa do trabalho foram gerados filmes entre o PCBM e os P3ATs, poli(3-metiltiofeno) e poli(3-hexiltiofeno), sobre o eletrodo de ITO, visando o estudo das propriedades eletroquímicas e de transferência de carga entre P3ATs e PCBM. Esses sistemas foram nomeados de ITO/PCBM/P3MT, quando gerados entre ITO/PCBM e poli(3-metiltiofeno) (P3MT), e ITO/PCBM/P3HT, quando gerados entre ITO/PCBM e poli(3-hexiltiofeno) (P3HT).

7.2 MATERIAIS E MÉTODOS

7.2.1 Reagentes

Os monômeros, 3-metiltiofeno (C₅H₇S) 98% e 3-hexiltiofeno (C₁₀H₁₆S) 99%, e o éster metílico fenil - C₆₁ - ácido butírico (PCBM) obtidos da Aldrich foram usados

como recebido, como eletrólito de suporte foi utilizado perclorato de lítio (LiClO_4) fornecido pela Acros Organics, com pureza de 99%. A acetonitrila (CH_3CN) foi obtida a partir JT Baker com pureza de 99.5%, grau HPLC.

7.2.2 Síntese Eletroquímica e Voltametria Cíclica

O PCBM com concentração de $0,30 \text{ mg mL}^{-1}$ em cloroformio foi previamente depositado sobre ITO por meio da técnica Langmuir-Schaefer, resultando na heterojunção *BHJ* do material ITO/PCBM. Os P3ATs foram sintetizados eletroquimicamente sobre ITO/PCBM por meio da técnica de cronoamperometria utilizando como contra eletrodo uma placa de platina com área $0,50 \text{ cm}^2$, gerando assim o material ITO/PCBM/P3ATs com área média de $0,30 \text{ cm}^2$. Os potenciais foram determinados com referência ao Ag/AgCl disposto em um capilar Luggin em solução $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de LiClO_4 em acetonitrila ($\text{LiClO}_4\text{-ACN}$).

Para a síntese eletroquímica dos filmes de P3MT e P3HT sobre ITO/PCBM, foram utilizadas as condições descritas na Tabela 7.1.

Tabela 7.1 - Condições experimentais da síntese por Cronoamperometria (CA) dos filmes

Filmes	Concentração (mol L^{-1})	Tempo (s)	E (V vs. Ag/AgCl)	j (mA cm^{-2})
P3MT	0,035	180	1,65	3,97
P3HT	0,040	180	1,75	3,90

sobre ITO/PCBM.

Fonte: o próprio autor

As curvas de CA e VC foram obtidas com velocidade de 50 mV s^{-1} em um equipamento potenciostato/galvanostato, modelo Autolab PGSTAT 302 N, acoplado ao microcomputador com software NOVA 1.8. Para a CA e VC foi utilizado o esquema detalhado na Figura 4.1

7.2.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Os diagramas de impedância realizados em OCP e com diferentes potenciais aplicados, foram obtidos conforme metodologia descrita no subitem 5.2.5.

Na Tabela 2 são apresentados para cada sistema os valores de OCP, valores do diferentes potenciais, similares aos de oxidação obtidos por voltametria cíclica dos materiais, Figura 7.1, utilizados na EIE.

Tabela 2 - Valores de OCP, diferentes potenciais e das frequências de máximos (f) para os sistemas ITO/PCBM/P3ATs.

Filmes	OCP _(vs. a)	Diferentes Potenciais (V vs. Ag _(s) /AgCl _(s))
ITO/PCBM/P3MT	0,760	1,50; 2,00
ITO/PCBM/P3HT	0,364	1,50; 2,00

Fonte: o próprio autor

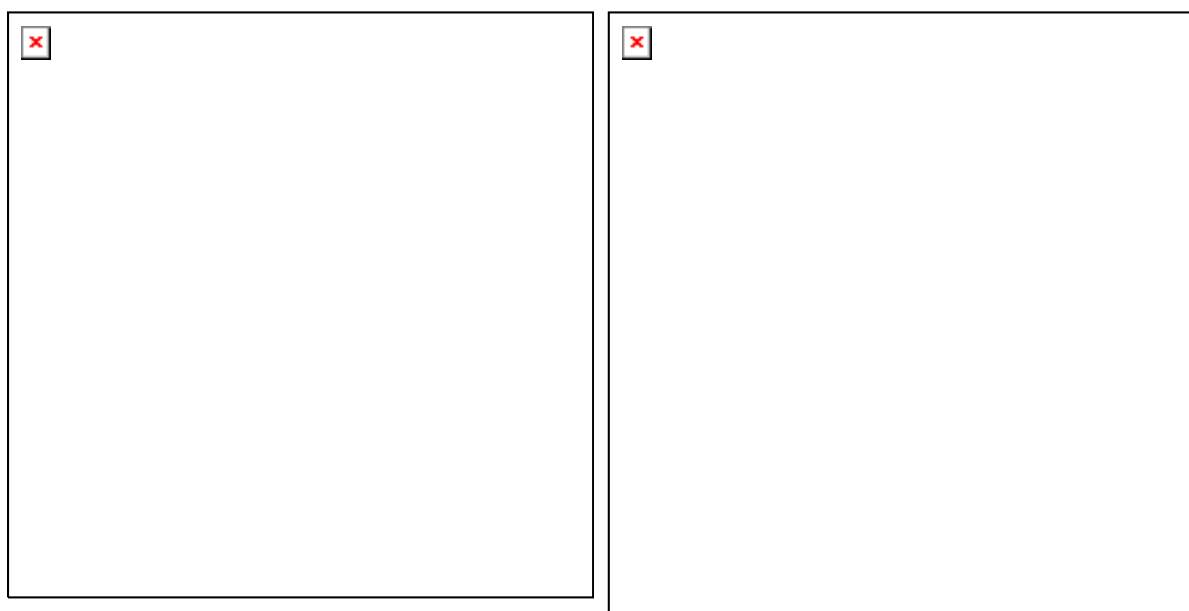
7.2.4 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman *ex situ* e *in situ* foram obtidos por meio do espectrômetro Raman conforme descrito no subitem 5.2.4. Paralela a obtenção dos espectros Raman *in situ* foram aplicados os potenciais de oxidação e redução observados na voltametria cíclica, Figura 7.1, com o auxílio do equipamento potenciostato modelo MQPG-01 da Microquímica acoplado ao microcomputador. Os potenciais foram aplicados com referência ao Ag/AgCl disposto em um capilar Luggin em solução 0,100 mol L⁻¹ de LiClO₄/ACN, com uma velocidade de 50 mVs⁻¹.

7.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Figura 7.1 são apresentados os voltamogramas cíclicos relativos à primeira varredura de potencial, iniciada em -1,50 V, dos sistemas ITO/P3MT e ITO/P3HT e ITO/PCBM/P3ATs em 0,100 mol L⁻¹ de LiClO₄-ACN.

Figura 7.1 – Voltamogramas cíclicos dos sistemas ITO/P3ATs e ITO/PCBM/P3ATs em 0,100 mol L⁻¹ de LiClO₄-ACN. (a) ITO/P3MT (—) e ITO/PCBM/P3MT (---); (b) ITO/P3HT (—) e ITO/PCBM/P3HT (---). $v = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.



Fonte: o próprio autor

No voltamograma cíclico de ITO/PCBM/P3MT, Figura 7.1(a), quando comparado com o voltamograma cíclico do ITO/P3MT, é observada uma leve diminuição da intensidade da corrente dos picos de oxidação e o deslocamento do segundo pico de oxidação de +1,80 para +2,30 V. Já no pico de redução do ITO/PCBM/P3MT foi observada uma intensificação da corrente e deslocamento para potenciais negativos de +0,30 para -0,47 V, em relação ao observado para o ITO/P3MT.

Na Figura 7.1(b), os picos de oxidação do ITO/P3HT e do ITO/PCBM/P3HT foram próximos, em torno de +1,10 e +1,80 V, sendo que esses picos no ITO/PCBM/P3HT apresentaram um aumento da corrente quando comparados aos respectivos picos de oxidação no ITO/P3HT. Esse aumento da corrente também foi verificado nos picos de redução do ITO/PCBM/P3HT, que além desse comportamento apresentou um deslocamento para potenciais mais negativos de -0,09 para -0,19 V.

Assim, comparando os voltamogramas cíclicos dos ITO/P3ATs com os dos ITO/PCBM/P3ATs, pode-se dizer que nos sistemas ITO/PCBM/P3ATs, devido à intensificação da corrente, está ocorrendo maior desempenho capacitivo sugerindo portanto, que processos de transferência de carga desse sistema sejam maiores. [MOMODU *et al.*, 2015; TORABI *et al.*, 2014]. E o aumento da corrente anódica observada para o ITO/PCBM/P3HT, sugere que processos de transferência de carga desse sistema podem

maiores que no ITO/PCBM/P3MT, em que foi verificado somente o aumento da corrente catódica.

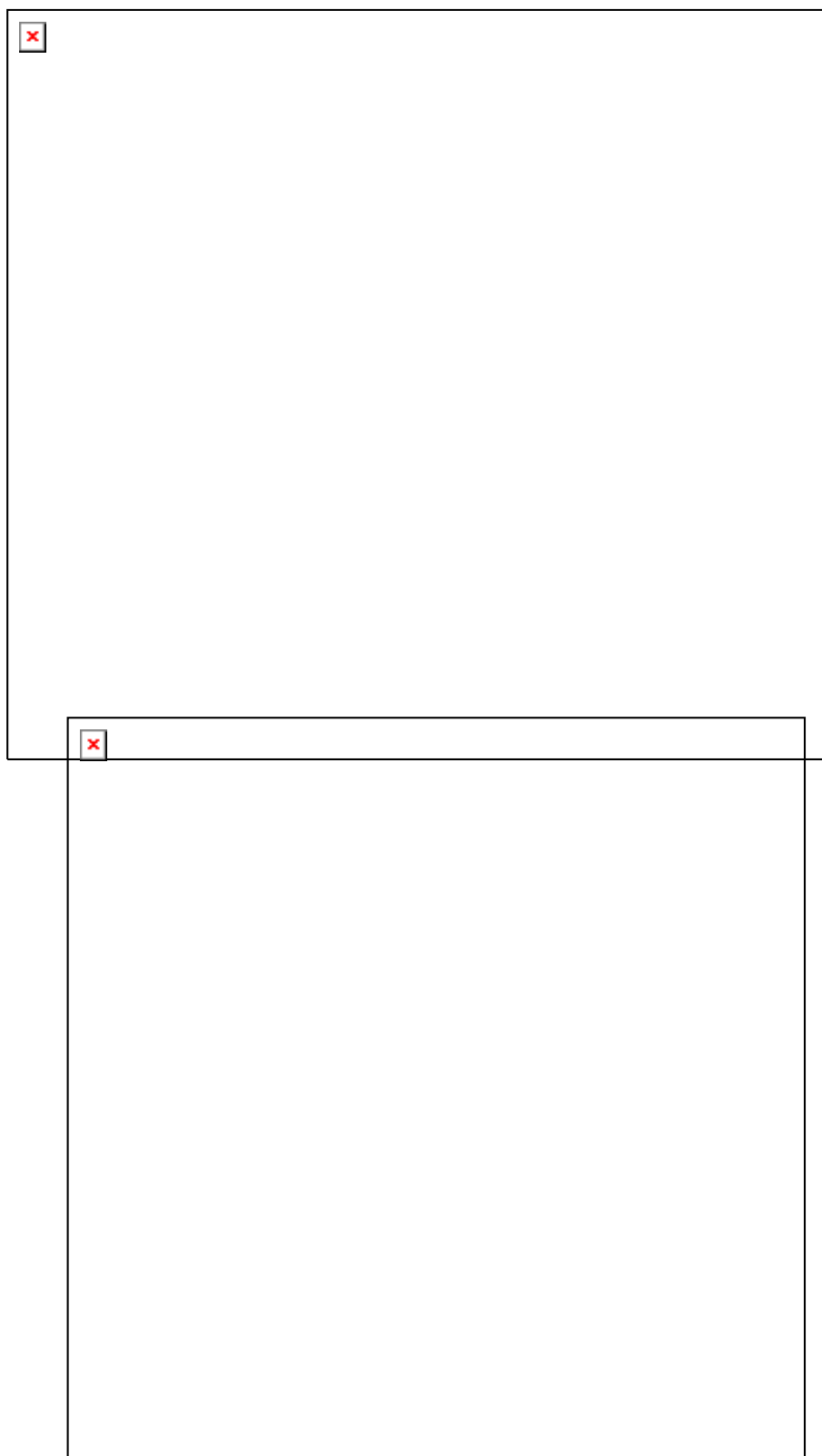
Esses deslocamentos observados, principalmente nos picos de redução nos VCs dos ITO/PCBM/P3ATs, podem estar ocorrendo devido às modificações nos processos de transferência de carga entre PCBM e P3ATs, o que deve estar ocasionando a estabilização de espécies em diferente estado de oxidação ao longo da cadeia polimérica do P3MT e P3HT. Isto ocorre por meio das alterações no arranjo conformacional da cadeia desses polímeros ao interagir com o PCBM [CHENG *et al.*, 2009].

Na Figura 7.2 são apresentados os diagramas de Nyquist dos sistemas ITO/PCBM/P3MT e ITO/PCBM/P3HT em 0,100 mol L⁻¹ de LiClO₄-ACN, obtidos com aplicação de diferentes potenciais, determinados anteriormente por CV.

São observados nos diagramas de Nyquist, Figura 7.2, para os dois sistemas de ITO/PCBM/P3ATs semicírculos em altas frequências, referente aos processos de resistência de transferência de carga na interface ITO/PCBM/P3ATs/ClO₄⁻, conforme observado nos diagramas de Nyquist dos ITO/P3MT e ITO/P3HT, Figura 6.1.

Nos diagramas de Nyquist dos sistemas ITO/PCBM/P3ATs, com aplicação de maiores potenciais foi observado aumento no diâmetro dos semicírculos, indicando uma dependência da resistência à transferência de carga (R_{TC}) com o potencial aplicado. Esse aumento da R_{TC} evidencia a transição entre a estrutura com maior e menor processo de transferência de carga ao longo da cadeia polimérica com o aumento do potencial [MARCHESI *et al.*, 2014]. Assim, ocorreu uma maior resistência à transferência de carga quando se aplicou potenciais próximos ao potencial de segundo pico de oxidação, como registrado na voltametria cíclica desses materiais, Figura 7.1. Esse comportamento também foi observado para os filmes de P3MT e P3HT sintetizados sobre ITO, Figura 6.1, e o aumento da resistência à transferência de carga foi atribuído à estabilização da espécie dication na matriz desses polímeros.

Figura 7.2 – Diagrama de Nyquist obtidos em diferentes potenciais para (a) ITO/PCBM/P3MT e (b) ITO/PCBM/P3HT em $0,100 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4\text{-ACN}$.



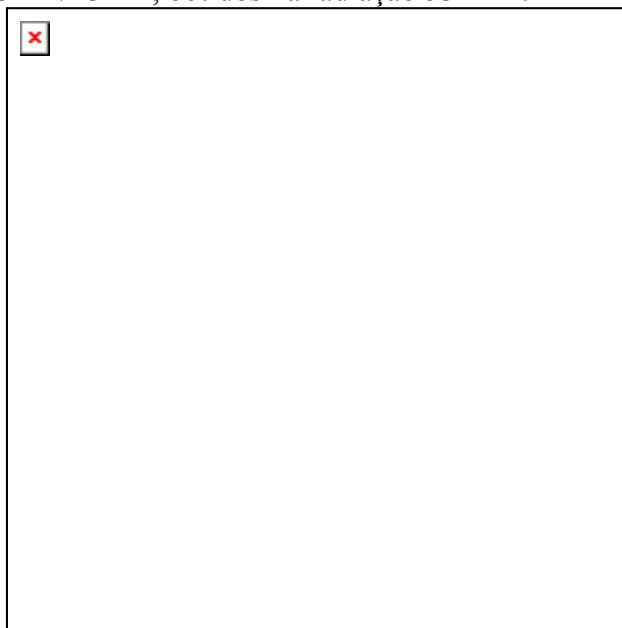
Fonte: o próprio autor

Com os semicírculos dos diagramas de Nyquist da Figura 7.2, também foi possível determinar os valores de R_{TC} . Para os sistemas ITO/PCBM/P3MT e ITO/PCBM/P3HT e com a aplicação de + 1,50 V, os valores da R_{TC} foram $1,30 \times 10^3$ e $1,11 \times 10^2 \Omega \text{ cm}^2$, respectivamente. E com a aplicação + 2,00 V os valores de R_{TC} foram de $4,80 \times 10^4$ e $1,40 \times 10^4 \Omega \text{ cm}^2$, respectivamente. Esses valores comprovam o aumento da resistência a transferência de carga dos materiais quando em potenciais similares aos de segundo pico de oxidação, e ainda demonstram que no sistema ITO/PCBM/P3HT o processo de transferência de carga foi maior que no ITO/PCBM/P3MT, pois o primeiro apresentou menor R_{TC} . Esses dados reforçam as discussões dos resultados observados nos voltamogramas cíclicos do ITO/PCBM/P3HT, Figura 7.1(b), em que foi verificada uma maior intensificação da corrente anódica, ou seja maior desempenho capacitivo resultando em menor resistência a transferência de carga.

Foi verificado que os valores de R_{TC} do ITO/PCBM/P3HT no primeiro e segundo potencial aplicado quando comparados aos valores de R_{TC} do ITO/P3HT, apresentaram uma diminuição de $1,75 \times 10^2 \Omega \text{ cm}^2$ com aplicação do potencial de primeiro pico e $6,17 \times 10^5 \Omega \text{ cm}^2$ com aplicação potencial de segundo pico. Já no filme de ITO/PCBM/P3MT ocorreu o aumento da R_{TC} de $4,77 \times 10^2$ e $4,62 \times 10^4 \Omega \text{ cm}^2$ no primeiro e segundo potencial aplicado, respectivamente, quando comparados aos valores do ITO/P3MT. Assim, a adição do PCBM pode estar ocasionando transições entre a forma aromática e quinônica do anel tiofênico na matriz polimérica do P3HT, proporcionando ao sistema ITO/PCBM/P3HT maior transferência de carga [CHENG *et al.*, 2009].

Na Figura 7.3 são apresentados os espectros Raman *ex situ* dos filmes de PCBM, PCBM/P3MT e PCBM/P3HT gerados sobre eletrodo ITO, utilizando a radiação excitante 532 nm.

Figura 7.3 – Espectro Raman *ex situ* dos sistemas (a) ITO/PCBM, (b) ITO/PCBM/P3HT e (c) ITO/PCBM/P3MT, obtidos na radiação 532 nm.



Fonte: o próprio autor

Nos espectros Raman do filme de PCBM sobre ITO, Figura 7.3(a), as bandas observadas em 1422 e 1461 cm^{-1} são relativas aos modos $H_g(7)$ e $A_g(2)$ do C_{60} , respectivamente. Sendo que a banda em 1461 cm^{-1} é intensa, pois essa se refere ao modo mais proeminente do C_{60} [MOMODU *et al.*, 2015; FALKE *et al.*, 2010; KUZMANY *et al.*, 1994]. Os espectros dos filmes de PCBM/P3MT e PCBM/P3HT foram semelhantes aos dos P3ATs sintetizados sobre ITO, Figura 6.2, sendo que a banda em destaque centrada em 1452 cm^{-1} em ambos compostos foi atribuída ao $\nu_s(\text{C}=\text{C}_{\text{anel}})$ [DE SANTANA *et al.*, 2013; BENTO *et al.*, 2013; MAIA *et al.*, 2013; LOUARN *et al.*, 1993].

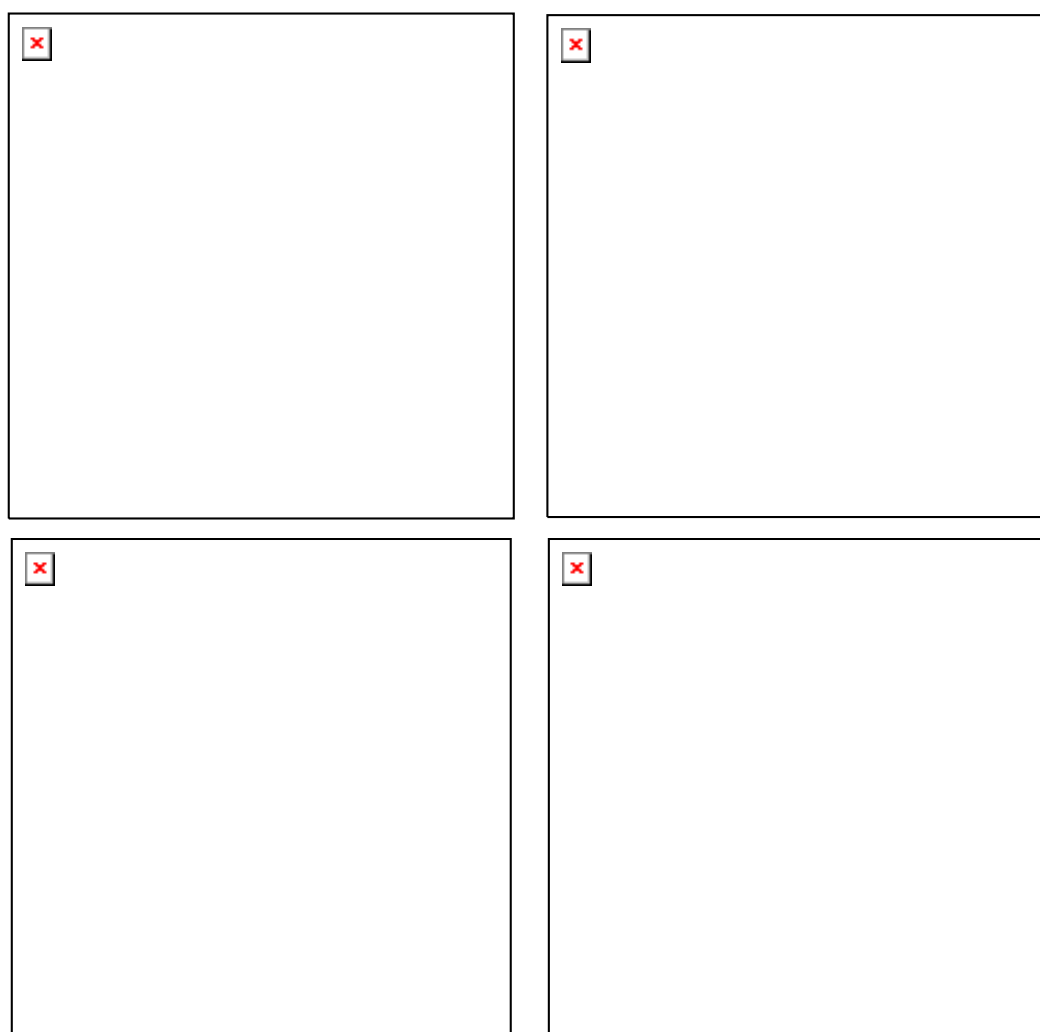
Considerando os resultados observados pelas técnicas CV e EIS, em que foram constatadas possíveis interações entre os P3ATs com o PCBM nos diferentes potenciais aplicados, os espectros Raman *in situ* desses materiais foram obtidos com o objetivo de monitorar as mudanças estruturais na cadeia polimérica dos P3ATs na presença do PCBM, durante os processos de oxidação e redução eletroquímica.

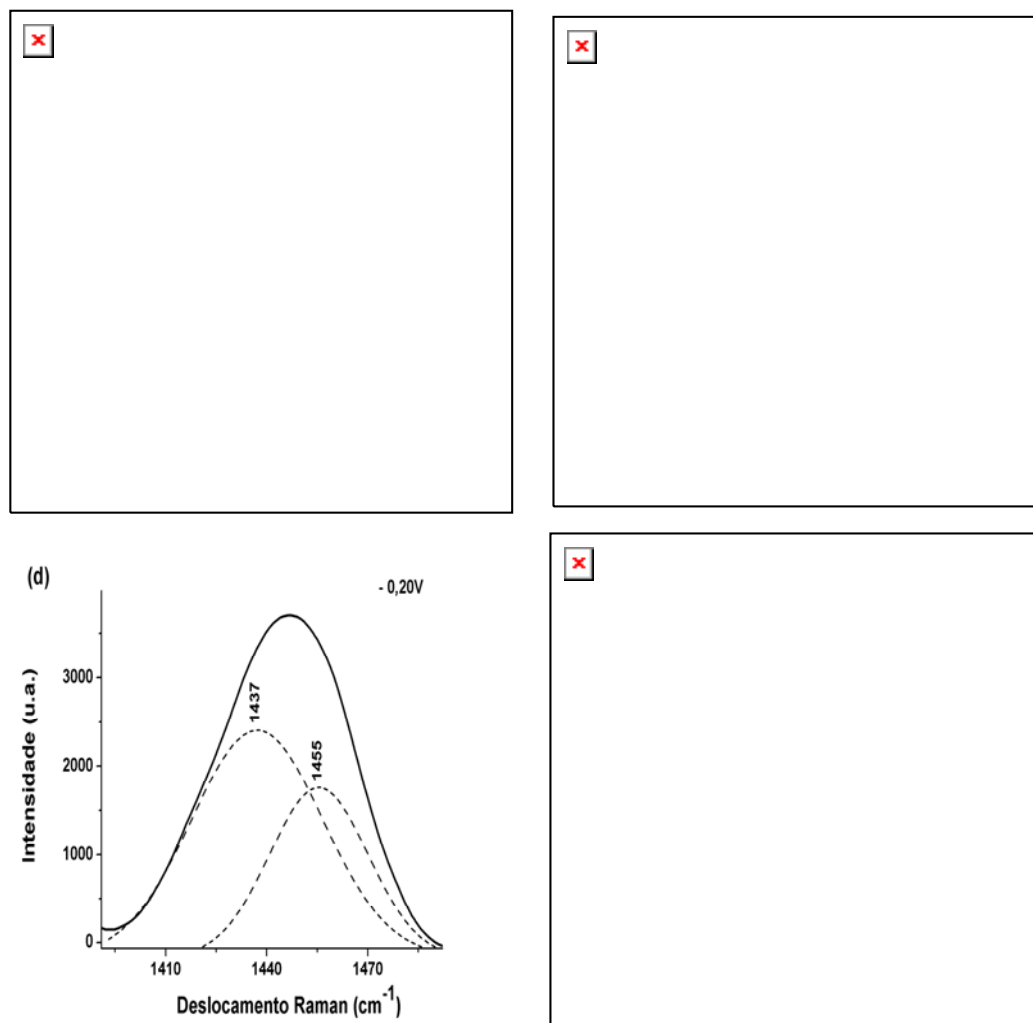
Visando uma melhor análise, a região espectral entre 1400-1580 cm^{-1} dos espectros Raman dos sistemas ITO/PCBM/P3ATs e ITO/P3ATs foram deconvoluídos. Essa região é importante, pois, para os P3ATs refere-se às frequências características do estiramento simétrico C=C do anel tiofênico, sensível às modificações sofridas na cadeia

polimérica dos P3ATs [MOMODU *et al.*, 2015; DE SANTANA *et al.*, 2013; BENTO *et al.*, 2013; MAIA *et al.*, 2013; LOUARN *et al.*, 1992; BAIBARAC *et al.*, 1998].

Na Figura 7.4 são apresentados os espectros Raman *in situ* deconvoluídos dos filmes de P3HT e PCBM/P3HT gerados sobre o ITO, obtidos em potenciais similares aos de oxidação e redução observados nos VCs de cada filme, Figura 7.1.

Figura 7.4 - Deconvolução dos espectros Raman *in situ* dos filmes de P3HT (a-d) e PCBM/P3HT (e-h) sobre eletrodo ITO em 0,100 mol L⁻¹ LiClO₄-ACN, obtidos nos potenciais de oxidação e redução observados nos seus respectivos VCs.





Fonte: o próprio autor

Na Figura 7.4 os espectros Raman *in situ* deconvoluídos do P3HT e PCBM/P3HT apresentaram bandas em torno de $1434\text{-}1438\text{ cm}^{-1}$, $1444\text{-}1445\text{ cm}^{-1}$ e $1453\text{-}1463\text{ cm}^{-1}$ referente às espécies aromática, dicátion e cátion radical do P3HT, respectivamente, com diferentes intensidades relativas [CERVANTES *et al.*, 2012; BAIBARAC *et al.*, 1998; LOUARN *et al.*, 1992]

Para o PCBM/P3HT, Figura 7.4(a, e), com aplicação de $0,00\text{ V}$ foi observado o deslocamento das bandas relativas às três espécies para comprimentos de onda menores, e para o P3HT e PCBM/P3HT uma maior intensificação da banda em $1453\text{-}1457\text{ cm}^{-1}$, indicando a estabilização da espécie cátion radical na matriz do polímero nessas condições. Com aplicação de $+1,20\text{ V}$ foi verificado no espectro deconvoluído do P3HT, Figura 7.4(b), uma banda mais intensa em 1445 cm^{-1} , e no espectro do PCBM/P3HT, Figura 7.4(f), uma banda mais intensa em 1459 cm^{-1} . Assim, nesse potencial está ocorrendo à

estabilização da espécie dicátion no P3HT, e a estabilização da espécie cátion radical no PCBM/P3HT. Nos espectros da Figura 4(c-g) com aplicação de +1,80 V novamente se observa a estabilização da espécie dicátion no P3HT e cátion radical no PCBM/P3HT, sendo que para esse último surgiu uma banda larga e pouco intensa em 1444 cm^{-1} referente ao dicátion, não observada no espectro do PCBM/P3HT com aplicação de +1,20 V.

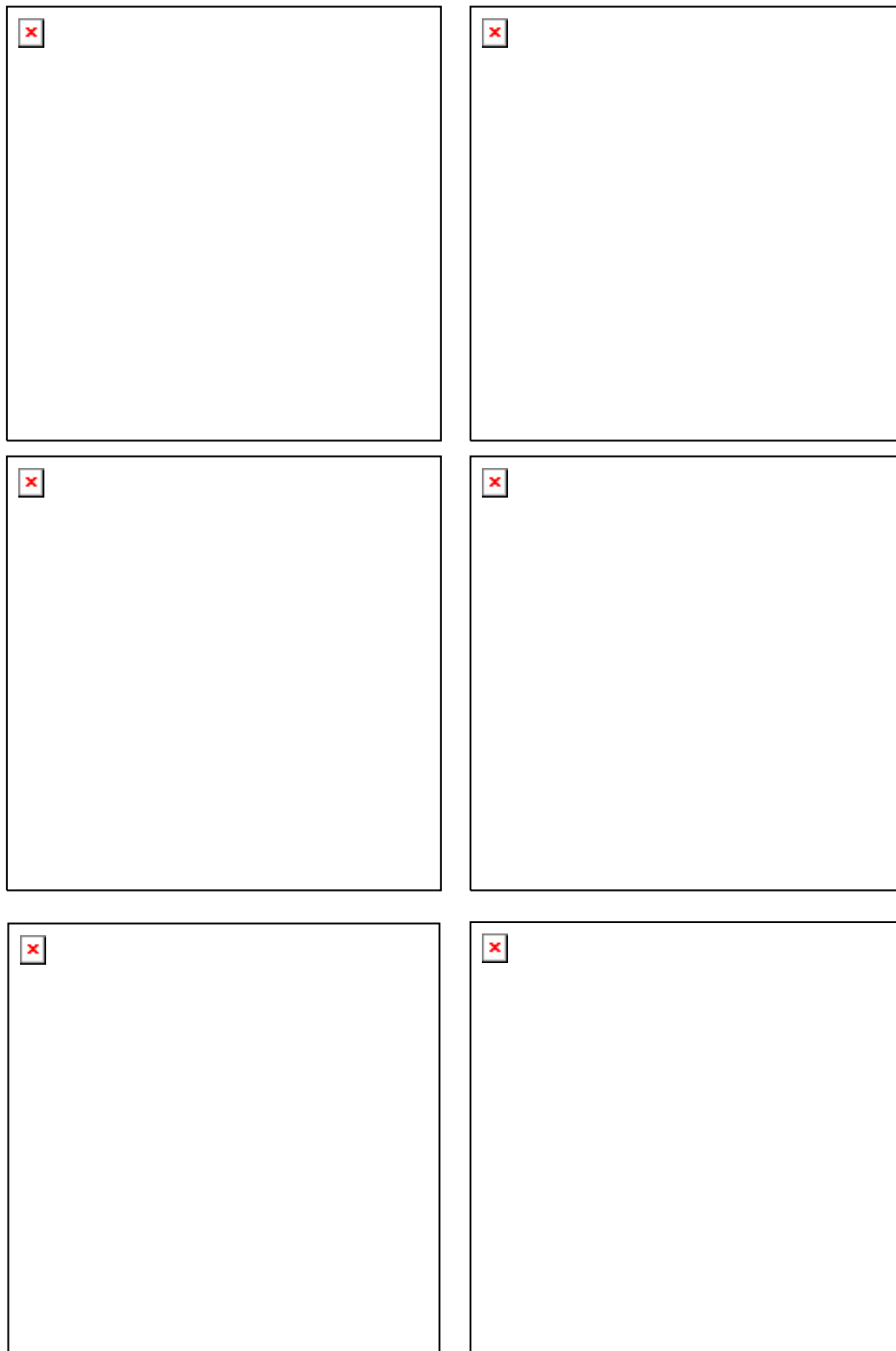
Os espectros Raman *in situ* deconvoluidos do ITO/P3HT e ITO/PCBM/P3HT obtidos com aplicação de -0,20 V, referente à redução dos filmes, após deconvoluidos, foram observadas para o P3HT, Figura 7.4(d), as bandas atribuídas ao dicátion e cátion radical, sendo mais intensa a banda do dicátion. Já para o PCBM/P3HT, Figura 7.4(h), foram observadas as bandas atribuídas as três espécies, sendo a banda do cátion radical a de maior intensidade.

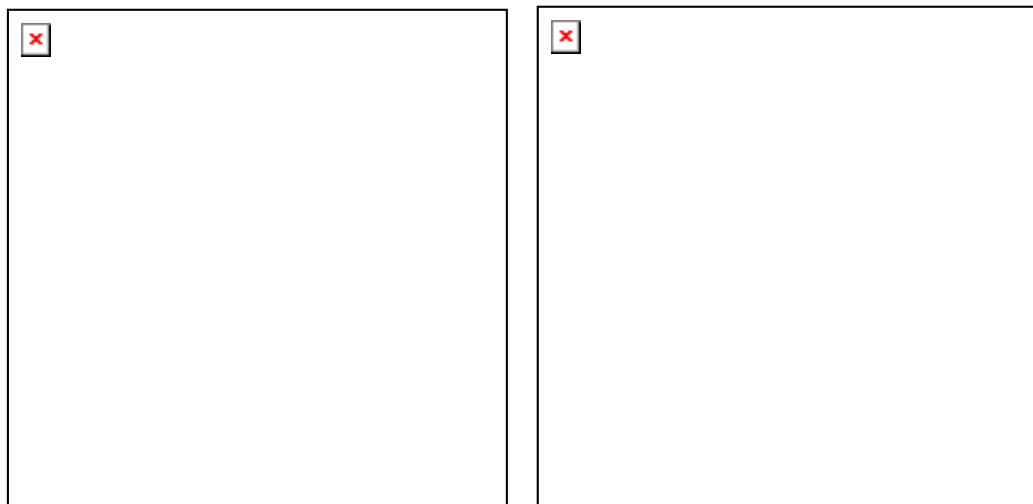
Assim, diante das deconvoluções dos espectros Raman *in situ*, Figura 7.4, foi constatado que a obtenção de filmes de P3HT com PCBM resultou em cadeias poliméricas com uma maior estabilização da espécie cátion radical, comportamento esse não observado nos espectros deconvoluidos do P3HT. Dessa forma, afirma-se que os aumentos da corrente observado nos voltamogramas cíclicos, Figura 7.1(b), e a diminuição da R_{TC} determinada por meio dos diagramas de Nyquist, Figura 7.2(b), do sistema ITO/PCBM/P3HT em relação ao ITO/P3HT foram ocasionadas devida a maior estabilização do cátion radical no polímero P3HT, que está favorecendo o processo de transferência de carga pela interação PCBM/P3HT [MARUMOTO *et al.*, 2002].

Na Figura 7.5 são apresentados os espectros Raman *in situ* deconvoluidos dos filmes de P3MT e PCBM/P3MT gerados sobre o ITO, obtidos em potenciais similares aos de oxidação e redução observados nos voltamogramas cíclicos de cada filme, Figura 7.1.

Após a deconvolução dos espectros Raman *in situ* dos sistemas ITO/P3MT e ITO/PCBM/P3MT, Figura 7.5, são observadas duas bandas atribuídas às espécies aromática e dicátion em $1420\text{-}1444\text{ cm}^{-1}$ e $1450\text{-}1463\text{ cm}^{-1}$, respectivamente [DE SANTANA *et al.*, 2013; BENTO *et al.*, 2013; MAIA *et al.*, 2013; LOUARN *et al.*, 1993].

Figura 7.5 - Deconvolução dos Espectros Raman *in situ* dos filmes de P3MT (a-d) e PCBM/P3MT (e-h) sobre eletrodo ITO em 0.100mol L^{-1} $\text{LiClO}_4\text{-ACN}$, obtidos em potenciais similares aos de oxidação e redução dos seus respectivos voltamogramas cíclicos. Radiação 532 nm.





Fonte: o próprio autor

Nos espectros do P3MT, Figura 7.5(a-d), além da banda atribuída ao segmento dicátion é observada a intensificação da banda relativa ao segmento aromático, devido ao efeito Raman ressonante. Para o PCBM/P3MT, Figura 7.5(e-h), com a aplicação do potencial é verificada a estabilização da espécie dicátion nesse material. Esses resultados indicam que não estão ocorrendo variações na estrutura polimérica do P3MT quando gerado sobre o PCBM.

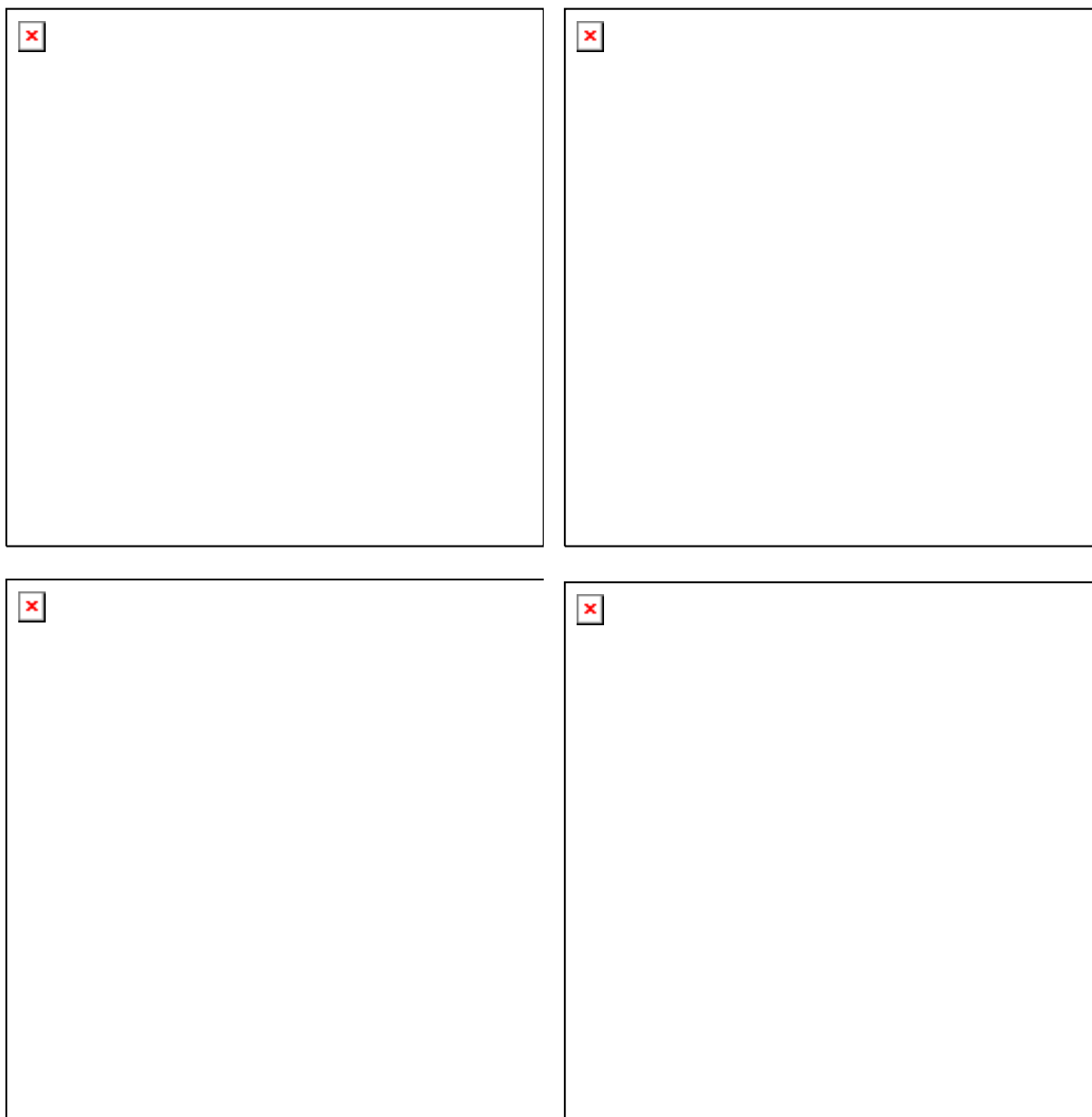
Portanto, os dados observados nos espectros Raman *in situ* do ITO/PCBM/P3MT, Figura 7.5(e-h), podem caracterizar a maior R_{TC} determinada para esses sistemas em relação ao ITO/PCBM/P3HT observada no diagrama de Nyquist, Figura 7.2, como sendo resultado da estabilização da espécie dicátion nesse material. Conforme discutido anteriormente no item 5 e 5 deste trabalho, a estabilização da espécie dicátion confere ao polímero uma maior resistência à transferência de carga.

Diante dos resultados obtidos pela espectroscopia Raman, as variações observadas nas R_{TC} podem ser relacionadas pela presença de diferentes estruturas ao longo da cadeia polimérica dos P3ATs, que são responsáveis pelos processos de condução polaronica (cátion radical) e bipolaronica (dicátion), que ocorreram em baixas frequências [BENTO *et al.*, 2013; LILLIE *et al.*, 2001].

Assim, para complementar o estudo dos diferentes processos de transferência de carga nos sistemas ITO/PCBM/P3ATs, na Figura 7.6 são apresentados os diagramas Bode-Fase, obtidos a partir dos dados gerados através da EIE em diferentes

potenciais aplicados, Figura 7.6(a-b), e em OCP, Figura 7.6(c-d), dos materiais gerados sobre ITO.

Figura 7.6 - Diagramas de Bode-Fase gerados para os seguintes filmes depositados sobre ITO em 0,100 mol L⁻¹ de LiClO₄-ACN: com diferentes potenciais (a) PCBM/P3MT e (b) PCBM/P3HT; e com OCP (c) P3MT (□) e PCBM/P3MT (■), (d) P3HT (□) e PCBM/P3HT (■).



Fonte: o próprio autor

Na Figura 7.6 são apresentados os diagramas Bode-Fase dos sistemas de ITO/PCBM/P3ATs, em que são observadas fases em diferentes constantes de tempo, referente à condução polaronica, bipolaronica e condução eletrônica [BENTO *et al.*, 2013;

LILLIE *et al.*, 2001] conforme comportamento observado na deposição dos P3ATs e copolímeros entre esses, sobre eletrodo de platina [CERVANTES *et al.*, 2014; BENTO *et al.*, 2013] e ITO, Figura 6.3.

Nos diagramas do sistema ITO/PCBM/P3MT, Figura 7.6(a), não é verificada variação da constante de tempo referente à condução eletrônica em diferentes potenciais. E em baixas frequências é observada somente a constante de tempo referente à condução bipolarônica, que com potencial de +1,50 V apresenta-se centrada em 341 Hz no ângulo de fase em 54 (°), e com a aplicação de +2,00 V apresenta-se deslocada para 94 Hz e intensificada no ângulo de fase em 79 (°).

Para o sistema de ITO/PCBM/P3HT, Figura 7.6(b), não ocorreu alterações na fase referente à condução eletrônica em diferentes potenciais. E em baixas frequências com a aplicação de +1.50 V é observada a constante de tempo referente à condução polarônica em 0,05 Hz no ângulo de fase em 70 (°), e com a aplicação de +2.00 V ocorreu o desaparecimento dessa constante de tempo e o surgimento da constante de tempo referente à condução bipolarônica em 121 Hz no ângulo de fase em 66 (°).

Esses resultados demonstram que a menor R_{TC} observada nos diagramas de Nyquist, Figura 7.2(b), no ITO/PCBM/P3HT, foi devido a condução polarônica que é relacionada à estabilização da espécie cátion radical na matriz polimérica desse material. E que os resultados de maior R_{TC} observada nos diagramas de Nyquist, Figura 7.2(a), no ITO/PCBM/P3MT é influenciada pela condução bipolarônica resultado da estabilização da espécie dicátion nesse material.

Nos diagramas de Bode-Fase em OCP para o ITO/PCBM/P3MT quando comparado com o do ITO/P3MT, Figura 7.6(c), é observada em baixas frequências a constante de tempo relativa somente a condução bipolarônica deslocada. Ainda, em altas frequências a constante de tempo relativa à condução eletrônica é verificada em menor ângulo de fase quando comparada a do P3MT. Esse surgimento somente da constante de tempo bipolarônica em baixas frequências no sistema de ITO/PCBM/P3MT confirmam os maiores valores de R_{TC} ocasionados pela estabilização da espécie dicátion. Já no diagrama em OCP do ITO/PCBM/P3HT, Figura 7.6(d), quando comparado ao do ITO/P3HT foi verificada somente a constante de tempo de condução polarônica, reforçando que seu melhor processo de transferência de carga em relação ao ITO/P3HT se deve a estabilização da espécie cátion radical.

8 ESTABILIDADE ESTRUTURAL E PROPRIEDADES MELHORADAS DOS POLI (3-ALQUILTIOFENOS) SINTETIZADOS EM MEIO ÁCIDO

8.1 INTRODUÇÃO

Conforme observado nos resultados dos itens anteriores e em trabalhos desenvolvidos com a síntese dos P3ATs e seus derivados, existe uma dependência das propriedades elétricas desses materiais com os diferentes segmentos presentes na matriz polimérica [DE SANTANA *et al.*, 2013; BENTO *et al.*, 2013; MAIA *et al.*, 2013; CERVANTES *et al.*, 2012; MOMODU *et al.*, 2006; BAIBARAC *et al.*, 1998; LOUARN *et al.*, 1993]. E ainda, a estabilização dos diferentes segmentos na matriz polimérica dos P3ATs pode ser alterada com a variação dos parâmetros de síntese e com a desdopagem natural com o tempo [KOIZUMI *et al.*, 2005].

Nesta etapa são apresentados resultados do trabalho em que se estudou a influência do ácido difenilfosfato (DPHP) na estabilização dos diferentes segmentos nos polímeros. O DPHP é conhecido como um ácido de Bronsted-Lowry que facilita a troca de próton durante a oxidação eletroquímica [LAPKOWSKI *et al.*, 1995, LASKA *et al.*, 1995]. De Santana *et al.* (2006) investigaram o comportamento do *N,N'*-difenil-1,4-fenilenodiamina em meio ácido DPHP por voltametria cíclica, e por espectroscopias UV-Vis *in situ* e Raman. Os autores constataram o surgimento de um segundo pico catódico no voltamograma cíclico obtido em meio ácido, comportamento esse não verificado nos CVs em meio neutro, e com o auxílio da espectroscopia Raman confirmaram que ocorreu um mecanismo diferenciado em que o segmento cátion radical foi estabilizado nesse material quando em presença de DPHP.

Assim os filmes poliméricos de P3MT, P3HT e P3OT foram sintetizados e analisados sobre ITO em eletrólito LiClO₄-ACN (meio neutro) e em eletrólito LiClO₄-ACN com adição de diferentes concentrações de DPHP (meio ácido), e com o decorrer do tempo após o preparo. Esse estudo foi desenvolvido visando à obtenção de materiais com estruturas poliméricas estáveis, que foram associadas às propriedades elétricas e ópticas melhoradas dos P3ATs para aplicações em dispositivos orgânicos.

8.2 MATERIAIS E MÉTODOS

8.2.1 Reagentes

Os monômeros, 3-metiltiofeno (C_5H_7S), 3-hexiltiofeno ($C_{10}H_{16}S$) e 3-octiltiofeno ($C_{12}H_{20}S$) foram usados como recebido. O eletrólito de suporte foi utilizado em meio neutro e ácido. O neutro, $LiClO_4$ -ACN, foi composto por perclorato de lítio ($LiClO_4$), fornecido pela Acros Organics, com pureza de 99% em solvente acetonitrila (CH_3CN), (ACN), obtida a partir JT Baker com pureza de 99,5%, grau HPLC. O meio ácido, $LiClO_4$ -ACN-DPHP, foi formado por Difenilfosfato, $[(C_6H_5O)_2P(O)OH]$, proveniente da Aldrich, com concentração variando de 0,020 a 0,100 mol L^{-1} preparado em $LiClO_4$ -ACN.

8.2.2 Síntese por Cronoamperometria (CA) e estudo por Voltametria Cíclica (CV)

As soluções dos monômeros 3-metiltiofeno, 3-hexiltiofeno e 3-octiltiofeno foram preparadas em meio neutro $LiClO_4$ -ACN e em meio ácido $LiClO_4$ -ACN-DPHP. A partir dessas soluções os filmes de P3MT, P3HT e P3OT foram sintetizados eletroquimicamente sobre ITO, com área média de 0,30 cm^2 . Todos os potenciais foram determinados com referência ao Ag/AgCl disposto em um capilar Luggin em solução 0,100 mol L^{-1} de $LiClO_4$ em acetonitrila ($LiClO_4$ -ACN). Para a CV a solução eletrolítica de $LiClO_4$ /ACN foi acidificada com concentração de DPHP variando de 0,020 a 0,100 mol L^{-1} .

Para a síntese eletroquímica dos filmes de P3MT, P3HT, P3OT foram utilizadas as condições descritas na Tabela 8.1.

Tabela 8.1 - Condições experimentais da síntese por Cronoamperometria (CA) dos filmes sobre ITO.

Filmes	Concentração (mol L^{-1})			Tempo (s)	E (V vs. Ag/AgCl)	j (mA cm^{-2})
	3MT	3HT	3OT			
P3MT	0,035	-----	-----	180	1,65	2,60
P3HT	-----	0,040	-----	180	1,75	2,06
P3OT	-----	-----	0,040	180	1,80	2,45

Fonte: o próprio autor

As curvas de CA e CV foram obtidas com um equipamento potenciostato/galvanostato, modelo Autolab PGSTAT 302 N, acoplado ao microcomputador com software NOVA 1.8. Para a realização da CA e CV foi utilizado o arranjo experimental ilustrado na Figura 4.1.

8.2.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Os diagramas de impedância realizados em OCP foram obtidos conforme descritos no subitem 5.2.5, utilizando o potenciostato Autolab PGSTAT 302 N com módulo de impedância FRAM32, variando a frequência de 100 kHz a 0,01 Hz.

Na Tabela 8.2 são apresentados os valores de OCP para cada sistema, utilizados na EIE.

Tabela 8.2 - Valores de OCP para os polímeros sintetizados em diferentes concentrações de DPHP

Filmes	OCP (vs. a)			
	DPHP (mol L ⁻¹)			
	0,02	0,04	0,06	0,10
P3MT	0,69	0,76	0,69	0,68
P3HT	0,63	0,61	0,53	0,54
P3OT	0,63	0,60	0,57	0,61

Fonte: o próprio autor

8.2.4 Caracterização Espectroscópica

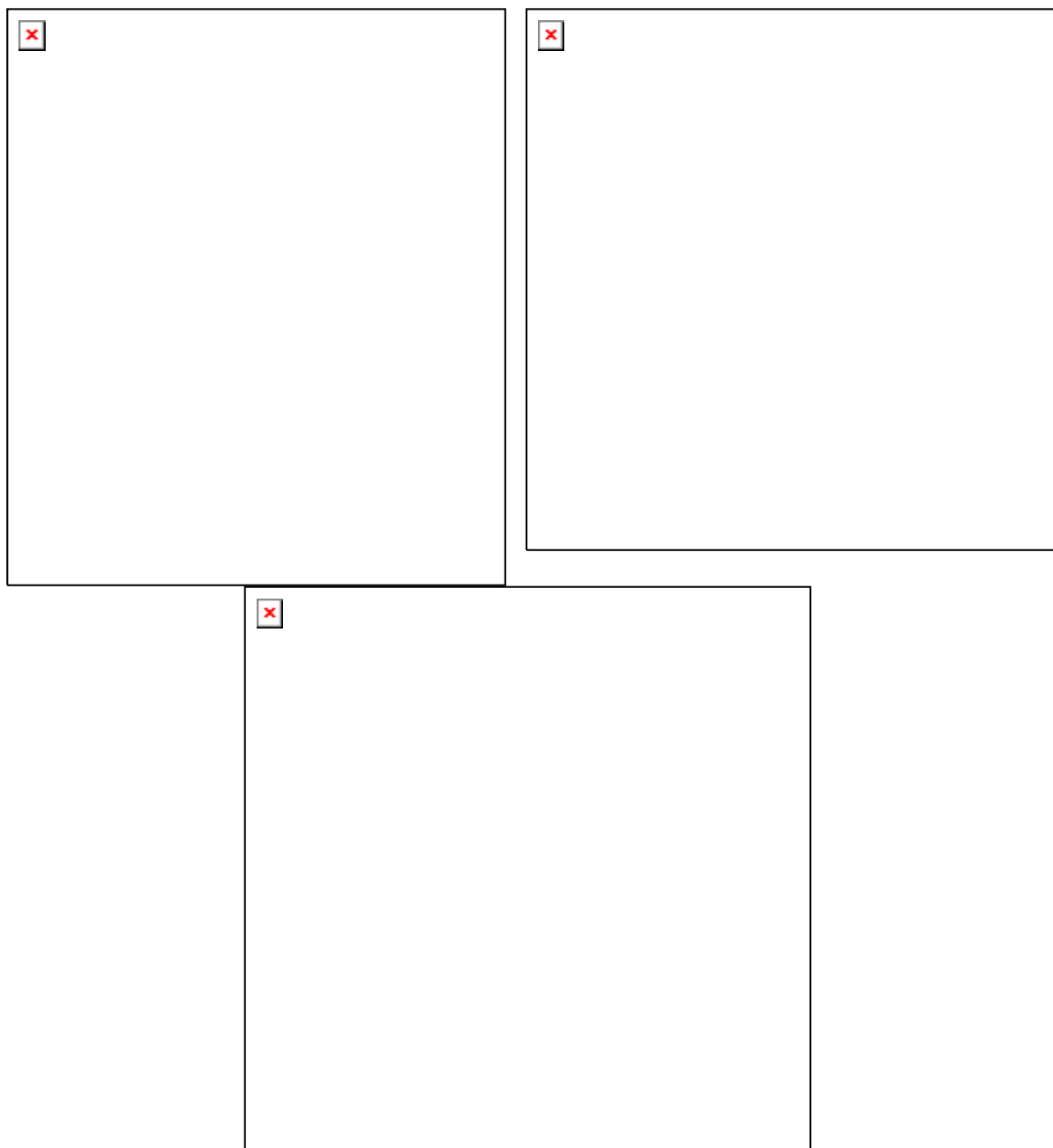
Os espectros Raman *ex situ* foram obtidos por meio de um espectrômetro Raman detalhado no subitem 5.2.4.

8.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Figure 8.1 são apresentados os voltamogramas cíclicos obtidos para os filmes de P3MT, P3HT e P3OT em 0,100 mol L⁻¹ de LiClO₄-ACN acidificada com 0,100 mol L⁻¹ difenilfosfato (DPHP) sobre ITO. Em comparação com esses voltamogramas são

apresentados os dados dos filmes de P3MT, P3HT e P3OT em $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{LiClO}_4\text{-ACN}$. Os voltamogramas são relativos à primeira varredura e tiveram início em $-1,50 \text{ V}$.

Figura 8.1 - Voltamogramas cíclicos dos filmes de (a) P3MT, (b) P3HT e (c) P3OT sintetizado sobre ITO em $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ LiClO_4 em acetonitrila + $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de difenilfosfato (DPHP) (—); e em $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ LiClO_4 em acetonitrila (----). $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$



Fonte: o próprio autor

Comparando o voltamograma cíclico do P3MT em LiClO₄-DHP-ACN sobre o ITO com o sistema ITO/P3MT/LiClO₄-ACN, Figura 8.1(a), são observados dois picos de oxidação bem definidos em +0,80 e +2,00 V, sendo que o primeiro pico sofreu um deslocamento em relação ao observado sem o DHP, de +1,50 para +0,80 V. Para a redução do sistema ITO/P3MT/LiClO₄-DHP-ACN é observado um único pico centrado em +0,24 V, apresentando somente um alargamento em relação ao pico de redução do ITO/P3MT/LiClO₄-ACN.

Nos resultados discutidos no item 6, o pico de oxidação em +1,50 V para o sistema ITO/P3MT/LiClO₄-ACN foi relacionada à estabilização do cátion radical no filme polimérico. A antecipação desse pico para o potencial de +0,80 V pode ser um indicativo que na presença do DHP, atuando como um ácido de Bronsted-Lowry, esteja favorecendo a estabilização dessas espécies na matriz polimérica, como observado para *N,N'*-difeníl-1,4-fenilenodiamina e para a polidifenilamina [DE SANTANA *et al.*, 2006; DE SANTANA *et al.*, 2003].

Na Figure 8.1(b), no voltamograma cíclico do P3HT em LiClO₄-DHP-ACN comparado com o do P3HT em meio de LiClO₄-ACN, são observados dois picos de oxidação em +1,05 e +1,80 V, que estão deslocados dos potenciais de +1,17 e +1,90 V verificados em meio de LiClO₄-ACN. Durante a redução é observada ainda a definição de dois picos em +0,06 e +0,70 V, sendo que em meio de LiClO₄-ACN é constatado apenas o pico em -0,09 V.

Para o sistema ITO/P3OT/DHP-LiClO₄-ACN, Figura 8.1(c), são observados dois picos de oxidação deslocados para +1,14 e +1,66 V, em relação aos picos do P3OT em LiClO₄-ACN, em +1,00 e +2,00 V. Também são verificados em meio ácido dois picos de redução definidos em +0,14 e +0,69 V, sendo que em meio neutro foi observado apenas um pico em +0,78 V.

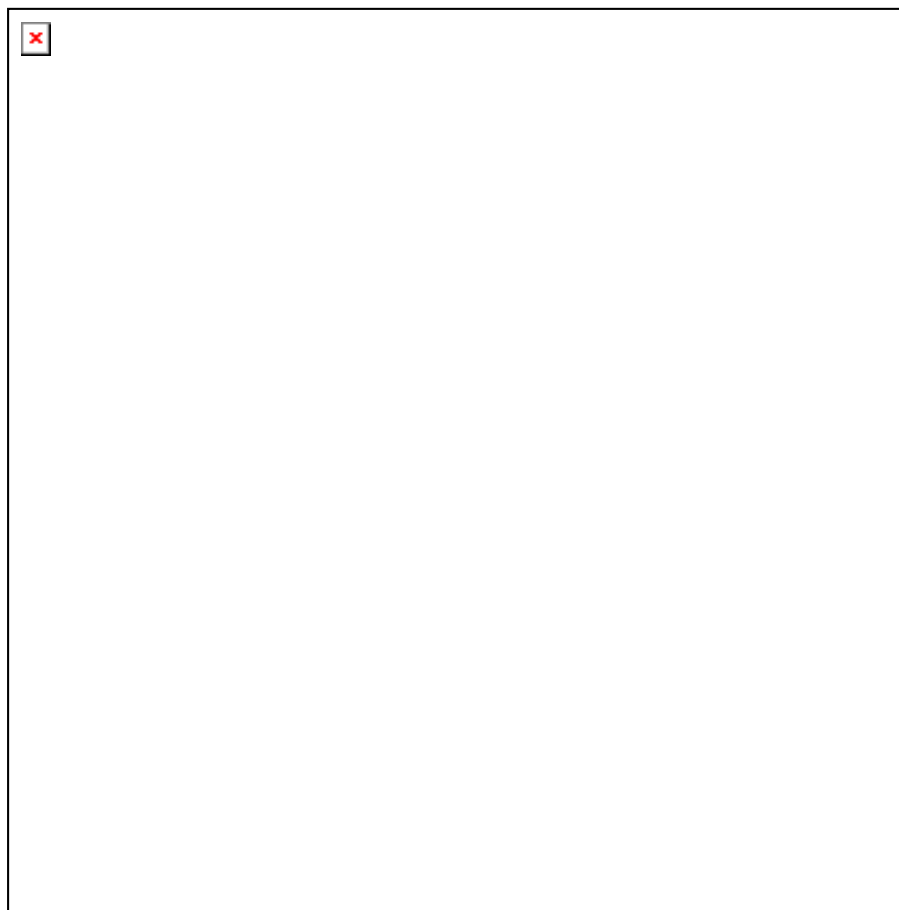
Da mesma forma que observado para os sistemas ITO/P3HT/LiClO₄-ACN e ITO/P3OT/LiClO₄-ACN, no item 6, os segundos picos de oxidação em +1,80 e +1,66 V para os sistemas ITO/P3HT/DHP-LiClO₄-ACN e ITO/P3OT/DHP/LiClO₄-ACN são relacionados à estabilização do dicátion no filme polimérico [KOIZUMI *et al.*, 2005]. As antecipações verificadas para os segundos picos em meio ácido para os filmes de P3HT e P3OT, podem demonstrar que na presença do DHP foi favorecida a estabilização do dicátion na matriz polimérica.

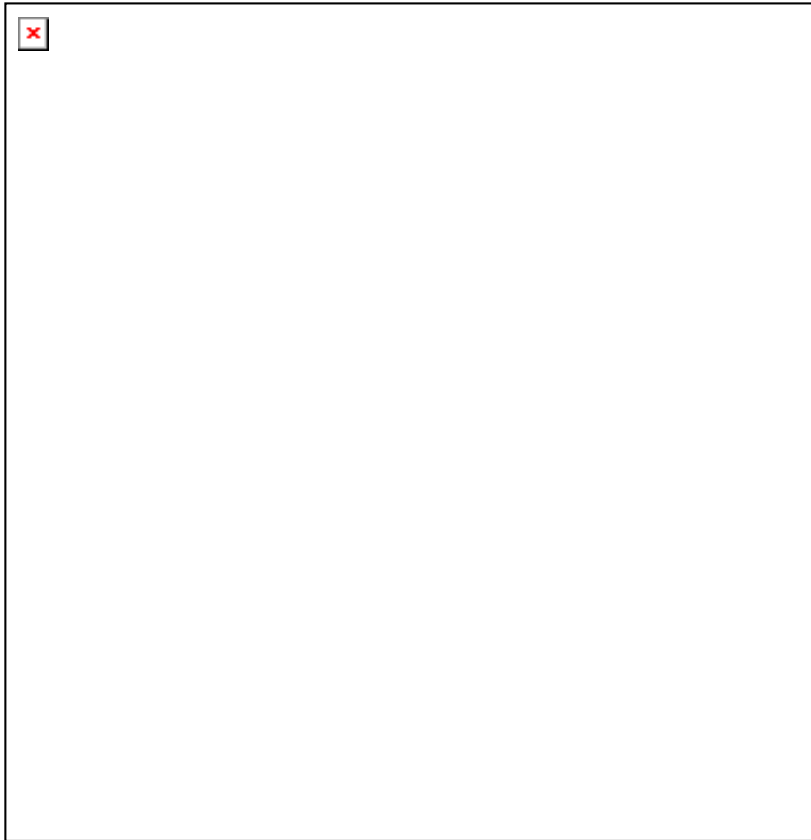
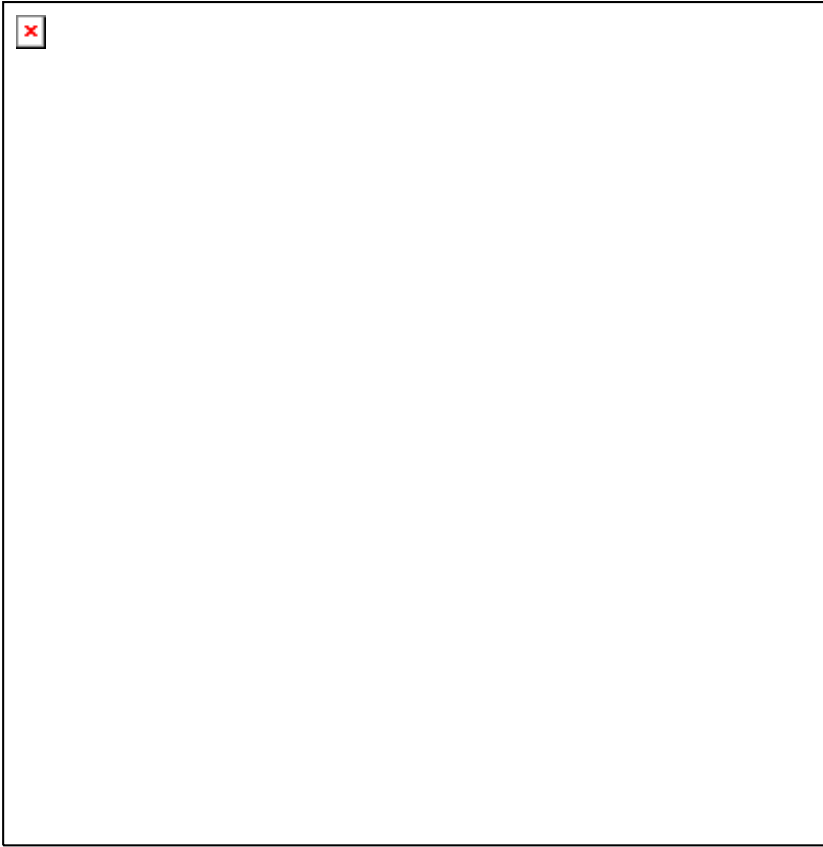
Assim sendo, o processo de redução da espécie dicátion para a forma radical cátion e posteriormente da forma cátion radical para a forma neutra, foi favorecido em meio

ácido, $\text{LiClO}_4\text{-ACN-DPHP}$, devido a estabilização do dicátion. Ao contrário, em solução neutra, $\text{LiClO}_4\text{-ACN}$, pode ter ocorrido para os segmentos dicátion ou cátion radical reações químicas ou degradação, impossibilitando a redução do dicátion na superfície do eletrodo, resultando em apenas um pico de redução nos VCs [DE SANTANA *et al.*, 2006].

Na Figure 8.2 são apresentados os diagramas de Nyquist obtidos após a síntese dos filmes de P3MT, P3HT e P3OT em $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{LiClO}_4\text{-ACN}$ com adição de $0,020$ a $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de Difenilfosfato (DPHP). Os diagramas foram obtidos em OCP.

Figura 8.2 - Diagrama de Nyquist obtidos em OCP para os sistemas (a) ITO/P3MT, (b) ITO/P3HT, (c) ITO/P3OT em $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ LiClO_4 em ACN + (\square) $0,020$, (\circ) $0,040$, (\blacktriangle) $0,060$ e (\bullet) $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de DPHP.





Fonte: o próprio autor

Nos diagramas de Nyquist, Figura 8.2(a) e no *inset* (c), para os sistemas ITO/P3MT e ITO/P3OT é observada a formação de semicírculos em frequências altas referentes ao processo de resistência à transferência de carga na interface ITO/P3ATs. Na Figura 8.2(b) e (c), para os sistemas ITO/P3HT e ITO/P3OT ocorreu a formação de semicírculos em frequências baixas referente a resistência à transferência de carga na interface P3ATs/LiClO₄-ACN [BENTO *et al.*, 2013; GIROTTO *et al.*, 1999]. No diagrama de Nyquist do ITO/P3HT, Figura 8.2(b), é observada a formação de somente um semicírculo imperfeito em frequências baixas, isso pode ter ocorrido devido à sobreposição dos semicírculos quando constantes de tempo das reações de troca forem muito próximas [GIROTTO *et al.*, 1999]. Esse comportamento também foi observado em trabalhos em que se utilizou a EIS para o estudo dos P3ATs e seus copolímeros [CERVANTE *et al.*, 2014; ATES *et al.*, 2013; BENTO *et al.*, 2012] e nos estudos de EIS discutidos no item 6.

Na Figura 8.2(a) os diagramas de Nyquist apresentam, para o sistema ITO/P3MT/DPHP-LiClO₄-ACN, a diminuição do diâmetro do semicírculo com o aumento da concentração de DPHP em solução. Os valores da R_{TC} encontrados para esse sistema com adição de 0,020; 0,040; 0,060 e 0,100 mol L⁻¹ de DPHP foram de 195,60; 111,06; 98,01 e 94,40 Ω cm², respectivamente. Esses valores demonstraram que ocorre para esse sistema a dependência da R_{TC} com as concentrações de DPHP. E a partir da adição de 0,040 mol L⁻¹ de DPHP, foram observados menores valores de R_{TC} no sistema ITO/P3MT/DPHP-LiClO₄-ACN em relação ao sistema ITO/P3MT/LiClO₄-ACN em meio neutro, que conforme resultados de EIS, Figura 6.1, apresentou o valor de R_{TC} de 1,60 x 10² Ω cm².

Na Figura 8.2(b) e (c), nos diagramas de Nyquist do P3HT e P3OT, ao contrário do observado para o P3MT, não ocorreu a dependência da concentração de DPHP com o aumento no diâmetro dos semicírculos. Os resultados indicaram que em concentrações de ácido 0,060 mol L⁻¹ para o P3HT e 0,040 mol L⁻¹ para o P3OT, os sistemas ITO/P3HT/DPHP-LiClO₄-ACN e ITO/P3OT/DPHP-LiClO₄-ACN apresentaram um valor de R_{TC} de 5,38 e 22,10 Ω cm² maior em relação aos sistemas ITO/P3HT/LiClO₄-ACN e ITO/P3OT/LiClO₄-ACN, respectivamente, em meio neutro que apresentaram os valores de R_{TC} de 1,81 x 10³ e 1,34 x 10³ Ω cm² conforme resultados de EIS, Figura 6.1.

Diante dos resultados da EIE obtidos para os sistemas contendo P3MT, P3HT e P3OT em meio DPHP, foi observado um aumento significativo nos semicírculos dos diagramas de Nyquist para os poli(3-alkiltiofenos) com maior cadeia lateral, o que caracterizou aos sistemas com P3HT e P3OT uma maior R_{TC}. Park *et al.* (2006) em estudos

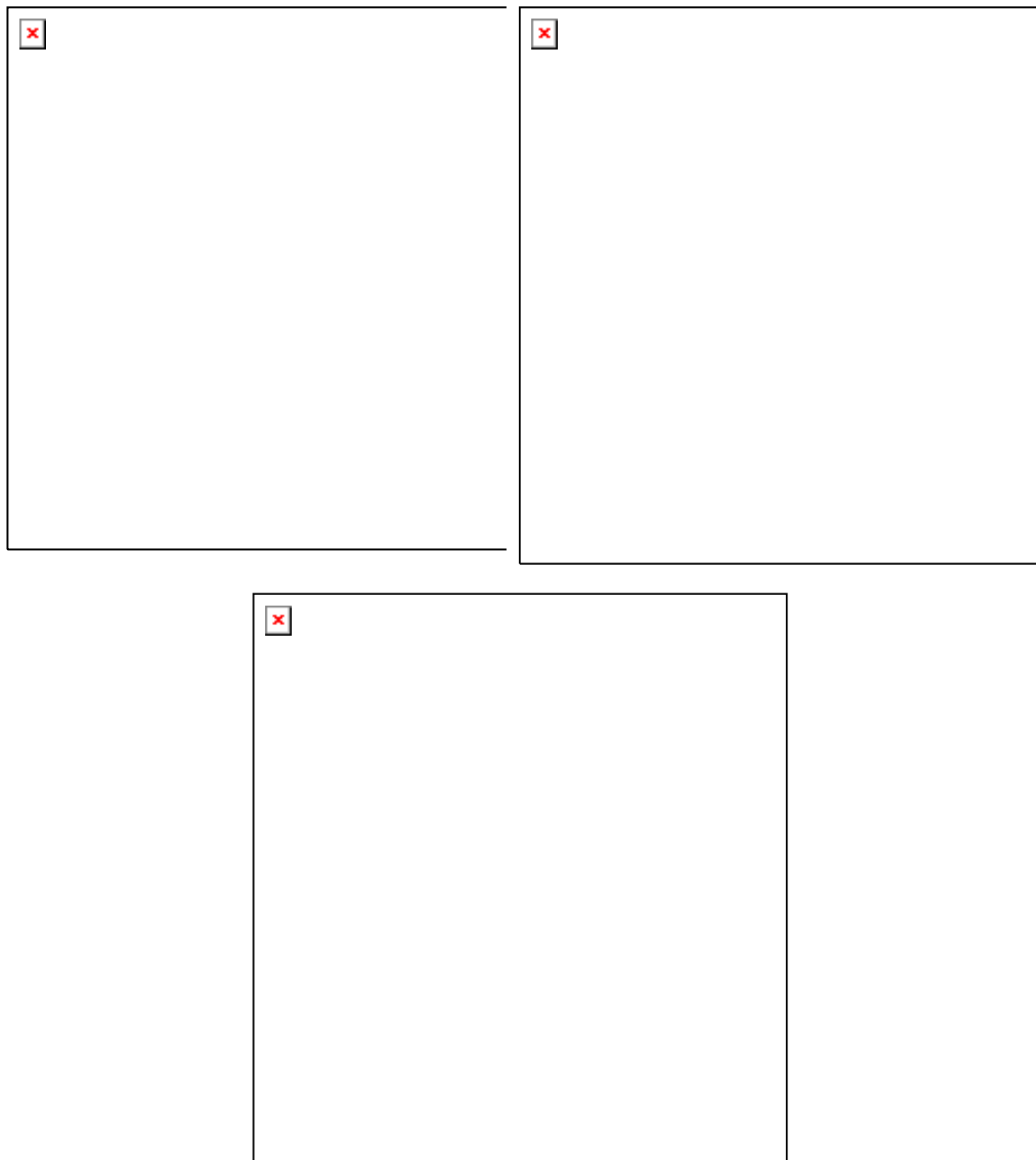
do comportamento de transporte de carga em poli(3-alkiltiofenos) com diferentes substituintes alquila, verificaram que a mobilidade de portadores de carga decresce com o aumento da cadeia alquila nesses materiais. Assim o aumento da R_{TC} no sistema contendo P3HT e P3OT em relação a R_{TC} do sistema contendo P3MT, se deve ao substituinte alquila desses materiais, que tem um grande efeito nas propriedades elétricas de dispositivos baseados em P3ATs [LEE *et al.*, 2013; YOSHINO *et al.*, 1993].

Na Figura 8.3, a partir dos dados gerados por meio da EIE em OCP, são apresentados os diagramas Bode-Fase dos filmes de P3ATs com adição de diferentes concentrações de DPHP. Os diagramas de Bode-Fase foram obtidos com o intuito de compreender os processos de transferência de carga em relação à condução polaronica e bipolaronica.

Na Figura 8.3(a), no diagrama Bode-Fase do sistema ITO/P3MT/DPHP-LiClO₄-ACN são observadas duas fases em constantes de tempo referente a condução polaronica em baixa frequência e a condução eletrônica em alta frequência [BENTO *et al.*, 2013; LILLIE *et al.*, 2001]. Esse comportamento foi verificado para todos os sistemas de ITO/P3MT/DPHP-LiClO₄-ACN submetidos a EIS em LiClO₄-ACN com diferentes concentrações de DPHP, sendo que não foram observadas alterações nas fases com o aumento da concentração de DPHP.

No diagrama de Bode-Fase do sistema ITO/P3HT/DPHP-LiClO₄-ACN, Figura 8.3(b), são observadas as fases em constante de tempo referente a condução bipolaronica e eletrônica. Ao contrário do observado no diagrama de Bode-Fase do ITO/P3MT/DPHP-LiClO₄-ACN, ocorreu para o ITO/P3HT/DPHP-LiClO₄-ACN o surgimento da constante de tempo relacionada a condução bipolaronica que deslocou-se para menores frequências à medida que se variou a concentração de DPHP. Assim a fase referente à condução bipolaronica foi observada com adição de DPHD de 0,020 mol L⁻¹ em 469,00 Hz, de 0,040 mol L⁻¹ em 8,22 e 240,00 Hz, de 0,060 mol L⁻¹ em 55,62 Hz e de 0,100 mol L⁻¹ em 19,45 Hz. Esse deslocamento da fase bipolaronica para menores frequências com o aumento da concentração de DPHP pode ter ocorrido devido a uma contribuição da condução polaronica nos processos de transferência de carga nesse sistema [BENTO *et al.*, 2013].

Figura 8.3 - Diagrama de Bode-Fase (a) ITO/P3MT, (b) ITO/P3HT, (c) ITO/P3OT em $0,100 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4$ em acetonitrila + (\square) $0,020$; (\circ) $0,040$; (\blacktriangle) $0,060$ e (\bullet) $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de difenilfosfato.



Fonte: o próprio autor

Para o sistema ITO/P3OT/DPHP- LiClO_4 -ACN, Figura 8.3(c), no diagrama de Bode-Fase é observado com o aumento de DPHP o deslocamento da constante de tempo relacionada a condução bipolarônica para menores frequências. Quando comparado com o diagrama do sistema ITO/P3HT/DPHP- LiClO_4 -ACN, Figura 8.3(b), são verificadas para as

mesmas concentrações de DPHP, fases em constantes de tempo em menores frequências: 0,020 mol L⁻¹ a fase em 85,00 Hz, 0,040 mol L⁻¹ a fase em 14,00 Hz, 0,060 mol L⁻¹ a fase em 31,00 Hz e com 0,100 mol L⁻¹ a fase em 2,00 Hz. Assim, com o aumento da concentração de DPHP no sistema ITO/P3OT/DPHP-LiClO₄-ACN a condução polaronica apresentou uma maior contribuição no processo de transferência de carga nesse sistema do que no ITO/P3HT/DPHP-LiClO₄-ACN.

O deslocamento observado da fase referente à condução bipolaronica para a polaronica nos diagramas de Bode-Fase dos sistemas ITO/P3HT/DPHP-LiClO₄-ACN, Figura 8.3(b), e ITO/P3OT/DPHP-LiClO₄-ACN, Figura 8.3(c), indicaram que o processo ocorreu em dois estágios, conforme verificado em trabalho anterior complementado pela espectroscopia Raman *in situ* [BENTO *et al.*, 2013]. Dessa forma, esses estágios foram associados às oscilações das espécies cátion radical e dicátion na matriz do P3HT e P3OT com o aumento da concentração de DPHP.

Para complementar os estudos do comportamento eletroquímico e estrutural do P3MT, P3HT e P3OT na presença de diferentes concentrações de DPHP, a espectroscopia Raman *ex situ* foi realizada visando compreender a influência do meio ácido na estabilização dos diferentes segmentos na matriz desses polímeros.

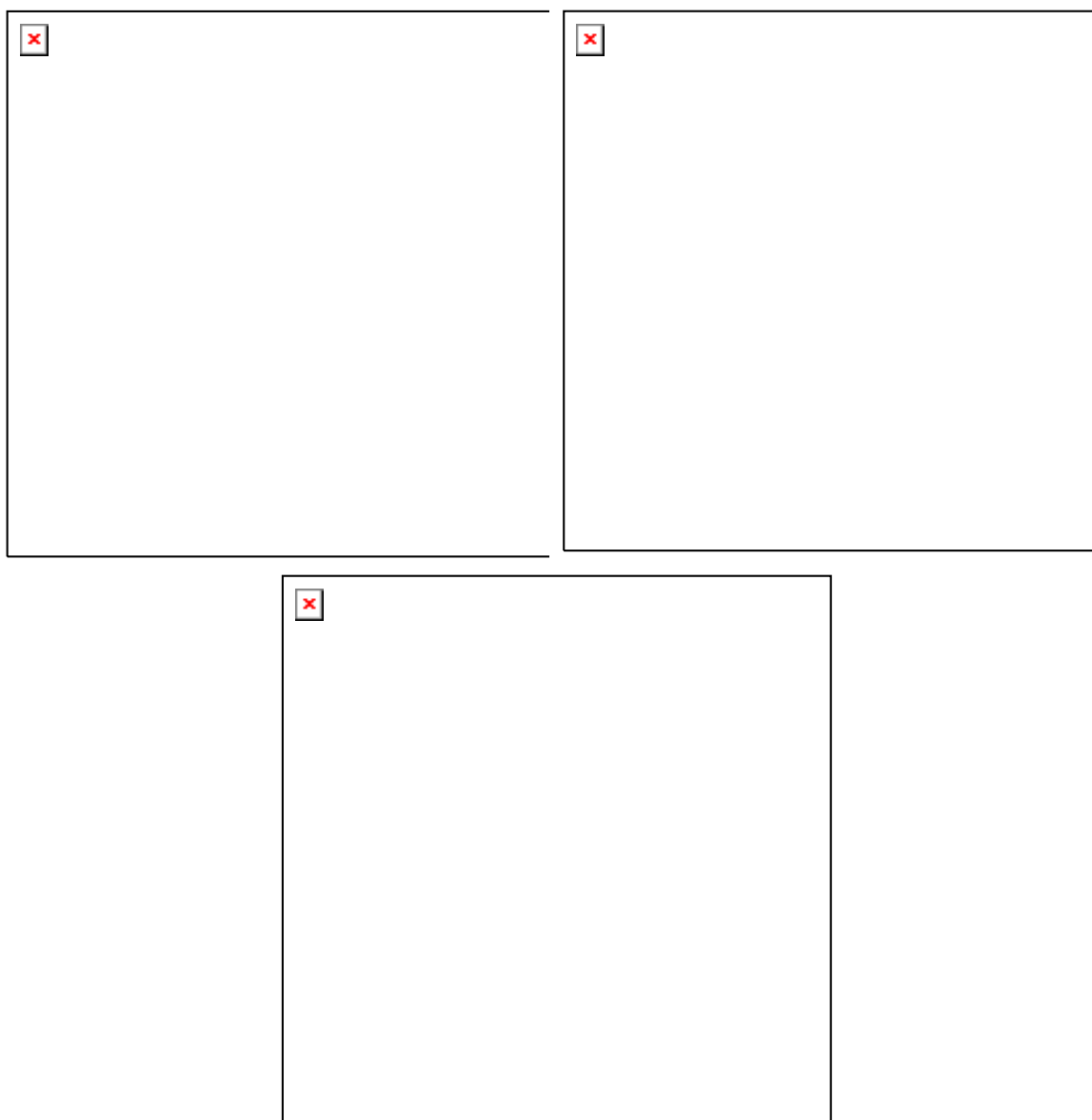
Na Figura 8.4 são apresentados os espectros Raman dos filmes sintetizados em meio LiClO₄-DPHP-ACN com concentração de DPHP variando de 0,020 a 0,100 mol L⁻¹. A região de 1400-1500 cm⁻¹ foi estudada, pois é atribuída ao estiramento simétrico C=C do anel tiofênico, modo essa sensível as alterações sofridas no anel tiofênico quando se variam as espécies aromática, cátion radical e dicátion na matriz polimérica dos P3ATs [MOMODU *et al.*, 2015; DE SANTANA *et al.*, 2013; LOUARN *et al.*, 1993].

Nos espectros obtidos logo após a síntese eletroquímica do filme de P3MT, Figura 8.4(a), com adição de 0,020 e 0,040 mol L⁻¹ de DPHP, foi verificada uma banda centrada em torno de 1479 cm⁻¹ atribuída a espécie cátion radical presente na matriz polimérica do P3MT. O aumento da concentração de DPHP resultou no deslocamento da banda em 1479 cm⁻¹ para 1483 cm⁻¹ o que demonstrou a dependência da estabilização do cátion radical com a concentração de DPHP. Esse comportamento foi contrário ao observado para o P3MT, sintetizado sobre ITO em LiClO₄-ACN, a banda intensa centrada em 1461 cm⁻¹ referente aos segmentos dicátion, Figura 6.2(a).

Portanto, por meio desses resultados foi possível relacionar a diminuição da R_{TC} nos diagramas de Nyquist, Figura 8.2(a), e o surgimento somente das fases de condução polaronica no diagrama Bode-Fase, Figura 8.3(a), à estabilização do cátion radical no filme de

P3MT quando gerado em meio ácido DPHP. Essa menor R_{TC} pode ter sido ocasionada pelo aumentando do processo de “difusão – migração” do dopante ClO_4^- devida a maior interação entre os segmentos carregados positivamente e esse contra-íon [IZHUHURA *et al.*, 2011], o que contribui com o aumento da transferência de carga no sistema ITO/P3MT/DPHP-LiClO₄-ACN.

Figura 8.4 - Espectros Raman obtidos logo após a síntese dos filmes de (a) P3MT, (b) P3HT e (c) P3OT sintetizado sobre ITO em 0,100 mol L⁻¹ LiClO₄-ACN + DPHP 0,020 a 0,100 mol L⁻¹.



Fonte: o próprio autor

Nos espectros Raman obtidos dos filmes de P3HT e P3OT, Figura 8.4(b) e (c), sintetizados em baixa concentração de DPHP, foi verificada as bandas em 1445 e

1448 cm^{-1} atribuídas à espécie dicátion do P3HT e P3OT, respectivamente. Com o aumento da concentração de DPHP à síntese dos filmes de P3HT e P3OT, ocorreu o deslocamento dessas bandas para 1448 e 1453 cm^{-1} , respectivamente.

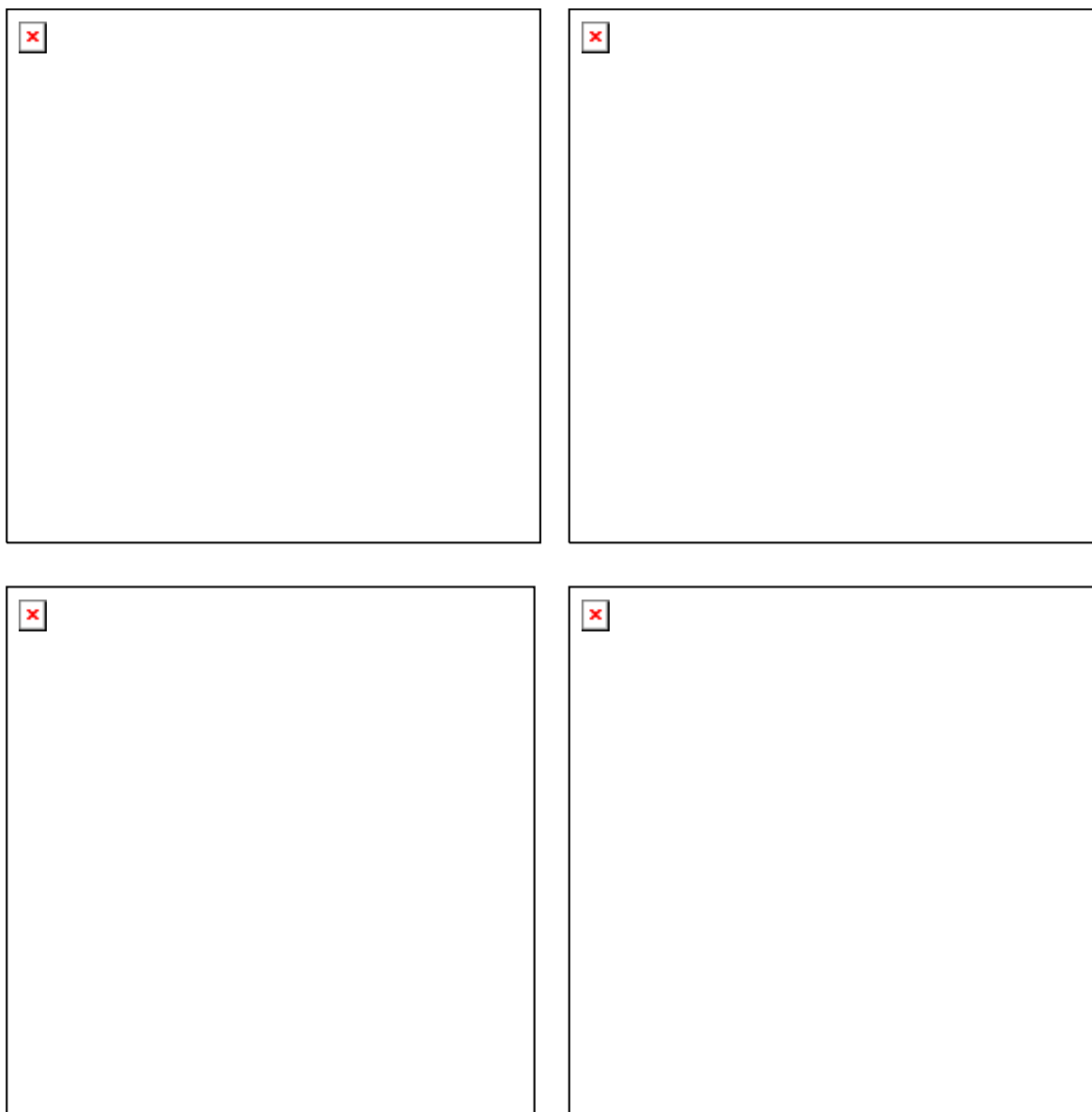
Diante do deslocamento e alargamento observados nos espectros Raman do P3HT e P3OT com a variação da concentração de DPHP, foram necessárias as deconvoluções da região espectral estudada. Isso fez-se necessário para melhor compreender as alterações estruturais que podem ter ocorrido na matriz polimérica do P3HT e P3OT quando gerados com diferentes concentrações de DPHP.

Na Figure 8.5 são apresentadas as deconvoluções dos espectros Raman do P3HT sintetizado em LiClO_4 -DPHP-ACN com concentração de DPHP variando de 0,020 a 0,100 mol L^{-1} .

Com a deconvolução dos espectros Raman do P3HT, sintetizados em diferentes concentrações de DPHP, Figura 8.5, são verificadas as bandas centradas em 1422-1430 cm^{-1} , 1440-1449 cm^{-1} e 1454-1462 cm^{-1} atribuídas às espécies aromática, dicátion e cátion radical, respectivamente [CERVANTES *et al.*, 2014; CERVANTES *et al.*, 2012]. Essas bandas apresentaram diferentes intensidades relativas entre si, em que é verificado uma maior intensidade para a banda atribuída ao dicátion nos espectros obtidos para os filmes de P3HT sintetizados em maiores concentrações de DPHP, Figura 8.5(c) e (d). Esses resultados demonstraram que nessas condições ocorreu uma estabilização do segmento dicátion na matriz polimérica do P3HT. E diante disso, foi possível afirmar que a definição do segundo pico catódico observado no VC do filme de P3HT gerado com adição de 0,100 mol L^{-1} DPHP, Figura 8.1(b), se deve à estabilização do dicátion que reduziu na superfície do eletrodo.

Na Figura 8.5(a), é verificada a estabilização das espécies aromática e dicátion no espectro do filme de P3HT sintetizado com adição de 0,020 mol L^{-1} de DPHP. Assim, foi possível confirmar que o processo de transferência de carga nesse sistema foi controlado por meio da estabilização do dicátion responsável pelo processo de condução bipolarônica, verificado no diagrama de Bode-Fase do sistema ITO/P3HT/DPHP- LiClO_4 -ACN com 0,020 mol L^{-1} de DPHP, Figura 8.3(b).

Figura 8.5 - Deconvoluções dos espectros Raman obtido após a síntese do P3HT depositado sobre ITO em 0,100 mol L⁻¹ LiClO₄-ACN + (a) 0,020; (b) 0,040; (c) 0,060; (d) 0,100 mol L⁻¹ de DPHP.



Fonte: o próprio autor

Com o aumento da concentração de DPHP na síntese de P3HT, foi observado nas deconvoluções dos espectros Raman o surgimento da banda do cátion radical em 1457-1462 cm⁻¹. No espectro Raman do filme sintetizado com 0,040 mol L⁻¹ de DPHP, Figura 8.5(b), a banda referente ao cátion radical foi mais intensa comparada a do dicátion, o que caracterizou a esse sistema uma menor resistência à transferência de carga que nos demais sistemas com DPHP. Esse resultado explica os dados apresentados no diagrama de Bode-Fase para o sistema ITO/P3HT/DPHP-LiClO₄-ACN, Figura 8.3(b), em que a presença

da espécie dication foi responsável pela fase em 240,00 Hz relacionada à condução bipolaronica, e a estabilização da espécie cátion radical na matriz polimérica do P3HT foi, portanto, responsável pelo surgimento da fase em 8,22 Hz relacionada ao processo de condução polaronica com 0,040 mol L⁻¹ de DPHP.

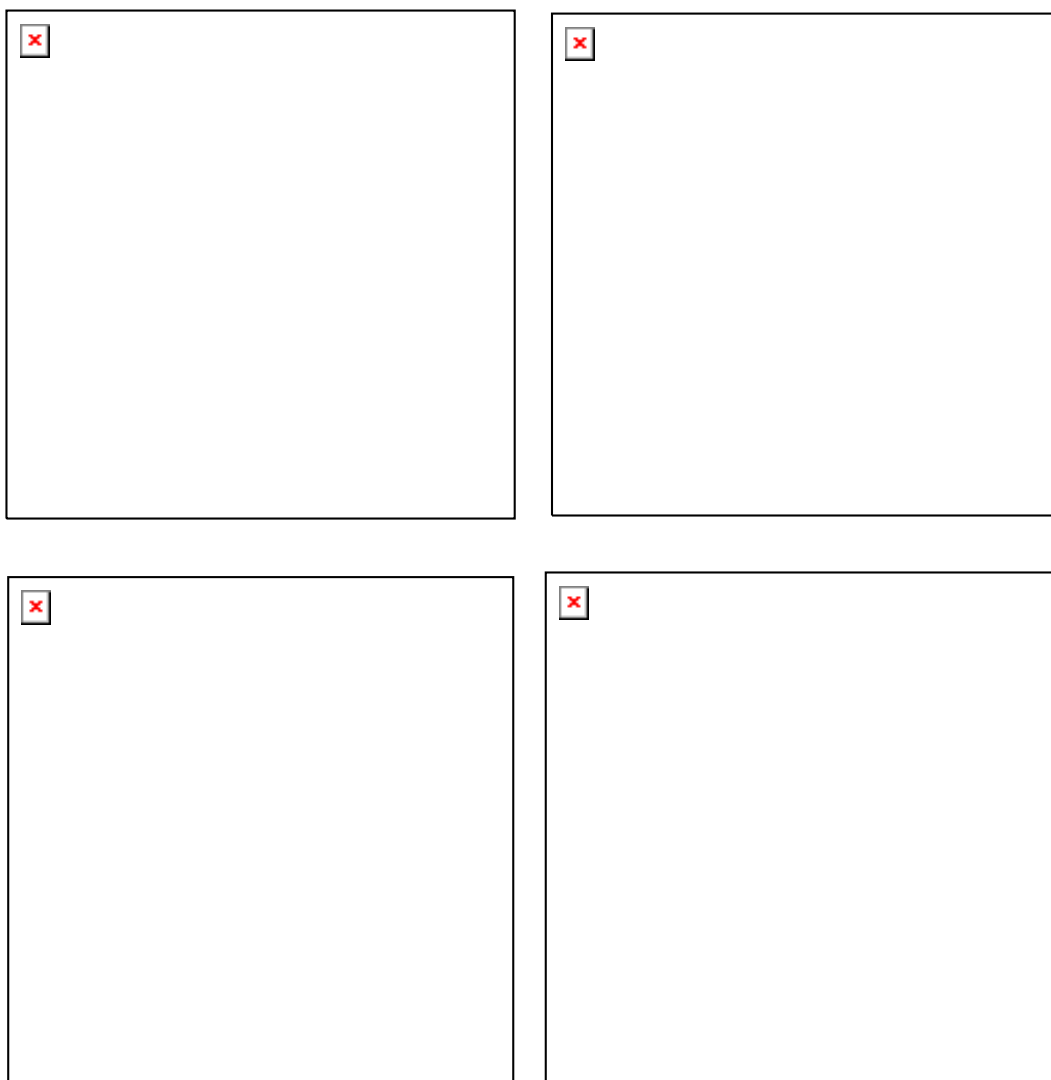
Já nas concentrações de 0,060 e 0,100 mol L⁻¹ de DPHP, Figura 8.5(c) e (d), a intensidade da banda do dicátion foi maior que a do cátion radical. Portanto, nessas concentrações de DPHP a espécie dicátion foi mais estável no filme polimérico de P3HT. Conforme trabalhos anteriores [DE SANTANA *et al.*, 2013; MAIA *et al.*, 2012], pode se afirmar que a espécie dicátion em maiores quantidades na matriz polimérica do P3HT contribuiu para maiores valores de R_{TC} no sistema ITO/P3HT/DPHP-LiClO₄-ACN, Figura 8.2(b). Com esses dados da deconvolução do espectro Raman, também foi possível relacionar a fase de condução bipolaronica observada no diagrama de Bode-Fase, Figura 8.3(b), e seu deslocamento para a fase de condução polaronica nesse sistema com a presença do dicátion e cátion radical no P3HT quando sintetizados nessas concentrações de DPHP.

Para os filmes de P3OT, com adição de diferentes concentrações de DPHP, também foram obtidos os espectros Raman logo após a síntese. Na Figura 8.6 foram apresentados os espectros deconvoluídos do P3OT sintetizados em LiClO₄-DPHP-ACN com concentração de DPHP variando de 0,020 a 0,100 mol L⁻¹.

Na Figure 8.6, são observadas nos espectros Raman deconvoluídos, obtidos logo após a síntese do filme P3OT com diferentes concentrações de DPHP, as bandas em 1428-1438, 1440-1445 e 1455-1469 cm⁻¹ atribuídas as espécies aromática, dicátion e cátion radical, respectivamente presentes na matriz polimérica do P3OT [DE SANTANA *et al.*, 2013; MAIA *et al.*, 2012]. Assim como observado para o P3HT, o espectro Raman do P3OT sintetizado com 0,100 mol L⁻¹ de DPHP apresentou a banda em 1440 cm⁻¹ relativa ao dicátion. Essa presença da espécie dicátion no P3OT resultou no surgimento do segundo pico de redução como verificado no VC do filme em 0,100 mol L⁻¹ de DPHP, Figura 8.1(c).

A deconvolução do espectro Raman obtido logo após a síntese da amostra de P3OT com 0,020 mol L⁻¹ de DPHP Figura 8.6(a), apresentou as bandas do dicátion e cátion radical com diferentes intensidades relativas. Entre essas duas bandas, a referente ao dicátion foi mais intensa. Assim, nessa condição de síntese foi favorecida a estabilização da espécie dicátion no filme polimérico. Essa estabilização comprovou que o processo de transferência de carga no sistema ITO/P3OT/LiClO₄-DPHP-ACN com 0,020 mol L⁻¹ de DPHP foi devido ao processo de condução bipolaronica, Figura 8.3(d), controlado por meio da espécie dicátion

Figura 8.6 - Deconvolução dos espectros Raman obtido após a síntese do P3OT depositado sobre ITO em 0,100 mol L⁻¹ LiClO₄/ACN + (a) 0,020; (b) 0,040; (c) 0,060; (d) 0,100 mol L⁻¹ de DPHP.



Fonte: o próprio autor

Com o aumento da concentração de DPHP a síntese do P3OT, é verificado nos espectros Raman deconvoluidos, Figura 8.6(c, d), a banda referente ao cátion radical com maior intensidade que a do dicátion. Esses resultados demonstraram que em maiores concentrações de DPHP ocorreu uma maior estabilização do segmento cátion radical na matriz do P3OT, que foi responsável pelo deslocamento da constante de tempo referente a condução bipolaronica (dicátion) para frequências mais baixas em que a condução polaronica é responsável pelos processos de transferência de carga no sistema ITO/P3OT/LiClO₄-DPHP-ACN, Figura 8.6(d). Esse resultado explica que o deslocamento das constantes de tempo, no diagrama de Bode-Fase, para menores frequências no sistema ITO/P3OT/LiClO₄-DPHP-ACN

foi mais significativo do que no sistema ITO/P3HT/LiClO₄-DHPH-ACN devida a estabilidade do cátion radical que em maiores concentrações de DPHP apresentou uma maior estabilização da espécie dicátion, Figura 8.5(c, d).

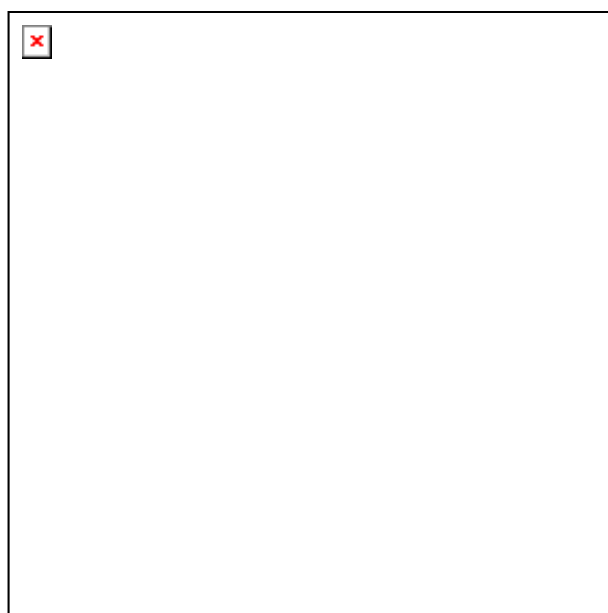
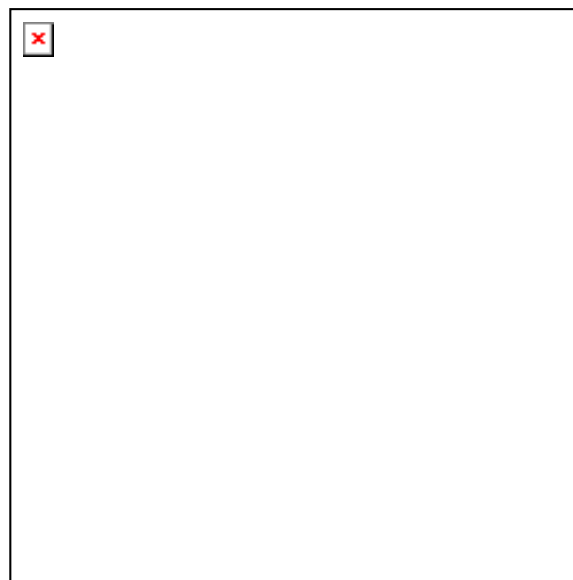
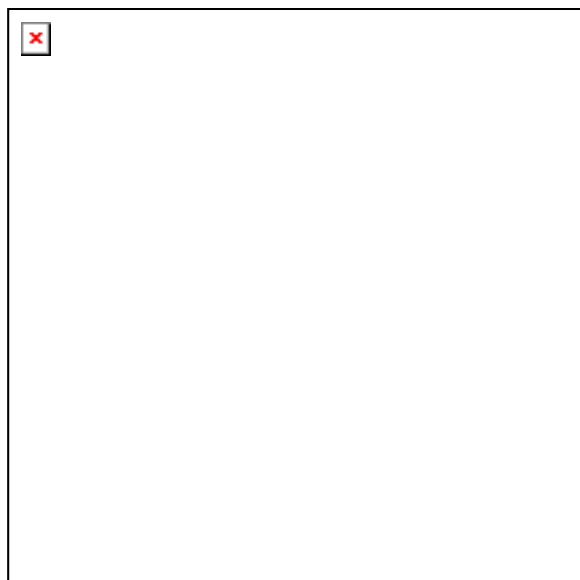
Além do estudo da influência de diferentes concentrações de DPHP na síntese dos P3ATs foi verificado a estabilidade das diferentes espécies presentes na matriz polimérica em tempos determinados após a síntese em meio de DPHP, considerando que Koizumi *et al.* (2005) afirmam que os P3ATs podem sofrer uma desdopagem natural com o tempo, causada pela instabilidade do material devido à natureza do polímero, comprimento da cadeia alquílica, umidade e condições atmosféricas a que o filme foi submetido [DE SANTANA *et al.*, 2013; THEREZIO *et al.*, 2011; KOIZIMI *et al.*, 2005].

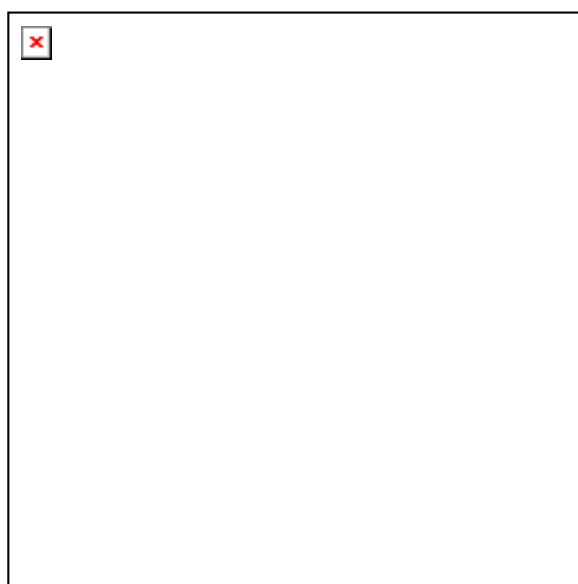
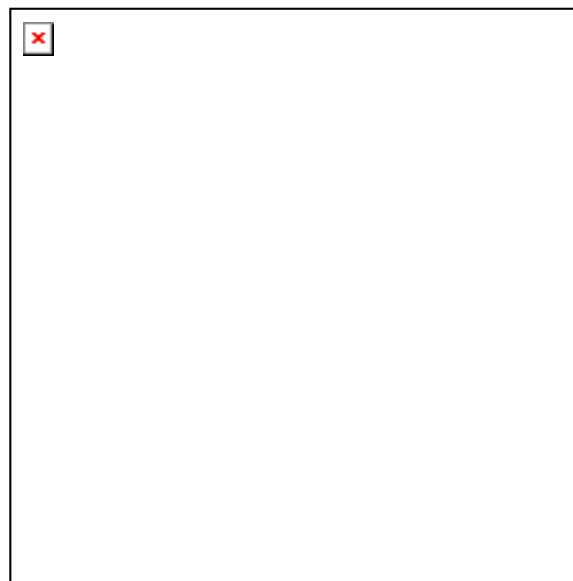
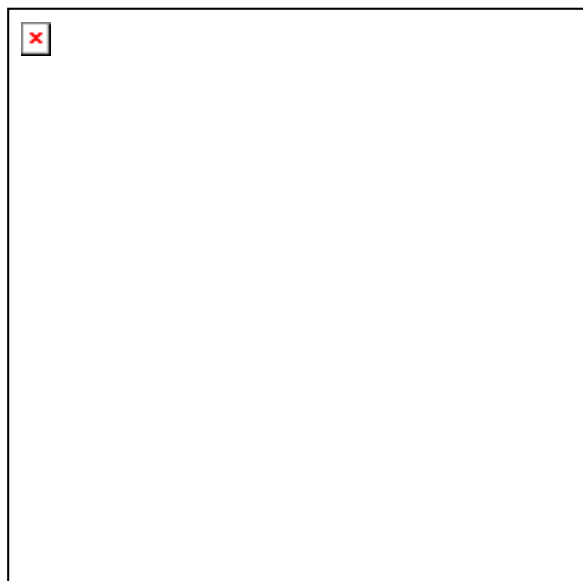
Na Figure 8.7 são apresentados os espectros Raman deconvoluídos dos filmes de P3MT, P3HT e P3OT sintetizados em meio neutro e meio de DPHP e registrados após 48 horas da preparação.

Conforme discutido anteriormente no espectro Raman do filme de P3MT como preparado, Figura 8.4(a), a banda associada ao radical cátion em 1483 cm⁻¹ foi predominante. Mas, após 48 horas, foi verificado o alargamento e deslocamento dessa banda para o valor centrado em 1452 cm⁻¹. Na Figura 8.7(a) está apresentado o espectro Raman deconvoluído, sendo observado as bandas em 1439 e 1460 cm⁻¹, conforme observado no espectro do P3MT sintetizado em meio neutro, Figura 8.7(d), em que as espécies aromática e dicátion são atribuídas as bandas em 1434 e 1458 cm⁻¹.

Esse comportamento com o tempo do produto gerado em meio ácido foi devido provavelmente à reação de desproporcionamento da espécie cátion radical em segmentos aromático e dicátion, conforme verificado na literatura para a polidifenilamina e o dímero fenil (da polianilina) indicando que o próton também tem um importante papel no processo [DE SANTANA *et al.*, 2006; GIROTTO *et al.*, 1999].

Figura 8.7 - Espectros Raman deconvoluídos obtidos após 48 horas da síntese dos filmes sobre ITO (a) P3MT, (b) P3HT e (c) P3OT gerados em meio ácido $\text{LiClO}_4\text{-ACN} + 0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de DPHP; (d) P3MT, (e) P3HT e (f) P3OT gerados em meio neutro $0,100 \text{ mol L}^{-1} \text{LiClO}_4\text{-ACN}$.





Fonte: o próprio autor

Como observado anteriormente nos espectros Raman deconvoluídos, obtidos logo após a síntese dos filmes de P3HT e P3OT em $\text{LiClO}_4\text{-ACN-DPHP}$, Figura 8.5 e 8.6(d), foram observadas bandas em 1442 e 1462 cm^{-1} e em 1440 e 1461 cm^{-1} , respectivamente para o P3HT e P3OT, com diferentes intensidades relativas. Assim, logo após a síntese dos filmes, foi verificado que no espectro do P3HT ocorre uma maior intensidade da banda do dicátion, em 1442 cm^{-1} e para o P3OT ocorre um conjunto de bandas atribuídas as espécies dicátion e cátion radical sendo a atribuída ao cátion radical mais intensa.

Já para os espectros dos filmes de P3HT e P3OT que foram armazenados durante 48 horas em condições atmosféricas normais, é observado nos espectros Raman deconvoluídos, Figura 8.7(b) e (c), a predominância das frequências em 1459 e 1456 cm^{-1} respectivamente para o P3HT e P3OT, o que indica a estabilização da espécie cátion radical na matriz polimérica desses materiais naturalmente com o tempo. Esse comportamento não é verificado para os filmes de P3HT e P3OT sintetizados em meio neutro em que a banda em 1445 cm^{-1} , Figura 8.7(e, f), atribuída ao dicátion é mais intensa. Considerando que Abdou *et al.* (1997) sugeriu que ocorre a difusão da molécula de oxigênio através da matriz polimérica do P3HT, favorecendo a formação do complexo de transferência de carga (CTC) entre os elétrons deslocalizados na cadeia polimérica e o ânion radical do oxigênio, os resultados obtidos levam a conclusão de que a estabilidade do seguimento cátion radical nas amostras de P3OT e P3HT com o tempo em meio ácido se deve a formação desse CTC.

9 CONCLUSÃO

A copolimerização e a síntese em diferentes eletrólitos (LiClO_4 ou Et_4NBF_4) influenciaram nas propriedades elétricas e óptica dos filmes formados. Sendo que os copolímeros em $\text{Et}_4\text{NBF}_4\text{-ACN}$ apresentaram maior intensidade do sinal PL, e o CP3(MT-HT) apresentou menor resistência à transferência de carga quando sintetizados em $\text{LiClO}_4\text{-ACN}$. A estabilização da espécie cátion radical e dicátion, e a maior área ativa, observada por MEV, nos filmes sobre platina foram responsáveis pela menor R_{TC} .

Nos filmes sintetizados sobre ITO as R_{TC} foram menores que os observados para os filmes sobre Pt. Para os copolímeros com maior estabilização do cátion radical os valores da R_{TC} foram menores, em OCP, que os para homopolímeros com maior estabilização da espécie aromática. Nos maiores potenciais o P3OT e CP3(HT-OT) foram os materiais com menores R_{TC} .

No sistema ITO/PCBM/P3HT- $\text{LiClO}_4\text{-ACN}$ a propriedades elétrica R_{TC} foi menor quando comparado a do ITO/PCBM/P3MT- $\text{LiClO}_4\text{-ACN}$. Com os diagramas de Bode-Fase e espectros Raman, a menor resistência à transferência de carga no ITO/PCBM/P3HT- $\text{LiClO}_4\text{-ACN}$ foi relacionada à condução polaronica, e no ITO/PCBM/P3MT- $\text{LiClO}_4\text{-ACN}$ a maior resistência à transferência de carga foi relacionadas à condução bipolaronica.

A síntese dos P3ATs em meio ácido de DPHP resultou em materiais poliméricos com propriedades eletroquímicas e estruturais estáveis em relação aquelas observadas para os P3ATs em meio neutro. Por Raman ocorreram em meio ácido a estabilização da espécie cátion radical no P3MT e a estabilização do dicátion no P3HT e P3OT.

Somente para o sistema ITO/P3MT/DPHP- $\text{LiClO}_4\text{-ACN}$ com o aumento da concentração de DPHP ocorreu a diminuição da R_{TC} . Os processos de transferência de carga foram devido à condução polaronica no ITO/P3MT/DPHP- $\text{LiClO}_4\text{-ACN}$, e à condução bipolaronica nos sistemas ITO/P3HT/DPHP- $\text{LiClO}_4\text{-ACN}$ e ITO/P3OT/DPHP- $\text{LiClO}_4\text{-ACN}$.

Após 48 horas da síntese dos P3ATs ocorreu a estabilização dos segmentos aromático e dicátion na matriz do P3MT, e para os filmes de P3HT e P3OT ocorreu a estabilização do segmento cátion radical. Portanto, após 48 horas da sintetizados em meio DPHP, promoveram ao P3HT e P3OT a maior transferência de carga nos sistemas estudados, favorecendo a aplicação desse filme como camada ativa em OPVs.

REFERÊNCIAS

- ABDOU, M. S. A.; ORFINO, F. P.; SON, Y.; HOLDCROFT, S. Interaction of Oxygen with Conjugated Polymers: Charge Transfer Complex Formation with Poly(3-alkylthiophenes). **J. Am. Chem. Soc.** v. 119, n. 19, p. 4518 - 4524, 1997.
- ALVES, M. R. A. **Estudo físico-químico e eletroquímico de polímeros e copolímeros derivados de tiofeno beta-substituído.** 2009. 145 p. Dissertação (Mestrado em Química – Físico-Química) – Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.
- ATES, M.; KARAZEHIR, T.; ARICAN, F.; EREN, N. Comparison of electrolyte effects for poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and poly(3-octylthiophene) by electrochemical impedance spectroscopy and polymerization parameters with morphological analyses on coated films **J. Coat. Technol. Res.** v. 10, n. 3, p. 317-330, 2013.
- 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.
- BEN, D. S.; EBDELLI, R.; DACHRAOUI, W.; FALTAKH, H.; BOURGUIGA, R.; DAVENAS, J. Improved photovoltaic performance of hybrid solar cells based on silicon nanowire and P3HT. **Synth Met.** v. 192, p. 74-81, 2014.
- BARAL, J.K.; IZQUIERDO, R.; PACKIRISAMY, M.; TRUONG, V.-V. Improved polymer solar cell performance by engineering of cathode interface. **Eur. Phys. J. Appl. Phys.** v.55, p. 30202-30222, 2011.
- 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. **J Mater Sci: Mater Electron** doi10.1007/s10854-016-5690-z
- BENTO, D. C. **Estudo por técnicas espectroscópicas de copolímeros semisemicondutores sintetizados eletroquimicamente.** 2013. 118 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2013
- BENTO, D. C.; MAIA E. C. R.; RODRIGUES, P. R. P.; 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.; 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. **Synth. Met.** v. 162, 2433-2442, 2012.

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.

BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications**, 2. Ed. ISBN: 978-0-471-64749-2 616, 2005.

BHOWMIK, R.; BERRY, R. J.; VARSHNEY, V.; DURSTOCK, M. F.; LEEVER, B. J. Molecular modeling of interfaces between hole transport and active layers in flexible organic electronic devices. **J. Phys. Chem. C** v.119, p. 27909–27918, 2015.

BOROLE, D.D.; KAPADI, U.R.; KUMBHAR, P.P.; HUNDIWALE, D.G. Effect of inorganic dopants (in presence of electrolyte) on the conductivity of polyaniline, poly(o-toluidine) and their copolymer thin films. **Mater. Lett.** v. 57, n.4, p. 844-852, 2002.

BIANCHI, R. M. **Estudo das propriedades elétricas e ópticas de filmes e dispositivos poliméricos**. 2002, 159 p. Tese (Doutorado em Ciências de Materiais) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

BOU, A.; TORCHIO, P.; VEDRAINE, S.; BARAKEL, D.; LUCAS, B.; BERNÈDE, J-C.; THOULON, P-Y.; RICCI, M. Numerical optimization of multilayer electrodes without indium for use in organic solar cells. **Sol Energy. Mater. Sol. Cells.** v. 125, p. 310-317, 2014.

BUGA, K.; POKROP, R.; MAJKOWSKA, A.; ZAGORSKA, M.; PLANES, J.; GENOUD, F.; PRON A. Alternate copolymers of head to head coupled dialkylbithiophenes and oligoaniline substituted thiophenes: preparation, electrochemical and spectroelectrochemical properties. **J. Mater. Chem.** v. 16, p. 2150–2164, 2006.

CARACH, C.; GORDON, M. J. Optical Measures of Thermally Induced Chain Ordering and Oxidative Damage in Polythiophene Films. **J. Phys. Chem. B** v.117, p.1950–1957, 2013.

CERVANTES, Thiago Nogueira Marques. **Caracterização vibracional de copolímeros semisemicondutores**. 2016. 147 f. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2016.

CERVANTES, T.N.M.; BENTO, D.C.; MAIA, E.C.R.; 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. **J. Mater. Sci.: Mater. Electron.** 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.; LOUARN, G.; DE SANTANA, H. The influence of different electrolytes on the electrical and optical properties of polymer films electrochemically synthesized from 3-alkylthiophenes. **J. Mater. Sci. Mater. Electron.** v.25, p. 1703-1715, 2014.

CHEN, L.M.; HONG, Z.R.; LI, G.; YANG, Y. Recent Progress in Polymer Solar Cells: Manipulation of Polymer: Fullerene Morphology and the Formation of Efficient Inverted Polymer Solar Cells. **Adv. Mater.** v.21, p. 1434-1449, 2009.

CHEN, M-C.; KAR, S.; LIAW, D-J.; CHEN, W-H.; HUANG, Y-C.; TAI, Y. Small organic additive to improve the charge separation in an inverted bulk heterojunction organic photovoltaic. **Organic Electronics.** v.13, p. 2702-2708, 2012.

CHENG, Y-J.; S-H. YANG; HSU, C-S. Synthesis of Conjugated Polymers for Organic Solar Cell Applications. **Chem. Rev.** v.109, p. 5868-5923, 2009.

CHOCHOS, C. L.; CHOULIS, S. A. How the structural deviations on the backbone of conjugated polymers influence their optoelectronic properties and photovoltaic performance **Prog. Polym. Sci.** v.36, p. 1326-1414, 2011.

COUTINHO, D. J. Estudo sobre fotogeração, efeito de interfaces e de transporte de portadores de carga em células solares orgânicas. 2015. 127 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos – Universidade de São Paulo. 2015.

DA COSTA, L.F.A.; AGOSTINHO, S. M.L. Electrochemical behavior of copper in deaerated 1,0 M HCl solutions in the absence and presence of Fe(III) and benzotriazole (BTAH). **J. Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochemistry.** v. 296, p. 51-56, 1990.

DA SILVA, D. K. **Comportamento eletroquímico das interfaces Cobre-H₂SO₄ na ausência e presença de triazóis, surfactantes e misturas compostos triazólico-surfactante.** 2006. 140 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

DA SILVA, D. C. **Síntese eletroquímica de filmes finos de polímeros e derivados para aplicação em dispositivos fotovoltaicos.** 2012. 106 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

DE CARVALHO, L.A.; DE ANDRADE, A.R.; BUENO, P.R. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. **Quim. Nova** v. 29, n.4, p. 796 – 804, 2006.

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

DE SANTANA, H.; QUILLARD, S.; FAYAD, E.; LOUARN, G. *In situ* UV-vis and Raman spectroscopic studies of the electrochemical behavior of N,N'-diphenyl-1,4-phenylenediamine. **Synthetic Metals**, v. 156, n. 1, p. 81 – 85, 2006.

DE SANTANA, H.; DIAS, F. C. Characterization and properties of polydiphenylamine electrochemically modified by iodide species. **Mater. Chem. Phys.** v. 82, p. 882 - 886, 2003.

DE SANTANA, H.; MAIA, E.C.R.; BENTO, D.C.; CERVANTES, T.N.M.; MOORE, G.J. J. Spectroscopic study of poly(3-alkylthiophenes) electrochemically synthesized in different conditions. **Mater. Sci.: Mater. Electron.** v.24, p. 3352-58, 2013.

DING, H.; PIGANI, L.; SEEBER, R.; ZANARDI, C. p- and n-doping of electrochemically formed poly(4,4'-bisbutylsulfanyl-2,2'-bithiophene). A novel material with reduced band gap. **J. New Mater. Electrochem. Syst.** v.3, p. 339-343, 2000.

DING, H.; PAN, Z.; PIGANI, L.; SEEBER, R.; ZANARDI, C. p- and n-doping processes in polythiophene with reduced bandgap. An electrochemical impedance spectroscopy study **Electrochim. Acta.** v.46, p. 2721-2732, 2001.

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

DOS REIS, G.A.; DIAS, I.F.L.; DE SANTANA, H.; DUARTE J.L.; LAURETO, E.; DI MAURO, E.; DA SILVA, M.A.T. Analysis of Optical Properties of Poly(3-methylthiophene) (P3MT) Electrochemically Synthesized. **Synth. Met.** v. 161, p. 340-347, 2011.

DUNG, D. X. **Electrosynthesis and characterization of thin copolymer films based on pyrrole and thiophene derivatives.** 2005. (Dissertação de Mestrado), Desden, Alemanha

FAEZ, R.; REIS, C.; FREITAS, P. S.; KOSIMA, O. K.; RUGGERI, G.; PAOLI, M. D. Polímeros semicondutores. **Qnesc**, v. 10, n. p. 2000.

FALKE, S.; ERAVUCHIRA, P.; MATERNY, A.; LIENAU, C. Raman spectroscopic identification of fullerene inclusions in polymer/fullerene blends. **J. Raman Spectrosc.** v. 42, p. 1897-1900, 2011.

FEAST, W.J.; TSIBOUKLIS, J.; POWER, K.L.; GROENENDAAL, L.; MEIJER, E.W. Synthesis, processing and material properties of conjugated polymers. **Polymer** v. 37, p. 5017 - 5047, 1996.

FENG, W.D.; QI, Z.J.; SUN, Y.M. Comparative Study of Photoelectric Properties of a Copolymer and the Corresponding Homopolymers Based on Poly(3-alkylthiophene)s; **Eur. Polym. J.** v. 43, p. 3638-3645, 2007.

FLETCHER, S. Contribution to the Theory of Conducting-polymer Electrodes in Electrolyte Solutions. **J. Chem. Soc., Faraday Transactions**, v. 89, p. 311-320, 1993.

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.

GARREAU, S.; LOUARN, G.; BUISSON, J.P.; FROYER, G.; LEFRANT, S. In Situ Spectroelectrochemical Raman Studies of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDT). **Macromolecules**, v. 32, p. 6807 – 6812, 1999.

GAO, J.; ROEHLING, J. D.; LI, Y.; GUO, H.; MOULÉ, A. J.; GREY, J. K. The effect of 2,3,5,6-tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane charge transfer dopants on the

conformation and aggregation of poly(3-hexylthiophene). **J. Mater. Chem. C**, v. 1, p. 5638–5646, 2013.

GAO, Y.; GREY, J. K. Resonance chemical imaging of polythiophene/fullerene photovoltaic thin films: mapping morphology-dependent aggregated and unaggregated C=C Species. **Journal of the American Chemical Society** v. 131, p. 9654 - 9662, 2009.

GIROTTI, E. M.; PAOLI, M. A. Transporte de massa em polímeros intrinsecamente semicondutores: importância, técnicas e modelos teóricos. **Química Nova**, v. 22, n. 3, p. 358-368, 1999.

HE, Y.; WU, W.; LIU, Y.; LI, Y. High Performance Polymer Field-Effect Transistors Based on Polythiophene Derivative with Conjugated Side Chain. **J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.** v.47, p. 5304 – 5312, 2009.

HOIER, S. N.; PARK, S. M. Spectroelectrochemical studies of poly(3-methylthiophene) oxidation. *Journal of Physical Chemistry*, v. 96, n. 12, p. 5188-5193, 1992.

HUANG, Y. F.; SHIU, Y. J.; HSU, J. H.; LIN, S. H.; SU, A. C.; PENG, K. Y.; CHEN, S. A., FANN, W. S. Aggregate versus Excimer Emissions from Poly(2,5-di-*n*-octyloxy-1,4-phenylenevinylene) **J. Phys.Chem.C**. v. 111, n. 14, p. 5533 – 5540, 2007.

INZELT, G. Role of polymeric properties in the electrochemical behaviour of redox polymer-modified electrodes. **Electrochim. Acta** v. 34, n. 2, p. 83 – 91, 1989.

IZHUHURA, D.; SWAGER, T. M. Poly(3-hexylthiophene)-*block*-poly(pyridinium phenylene)s: Block Polymers of p- and n- type semiconductors. **Macromolecules**, v. 44, n. 8, p. 2678 – 2684, 2011.

JANSHOFF, A.; Impedance spectroscopy (Biophysical Chemistry Group, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Institut für Physikalische Chemie, Mainz, 2007.

KADUWAL, D.; ZIMMERMANN, B.; WÜRFEL, U. ITO-free laminated concept for flexible organic solar cells. **Sol Energy Mater Sol Cells**. v. 120, p. 449-453. 2014.

KOIZUMI, H.; DOUGAUCHI, H.; ICHIKAWA, T. Mechanism of dedoping process of conducting poly(3-alkylthiophenes). **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 32, p. 15288 – 15290, 2005.

KONDRATIEV, V. V.; KURDAKOVA, V. V.; ANTONOV, N. G.; TOLSTOPYATOVA, E. G. Electron absorption spectra and voltabsorptograms of poly-3-octylthiophene films. **Russ. J. Electrochem.** v. 44, p. 286 - 292, 2008.

LANZA, M. R. V.; BERTAZZOLI, R. Removal of Zn(II) from chloride medium using a porous electrode: current penetration within the cathode. **J. Appl. Electrochem.** v.30, p. 61 - 70, 2000.

LASKA, J.; PRON, A.; LEFRANT, S. Phosphoric acid diesters protonated polyaniline: Preparation, spectroscopic properties, and processability. **J. Polym. Sci. Polym. Chem.** v. 33, p. 1437 - 1445, 1995.

LAPKOWSKI, M.; ZAK, J.; KOLODZIEJ-SADLOK, M; GUILLEREZ, S.; BIDAN, G. *In situ* AFM and conductive measurements of regioregular oligoalkylthiophenes during electrochemical doping. **Synthetic Metals**, v. 119, n. 1-3, p. 417 – 418, 2001.

LEE, W.; CHOI, H.; WANG, H. S.; KIM, J.Y.; WOO, H.Y. Efficient Conventional- and Inverted-Type Photovoltaic Cells Using a Planar Alternating Polythiophene Copolymer. **Chem.- Eur. J.** v.18, p. 2551-2558, 2012.

LEE, H.S.; CHO, J.H.; CHO, K.; PARK, Y.D. Alkyl Side Chain Length Modulates the Electronic Structure and Electrical Characteristics of Poly(3-alkylthiophene) Thin Films. **J. Phys. Chem. C**, v. 117, n. 22 11764 – 11769, 2013.

LI, Y.; GAO, J.; YU, G.; CAO, Y.; HEEGER, A. J. ac impedance of polymer light-emitting electrochemical cells and light-emitting diodes: a comparative study. **Chem. Phys. Lett.** v. 287, p. 83-88, 1998.

LI, Y.; XUE, L.; XIA, H.; XU, B.; WEN, S.; TIAN, W. Synthesis and properties of polythiophene derivatives containing triphenylamine moiety and their photovoltaic applications. **J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.** v. 46, p. 3970 – 3984, 2008.

LILLIE, G.; PAYNE, P.; VADGAMA, P. Electrochemical impedance spectroscopy as a platform for reagentless bioaffinity sensing. **Sensor and Actuators B.** v.78, p. 249-256, 2001.

LIN, C. W.; WANG, D. Y.; WANG, Y. T.; CHEN, C. C. ; YANG, Y. J.; CHEN, Y. F. Increased photocurrent in bulk-heterojunction solar cells mediated by FeS₂ nanocrystals. **Solar Energy Materials & Solar Cells.** v. 95, p. 1107–1110, 2011.

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.

LOUARN, G.; MEVELLEC, J. Y.; BUISSON, J. P.; LEFRANT, S. Experimental and theoretical-study of vibrational properties of polythiophene, polymethylthiophene and polyoctylthiophene, **Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique**, v. 89, n. 5, p. 987 – 995, 1992.

LU, K.; SUN, X.; LIU, Y.; DI, C.; XI, H.; YU, G.; GAO, X.; DU, C. Linking Polythiophene Chains with Vinylene-Bridges: A Way to Improve Charge Transport in Polymer Field-Effect Transistors. **J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.** v. 47, p. 1381 – 1392, 2009.

MACDIARMID, A. G. "Synthetic Metals": A Novel Role for Organic Polymers (Nobel lecture) Copyright((c)) The Nobel Foundation 2001. We thank the Nobel Foundation, tockholm, for permission to print this lecture. **Angew. Chem. Int. Ed.** v. 40, p. 2581-2590, 2001.

MACDONALD, J. R. Impedance spectroscopy: old problems and new developments **Electrochim. Acta** v. 35, p. 1483-1492, 1990.

MACDONALD, J. R. (ed); *Impedance Spectroscopy Emphasizing Solid Materials and Systems*; Wiley; New York 1987. Bott, A. W.; *Curr. Separations*. **1992**, 314, 61.

MAIA, D. J.; DE PAOLI, M.; ALVES, O. L.; ZARBIN, A. J. & NEVES, S. Síntese de polímeros semicondutores em matriz sólida hospedeira. **Quim. Nova**, v. 23, n. 2, p. 204-215, 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. **J Serbian. Chem. Soc.** v. 78, p. 507-521, 2013.

MARCHESI, L. F. Q. P.; SIMÕES, F. R.; POCRIFKA, L.; PEREIRA, E. C. Investigation of Polypyrrole Degradation Using Electrochemical Impedance Spectroscopy. **J. Phys. Chem. B.** v. 115, p. 9570-9575, 2011.

MARCHESI, L. F.; PEREIRA, E. C. The influence of the drying process on electrochemical properties of P3HT/PCBM (1.00/0.25 wt%) electrodes. **Synthetic Metals** v. 194, p. 82–87, 2014.

MARUMOTO, K.; TAKEUCHI, N.; OZAK, T.; KURODA, S. ESR studies of photogenerated polarons in regioregular poly(3-alkylthiophene)–fullerene composite. **Synth. Met.** v.129, p.239 – 247, 2002.

MATTOSO, L. H. C. Polianilinas síntese estrutura e propriedades. **Quím. Nova** v. 19, p. 388-899, 1996.

MAZUR, M. Preparation of poly(3-methylthiophene) thin films by in situ polymerization. **Thin Solid Films** v. 472, p.1- 4, 2005.

MICARONI, L. **Fotoeletroquímica do poli(3-metiltiofeno)**.1997. 162 p. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

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.

MIKROYANNIDI, J.; KABANAKIS, A.N.; SHARMA, S.S.; SHARMA, G.D. A Simple and Effective Modification of PCBM for Use as an Electron Acceptor in Efficient Bulk Heterojunction Solar Cells. **Adv. Funct. Mater.** v. 21, p. 746-755, 2011.

MILLEN, R. P.; DE FARIA, D. L. A.; TEMPERINI, M. L. A. Modelos para dispersão raman em polímeros conjugados. **Quim. Nova**, v. 28, n. 2, 289-295, 2005.

MOMODU, D.; BELLO, A.; DANGBEGNON, J.; BARZEGER, FABIANE, M.; MANYALA, N. P3HT:PCBM/nickel-aluminum layered double hydroxide-graphene foam composites for supercapacitor electrodes **J. Solid State Electrochem.** v. 19, p. 445- 452, 2015.

MORVILLO, P.; GRIMALDI, I. A.; DIANA, R.; LOFFREDO, F.; VILLANI, F. Study of the microstructure of inkjet-printed P3HT:PCBM blend for photovoltaic applications. **J Mater Sci.** v. 48, p. 2920–2927, 2013.

MOULE, A. J.; MEERHOLZ, K. Morphology Control in Solution-Processed Bulk-Heterojunction Solar Cell Mixtures. **Advanced Materials** v. 19, p. 3028-3036, 2009.

NODARI, F. M.; PATYK, R. L.; ROMAN, L. S.; BENVENHO, A. R. V.; HUMMELGEN, I. A.; YOSHIKAWA, E. K. C.; GRUBER, J. Electrical and optical properties of poly(2-dodecanoylsulfanyl-p-phenylene) and its application in electroluminescent devices. **J. Mater. Sci.: Mater. Electron.** v.21, p. 1235-1239, 2010.

NODARI, F. M. **Propriedades opto-elétricas de dispositivos fotovoltaicos orgânicos em bicamadas.** 2005. 95 p. Tese (Mestrado em Engenharia) - Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

OHSHTA, J.; TADA, Y.; KUNAI, A.; HARIMA, Y.; KUNUGI, Y. Hole-injection properties of annealed polythiophene films to replace PEDOT–PSS in multilayered OLED systems. **Synth. Met.** v.159, p. 214 – 217, 2009.

OLIVEIRA, S. C.; TORRESI, R. M.; TORRESI, S. I. C. Uma visão de tendências e perspectivas em eletrocromismo: a busca de novos materiais e desenhos mais simples. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 79-87, 2000.

PANDIT, B.; GAUTAM, B. R.; BASEL, T. P.; VARDENY, Z.V. Correlation between ultrafast transient photomodulation spectroscopy and organic photovoltaic solar cell efficiency based on RR-P3HT/PCBM blends. **Org Electron.** v. 15, n. 6, p. 1149-1154, 2014.

PARK, Y. D.; KIM, D. H.; JANG, Y.; CHO, J. H.; WANG, M.; LEE, H. S.; LIM, J. A.; CHO, K. Effect of side chain length on molecular ordering and field-effect mobility in poly(3-alkylthiophene) transistors. **Org Electronics** v. 7, n. 6, p. 514 – 520, 2006.

PALANIAPPAN, S. P.; MANISANKAR, P. Mechanochemical preparation of polydiphenylamine and its electrochemical performance in hybrid supercapacitors. **Electrochim. Acta**, v. 56, p. 6123–6130, 2011.

PEREPICHKA, I. F.; PEREPICHKA, D. F.; MENG, H.; WUDL, F. Light-Emitting Polythiophenes. **Adv. Mater.** v. 17, n. 19, p. 2281-2305, 2005.

RAY, A.; RICHTER, A. F.; MACDIARMID, A. G. Polyaniline: protonation/deprotonation of amine and imine sites. **A. Epstein, Synth. Met.** v. 29, p. E151-E156, 1989.

RIOS, E. C. **Dispositivo eletrocromático baseado no poli(3-metiltofeno).** 2007. 92 p. Dissertação (Mestrado EM Química) – Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

RODRIGUES, A. G.; GALZERANI J. C. Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 34, n. 4, 4309 - 4309-9, 2012.

SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho**. 2. ed. São Paulo: Editora UNESP, 1995.

SAKAMOTO, S.; OKUMURA, M.; ZHAO, Z.; FURUKAWA Y. Raman spectral changes of pedot-pss in polymer light-emitting diodes upon operation. **Chem. Phys. Lett**, v.412, p. 395–398, 2005.

SARY, N.; RICHARD, F.; BROCHON, C.; LECLERC, N.; LEVEQUE, P.; AUDINOT, J.N.; HEISER, T.; HADZIIIOANNOU, G.; MEZZENGA, R. A New Supramolecular Route for Using Rod-Coil Block Copolymers in Photovoltaic Applications. **Adv. Mater.** v. 22, p. 763-768, 2010.

SHARMA, G. D.; SACHENE, D.; ROY, M. S. Electrical and impedance spectral characterization of ITO/DAG/In device. **Synthetic Metal** v. 123, p. 189 – 196, 2001.

SHIN, W.; YOUNG, M.; SUNG, D., et al. Improvement of efficiency of polymer solar cell by incorporation of the planar shaped monomer in low band gap polymer. **Synth Met.** v. 162, n. 9-10, p. 768-774, 2012.

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. **Polym.**, v. 46, n. 21, p. 9126 - 9132, 2005.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. *“Principles of Instrumental Analysis”*, Brooks Cole, Toronto, **2006**

SKOTHEIM, T. A.; **Handbook of Conducting Polymers**, New York, 1986.

SPANO, F. C. Modeling disorder in polymer aggregates: The optical spectroscopy of regioregular poly(3-hexylthiophene) thin films. **J. Chem. Phys.** v. 122, p. 234701-234716, 2005.

STENGER-SMITH, J. D. Intrinsically Electrically Conducting Polymers. Synthesis, Characterization and Their Applications. **Prog. Polym. Sci.** v. 23, p. 57-79 (1998).

SUN, Z. W.; FRANK, A. J. Characterization of the interaction chain charge-generation mechanism of electronically conductive poly(3-methylthiophene). **The Journal of chemical physics**, v. 94, n. 6, p. 4600 – 4608, 1991.

TANG, C. W. Two-layer organic photovoltaic cell. **Appl. Phys. Lett.** v. 48, p. 183 - 185, 1986.

THAN, K. L.; THAN, B. T. G.; KHOR, S. H.; NEOH, K. G.; KANG, E. T.; The effects of synthesis conditions on the characteristics and chemical structures of polyaniline: a comparative study, **J. Phys. Chem. Solids**, v. 52, n. 5, p. 673 - 680, 1991.

THERÉZIO, E. M. **Análise das propriedades óticas e caracterização do poli(3-octiltiofeno) sintetizado eletroquimicamente**. 2009. 113 p. Dissertação (Mestrado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2009.

THERÉZIO, E. M.; DUARTE, J. L.; LAURETO, E.; DI MAURO, E.; DIAS, I. L.; MARLETTA, A.; DE SANTANA, H. Analysis of the optical properties of poly(3-octylthiophene) partially dedoped. **J. Phys. Org. Chem.** v. 24, n. 8, p. 640-645, 2011.

TOLSTOPYATOVA, E. G.; SAZONOVA, S. N.; MALEV, V. V.; KONDRATIEV, V. V. Electrochemical impedance spectroscopy of poly(3-methylthiophene) and poly(3-octylthiophene) film electrodes. **Electrochim. Acta.** v. 50, p. 1565-1571, 2005.

TORABI, N.; BEHJAT, A.; JAFARI F. Dye-sensitized solar cells based on porous onjugated polymer counter electrodes. **Thin Solid Films** v. 573, p. 112 – 116, 2014.

TSOI, W. C.; ZHANG, W.; HOLLIS, J. R.; SUH, M.; HEENEY, M.; MCCULLOCH, I.; KIM, J.-S. In-situ monitoring of molecular vibrations of two organic semiconductors in photovoltaic blends and their impact on thin film morphology. **Appl. Phys. Lett.** v. 102, p. 173302 - 173302-5, 2013.

VANLAEKE, P.; SWINNEN, A.; HAELDERMANS, I.; VANHOYLAND, G.; AERNOUTS, T.; CHEYNS, D.; DEIBEL, C.; D'HAEN, J.; HEREMANS, P.; POORTMAN, J.S.; MANCA, J.V. P3HT/PCBM bulk heterojunction solar cells: Relation between morphology and electro-optical characteristics. **J. Sol. Energy Mater. Sol. Cells.** v. 90, p. 2150-2158 , 2006.

VALEUR, B. Molecular fluorescence: principles and applications. **John Wiley & Sons**, ISBN3.527.60024-8, 2001.

VACHA, M.; HA, J.; ITO, Y.; SHIMADA, T.; SON, J. M.; SATO, H. Excimer emission in electroluminescence and photoluminescence of polyfluorene derivatives: Effects of local heating and exciton density **J. Appl. Phys.** v. 97, p. 023514 - 2005.

VEERENDER, P., SAXENA, V.; CHAUHAN, A. K.; KOIRY, S. P.; JHA, P.; GUSAIN, A.; CHOUDHURY, S.; ASWAL, D. K.; GUPTA, S. K. Probing the annealing induced molecular ordering in bulk heterojunction polymer solar cells using in-situ Raman spectroscopy. **J. Sol. Energy Mater. Sol. Cells** v. 120, p. 526–535, 2014.

VILLAREAL, I.; MORALES, E.; ACOSTA, J. L. Nucleation and growth of LiCF₃SO₃-doped polyalkylthiophenes. **Polymer.** v. 42, p. 3779-3789, 2001.

WANG, G. M; YUAN, C. W.; LU, Z. H.; WEI, Y. Enhancement of organic electroluminescent intensity by charge transfer from guest to host”, *Journal of Luminescence.* **J. Lumin.**, v. 68, n. 1, p.49-54, 1996.

WILKEN, S.; SCHEUNEMANN, D.; WILKENS, V.; PARISI, J.; BORCHERT, H. Improvement of ITO-free inverted polymer-based solar cells by using colloidal zinc oxide nanocrystals as electron-selective buffer layer. **Org. Electron.** v. 13, p. 2386-2394, 2012.

WOOD, S.; KIM, J. S.; JAMES, D. T.; TSOI, W. C.; MURPHY, C. E.; KIM J.-S. Understanding the relationship between molecular order and charge transport properties in conjugated polymer based organic blend photovoltaic devices. *J. Chem. Phys.* **139**, 064901 – 064901-9 , 2013.

XUE, Q.; HARRIMAN, O.; LEAKE, M. C. Using bespoke fluorescence microscopy to study the soft condensed matter of living cells at the single molecule level. **J. Phys.: Conference Series**. v. 286, p. 1-8, 2011.

YAGCI, Y.; YILMAZ, F.; KIRALP, S.; Toppare, L. Photoinduced Polymerization of Thiophene Using Iodonium Salt. **Macromol. Chem. Phys.** v. 206, p. 1178-1182, 2006.

YANG, J.; VAK, D.; CLARK, N.; SUBBIAH, J.; WONG, W. W. H.; JONES, D. J.; WATKINS, S. E.; WILSON, G. Organic photovoltaic modules fabricated by an industrial gravure printing proofer. **Solar Energy Materials & Solar Cells**. v. 109, p. 47–55, 2013.

YOSHINO, K.; MORITA, S.; UCHIDA, M.; MURO, K.; KAWAI, T.; OHMORI, Y. Novel electrical and optical properties of poly(3-alkylthiophene) as function of alkyl chain length and their functional applications. **Synth. Met.** v. 55-57, p. 28 – 35, 1993.

YU, G.; GAO, J.; HUMMELEN, J. C.; WUDL, F.; HEEGER, A. J. Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions. **J. Science**, v. 270, n. p. 3, 1995.

ZANG, Y; Innovative approaches to improve bulk heterojunction organic photovoltaic device performance. 2010, p. 106, Dissertação – (Doutorado em Filosofia) – Departamento de Ciências de Materiais e Engenharia, Universidade de Utah, 2010.

ZHANG, Q.; CIRPAN, A.; RUSSELL, T. P.; EMRICK, T. Donor-Acceptor Poly(thiophene-block-perylene diimide) Copolymers: Synthesis and Solar Cell Fabrication. **Macromolecules** v. 42, p. 1079 – 1082, 2009.

ZHENG, S.; DENG, X.; WONG, K. Y. Enhancement of the power conversion efficiency of P3HT:PCBM based solar cells by an interfacial effect between P3HT and PEDOT. **Synthetic Metals** v.162, p. 1490– 1495, 2012

ZHOU, E.; TAN, Z.; HE, Y.; YANG, C.; LI, Y. Synthesis, hole mobility, and photovoltaic properties of two alternating poly[3-(hex-1-enyl)thiophene-co-thiophene]s. **J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.** v.45, p. 629 – 638, 2007.

ZAKHIDOV, A; AKASHIA, T.; YOSHINO K. Excitonic and polaron/bipolaronic interactions in fullerene conducting polymer systems. **Synth. Met.** v.70, p.1519 – 1522, 1995.

ANEXOS

Artigos Publicados Durante o Doutorado

Structural stability and improved properties of poly(3-alkylthiophenes) synthesized in an acid medium

Danielly Cristina Bento¹ · Guy Louarn² · Henrique de Santana¹

Received: 22 December 2015 / Accepted: 28 January 2016
© Springer Science+Business Media New York 2016

Abstract Poly(3-methylthiophene) (P3MT), poly(3-hexylthiophene) (P3HT) and poly(3-octylthiophene) (P3OT), with better chemical stability, efficiency and charge transfer properties for use in organic solar cells were synthesized on indium tin oxide (ITO) in LiClO₄-acetonitrile (ACN) and in the presence of diphenyl phosphate (DPHP), used as a Bronsted-Lowry acid. By means of cyclic voltammetry in the DPHP-LiClO₄-ACN, we observed the displacement of two oxidation peaks, as well as the widening and definition of the second reduction peak in comparison to P3ATs synthesized in a neutral medium. Using electrochemical impedance spectroscopy, the Nyquist diagrams for the ITO/P3MT/DPHP-LiClO₄-ACN system revealed a reduction in charge transfer resistance as the amount of DPHP was increased. However, for ITO/P3HT/DPHP-LiClO₄-ACN and ITO/P3OT/DPHP-LiClO₄-ACN this dependence was not observed. In the Bode-phase diagrams, the charge transfer processes were related to polaronic conduction in the ITO/P3MT/DPHP-LiClO₄-ACN, and bipolaronic conduction in the ITO/P3HT/DPHP-LiClO₄-ACN and ITO/P3OT/DPHP-LiClO₄-ACN. These results were complemented by *ex situ* Raman spectroscopy, in which the charge transfer process in the ITO/P3MT/DPHP-LiClO₄-ACN system was due to radical cation species stabilization in the P3MT as prepared, and in the ITO/P3HT/DPHP-LiClO₄-ACN and ITO/P3OT/DPHP-LiClO₄-ACN systems it occurred

because of the stabilization of the dication on the P3HT and P3OT films obtained. The stability of these various species in the polymer matrix varied as time elapsed, leading to a disproportionate quantity of radical cation segments in aromatic and dication segments of the P3MT matrix, and the formation of a charge transfer complex with oxygen in the P3HT and P3OT. The radical cation segments stabilized 48 h after preparation.

1 Introduction

Poly(3-alkylthiophenes) (P3ATs) have been attracting a lot of interest in the field of organic optoelectronics due to their good charge transfer properties, chemical stability and photosensitivity to sunlight, making them good candidates for use in organic photovoltaics (OPVs) and other organic devices [1–6]. As π -conjugate systems, P3ATs are susceptible to structural variations, forming *p-type* doped conductor electron donor systems through oxidation [7–9]. This doping generates charge carriers such as radical cations (polaron) and dications (bipolaron) along the P3AT polymer chain, responsible for transporting the positive charge at the heterojunction in OPVs [10–26].


This has resulted not only in the need for studies on the efficiency of devices containing this material, but also the increased importance of the structural investigation of P3ATs and derived materials due to the different synthesis conditions used, contributing to an investigation of the stability of the material due to the atmospheric conditions it has to withstand, and helping to understand the electrochemical and charge transfer processes in these polymers, responsible for the efficiency of optoelectronic devices [2, 23, 27–30]. Working with P3ATs and copolymers of P3ATs and polydiphenylamine (PDFA), produced in

✉ Henrique de Santana
hensan@uel.br

¹ Departamento de Química, CCE, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, PR 86051-990, Brazil

² Institut des Matériaux Jean Rouxel, Université de Nantes-CNRS, 44322 Nantes, France

Structural stability of poly(3-methylthiophene) and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) in the ITO/PEDOT:PSS/P3MT system

Aline Domingues Batista¹ · Danielly Cristina Bento¹ · Henrique de Santana¹ 

Received: 29 July 2016 / Accepted: 3 September 2016
© Springer Science+Business Media New York 2016

Abstract With the aim of understanding the factors that enhance the efficiency of Organic photovoltaic cells (OPVs), poly(3-methylthiophene) (P3MT) was anodically deposited (+1.65 V vs Ag/AgCl) on ITO coated with poly(3,4-ethylenedioxythiophene) doped with poly(4-styrenesulfonate) (ITO/PEDOT:PSS) in LiClO₄-ACN. This active layer was studied by ex situ Raman spectroscopy as a function of time, and led us to the conclusion that the radical cation species in the P3MT thiophene ring was very stable compared the ITO/P3MT system. Bearing in mind that P3MT synthesis on ITO/PEDOT:PSS occurs at high anodic potential, the behavior of the PEDOT at the applied potential was verified by electrochemical impedance spectroscopy and in situ Raman spectroscopy of the PEDOT:PSS on Pt. The Bode phase plots at potentials of -0.60, 0.00, 0.40, 0.60 and 0.80 V for the Pt/PEDOT:PSS/LiClO₄-ACN system showed the contributions of the polaron and bipolaron conduction of the PEDOT thiophene ring. To back up this study, in situ Raman spectroscopy was used at the same potentials to verify the characteristic frequencies of the radical cation and dication species of the PEDOT thiophene ring. These results provided a basis for determining that the radical cation form of the PEDOT thiophene ring was the same stable form at the PEDOT:PSS/P3MT interface, which could enhance charge injection processes in OPVs.

1 Introduction

Poly(3-alkylthiophenes) (P3ATs) are important conjugated polymers, used in organic optoelectronics, mainly in Organic photovoltaic cells (OPVs) [1–5] because of their relatively high charge mobility [6]. However, these devices have not lived up to expectations due to the loss of absorbed photons caused by the formation of the donor exciton at a distance greater than its diffusion length [7, 8]. To overcome this problem, some chemical modifications to these polymers have been investigated, such as the synthesis of copolymers using P3ATs with other conjugated polymers [1, 6, 8–12].

The use of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) doped with poly(4-styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) and P3ATs forming a hole injection layer in OPVs has improved device efficiency because it accepts holes from any polymer, irrespective of the highest occupied molecular orbital (HOMO). In a OPV device in which P3HT has a work function very close to that of PEDOT:PSS, the contact seems to be ohmic and occurs without net energy loss [13–15].

Huang et al. [13] used P3HT/PCBM deposited on PEDOT:PSS as bulk-heterojunction layers. After heat-treating this material, the formation of a P3HT⁺ doped with PSS⁻ was proposed, in order to affect the open-circuit voltage and increase the compensation voltage in this mixed layer.

In our study, a film of poly(3-methylthiophene) (P3MT) electrochemically prepared on ITO/PEDOT:PSS, with emphasis on the structural characterization of the P3MT and PEDOT in the ITO/PEDOT:PSS/P3MT system. This system was monitored as a function of time by ex situ Raman spectroscopy and compared to the behavior of P3MT deposited on ITO. To study the behavior of the

✉ Henrique de Santana
hensan@uel.br

¹ Departamento de Química - CCE, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, PR 86051-990, Brazil



Synthesis and spectroscopic analysis of polydiphenylamine via oxidation with bentonite clay in the solid state



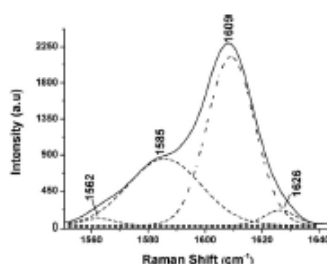
Mayara Masae Kubota, Bruno Luis Sacco, Danielly Cristina Bento, Henrique de Santana*

Departamento de Química, CCE, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, PR 86051-990, Brazil

HIGHLIGHTS

- Developing an innovative synthesis route for diphenylamine oxidative polymerization.
- Comparing the Raman spectra of the prepared chemically with that electrochemically.
- Deconvolution of the band characterizing C=C stretching in the Raman spectra.
- Characteristic frequencies of the aromatic, radical cation and dication segments.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 10 March 2015

Received in revised form 15 June 2015

Accepted 17 June 2015

Available online 24 June 2015

Keywords:

Polydiphenylamine
Resonance Raman
Bentonite clay

ABSTRACT

In this study, solids of polydiphenylamine (PDPA) synthesized mechanochemically by reaction with bentonite (PDPAOB) were studied using Raman spectroscopy. It was possible to identify the chemical species in the PDPA–bentonite compound. The spectra obtained were compared to the spectra of PDPA prepared chemically by oxidation of DPA with $K_2S_2O_8$ in the solid state, and PDPA produced electrochemically, with the aim of studying the characteristic frequencies of the aromatic segments (DPB), radical cation (DPB^{•+}) and dication (DPB²⁺) of *N,N*-diphenylbenzidine (DPB) in the polymer structure of the PDPA. To analyze the segments present, the band characteristic of C=C asymmetric stretching of the aromatic ring in the Raman spectra was deconvoluted because of the widening of the band and shifts observed by irradiation at wavelengths of 532 and 785 nm. This procedure showed that there are three distinct contributions in the spectra which facilitate the monitoring of changes in the contributions of the segments in the materials doped with HCl (PDPAOBD) and de-doped with NH_4OH , (PDPAOBR).

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The search for composite materials incorporating semiconductor polymers with high electrical conductivity that are easy to process and have good chemical stability has led to various research projects aimed at the application of these composites as the active material in supercapacitors [1], fuel cells [2], batteries [3] and chemical and biochemical sensing devices [4]. For these applications, various materials incorporating polydiphenylamine (PDPA)

as the active material have been prepared [5–8], since PDPA has good redox properties, electrochromic behavior and environmental stability [9].

Polydiphenylamine is usually synthesized using electrochemical methods in which polymer films are produced over conductor substrates [10–12]. However, the need for new materials has led researchers to seek different synthesis methods, such as preparation in a solution of the diphenylamine (DPA) with sulfuric acid [13], potassium persulfate in water–ethanol homogeneous media [14] and oxidation of the DPA in the solid state by $FeCl_3$ [15].

Bypassing the normal route taken to prepare these new materials, better structural characterization has been achieved using

* Corresponding author.

E-mail address: hensan@uel.br (H. de Santana).

Characterization of the interaction between P3ATs with PCBM on ITO using in situ Raman spectroscopy and electrochemical impedance spectroscopy

Danielly Cristina Bento¹ · Edilene Assunção da Silva² · Clarissa de Almeida Olivati² · Guy Louarn³ · Henrique de Santana¹

Received: 7 April 2015 / Accepted: 29 June 2015 / Published online: 8 July 2015
© Springer Science+Business Media New York 2015

Abstract In this study, phenyl-*C*₆₁-butyric acid methyl ester (PCBM) was deposited onto indium tin oxide (ITO) using the Langmuir–Schaefer technique, and poly(3-methylthiophene) (P3MT) and poly(3-hexylthiophene) (P3HT) were then electrochemically synthesized onto the ITO/PCBM, producing PCBM/P3MT and PCBM/P3HT films respectively. These films are widely used to create heterojunctions in organic photovoltaic cells, and they were produced in this study in order to monitor the charge transfer process between the P3ATs and PCBM. Cyclic voltammetry (CV) of the ITO/PCBM/P3AT systems demonstrates dislocation of oxidation and reduction peaks and a variation in the current of these peaks in relation to those observed in ITO/P3ATs. Charge transfer resistance (R_{CT}) were determined using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) to produce Nyquist plots at open circuit potential and at different applied potentials. ITO/PCBM/P3HT had a lower R_{CT} value than ITO/P3HT and ITO/PCBM/P3MT. Bode phase plots produced using EIS indicated that the charge transfer process in ITO/PCBM/P3HT is associated with polaron conduction (radical cation) and in ITO/PCBM/P3MT with bipolar conduction (dication). This study of the behaviour observed in these systems using CV and EIS techniques was supplemented with ex situ and in situ Raman spectroscopy. Structural variations

were observed in segments of the P3HT polymer chain when interacting with PCBM in the ITO/PCBM/P3HT system, but not for ITO/P3MT in the ITO/PCBM/P3MT system. The charge transfer observed between PCBM and P3HT was associated with the stabilization of the radical cation species found in P3HT in this material.

1 Introduction

Organic photovoltaic cells (OPVs) used to generate energy through the absorption of sunlight have been the subject of intense study as a result of the high demand for renewable, clean and affordable energy sources [1–4]. OPVs are made up of an active layer consisting of organic semiconductor materials, such as electron-donating conjugated polymers, and another species with a high electron affinity, such as electron receptor fullerene (C_{60}) derivatives [1, 2, 4–8]. Studies into active layers made up of poly(3-alkylthiophenes) (P3ATs) and fullerenes have demonstrated that photoinduced charge transfer in P3ATs/ C_{60} compounds results in the formation of positive polarons on P3ATs and negative polarons on C_{60} , increasing the separation of charge in the active layer and subsequently improving the efficiency of OPVs [9, 10].

For this reason, these extremely photosensitive poly(3-alkylthiophenes) (P3ATs) are frequently used as optical absorbers in heterojunctions, as they absorb a sufficient amount of light in the visible region [1, 5, 11–15]. In addition, P3ATs are p-type semiconductors [16–18] and have positively charged structures along their chains, these being the radical cations (polarons) and dications (bipolaron) responsible for the transfer of positive charge. Phenyl-*C*₆₁-butyric acid methyl ester (PCBM) can be used as an n-type conductor, as it has the capacity to generate

✉ Henrique de Santana
hensan@uel.br

¹ Departamento de Química, CCE, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, PR 86051-990, Brazil

² Faculdade de Ciência e Tecnologia (FCT), UNESP, Presidente Prudente, SP 19060-900, Brazil

³ Institut des Matériaux Jean Rouxel, Université de Nantes-CNRS, 44322 Nantes, France

Complementary study on the electrical and structural properties of poly(3-alkylthiophene) and its copolymers synthesized on ITO by electrochemical impedance and Raman spectroscopy

Danielly Cristina Bento · Elaine Cristina Rodrigues Maia ·
Thiago Nogueira Marques Cervantes · Clarissa de Almeida Olivati ·
Guy Louarn · Henrique de Santana

Received: 22 July 2014 / Accepted: 6 October 2014 / Published online: 11 October 2014
© Springer Science+Business Media New York 2014

Abstract Targeting the use of organic conjugated polymers in organic solar cells, this study looks at the electrochemical properties of poly(3-alkylthiophene) films: poly(3-methylthiophene), poly(3-hexylthiophene), poly(3-octylthiophene) and its copolymers electrochemically synthesized on a tin-doped indium oxide (ITO) substrate. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was used to monitor the change in the electrochemical behavior of these films on the ITO and the charge transfer resistance (R_{CT}) values were determined in open circuit potential (OCP) and at different overpotentials. Together with the EIS, the *ex situ* and *in situ* Raman spectroscopy was used to characterize the influence of aromatic radical cation and dication species, present in the polymer matrix of homo and copolymers, in the management processes seen in the Nyquist and Bode-phase diagrams for different systems obtained on ITO. The EIS results in OCP showed an decrease in resistance demonstrating increased conductivity with the copolymerization, and through the Bode-phase diagram and the *ex situ* Raman spectra, these changes were related to the oscillation of the radical cation and dication along the polymer matrix. By studying Nyquist and Bode-phase diagrams in the overpotentials, an increase in R_{CT}

values in higher potentials was seen that could be related to the bipolaronic process, which after the deconvolution of the *in situ* Raman spectra, was possible to relate these results to the stabilization of the dication species in the homo and copolymers matrix when subjected to high potential.

1 Introduction

Among the conducting polymers, poly(3-alkylthiophene) (P3ATs) exhibits good physical and chemical stability, and since they are π -conjugated systems, they can undergo oxidation when electrochemically neutral, forming *p*-type doped systems of electron donors [1]. This doping generates charge carriers such as a radical cation (polaron) and dication (bipolaron) along the polymer chain, which are electrostatically compensated by inserting anions from the electrolyte solution [2–6]. Due to its structural properties, the electrochemical processes involved in conductivity of P3ATs are very important to understand this system aimed at using it in organic solar cells [2, 7–10]. Some applications of P3ATs use a tin oxide doped with indium (ITO) as a substrate, making a clear and colorless conductive film on a glass [7, 11, 12]. The ITO presents appropriate work function value to organic materials, i.e. it has a good ability to collect electrons generated by electron donors, allowing this property to vary according to changes in its active surface [13–17].

To study the electrochemical properties of modified polymeric films, the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) has been an important tool in understanding electronic transport in semiconductor systems, such as double layer capacitance, impedance of diffusion, charge transfer velocity, charge transfer processes and solution

D. C. Bento · E. C. R. Maia · T. N. M. Cervantes ·
H. de Santana (✉)
Departamento de Química - CCE, Universidade Estadual de
Londrina, Londrina, PR 86051-990, Brazil
e-mail: hensan@uel.br

C. de Almeida Olivati
Faculdade de Ciência e Tecnologia (FCT), Unesp,
Presidente Prudente, SP 19060-900, Brazil

G. Louarn
Institut des Matériaux Jean Rouxel, Université de Nantes-CNRS,
44322 Nantes, France

The influence of different electrolytes on the electrical and optical properties of polymer films electrochemically synthesized from 3-alkylthiophenes

Thiago Nogueira Marques Cervantes · Danielly Cristina Bento · Elaine Cristina Rodrigues Maia · Ricardo Vignoto Fernandes · Edson Laureto · Gregory J. Moore · Guy Louarn · Henrique de Santana

Received: 9 December 2013 / Accepted: 6 February 2014 / Published online: 15 February 2014
© Springer Science+Business Media New York 2014

Abstract In this study, we observed significant differences in the electrical and optical properties of polymer films electrochemically synthesized from two 3-alkylthiophene monomers on platinum wires in 0.100 mol L^{-1} $\text{LiClO}_4/\text{acetonitrile}$ (ACN) or $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$, when compared to the following homopolymer films: poly(3-methylthiophene) (P3MT), poly(3-hexylthiophene) (P3HT) and poly(3-octylthiophene) (P3OT), prepared under the same conditions. Electrical impedance spectroscopy was used to assess the resistive and capacitive properties of the polymer films [P3MT and P3HT—CP3(MT-HT); P3MT and P3OT—CP3(MT-OT); P3HT and P3OT—CP3(HT-OT)] at overpotentials determined beforehand by Cyclic Voltammetry. The films synthesized in $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ with the lowest charge transfer resistance values were CP3(MT-HT) and CP3(MT-OT), and synthesized in $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$, CP3(HT-OT). In terms of their optical properties, the films synthesized in $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ exhibited hypsochromic shift of E_g values and a drop in electron affinity values by comparison with homopolymer films and those synthesized

in $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$. Based on Photoluminescence (PL) Spectroscopy it was possible to identify the contributions of the quinone and aromatic segments characteristic of homopolymers in the films synthesized in $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$. For the films synthesized in $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$, it was not possible to perform the same comparison because there was a discrepancy between the bands observed in the PL images of these materials and those of the homopolymers, suggesting the formation of not only blend structures but also copolymer films. Using Raman Spectroscopy it was possible to identify aromatic, radical cation and dication segments and verify the higher stabilization of radical cation and dication segments in resistive films. It was also possible to observe changes in the morphological structures of the films by comparison with the homopolymers, in addition to alterations due to changes in electrolyte during synthesis using scanning electron microscopy.

1 Introduction

Because of their double conjugate bonds, poly(3-alkylthiophenes) (P3ATs) fall within the group of organic materials of great interest for applications such as battery electrodes, organic light emitting diode (OLED) electronic devices, organic solar cells, low-cost integrated circuits and organic field effect transistors, owing to their good stability, high conductivity and flexibility of preparation [1–7].

After synthesis, these polymers can change from insulators to conductors due to reversible oxidation processes in the π conjugate system, resulting in chains with positive charges, radical cations and dications, which are balanced by the incorporation of counterions (anions), referred to as *p-type* doping [8]. Films obtained in this way exhibit properties that make them efficient electron donors at

T. N. M. Cervantes · D. C. Bento · E. C. R. Maia · H. de Santana (✉)
Departamento de Química, CCE, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, PR 86051-990, Brazil
e-mail: hensan@uel.br

R. V. Fernandes · E. Laureto
Depto. de Física, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, PR 86051-990, Brazil

G. J. Moore
Yardney Technical Products, Inc., East Greenwich, RI, USA

G. Louarn
Institut des Matériaux Jean Rouxel, Université de Nantes-CNRS, 44322 Nantes, France

Photoluminescence and Raman spectroscopy studies of the photodegradation of poly(3-octylthiophene)

Danielly Cristina Bento · Elaine Cristina Rodrigues Maia · Ricardo Vignoto Fernandes · Edson Laureto · Guy Louarn · Henrique de Santana

Received: 11 September 2013 / Accepted: 25 October 2013
© Springer Science+Business Media New York 2013

Abstract This work examines the photodegradation of poly(3-octylthiophene) (P3OT) by UV-irradiation at 405 nm under vacuum and as a function of temperature (300 and 10 K). Two different P3OT films were studied. The first one was electrochemically synthesized on platinum plate and chemically reduced in a basic medium (P3OT-E) whereas the second one, chemically synthesized was spread out on glass by casting process from polymer previously dissolved in chloroform (P3OT-Q). After 200 s under UV illumination, the photoluminescence (PL) spectra observed on the P3OT-E samples showed an unexpected increase of some eight times in the emission intensity. In contrast, the PL spectra of P3OT-Q, subjected to the same temperature, pressure and photoirradiation time, showed a drop of to around half the initial signal intensity. Similarly experiments were performed at low temperature 10 K. In this temperature condition, PL spectra of P3OT-E and P3OT-Q obtained

under photoirradiation, presented similar decreases of the intensity of their fluorescence. In order to explain these different results, Raman spectroscopy studies had been performed, and it was been possible to follow the formation of C=O group on the side alkyl chain after 200 min of irradiation. From the results obtained, we proposed a mechanism to explain the unexpected intensification of the PL emission signal for P3OT-E at 300 K. This mechanism was based on the destabilization of the charge transfer complex between the radical cations in P3OT-E and the residual dioxygen.

1 Introduction

Poly(3-alkylthiophenes) (P3ATs) are organic polymers formed by conjugated structures and can take a partially oxidized or neutral form, conferring semiconductive and photoluminescence properties [1–3]. They are considered as alternative materials in organic electronics, and could be used in organic solar cells, printed, flexible and organic transistors [4–6]. However, like conjugated macromolecules, P3ATs present low photochemical stability. Therefore, the lifetime and stability of organic semiconductors poses a challenge that needs to be overcome [7–11].


Studies of conjugated polymer degradation are important, since many of the desired processes result in the interaction of polymer semiconductors with sunlight. Manceau et al. [12–14] subjected films of poly(3-hexylthiophene) (P3HT) to irradiation by UV–visible light under ambient conditions, proposing that the mechanism consisted of radical oxidation of the side chain and subsequent degradation of the thiophene ring. In a previous paper, they showed that $^1\text{O}_2$ is not the main intermediate responsible for the photodegradation of P3HT [15]. Abdou et al. suggested that there is diffusion of molecular oxygen through

D. C. Bento · E. C. R. Maia · H. de Santana (✉)
Depto. de Química, Universidade Estadual de Londrina,
86057-970 Londrina, PR, Brazil
e-mail: hensan@uel.br

R. V. Fernandes · E. Laureto
Depto. de Física, Universidade Estadual de Londrina, Londrina,
PR 86057-970, Brazil

G. Louarn
Institut des Matériaux Jean Rouxel, Université de Nantes-CNRS,
44322 Nantes, France

Published online: 30 October 2013

 Springer

Poly(3-alkylthiophenes) and polydiphenylamine copolymers: a comparative study using electrochemical impedance spectroscopy

Danielly Cristina Bento · Elaine Cristina Rodrigues Maia · Paulo Rogério Pinto Rodrigues · Gregory J. Moore · Guy Louarn · Henrique de Santana

Received: 8 July 2013 / Accepted: 23 August 2013 / Published online: 17 September 2013
© Springer Science+Business Media New York 2013

Abstract This study compares the electrical properties of two homopolymers, poly(3-methylthiophene) and poly(3-octylthiophene), and their copolymers with polydiphenylamine, previously synthesized electrochemically on a platinum wire electrode (average area 0.19 cm^2) in $0.100 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4$ at $18 \text{ }^\circ\text{C}$. Based on the cyclic voltammetry data from these systems, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was used to evaluate the resistive and capacitive properties of the homo- and copolymers using the open-circuit potential (OCP) and overvoltage potential methods. The copolymer of poly(3-methylthiophene) and polydiphenylamine showed lower resistivity between films obtained by OCP and overvoltage potential. For all EIS images obtained by overvoltage potential there was a drop in resistivity and lower variation among the capacitance values. Using a Bode plot, we observed two time constants related to the radical cation and dication species, as characterized by Raman spectroscopy. Using scanning electron microscopy, it was possible to observe the changes in the morphological structures of the copolymers by comparison with the homopolymers, confirming the

influence of greater active area on the improved conductivity of the copolymers.

1 Introduction

Considerable progress has been made in optoelectronics using poly(3-alkylthiophene)s (P3ATs) which have found applications in organic light-emitting diodes (OLED), organic solar cells, low-cost integrated circuits and organic field effect transistors (OFET) [1–6]. P3ATs are highly photosensitive, with sufficient light absorption to allow their use as optical absorbers in photovoltaic cells [3, 7, 8].

One significant characteristic of P3ATs is that they change from insulator to semiconductor by a process of oxidation or reduction of the conjugated π system [9–11]. This process induces a transition from aromatic to quinone form, allowing the formation of radical cation and dication segments in the polymer chain [12]. Redox reactions in the polymer semiconductors are responsible for the electrical conductivity, and also for the electrochemical and electrochromic properties of these materials.

Understanding the conductive process in organic polymer materials is extremely important, both for understanding the factors that influence their electronic properties and in terms of possible applications [13]. For characterizing semiconductor polymer materials electrochemical impedance spectroscopy (EIS) has been used in order to determine and understand the electrical properties over a broad band of frequencies [14].

EIS is one of the most widely used electrochemical analysis techniques. Various systems can be analyzed, including electrodes coated with electroactive polymer films, solutions containing immiscible liquids, ion-selective electrodes, electrodes coated with fine inorganic oxide films, etc. EIS provides information on the various time constants associated with the electrochemical processes

D. C. Bento · E. C. R. Maia · H. de Santana (✉)
Departamento de Química, Universidade Estadual de Londrina,
Londrina, PR 86051-990, Brazil
e-mail: hensan@uel.br

P. R. P. Rodrigues
Departamento de Química, Universidade Estadual Do Centro
Oeste, Guarapuava, PR 85040080, Brazil

G. J. Moore
Yardney Technical Products, Inc., East Greenwich, RI, USA

G. Louarn
Université de Nantes, CNRS, Institut Des Matériaux Jean Rouxel
IMN, F-44322 Nantes, France

i