



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

ELAINE CRISTINA RODRIGUES MAIA

**SÍNTESE ELETROQUÍMICA, CARACTERIZAÇÃO
VIBRACIONAL E ANÁLISE ÓPTICA DE COPOLÍMEROS
SEMICONDUCTORES**

Londrina
2015

ELAINE CRISTINA RODRIGUES MAIA

**SÍNTESE ELETROQUÍMICA, CARACTERIZAÇÃO
VIBRACIONAL E ANÁLISE ÓPTICA DE COPOLÍMEROS
SEMICONDUCTORES**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Química da Universidade Estadual de Londrina,
como parte dos requisitos para a obtenção do Título
de Doutor em Química Associação Ampla.
UEL/UEPG/UNICENTRO

Orientador Prof. Dr. Henrique de Santana

Londrina
2015

**Catálogo elaborado pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central da
Universidade Estadual de Londrina.**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

M217s Maia, Elaine Cristina Rodrigues.
Síntese eletroquímica, caracterização vibracional e análise óptica de copolímeros semicondutores / Elaine Cristina Rodrigues Maia. – Londrina, 2015.
104 f.: il.

Orientador: Henrique de Santana.
Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2015.
Inclui bibliografia

1. Físico-química – Teses. 2. Copolímeros – Teses. 3. Polímeros conjugados – Teses. 4. Eletroquímica – Teses. 5. Semicondutores orgânicos – Teses. 6. Raman, Espectroscopia de – Teses. I. Santana, Henrique de. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 541.1

ELAINE CRISTINA RODRIGUES MAIA

**SÍNTESE ELETROQUÍMICA, CARACTERIZAÇÃO VIBRACIONAL E ANÁLISE
ÓPTICA DE COPOLÍMEROS SEMICONDUTORES**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Química da Universidade Estadual de Londrina,
como parte dos requisitos para a obtenção do Título
de Doutor em Química Associação Ampla.
UEL/UEPG/UNICENTRO

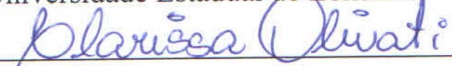
BANCA EXAMINADORA



Orientador

Prof. Dr. Henrique de Santana

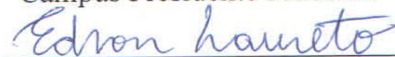
Universidade Estadual de Londrina



Prof.ª Dr. Clarissa de Almeida Olivati

Universidade Estadual Paulista

Campus Presidente Prudente



Prof. Dr. Edson Laureto

Universidade Estadual de Londrina



Prof. Dr. Everson do Prado Bañczek

Universidade Estadual do Centro-Oeste



Prof. Dr. Jarem Raul Garcia

Universidade Estadual de Ponta Grossa

Londrina, 20 de Fevereiro de 2015.

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”. (Marthin Luther King)

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Henrique de Santana, pela orientação, incentivo, apoio e compreensão na realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Guy Louarn, pela colaboração no desenvolvimento deste trabalho, com as inúmeras sugestões e discussões por meio dos seus conhecimentos na área de Materiais.

Ao Laboratório de Espectroscopia da Central de Multiusuários da PROPPG da UEL, pelo uso do espaço físico e infraestrutura para a obtenção das caracterizações espectroscópicas.

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

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

Ao Laboratório de Óptica e Optoeletrônica do Departamento de Física da UEL, pela utilização do espaço físico e infraestrutura e parceria nas análises.

Ao Laboratório de Fluorescência e Ressonância Paramagnética Eletrônica do Centro de Ciências Exatas da UEL.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo incentivo financeiro. Ao PDSE- Programa Doutorado Sanduiche Exterior pela oportunidade e incentivo financeiro no projeto 7352/13-1.

Ao meu querido irmão, Paulo Rogério, pelo incentivo e apoio.

A minha amiga de todas as horas Ms. Danielly C. Bento pela presença carinhosa e companheirismo no decorrer desse trabalho e ao Ms. Thiago N. M., pela amizade.

Gostaria de agradecer à minha família, pelo amor, apoio e incentivo. Aos meus amados filhos Guilherme e Matheus e em especial ao meu esposo Valdemir pelo incentivo de todas as horas. E a todos, que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

MAIA, Elaine Cristina Rodrigues. **Síntese Eletroquímica, Caracterização Vibracional e Análise Óptica de Copolímeros Semicondutores**. 2015. 104 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2015.

RESUMO

O poli(3-octiltiofeno) (P3OT) é um importante polímero semicondutor da família dos poli(3-alquitiofenos) (P3ATs), que são potencialmente aplicáveis no campo da optoeletrônica orgânica, nos dispositivos orgânicos emissores de luz (OLEDs) e nas células solares poliméricas (CSPs). Neste trabalho foram estudados, o P3OT e o seu copolímero com a polidifenilamina (PDFA), com o objetivo de definir as melhores condições de síntese eletroquímica para formação de filmes sobre o eletrodo de platina e com as propriedades ópticas e elétricas melhoradas. Os filmes foram preparados a 5 e 18 °C em solução de 0,100 mol L⁻¹ LiClO₄ ou Et₄NBF₄ em acetonitrila. Os copolímeros obtidos foram, um sintetizado em camada sobre o substrato, denominado poli(difenilamina-co-3-octiltiofeno) (P(DFA-co-3OT)) e o outro a partir da solução com a mistura dos monômeros chamado de mistura PDFA/P3OT. Os comportamentos eletroquímicos dos filmes gerados foram verificados por Voltametria Cíclica (VC) e caracterizados por espectroscopia de refletância (UV-Vis), Raman, Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) e Fotoluminescência (PL). Com o auxílio das técnicas eletroquímicas foram definidas as condições de síntese (concentração do monômero e eletrólito, potencial aplicado e tempo de síntese). Por meio dos dados obtidos pelas técnicas espectroscópicas foram caracterizados os segmentos das espécies químicas presentes na matriz do polímero, sendo que os resultados dos espectros Raman conduziram à caracterização de três estruturas (formas aromática, cátion radical e dicátion) que compunham as cadeias dos homo e copolímeros. Os dados de PL, RPE e Raman indicaram que a 77K ocorreu a maior estabilização do cátion radical nos copolímeros. Foram determinados os parâmetros de potencial de ionização (*I*), afinidade eletrônica (*A*) e energia de *gap* (*E_g*). Os valores de *I* e *A* demonstraram a possibilidade da aplicação do material preparado com diferentes interfaces, e para os copolímeros a 5°C os valores de *E_g* demonstraram a maior estabilidade dos segmentos cátion radical. Os dados de VC foram utilizados na Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), em que foram comparadas as propriedades resistivas e capacitivas entre os filmes no potencial de circuito aberto (PCA) e potencial de sobretensão (*η*). Os resultados obtidos pelo diagrama de Bode da EIE foram confirmados com a caracterização por espectroscopia Raman e por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi possível visualizar a mudança na morfologia e espessura dos filmes com as variações de temperatura e eletrólito na síntese.

Palavras-chave: Poli(3-octiltiofeno). Copolímeros. Raman. Fotoluminescência.

MAIA, Elaine Cristina Rodrigues. **Electrochemical Synthesis, Characterization and Analysis Vibrational Optical Copolymers Semiconductors**. 2015. 104 p. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2015.

ABSTRACT

The poly (3-octylthiophene) (P3OT) is an important semiconducting polymer, which are potentially applicable in the field of organic optoelectronics, in organic light-emitting diode (OLED) and polymer solar cells (CSP). In this work we studied the P3OT and its copolymer with diphenylamine (PDFA), in order to define the best conditions of electrochemical synthesis for training films on platinum electrode and with optical and electrical properties improved. The films were prepared 5 and 18 °C in solution of 0.100 mol L⁻¹ Et₄NBF₄ or LiClO₄ in acetonitrile. The copolymers were obtained in a synthesized on the substrate layer, called poly (diphenylamine-co-3-octylthiophene) (P (DFA co-3OT)) and the other from solution by the mixture of monomers called PDFA / P3OT. The electrochemical behavior of the films were checked by cyclic voltammetry (CV) and characterized by spectroscopic reflectance (UV-Vis), Raman, Electron Paramagnetic Resonance (EPR) and photoluminescence (PL). With the electrochemical techniques have been defined synthesis conditions (concentration of monomer and electrolyte applied potential and synthesis time). Through the data obtained by spectroscopic techniques were characterized segments of the chemical species present in the polymer matrix, and the results of Raman spectra led to the characterization of three structures (forms aromatic, radical cation and dication) that made up the chains of homo and copolymers. The data PL, EPR and Raman indicated by comparing at 298 and 77 K, that occurred at 77K further stabilization of the cation radical in the copolymers. The ionization potential parameters (*I*), electron affinity (*A*) and energy gap (*E_g*) were determined based on the processing of data obtained by CV and UV-Vis spectroscopy. The values of *I* and *A* demonstrated the possibility of applying the films prepared with different interfaces and copolymers 5°C the values *E_g* improved due to the greater stability of the segments radical cation. The data CV were used in the Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), in which we compared the resistive and capacitive properties of the films by open circuit potential (OCP) and potential voltage (η). Results from the Bode diagram of the EIS were confirmed with the characterization by Raman spectroscopy and by scanning electron microscopy (SEM) was possible to visualize the change in morphology and thickness of the films with variations in temperature and electrolyte in the synthesis.

Keywords: Poly (3-octylthiophene). Copolymers. Raman. Photoluminescence.

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Atribuições Raman da Figura 2.4 (LOUARN et al.,1993).....	25
Tabela 2.2 – Valores dos parâmetros ópticos (MICARONI et al., 2002)	29
Tabela 2.3 – Atribuições das frequências Raman do DFB, DFB ⁺ e DFB ²⁺	36
Tabela 3.1 – Valores obtidos para os potenciais de oxidação (E_{ox}) e Potencial de ionização (I) do P3OT a partir dos voltamogramas cíclicos, em diferentes condições.	45
Tabela 3.2 – Valores das energias de “band gap” (E_g) do P3OT a partir dos máximos das bandas de absorção ($\lambda_{máx}$), em diferentes condições.....	48
Tabela 3.3 – Valores de g, largura de linha (ΔH) e de espécies paramagnéticas/grama de amostra (N) para o P3OT a 298 e 77 K.	58
Tabela 5.1 – Síntese dos homopolímeros e copolímeros.	71
Tabela 5.2 – Valores de potencial de ionização (I), obtidos a partir dos potenciais de inclinação das bandas de oxidação (E_{ox}) nos voltamogramas cíclicos, para os filmes a * 5 e ** 18 °C.....	72
Tabela 5.3 – Valores g, largura de linha (ΔH) e de espécies paramagnéticas/grama de amostra (N) para o P3OT a 298 e 77 K.	77
Tabela 5.4 – Valores da energia de gap (E_g) e afinidade eletrônica (A) a partir dos máximos das bandas de absorção ($\lambda_{máx}$) e da diferença I – E_g para os homopolímeros e copolímeros desdopados, sintetizados a * 5 e ** 18 °C.	78
Tabela 6.1 – Condições experimentais da CA das sínteses dos homo e copolímeros.	85
Tabela 6.2 – Valores dos potenciais anódicos (E_{ox}), faixa de variações dos potenciais (ΔE) e potenciais de sobretensão (η) de cada sistema determinados por VC.	87
Tabela 6.3 – Valores obtidos dos Diagramas de Nyquist por PCA para os homo e copolímeros, das frequências de relaxação máximas (f), das resistências de transferência de carga (R_{tc}) e dos potenciais de circuito aberto (E_{OC}).....	88
Tabela 6.4 – Valores obtidos dos Diagramas de Nyquist com potencial de sobretensão para os homo e copolímeros das frequências de relaxação máximas (f) e das resistências de transferência de carga (R_{tc}).	89
Tabela 6.5 – Atribuições Raman para os homo e copolímeros do P3OT e PDFA.	93

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – (a) Forma estrutural do monômero 3OT (THEREZIO, 2009).	20
Figura 2.2 – Estruturas (a) aromática, (b) cátion radical e (c) dicátion associada ao radical ânion ClO_4^- (THEREZIO, 2009).	23
Figura 2.3 – Espectro Raman ressonante do (a) politiofeno, (b) polimetiltiofeno, (c) polioctiltiofeno ($\lambda_{\text{ext}} = 514,5 \text{ nm}$, $T = 300 \text{ K}$) (LOUARN et al., 1993).	24
Figura 2.4 – Espectro de absorção do P3OT dopado e desdopado quimicamente (THERÉZIO, 2009).	26
Figura 2.5 – Dependência da intensidade de emissão em função do comprimento da cadeia alquílica dos diodos que emitem luz de compostos de P3ATs (OHMORI et al., 2005).	27
Figura 2.6 – Espectro de EPR do P3OT dopado preparado eletroquimicamente com LiClO_4 , para a forma (a) dopada e (b) desdopada (THEREZIO, 2009).	28
Figura 2.7 – Diagrama de Nyquist (GIROTTI & DE PAOLI, 1999).	31
Figura 2.8 – Diagrama de Nyquist (ATES et al., 2013).	32
Figura 2.9 – Estrutura esquemática do monômero, dímero, cátion radical e dicátion da DFA (DE SANTANA et al., 1998).	33
Figura 2.10 – Voltamograma cíclico do filme de PDFA em $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Et}_4\text{NBF}_4 / \text{ACN}$, registro do primeiro ciclo (----), registro do segundo ciclo (—), $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ (DE SANTANA et al., 1993).	34
Figura 2.11 – Espectro de refletância in situ do filme de PDFA em $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Et}_4\text{NBF}_4 / \text{ACN}$ em diferentes potenciais. (DE SANTANA et al., 1993).	35
Figura 3.1 – Proposta de mecanismo de reação durante a oxidação N, N'-difetil-1,4-fenilenodiamina (B_3) (DE SANTANA et al., 2006).	37
Figura 3.2 - Representação do cálculo do potencial de inclinação, ou onset, (NODARI et al., 2012).	40
Figura 3.3 – Configuração básica do Espectrômetro EPR (DE MELO, 2005).	41
Figura 3.4 – Esquema da técnica de PL.	42
Figura 3.5 – Cronoamperograma do P3OT em $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ nos potenciais fixos de 1,40 V a 1,70 V.	43
Figura 3.6 – Voltamogramas cíclicos do P3OT sintetizados por CA em $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ (A) e de $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$ (B), (a) 5 e (b) 18 °C, a 100 mV s^{-1}	44

- Figura 3.7** – Espectro UV-Vis do P3OT (A) oxidado 1,70V e (B) reduzido -1,70V em (a, b) LiClO₄ /ACN e (c, d) Et₄NBF₄/ACN, a 5 (a, c) e 18 °C (b, d)..... 46
- Figura 3.8** – Espectro Raman ex situ do P3OT em LiClO₄/ACN a 18 °C, como preparado , em potencial de 1,70 V (A) e oxidado por 60 s em 1,70 V (B), $\lambda = 785$ nm, (*) bandas relativas ao eletrólito. 49
- Figura 3.9** – Deconvoluções do espectro Raman ex situ do P3OT entre 1380 e 1480 cm⁻¹, (A) como preparado, (B) oxidado e (C) desdopado quimicamente, $\lambda = 785$ nm. 50
- Figura 3.10** – Deconvoluções do espectro Raman ex situ do P3OT, (A) como preparado, (B) oxidado e (C) desdopado quimicamente, $\lambda = 785$ nm. 51
- Figura 3.11** – Espectros Raman ex situ dos filmes como preparados em (A) LiClO₄ e (B) Et₄NBF₄, respectivamente, em (a) 5 °C e (b) 18 °C, $\lambda = 532$ nm. 52
- Figura 3.12** – Deconvolução dos espectros Raman dos filmes de P3OT, gerados em LiClO₄ (A) a 5 °C e (B) a 18 °C; em Et₄NBF₄ (C) a 5 °C e (D) a 18 °C, $\lambda = 532$ nm. 53
- Figura 3.13** – Espectro Raman ex situ do filme em LiClO₄ a 5 °C reduzido eletroquimicamente em potencial de -1,70V durante 60 segundos , $\lambda = 532$ nm. 54
- Figura 3.14** – Espectros Raman dos filmes como preparados de P3OT, em destaque a 77 K e 298 K, $\lambda = 532$ nm. 55
- Figura 3.15** – Espectro PL do P3OT das amostras (A), sendo (a) como preparada, (b) oxidada e (c) desdopada e na amostra (B) a deconvolução da amostra (c) desdopada. 56
- Figura 3.16** – Espectro PL do P3OT das amostras desdopada em (a) 0, (b) 10 minutos..... 57
- Figura 3.17** – Espessuras dos filmes como preparados sintetizados em LiClO₄/ACN a (A) 18 e (B) 5 °C; em Et₄NBF₄/ACN a (C) 18 e (D) 5 °C, com aumento de até 6000x..... 59
- Figura 3.18** – Imagens geradas por MEV dos filmes como preparados de P3OT sintetizados em LiClO₄/ACN a (A) 18 e (B) 5 °C; em Et₄NBF₄/ACN a (C) 18 e (D) 5 °C, com aumento de 6000x. 60
- Figura 4.1** – Mecanismo de degradação proposto para P3ATs: (a) formação do cátion radical parcialmente oxidado e dopado com ClO₄⁻; (b) formação do dicátion parcialmente oxidado e dopado com ClO₄⁻; (c) desdopagem

	química em NH_4OH ; (d) degradação em presença de O_2 . Sendo R, a cadeia lateral alquílica.	63
Figura 4.2	– Espectros de PL do comportamento com o tempo de fotoirradiação de 0 a 200 min dos filmes de (A) P3OT-E sintetizado eletroquimicamente e (B) P3OT-Q obtido quimicamente.	65
Figura 4.3	– Espectros PL normalizados obtidos antes (—) e depois (---) de 200 min de fotoirradiação de; (a) P3OT-E apresentando o inset dos espectros deconvoluídos em 583 e 650 nm, (i) antes e (ii) depois da irradiação por 200 min ; e (b) P3OT-Q.	66
Figura 4.4	– Espectros Raman do P3OT-E (a) fora e (b) na região da modificação na superfície da amostra. No Inset foram apresentadas as superfícies da amostra: (i) na região de ação do laser e (ii) fora da região.....	67
Figura 4.5	– Espectros PL do comportamento com o tempo de fotoirradiação das amostras de P3OT-E obtidos a 10 K.....	68
Figura 4.6	– Curvas de Intensidade integrada obtida dos espectros de PL com o tempo da evolução das bandas obtidas dos diferentes P3OTs mantido (\blacktriangle)P3OT-E a 10 K e (Δ) P3OT-E a temperatura ambiente e (\square)P3OT-Q a 10K. No inset foi apresentado o comportamento da intensidade das bandas em 583 nm e 650 nm que compõem o espectro de PL do P3OT-E a temperatura ambiente.....	69
Figura 5.1	– Espectro Raman ex situ dos filmes copoliméricos como preparados a 18 °C da mistura PDFA/P3OT, P(DFA-co-3OT), $\lambda = 532$ nm.....	74
Figura 5.2	– Espectros de PL dos filmes, como preparado, do P3OT, P(DFA-co-3OT), mistura PDFA/P3OT	75
Figura 5.3	– Espectros PL com a variação da temperatura dos filmes como preparado (A) P3OT, (B) P(DFA-co-3OT) (B) Mistura PDFA/P3OT.	76
Figura 5.4	– Deconvolução espectros Raman ex situ dos filmes copoliméricos desdopados em NH_4OH (A) Mistura PDFA/P3OT, (B) P(DFA-co-3OT).....	79
Figura 5.5	– Espectros de PL dos filmes desdopados de P3OT, P(DFA-co-3OT), Mistura PDFA/P3OT.	80
Figura 5.6	– Espectros de PL em função da temperatura dos filmes desdopados de (A)P3OT, (B) P(DFA-co-3OT) e (C) Mistura PDFA/P3OT.	81
Figura 6.1	– Diagramas de Nyquist obtidos por PCA para os filmes depositados sobre platina em 0.100 mol L^{-1} de $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$:(A) P3OT e (B) CP3OT.	86

Figura 6.2 – Diagramas de Nyquist dos filmes em 0.100 mol L ⁻¹ de LiClO ₄ /ACN, obtidos com potencial de sobretensão de 0.84 V para (Δ) P3OT e (▼) CP3OT.	87
Figura 6.3 – Diagrama de Bode-Fase em 0.100 mol L ⁻¹ de LiClO ₄ /ACN, obtidos com potencial de sobretensão de 0.84 V para (Δ) P3OT e (▼) CP3OT.	90
Figura 6.4 – Capacitância da dupla camada elétrica (C _{DC}) como uma função de frequência para os homo e copolímeros em 0.100 M de LiClO ₄ /ACN. (A) obtidas com PCA e (B) com potencial de sobretensão de 0.84 V para (Δ) P3OT e (▼) CP3OT.	91
Figura 6.5 – Espectroscopia Raman dos (—) P3OT e (---) CP3OT como preparados em fio de platina em 0.100 mol L ⁻¹ de LiClO ₄ /ACN, λ = 532 nm.....	92
Figura 6.6 – Imagens geradas por MEV do (A) P3OT e (B) CP3OT em 0.100 mol L ⁻¹ de LiClO ₄ /ACN sobre o ITO.	94

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

3OCT	3- Octiltiofeno
<i>A</i>	Afinidade Eletrônica
ACN	Acetonitrila
Ag/AgCl	Prata Cloreto de Prata
Au	Ouro
BC	Banda de Condução
BF ₄ ⁻	Ânion Tetrafluorborato
BV	Banda de Valencia
Ca	Cálcio
CA	Cronoamperometria
Cd	Capacitância da Dupla Camada
ClO ₄ ⁻	Anion Perclorato
cm	Centímetro
CSPs	(Células solares poliméricas)
CP	Cronopotenciometria
Cu	Cobre
DFA	Difenilamina
DFB - <i>N,N'</i>	Difenilbenzidina
DFB ⁺ - <i>N,N'</i>	Difenilbenzidina Cátion Radical
DFB ²⁺ - <i>N,N'</i>	Difenilbenzidina Dicátion
<i>E_{ox}</i>	Potencial de Oxidação
EA	Eletrodo Auxiliar
<i>E_g</i>	Energia de Gap
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
EPR	<i>Electron Paramagnetic Resonance</i> (ressonância paramagnética eletrônica)
ER	Eletrodo de Referencia
ET	Eletrodo de Trabalho
Et ₄ NBF ₄	Tetrafluorborato de Tetraetilamônio
eV	Elétron Volts
FTO	Óxido de Estanho Dopado com Flúor
<i>f</i>	Frequência Máxima de Relaxação

H	Hidrogênio
HOMO	<i>Highest Occuped Molecular Orbital</i> (orbital molecular mais alto ocupado)
<i>I</i>	Potencial de Ionização
ITO	<i>Indium Tin Oxide</i> (óxido de estanho dopado com índio)
K	Kelvin
KBr	Brometo de Potássio
keV	Quilo elétrons-volt
L	Litro
LiClO ₄	Perclorato de Lítio
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbitals</i> (orbital molecular mais baixo desocupado)
mA	Miliampére
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MgO:Mn ²⁺	Oxido de Magnésio misturado com ânion de Manganês
min	Minutos
mol.L ⁻¹	unidade de concentração de mol por litro.
mV	Milivolts
η	Potencial de sobretensão
Na	Sódio
NH ₄ OH	Hidróxido de Amônio
nm	Nanômetros
NV	Nível de Vácuo
PCA	Potencial De Circuito Aberto
OFETs	<i>Organic Field Effect Transistor</i> (transistores orgânicos de efeito de campo)
OLEDs	<i>Organic Light Emission Diode</i> (dispositivos orgânicos emissores de luz)
P(DFA-co-3OT)	Copolímero Poli(difenilamina-co-3-octiltiofeno)
P3ATs	Poli(3-alquiltiofenos)
P3MT	Poli(3-metiltiofeno)
P3OT	Poli(3-octiltiofeno)
PDFA	Polidifenilamina
PDFA/P3OT	Copolímero da PDFA e P3OT
P(DFA-3OT)	Copolímero da mistura entre PDFA e P3OT
PF ₆ ⁻	Anion Hexafluorofosfato

PL	<i>Photoluminescence</i>
PT	Politiofeno
R_{tc}	Resistências de Transferência de Carga
Re	Resistência do Eletrólito + Eletrodo
s	Segundos
UV-Vis	Ultravioleta-Visível
v	Velocidade
V	Volts
VC	Voltametria Cíclica
μm	micrômetro

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	P3OT	20
2.1	POLI (3-OCTILTIOFENO) (P3OT)	20
2.2	SÍNTESE ELETROQUÍMICA	21
2.3	PROCESSO DE DOPAGEM E DESDOPAGEM DO P3OT	22
2.4	ESPECTROSCOPIA RAMAN DO P3OT	23
2.5	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO POR REFLETÂNCIA	25
2.6	FOTOLUMINESCÊNCIA DO P3OT	26
2.7	ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA	27
2.8	PARÂMETROS ÓPTICOS DO P3OT	29
2.9	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA	30
2.10	POLI(DIFENILAMINA)-PDFA	32
2.11	ESPECTROSCOPIA DE REFLETÂNCIA DA PDFA	33
2.12	ESPECTROSCOPIA RAMAN DA PDFA	33
3	ESTUDO DO POLI(3-OCTILTIOFENO) SINTETIZADO ELETROQUIMICAMENTE EM DIFERENTES CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS	37
3.1	INTRODUÇÃO	37
3.2	MATERIAL E MÉTODOS	38
3.2.1	Reagentes	38
3.2.2	Síntese Eletroquímica e Voltametria Cíclica	38
3.2.3	Caracterização Espectroscópica	39
3.2.3.1	Espectroscopia de refletância	39
3.2.3.2	Determinação dos parâmetros ópticos	39
3.2.3.3	Espectroscopia raman	40
3.2.3.4	Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE)	40
3.2.3.5	Espectroscopia fotoluminescência	42
3.2.3.6	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	42
3.3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
3.3.1	Síntese Eletroquímica do P3OT	43

3.3.2	Voltametria Cíclica do P3OT.....	44
3.3.3	Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível	45
3.3.4	Espectroscopia Raman do P3OT.....	48
3.3.4.1	Radiação excitante -785 nm.....	48
3.3.4.2	Radiação excitante- 532 nm.....	51
3.3.4.3	Espectroscopia de fotoluminescência	55
3.3.4.4	Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica.....	58
3.3.4.5	Microscopia eletrônica de varredura.....	59
3.4	CONCLUSÃO PARCIAL	61
4	ESTUDO DA FOTODEGRADAÇÃO DO POLI(3-OCTILTIOFENO) POR ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINESCÊNCIA E RAMAN	62
4.1	INTRODUÇÃO	62
4.2	MATERIAL E MÉTODOS	63
4.2.1	Reagentes	63
4.2.2	Deposição do P3OT Sintetizado Eletroquimicamente.....	64
4.2.3	Deposição do P3OT Sintetizado Quimicamente.....	64
4.2.4	Caracterização Espectroscópica.....	64
4.2.4.1	Espectroscopia de fotoluminescência	64
4.2.4.2	Espectroscopia raman	65
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	65
4.4	CONCLUSÃO PARCIAL	69
5	ESTUDO DAS CARACTERÍSTICAS ÓPTICA E ELÉTRICA DOS COPOLÍMEROS COM P3OT E PDFA.....	70
5.1	INTRODUÇÃO	70
5.2	MATERIAL E MÉTODOS	70
5.2.1	Reagentes	70
5.2.2	Recristalização da Difenilamina	71
5.2.3	Síntese Eletroquímica e Voltametria Cíclica	71
5.3	CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA.....	72
5.4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	72
5.4.1	Potencial de oxidação e Potencial de Ionização.....	72

5.4.2	Espectroscopia Raman e PL nos Copolímeros como Preparados.....	73
5.4.3	Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE).....	76
5.4.4	Energia de gap e Afinidade eletrônica	77
5.4.5	Espectroscopia Raman e PL dos Copolímeros Desdopados.....	79
5.5	CONCLUSÃO PARCIAL	82
6	POLI(3-ALQUILTIOFENO) E O SEU COPOLIMERO COM A PODIFENILAMINA: UM ESTUDO COMPARATIVO DA ESPECTROSCOPIA IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA	83
6.1	INTRODUÇÃO	83
6.2	MATERIAIS E MÉTODOS	84
6.2.1	Reagentes	84
6.2.2	Síntese Eletroquímica e Voltametria Cíclica	84
6.2.3	Caracterização Espectroscópica.....	85
6.2.3.1	Espectroscopia impedância eletroquímica.....	85
6.2.3.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	85
6.2.3.3	Espectroscopia Raman	85
6.3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	86
6.4	CONCLUSÃO PARCIAL	94
7	CONCLUSÃO GERAL.....	96
8	PRODUÇÕES.....	97
	REFERÊNCIAS	98

1 INTRODUÇÃO

As diferentes possibilidades de síntese de homo e copolímeros semicondutores e o estudo do comportamento desse novo material tem sido uma interessante área de pesquisa com grande potencial aplicação (VARIS et al., 2006). Alguns estudos tem se direcionado ao desenvolvimento de polímeros com propriedades eletrônicas e ópticas para fins de aplicação em diversos dispositivos (ALVES et al., 2010). A capacidade de variação reversível da oxidação (baixo potencial de ionização e alta afinidade eletrônica), a boa estabilidade térmica e ambiental, a condutividade, as propriedades ópticas promissoras, entre outras propriedades, faz com que estes materiais apresentem inúmeras aplicações tais como: anticorrosivos, diodos emissores de luz (OLEDs) (SINGH et al., 2005; MENGOLI et al., 1984, ALVES et al., 2010), dispositivos eletrocromáticos (GRANQVIST et al., 1998; CERVANTES et al., 2012; BENTO et al., 2013; MAIA et al., 2013).

A busca por propriedades ópticas e eletrônicas melhoradas nesses novos materiais, facilitado pela sua fácil processabilidade, tem motivado pesquisadores à busca de novos precursores, métodos de síntese e substituintes que podem dar ao material final, características desejáveis como boa solubilidade e estabilidade (ALVES et al., 2010). Uma característica marcante dos polímeros semicondutores, que os torna bastante atrativos, reside no fato de sofrerem alterações reversíveis, essas alterações ocorrem porque os polímeros semicondutores contêm sequencias de ligações duplas conjugadas na estrutura e passam de isolantes a condutores por processo de oxidação ou redução (RAY et al., 1989; MATTOSO, 1996; ALVES et al., 2010).

Entre os diversos polímeros semicondutores estudados encontram-se os poli (3-alkiltiofenos) (P3ATs), estes polímeros têm sido intensamente estudados nas últimas décadas devido as suas aplicações promissoras, podendo ser obtidos a partir da síntese eletroquímica. Dentro deste contexto, este trabalho dedicou-se a síntese e estudo eletroquímico, elétrico e óptico do Poli (3-octiltiofeno) (P3OT) por este apresentar uma extensa cadeia lateral alquilica e caracterizar os segmentos cátion radical, dicátion e aromático e após a caracterização desse polímero, aplicar a ele outro polímero, sendo neste trabalho escolhido a Difenilamina (DFA), conhecido na literatura por suas propriedades eletroquímicas, com o objetivo de obter melhorias na propriedade condutora do P3OT.

A Tese foi estruturada da seguinte forma: no Capítulo 2, uma revisão com as características principais do polímero semicondutor P3OT e alguns conceitos fundamentais de eletroquímica que facilitam o entendimento da síntese do polímero.

No capítulo 3, apresentou-se a síntese eletroquímica em diferentes condições experimentais sendo os filmes caracterizados por Voltametria Cíclica (VC), espectroscopias de absorção por refletância (UV-Vis), Raman, Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), Fotoluminescência (PL) com o objetivo de avaliar as propriedades elétrico-ópticas e caracterizar os segmentos na cadeia polimérica e analisar a morfologia dos polímeros por Microscopia Eletrônica de Varredura .

Com os resultados obtidos pelos espectros PL do Capítulo 3, foi necessário uma discussão no Capítulo 4 sobre o provável processo de degradação por meio da foto-oxidação térmica do P3OT-E e do P3OT-Q. As estabilidades dos segmentos cátion radical e dication foram estudadas com variações de intensidade de irradiação da fotoluminescência com o objetivo de compreender as modificações na estrutura da cadeia polimérica e a dependência da intensificação da fotoluminescência com as variáveis de temperatura e tempo e caracterizados por espectroscopia de PL e Raman.

No Capítulo 5 são apresentadas as sínteses dos copolímeros, a partir do P3OT e a polidifenilamina (PDFA) em que se buscou caracterizar e avaliar a influência das espécies cátion radical, dicátion e aromática, os filmes foram caracterizados utilizando VC, as espectroscopias UV-Vis, Raman e PL, foram determinados os parâmetros, potencial de ionização (I), afinidade eletrônica (A) e energia de gap (E_g) devido a importância na eficiência e construção dos dispositivos eletrônicos orgânicos.

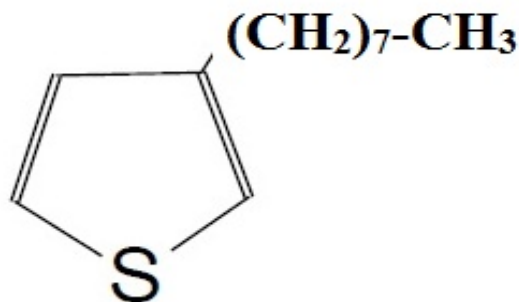
Para a análise óptica e elétrica, o Capítulo 6 apresenta a síntese do P3OT e seu copolímero com a PDFA. Os dados obtidos pela VC foram utilizados na Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) para comparar as propriedades resistivas, condutoras e capacitivas entre o homo e copolímero no potencial de circuito aberto (PCA) e por potencial de sobretensão (η). Os resultados obtidos pelo diagrama de Bode da EIE foram confirmados pela caracterização da espectroscopia Raman e por meio da MEV foram verificadas alterações entre as morfologias do homo e copolímeros, responsáveis pelo aumento da área ativa nas superfícies dos filmes. E para finalizar, uma conclusão geral dos resultados obtidos.

2 P3OT

2.1 POLI(3-OCTILTIOFENO) (P3OT)

Entre os polímeros semicondutores orgânicos pesquisados para o uso em dispositivo orgânico emissor de luz (OLED), tais como os politiofenos (PT), polipirróis, polianilinas, destacam-se os politiofenos e seus derivados, que são os materiais mais estudados nesta área (ALVES et al., 2010). Os poli(3-alkiltiofenos) (P3ATs) são derivados dos PT, com um grupo alquil ligado na posição 3 do anel tiofênico, e apresentam grande destaque por serem formados por estruturas conjugadas o que aos mesmos confere características de condução, luminescência e cromismo (ZARGOSCA et al., 1999; ALVES et al., 2010). O polímero deste estudo, o P3OT, representado na Figura 2.1, foi sintetizado a partir do monômero 3-octiltiofeno (3OT).

Figura 2.1 – Figura do P3OT (THEREZIO, 2009).



Os P3ATs apresentam alta estabilidade térmica e química e podem ser aplicados como condutores elétricos, OLEDs, célula fotovoltaica polimérica, bateria recarregável (LI & ALBERY, 1991 ; SINGH et al., 2005; CERVANTES et al., 2012) e transistor orgânico (HOU et al., 2006; PANG et al., 2007). Diante disso, vem se desenvolvendo um amplo estudo envolvendo modificações nos P3ATs e seus derivados, que podem favorecer a aplicação desses polímeros nas áreas de óptica, eletrônica e eletroquímica (FALL et al., 2005; HOU et al., 2006; LIESA et al., 2006).

2.2 SÍNTESE ELETROQUÍMICA

Os polímeros semicondutores podem ser produzidos, química ou eletroquimicamente, sendo o método eletroquímico bastante utilizado para que se obtenha o polímero por meio da oxidação anódica do monômero, em condições controladas. As vantagens deste tipo de síntese são a obtenção do filme uniforme depositado na sua forma condutora, e a propriedade elétrica do polímero pode ser controlada pela dopagem eletroquímica sendo caracterizada pela presença de cargas positivas associadas a íons ou contra-ions (ZOPPI & DE PAOLI, 1993; ALVES et al., 2010).

Existem diferentes técnicas para obtenção dos polímeros na forma oxidada, diretamente sobre o eletrodo de trabalho (ET) (ALVES, 2009), as mais relatadas são a Cronoamperometria (CA), em que é aplicado um potencial constante igual ou superior ao potencial de oxidação do monômero por um determinado tempo, a Cronopotenciometria (CP), é quando se aplica uma corrente constante (GIROTTO & DE PAOLI, 1999), e a Voltametria Cíclica (VC) que consiste em varrer, a velocidade constante, uma faixa de potencial na qual o potencial máximo de oxidação do monômero esteja incluído (SKOTHEIM, 1986; MAIA et al., 2000), sendo que esta diferença de potencial aplicada é a responsável pela reação química que resulta na formação do polímero (DOS REIS, 2009).

A síntese eletroquímica por CA oferece vantagens, como a maior velocidade de síntese e a deposição direta do polímero sobre a superfície do ET (GIROTTO & DE PAOLI, 1999; LATONEN et al., 2006; PANG et al., 2007). Essa rápida eletropolimerização, é de grande interesse para que se possam obter materiais com propriedades eletroquímicas e físico-químicas ideais, os parâmetros que devem ser controlados para esta síntese para que se possam obter polímeros tecnologicamente ativos são: as condições de síntese, concentração do monômero, meio eletrolítico e temperatura (THAN et al., 1991; SKOTHEIM, 1986 ; MAIA et al., 2000; ALVES et al., 2010). Em trabalhos realizados por Tolstopyatova et al. (2005) foi observado que em diferentes condições de síntese o P3AT não se comporta eletroquimicamente da mesma forma, além da influência da concentração do eletrólito e espessura do filme, eles afirmaram que o comprimento da conjugação da cadeia polimérica também influi no comportamento do polímero formado. O solvente utilizado na solução eletrolítica também exerce um forte efeito na estrutura e nas propriedades eletroquímicas, ele deve apresentar constante dielétrica alta o suficiente para dissociar o eletrólito, atuando assim na condução iônica da solução eletrolítica (TERÉZIO et al., 2011).

Os P3ATs são preparados em solventes apróticos anidros com alta constante dielétrica e baixa nucleoficidade como acetonitrila, benzonitrila, nitrobenzeno (MICARONI, 1997; RIOS, 2007). Os politiofenos e seus derivados são geralmente sintetizados na presença de ânions poucos nucleofílicos derivados de ácidos fortes, tais como ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- associados a cátions lítio ou tetra-alkilamônio pois a natureza do ânion influencia fortemente a morfologia, a estrutura e as propriedades eletroquímicas do polímero (MICARONI, 1997; MAIA et al., 2000; OLIVEIRA et al., 2000; RIOS, 2007; NODARI et al., 2010).

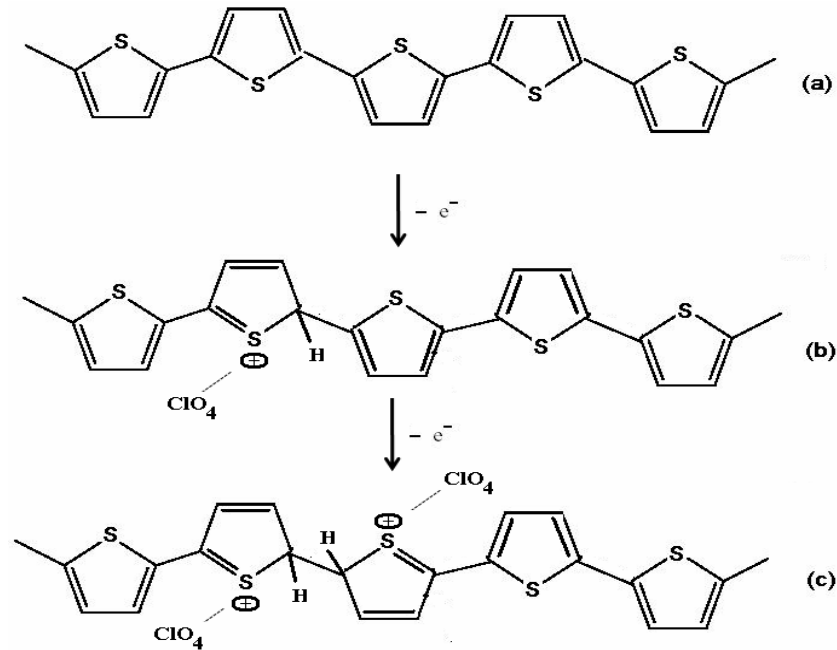
Inicialmente a diferença de potencial aplicada entre os eletrodos mergulhados na solução eletrolítica contendo o monômero 3OT retira um elétron formando o cátion radical. Em seguida ocorre a formação do dímero devido à paridade de spin de dois cátions radicais e a liberação de dois prótons (2H^+). O acoplamento dos cátions radicais ocorre com maior probabilidade nas posições 2 e 5, por conterem maior densidade de elétrons- π desemparelhados. Com a aplicação da diferença de potencial ocorre a retirada de um elétron do dímero e em seguida o acoplamento com o monômero. A reação ocorre até que o oligômero alcance um comprimento que o torne insolúvel no meio eletrolítico formando o polímero (DOS REIS, 2009).

2.3 PROCESSOS DE DOPAGEM E DESDOPAGEM DO P3OT

O processo de dopagem do P3OT ocorre durante a polimerização, à medida que os ânions da solução acoplam-se às cargas positivas (monômeros, dímeros e oligômeros) resultantes da oxidação. Quando os monômeros perdem elétrons, eles se tornam estruturas positivas (pólarons) e os ânions da solução associam-se a elas por atração coulombiana. Por meio desse processo a forma aromática passa para a forma semiquinônica e quinônica, ou seja, se dá a formação do cátion radical (pólaron) e com o decorrer da oxidação há formação do dicátion (bipólaron com carga 2^+) (DUNG, 2005). Com a dopagem, a cadeia polimérica passa a apresentar diferente estrutura tais como, a forma pristina, formada somente por segmentos aromáticos, e não pristina, formada por segmentos aromáticos, cátion radical e dicátion podendo chamar esse processo de dopagem do tipo-p, receptores de elétrons, gerando buracos extras na banda de valência em analogia aos semicondutores inorgânicos (DUNG, 2005; MAIA et al., 2012).

A Figura 2.2 representa a formação do cátion radical e dicátion ocorrendo devido à oxidação do monômero próximo ao eletrodo de trabalho.

Figura 2.2 – Estruturas: (a) aromática, e após a dopagem com ânion ClO_4^- , (b) cátion radical (c) dicátion (THERÉZIO, 2009).



No processo de desdopagem, a velocidade depende dos dopantes, temperatura, umidade, tamanho da cadeia, o mecanismo desse processo não é claro em dizer que a causa da instabilidade se deve ao tamanho da cadeia (KOIZUMI et al., 2005). Singh et al., (2005) defendem a formação de cadeias poliméricas compostas por somente estruturas prístina após a desdopagem do polímero. E Koizumi et al., (2005) defende que a desdopagem ocorre por meio do cátion radical formados nos polímeros oxidados. Em outros estudos foi descrito a retirada do dopante (ânion), e a este processo deram o nome de dopagem tipo-n, em que são doadores de elétrons, essa redução química ou desdopagem química, pode ser obtida mergulhando a amostra em uma solução básica onde ocorre a liberação dos ânions da cadeia polimérica para a solução (DUNG, 2005).

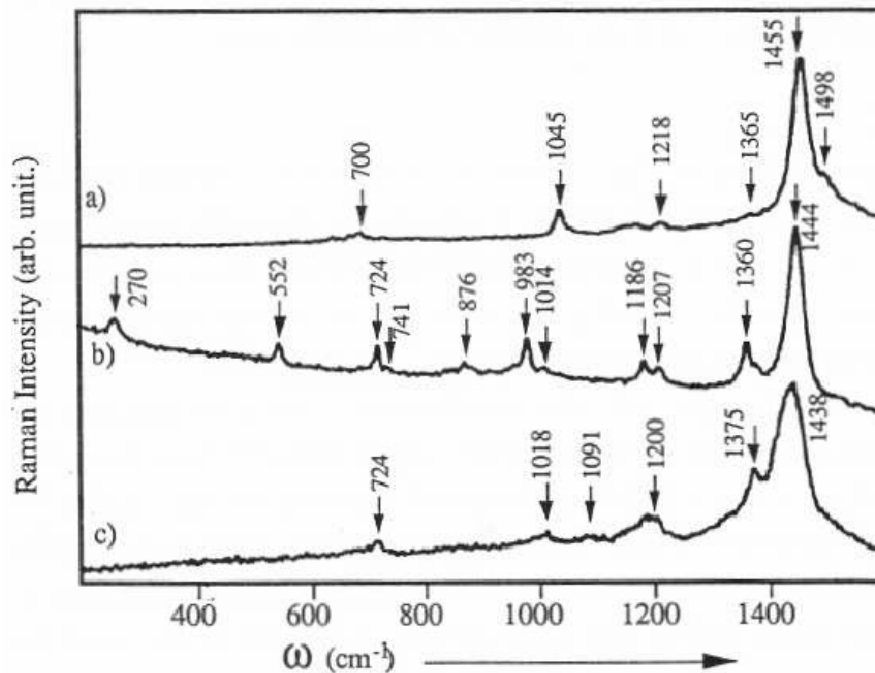
2.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN DO P3OT

Na espectroscopia de espalhamento Raman usa-se uma fonte monocromática de luz a qual, ao atingir um objeto, é espalhada por ele, gerando luz de mesma energia ou de energia diferente da incidente. No primeiro caso, o espalhamento é chamado de elástico, no segundo, espalhamento inelástico, é possível obter muitas informações importantes sobre a composição química do objeto a partir dessa diferença de energia.

Esse fenômeno físico que envolve o espalhamento de luz, as colisões inelásticas entre fótons de luz incidente e moléculas da substância irradiada aumentam ou diminuem as energias dos fótons espalhados em relação aos fótons incidentes por valores quantizados que correspondem a diferenças de energia nos níveis vibracionais e rotacionais da molécula (ARÊAS et. al., 1991).

Portanto, a técnica Raman fornece informações referentes às transições entre os níveis vibracionais da molécula, contribuindo para a caracterização e compreensão das possíveis espécies presentes na cadeia polimérica. Na Figura 2.3 são apresentados os espectros Raman obtido por Louarn et al. (1993) no trabalho com alguns P3ATs, tais como o politiofeno (PT), polimetiltiofeno (P3MT) e polioctiltiofeno (P3OT) em $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$.

Figura 2.3 – Espectro Raman ressonante do (a) politiofeno, (b) polimetiltiofeno, (c) polioctiltiofeno ($\lambda_{\text{ext}} = 514,5 \text{ nm}$, $T = 300 \text{ K}$) (LOUARN et al., 1993)



As frequências características do P3OT observadas no espectro Raman da Figura 2.3 foram atribuídas na Tabela 2.1, os resultados encontrados por Louarn et al. (1993) também foram verificados em outros trabalhos (HERNANDEZ et al., 1993; CHEN et al., 2003).

Tabela 2.1 – Atribuições Raman da Figura 2.4 (LOUARN et al.,1993)

Atribuições	Frequências Raman cm^{-1}
$\nu_{\text{as}}\text{C}=\text{C}_{\text{anel}}$	1505
$\nu_{\text{s}}\text{C}=\text{C}_{\text{anel}}$	1438
$\nu\text{C}-\text{C}_{\text{anel}}$	1375
$\nu\text{C}-\text{C}_{\text{entre anéis}}$	1200
	1160
$\nu\text{C}-\text{C}_{\text{anel}}$	1018
$\beta\text{C}-\text{S}-\text{C}$	722

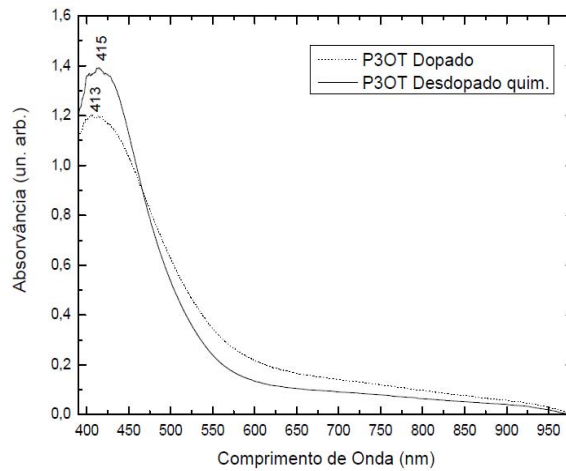
2.5 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO POR REFLETÂNCIA

A Espectroscopia de absorção por refletância, na região do ultravioleta visível (UV-Vis), tem sido uma das técnicas analíticas mais empregadas pelo seu custo relativamente baixo e de grandes aplicações possíveis (ROCHA et al., 2004).

O UV-Vis tem sido utilizado em polímeros na caracterização dos segmentos formados pelas espécies aromática, cátion radical e dicátion na cadeia polimérica, essa absorção ótica em polímeros conjugados ocorre quando um elétron absorve um fóton com energia igual ou superior a energia de “gap”, *Eg*, que é a separação em energia entre os níveis HOMO (*highest occupied molecular orbital*) (orbital molecular mais alto ocupado) e LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) (orbital molecular mais baixo desocupado) e são análogos a banda de valência e a banda de condução dos semicondutores inorgânicos (BENTO et al., 2012).

Therézio (2009) obtiveram os espectros de absorção UV-Vis, Figura 2.4, do P3OT em LiClO_4 , em que observaram a banda centrada em 413 para a forma dopada e em 415 para a forma desdopada, porém para o filme dopado após alguns dias observaram a desdopagem natural do polímero, e o máximo de absorção sofreu deslocamento para menor energia, essa desdopagem natural também foi relatada por Koizumi et al.,(2005) em que estes relacionaram a desdopagem causada pela cadeia alquílica com o tipo do dopante, temperatura, umidade e condições atmosféricas.

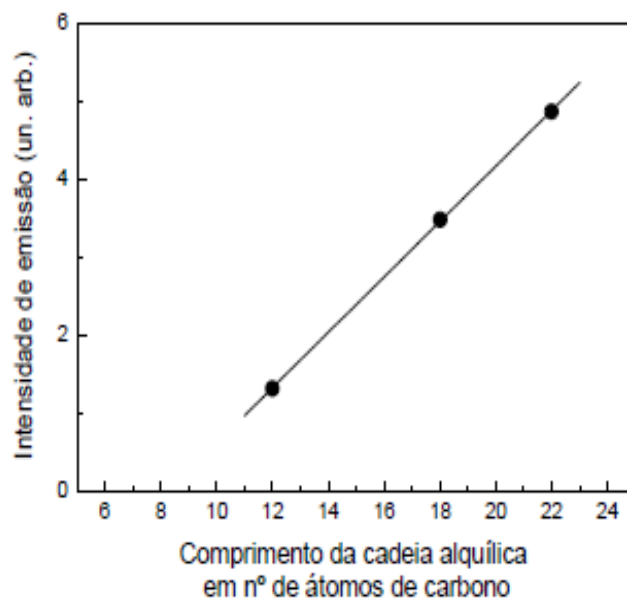
Figura 2.4 – Espectro de absorção do P3OT dopado e desdopado quimicamente (THEREZIO, 2009).



2.6 FOTOLUMINESCÊNCIA DO P3OT

A Fotoluminescência (PL) consiste na emissão de luz de um material depois da absorção de um fóton com energia $h\nu$, os fenômenos que envolvem a luminescência devida a excitação óptica, e essa técnica espectroscópica tem sido bastante disseminada porque envolve processos não destrutivos. Ohmori et al., (1991) observaram a dependência da intensidade de luminescência em função do comprimento da cadeia alquílica, representado na Figura 2.5, e observaram que as cadeias mais longas apresentaram emissão mais intensa, podendo esse fato ser explicado pelo confinamento de portadores em uma cadeia principal que possui uma longa distância intercadeia causada pelo comprimento da cadeia alquílica, e isso favorecem a recombinação de portadores nessa cadeia e conseqüentemente a intensidade de emissão aumenta.

Figura 2.5 – Dependência da intensidade de emissão em função do comprimento da cadeia alquílica dos diodos que emitem luz de compostos de P3ATs (OHMORI et al., 1991).



2.7 ESPECTROSCÓPIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

A Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) é uma técnica que detecta espécies contendo elétrons desemparelhados, esse método físico, obtido pela ressonância de elétrons desemparelhados devido à absorção de microondas em um campo magnético externo, foi utilizado no trabalho de Therézio (2009) para identificar a presença de radicais livres (cátion radical) no P3OT sintetizado eletroquimicamente, tanto na forma dopada quanto na forma desdopada.

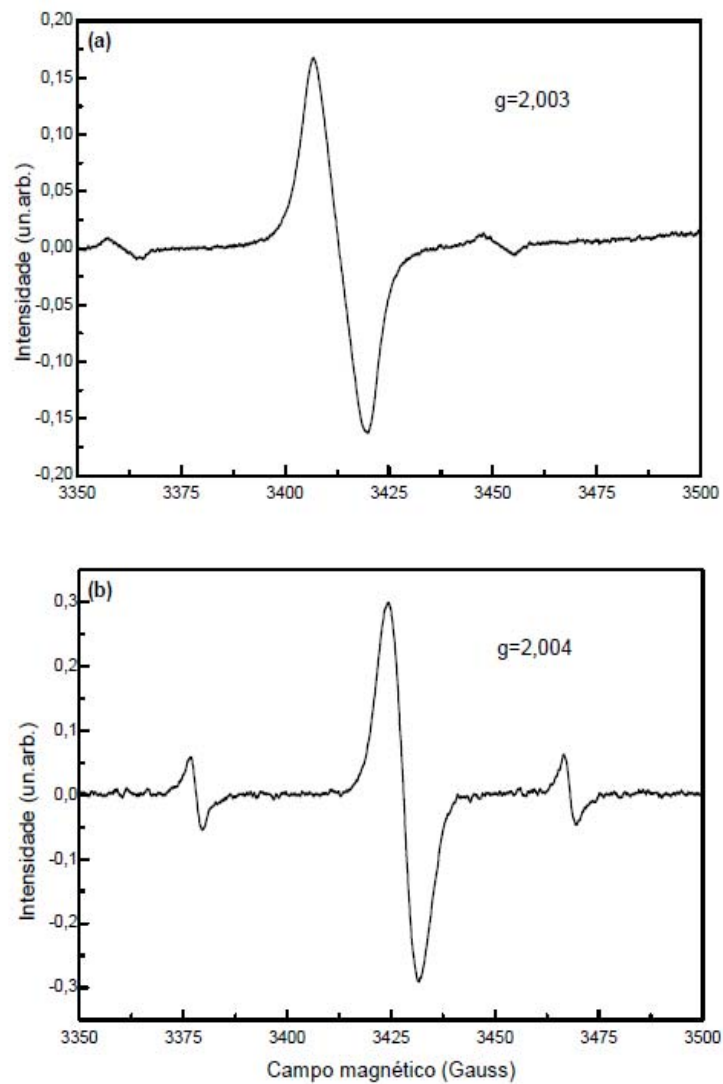
Os radicais livres são espécies químicas que apresentam um elétron desemparelhado e que favorece a recepção de outras moléculas, tornando os radicais extremamente reativos (inclusive com moléculas orgânicas) e altamente instáveis, capazes de grandes alterações químicas em tempo curto, e com esse estudo é possível obter informações relacionadas com a sua estrutura e natureza (THERÉZIO, 2009).

Para o cálculo do fator g , a partir dos dados nos espectros RPE, foi considerado a condição de ressonância de um elétron desemparelhado sob uma frequência de microondas incidente produzindo ressonância paramagnética eletrônica. Essa condição foi descrita por Piccinato et al., (2007) representada na fórmula 2.1. Onde h é a constante de Plank, ν a frequência, β o magnéton de Bohr e H o campo magnético externo (THEREZIO, 2009; DOS REIS, 2009).

$$h\nu = g\beta H \quad (2.1)$$

Para demonstrar o fator espectroscópico g do radical livre, o gráfico da intensidade do sinal de RPE do radical livre foi apresentado na Figura 2.6. Neste espectro de RPE foi observado a terceira e quarta linha do marcador $\text{MgO}:\text{Mn}^{2+}$ e a linha do cátion radical da amostra de P3OT ao centro, o ΔH representou a diferença do campo magnético entre a quarta linha do marcador e a linha correspondente ao radical livre, o fator g referente ao radical livre apresentou os seguintes valores para o P3OT, preparado com LiClO_4 , 2,003 para o filme dopado e 2,004 para o desdopado (THEREZIO, 2009; DOS REIS, 2009).

Figura 2.6 – Espectro de RPE do P3OT dopado preparado eletroquimicamente com LiClO_4 , para a forma (a) dopada e (b) desdopada (THEREZIO, 2009).



2.8 PARÂMETROS ÓPTICOS DO P3OT

A determinação dos parâmetros ópticos tem sido utilizada para construir diagramas de nível de energia de polímeros semicondutores, e por meio destes diagramas compreender os processos de transferência eletrônica em OLEDs. Os métodos para determinar o diagrama de energia são importantes para desenvolver uma compreensão adicional e aperfeiçoar o desempenho de dispositivos (JANIETZ et al., 1998). Os parâmetros tais como, potencial de ionização (I), afinidade eletrônica (A) e energia de gap (E_g), têm sido utilizados para compreender e controlar as propriedades elétricas e ópticas, sendo que o valor de I fornece uma boa indicação se um determinado dopante tipo-p é capaz de ionizar a cadeia polimérica, enquanto que E_g pode ser associada a propriedades ópticas e elétricas, e a diferença entre E_g e I pode fornecer uma estimativa da afinidade eletrônica (MICARONI et al., 2002; NODARI et al., 2010), para melhor compreensão do processo de dopagem tipo-n (ECKHARDT et al., 1989).

Micaroni et al., (2002), encontraram parâmetros ópticos para polímeros como o polipirrol, poli(3-octiltiofeno) e poli(3-hexiltiofeno) sintetizados sobre ITO em Me_4NBF_4 , eles determinaram os valores de A e E_g por meio do potencial de oxidação (E_{ox}) e do comprimento máximo de absorção (λ), obtidos por Voltametria Cíclica e refletância respectivamente. Na Tabela 2.2 foram apresentados os valores encontrados pelos autores.

Tabela 2.2 – Valores dos parâmetros ópticos (MICARONI et al., 2002)

	PPy	P3OT	P3HT
E_{ox}	- 0,50	0,50	0,80
I (eV)	4,0	4,90	5,20
λ (nm)	516	654	627
E_g (eV)	2,40	1,90	2,00
A (eV)	1,60	3,00	3,20

Os valores encontrados por Micaroni et al. (2002) foram similares aos de Onoda et al. (1992) e Kaneto (1985), e a partir desses valores esses autores determinaram a construção do diagrama de nível de energia para melhor compreensão do comportamento desses polímeros como interface em dispositivos.

2.9 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

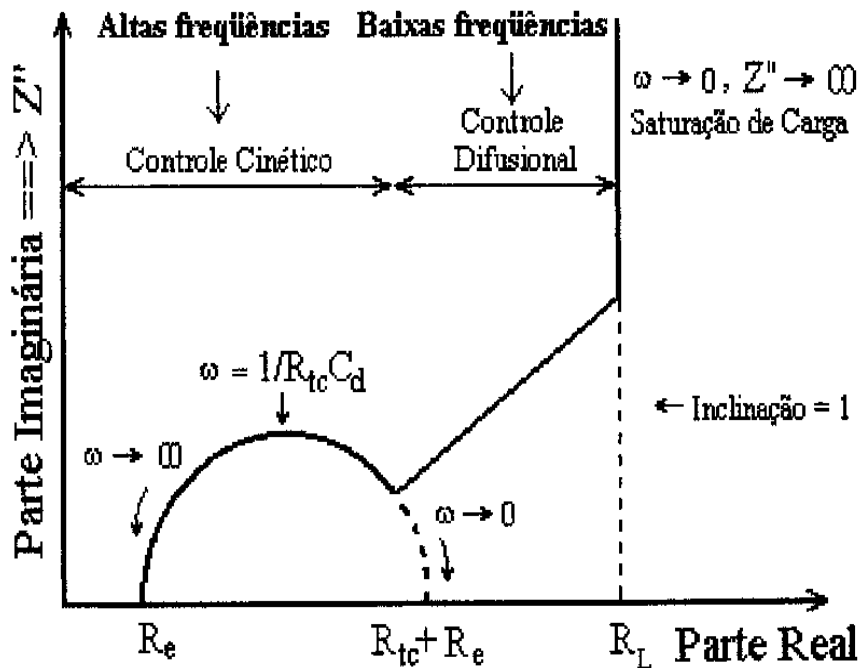
A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma técnica de análise eletroquímica em que proporciona informações sobre as diferentes constantes de tempo associadas aos processos eletroquímicos que ocorrem nas interfaces do eletrodo. O princípio da técnica consiste em aplicar uma perturbação senoidal de tensão ao sistema, de pequena amplitude e de frequência (ω), gerando assim uma corrente provocada por um potencial que, de acordo com a Lei de Ohm, origina a impedância (GIROTTO & DE PAOLI, 1999).

A EIE tem sido eficiente em extrair informações sobre as características de um sistema eletroquímico, dupla camada, capacitância, transferência e transporte de cargas, e resistividade (ATES et al., 2013). Se os experimentos forem executados em uma ampla faixa de frequência, pode ser possível a separação de diferentes eventos ocorridos no sistema, distinguindo-se os processos controlados pela cinética das reações redox, na região de altas frequências ($\geq 10^4$ Hz), dos processos controlados pelo transporte de massa, visualizados na região de baixas frequências ($< 10^{-1}$ Hz) (GIROTTO & DE PAOLI, 1999).

Um diagrama de Nyquist ideal apresenta um semicírculo na região de altas frequências e uma variação linear em médias e baixas frequências. Na região de altas frequências, o efeito da relaxação de transferência de carga ocorre através de um semicírculo, em que se apresentam os valores de R_e , a resistência do eletrólito+ eletrodo, obtida pela primeira interseção do semicírculo com o eixo real, de R_{tc} , a resistência de transferência de carga associada à interface polímero/eletrólito, e C_d , a capacitância da dupla camada resultante do acúmulo de cargas na interface (GIROTTO & DE PAOLI, 1999).

Pode-se apresentar as medidas de impedância por meio do gráfico de Nyquist representado na Figura 2.7, em que os valores da parte imaginária da impedância (Z'') correspondem a valores de reatâncias indutiva e capacitiva em função dos valores da parte real (Z') que correspondem a valores de resistências.

Figura 2.7 – Diagrama de Nyquist (GIROTTO & DE PAOLI, 1999).



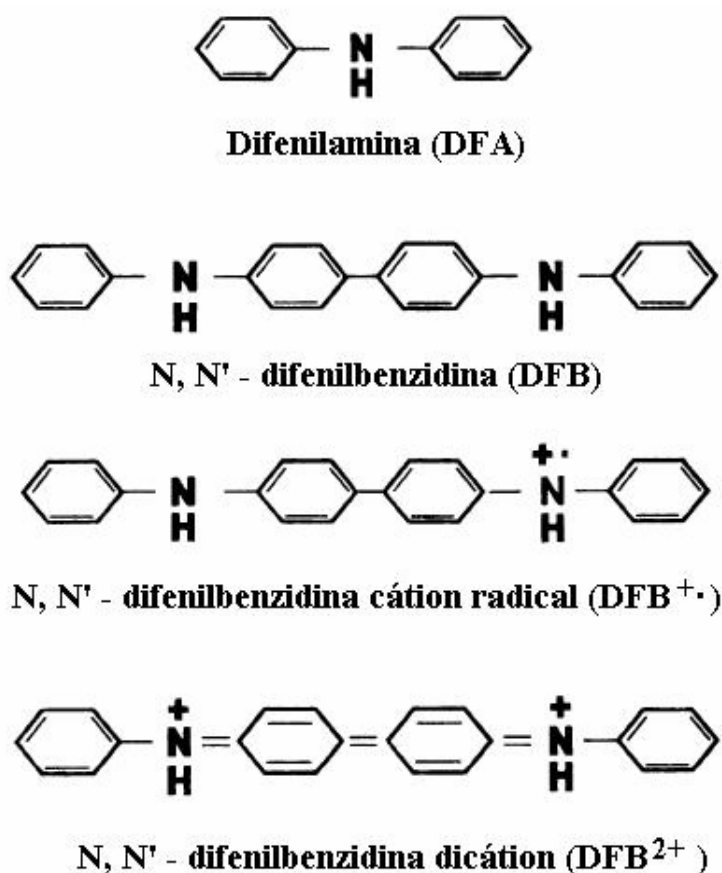
A frequência de relaxação é onde ocorre o máximo do semicírculo, Figura 2.7, e a região de baixas frequências que apresenta dois comportamentos distintos: uma região de difusão semi-infinita definida por uma reta cuja inclinação é geralmente igual a 1 (Warburg) e outra, onde o transporte de massa é limitado em favor de um acúmulo de cargas, adquirindo um comportamento puramente interface eletrodo/polímero e R_{tc} para transferência aniônica na interface polímero/solução. Se a transferência de carga em uma ou ambas destas interfaces for muito rápida, o semicírculo não será formado, e se as constantes de tempo das reações de troca forem iguais, pode conter dois ou três semicírculos e estes poderão se sobrepor e formar um único semicírculo (GIROTTO & DE PAOLI, 1999).

Bobacka et al.,(1991) observaram no processo de dopagem e desdopagem induzido eletroquimicamente do P3OT, uma grande alteração na condutividade elétrica do polímero, e a partir do P3OT neutro e do oxidado, um processo composto de transferência de elétrons para o metal/interface do polímero, elétrons e transporte de íons no filme polimérico, transferência de íons na interface filme/eletrólito, eles observaram mudanças significativas estruturais no polímero. Ates et al., (2013) trabalharam com eletrodo modificado com diferentes eletrólitos, e observaram que os polímeros em $LiClO_4$ e $NaClO_4$ em acetonitrila, apresentaram altos valores de capacitância, valores da dupla camada e a resistência de transferência de carga .

2.10 POLI(DIFENILAMINA)-PDFA

Um polímero conjugado pode ser modificado por dopagem química ou eletroquímica, adquirindo propriedades diferentes que o material original, neste trabalho para a copolimerização com o P3OT foi escolhido o polímero poli(difenilamina) (PDFA), Figura 2.9, por apresentar na literatura dados eletroquímicos e espectroscópicos da PDFA e as espécies intermediárias como a *N,N'* – difenilbenzidina (DFB) o cátion radical (DFB⁺) e o dicátion (DFB²⁺) (DE SANTANA et al., 1993; DE SANTANA et al., 2003). Considerando a necessidade de entender as interações entre a DFA e o dopante, De Santana et al., (1993) apresentou a estrutura das espécies presentes na cadeia polimérica como demonstrado na Figura 2.8.

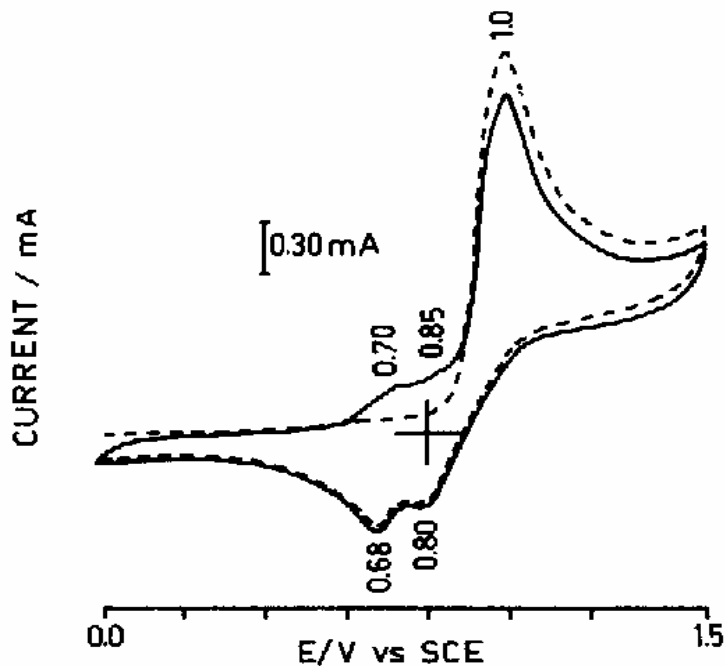
Figura 2.8 – Estrutura esquemática do monômero, dímero, cátion radical e dicátion da DFA (DE SANTANA et al., 1998).



2.11 VOLTAMETRIA CÍCLICA DA PDFA

De Santana et al., (1993) obteve o voltamograma cíclico do filme de PDFA sintetizado eletroquimicamente em $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Et}_4\text{NBF}_4 / \text{ACN}$ sobre eletrodo de platina. No voltamograma da Figura 2.9 foram observados três picos de oxidação em 0,70, 0,85 e 1,0V, e dois picos de redução em 0,68 e 0,80V na primeira varredura ocorreu o surgimento de um pico de oxidação em 1,0 V e dois picos de redução, na segunda varredura foram observados dois picos anódicos em 0,70 e 0,85 V (DE SANTANA et al., 1993).

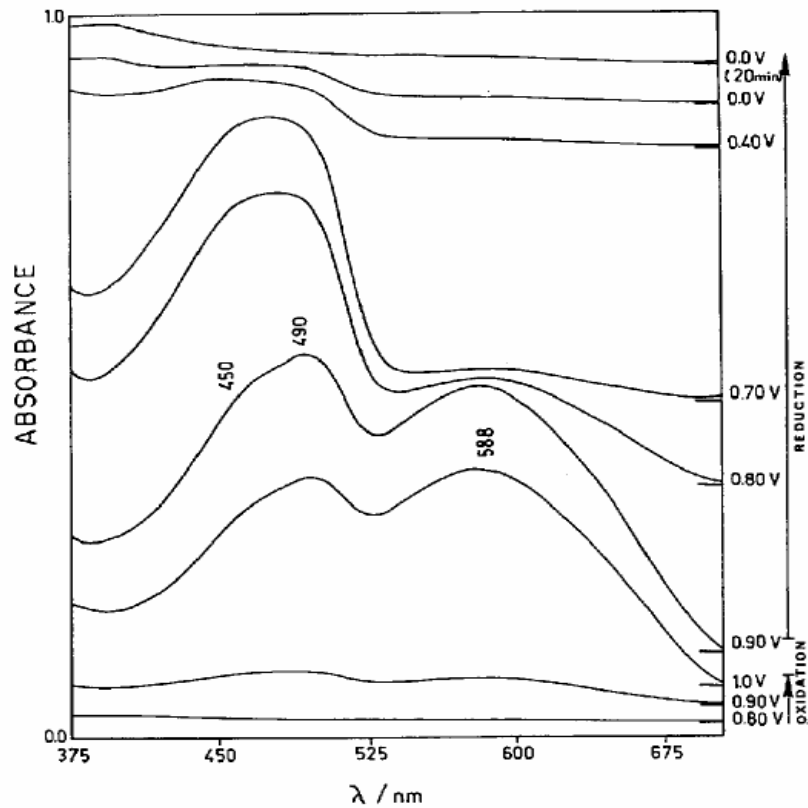
Figura 2.9 – Voltamograma cíclico do filme de PDFA em $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Et}_4\text{NBF}_4 / \text{ACN}$, registro do primeiro ciclo (----), registro do segundo ciclo (—). $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ (DE SANTANA et al., 1993)



2.12 ESPECTROSCOPIA DE REFLETÂNCIA DA PDFA

Na Figura 2.10 foram observados espectros de refletância à medida que variaram os potenciais de 0,80 - 0,00 V. Na primeira varredura em potenciais mais positivos foram observadas bandas em 588 e 475 nm com estruturas pouco definidas e as bandas obtidas em 450 e 588 nm foram atribuídas a presença das espécies cátion radical (DFB^+) e dicátion (DFB^{2+}) respectivamente (DE SANTANA et al., 1993).

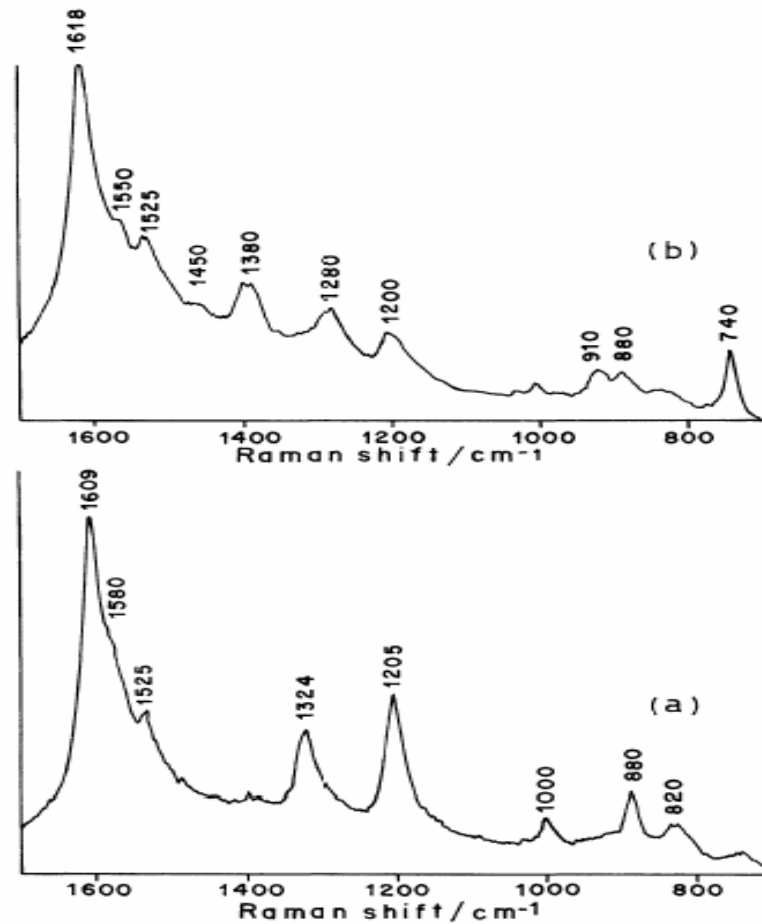
Figura 2.10 – Espectro de refletância *in situ* do filme de PDFA em 0,100 mol L⁻¹ de Et₄NBF₄ / ACN em diferentes potenciais. (DE SANTANA et al., 1993)



2.13 ESPECTROSCOPIA RAMAN DA PDFA

Os espectros Raman do filme de PDFA sintetizados em solução 0,100 mol L⁻¹ de Et₄NBF₄ / ACN, foram com aplicação de potenciais cíclicos de 0,00-1,50 V. Após a síntese, os filmes passaram por dois diferentes processos: (A) aplicação de um potencial de 1,00 V por 30 min., Figura 2.11 (a), e (B) aplicação de um potencial de 0,00 V por 30 min., Figura 2.12 (b). Os picos encontrados no espectro Raman foram atribuídos às espécies DFB, DFB⁺ e DFB²⁺ conforme Tabela 2.3. (DE SANTANA et al., 1993).

Figura 2.11 – Espectro de Raman *in situ* do filme de PDFA em $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Et}_4\text{NBF}_4 / \text{ACN}$ em diferentes potenciais. (DE SANTANA et al., 1993).



As bandas em 1380 e 1280 cm^{-1} foram atribuídas ao estiramento C-C entre anéis das estruturas difenilquinona e difenil, respectivamente, observadas para o filme polimérico B. No espectro do filme A, a banda em 1324 cm^{-1} foi atribuída a esses mesmos modos vibracionais, mas referentes à estrutura difenil semiquinona presente na matriz polimérica, os autores observaram que no filme B ocorreu a predominância das estruturas difenilquinona e difenil, e para o filme (A) a estrutura difenilsemiquinona (DE SANTANA et al., 1993). Esta revisão da PDFA foi utilizada como referencial para o estudo e análise da copolimerização com P3OT.

Tabela 2.3 – Atribuições das frequências Raman do DFB, DFB⁺ e DFB²⁺

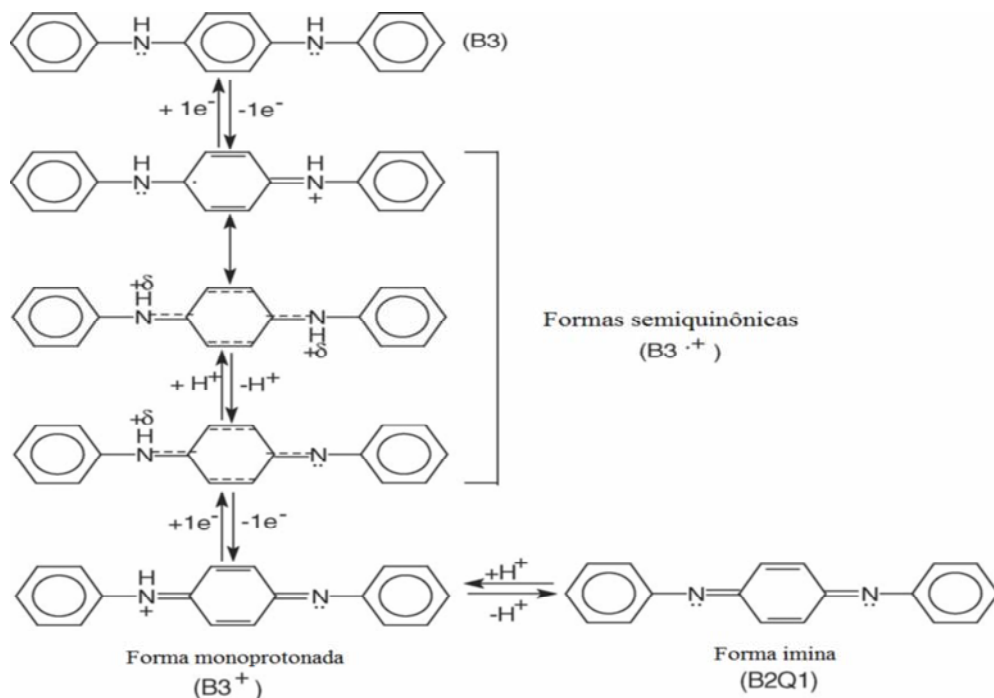
Atribuições	Frequências Raman / cm ⁻¹		
	DFB	DFB ⁺	DFB ²⁺
v C-C do anel	1610	1607	—
v C-C do anel	1591	1582	1572
v C-N	1238	1538	1416
v C-C entre anéis	1285	1329	1362
β C-H	1200	1205	1218
β C-H	—	—	1204
β C-H	—	—	1177

3 ESTUDO DO POLI(3-OCTILTIOFENO) SINTETIZADO ELETROQUIMICAMENTE EM DIFERENTES CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

3.1 INTRODUÇÃO

A obtenção de polímeros condutores, com exceção do poliacetileno, é simples, sendo o método eletroquímico o mais utilizado (SKOTHEIM, 1986). A eletropolimerização oferece vantagens em relação à síntese química como a maior velocidade de síntese, maior pureza do produto obtido e deposição direta do polímero sobre a superfície do eletrodo de trabalho. Como observado na Figura 3.1, através da síntese eletroquímica pode ser gerado compostos poliméricos com diferentes estágios de oxidação (DE SANTANA et al., 2006). Dessa forma, é de grande interesse que as condições para obtenção desses materiais sejam controladas, pois a concentração do monômero, juntamente com a temperatura e a natureza do meio eletrolítico são parâmetros que devem ser controlados para que se possam obter polímeros tecnologicamente ativos (MAIA et al., 2000).

Figura 3.1 – Proposta de mecanismo de reação durante a oxidação N, N'-difetil-1,4-fenilenodiamina (B3)(DE SANTANA et al., 2006).



O capítulo 3 apresentou a síntese eletroquímica do P3OT em diferentes condições experimentais e o estudo por VC, espectroscopias UV-Vis, Raman, RPE e PL com

o objetivo de avaliar as propriedades elétrico-ópticas e caracterizar os segmentos cátion radical (semiquinônico) e dicátion (quinônico), simultaneamente com a estrutura do anel tiofênico (aromático), na cadeia polimérica e as morfologias dos filmes foram analisadas por MEV.

3.2 MATERIAL E MÉTODOS

3.2.1 Reagentes

Foram utilizados para a síntese do P3OT, o monômero 3-octiltiofeno ($C_{12}H_{20}S$), como eletrólito suporte o perclorato de lítio ($LiClO_4$) ou tetrafluoroborato de tetraetilamônio (Et_4NBF_4), fornecidos pela *Acros Organics*, com pureza de 99%. Como solvente, a acetonitrila (CH_3CN) obtida a partir de *JT Baker* com pureza de 99,5%, grau HPLC. Para o preparo das soluções eletrolíticas todos os reagentes foram utilizados conforme recebidos.

3.2.2 Síntese Eletroquímica e Voltametria Cíclica

Para a síntese eletroquímica (SE) e VC dos filmes foram utilizadas placas de platina, como eletrodo de trabalho e contra eletrodo, e a área do eletrodo de trabalho recoberto com o filme foi mantida constante em $3,0\text{ cm}^2$, conforme as condições de síntese de Louarn et al. (1992). Todos os potenciais foram determinados com referência ao $Ag/AgCl$ disposto em um capilar Luggin-Haber e solução $0,100\text{ mol L}^{-1}$ do eletrólito suporte, ($LiClO_4$ ou Et_4NBF_4), em acetonitrila (ACN).

Para a SE foi utilizada a Cronoamperimetria (CA) em que se aplicou um determinado potencial e a corrente que fluiu foi medida como função do tempo. Após diversos experimentos determinou-se a concentração do monômero 3OCT em $0,040\text{ mol L}^{-1}$, para as sínteses e foram aplicados os potenciais fixos determinados durante a síntese de 5 e 18 °C.

Para a síntese em $LiClO_4/ACN$ foi aplicado o potencial de 1,70 V, a 5 °C por 3 min e a 18 °C por 8 min. Essa diferença no tempo de síntese a 18 °C foi necessária para obter filmes homogêneos, como os observados a menor temperatura. Para os filmes de P3OT sintetizados em Et_4NBF_4/ACN , sob as mesmas concentrações de eletrólito e de monômero, a 5°C foi aplicado o potencial de 1,70 V por 3 min, e a 18 °C de 1,80 V durante 2 min.

Depois de sintetizados os filmes foram imersos em solução de acetonitrila para remoção do excesso de espécies de baixo peso molecular e eletrólito. Os filmes assim obtidos foram denominados como oxidados, esse mesmos filmes foram reduzidos eletroquimicamente por sessenta segundos em potencial -1,70 V nos respectivos eletrólitos e denominados reduzidos. Para os filmes que foram denominados de desdopados, quimicamente, estes foram imersos em hidróxido de amônio (NH₄OH) após a síntese.

Os voltamogramas cíclicos e a curva de corrente *versus* tempo foram obtidos com equipamento potenciostato, modelo MQPG-01 da Microquímica, acoplado ao microcomputador, com varredura de velocidade de 100 mV s⁻¹. Todos os filmes foram caracterizados por VC para determinar o comportamento eletroquímico.

3.2.3 Caracterização Espectroscópica

3.2.3.1 Espectroscopia de refletância

Para a determinação dos espectros de refletância foi utilizado um espectrofotômetro de fibra ótica do Laboratório de Espectroscopia da Central de Multiusuários (LECM) da PROPPG da UEL. Os espectros foram obtidos por um espectrofotômetro de fibra ótica da *Ocean Optics*, modelo S2000, a partir da reflexão sobre a amostra de um feixe de luz policromático de uma lâmpada de halogênio/tungstênio operando em uma faixa de 400 a 950 nm. Para a calibração do equipamento foi utilizado o padrão de refletância WS-1 da *Ocean Optics* para calibração do equipamento.

3.2.3.2 Determinação dos parâmetros ópticos

Para a determinação dos parâmetros de afinidade eletrônica (A) e potencial de ionização (I), foram utilizadas as expressões 3.1 e 3.2 (NODARI et al., 2010).

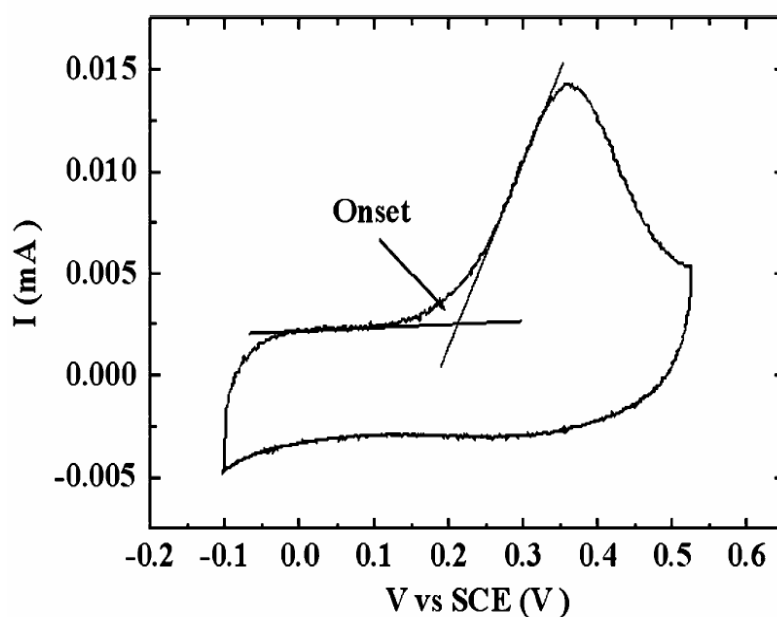
$$I = (E_{ox} + 4,4) \text{ eV} \quad (3.1)$$

$$A = I - E_g \quad (3.2)$$

O potencial de inclinação, ou *onset*, (E_{ox}) foi encontrado por meio dos voltamogramas cíclicos dos filmes. O valor de 4,4 foi o coeficiente de correção utilizado em

relação ao eletrodo de referência Ag/AgCl a nível de vácuo (NODARI et al., 2010). Para a determinação do valor da energia de *gap* (E_g) foram utilizados os comprimentos máximos de absorção ($\lambda_{máx}$) obtidos dos espectros de refletância dos polímeros desdopados como demonstrado na figura 3.2 (MICARONI et al., 2002; NODARI et al., 2010; CERVANTES et al., 2012).

Figura 3.2 – Representação do cálculo do potencial de Oxidação (E_{ox}) (*onset*), (NODARI et al., 2010).



3.2.3.3 Espectroscopia raman

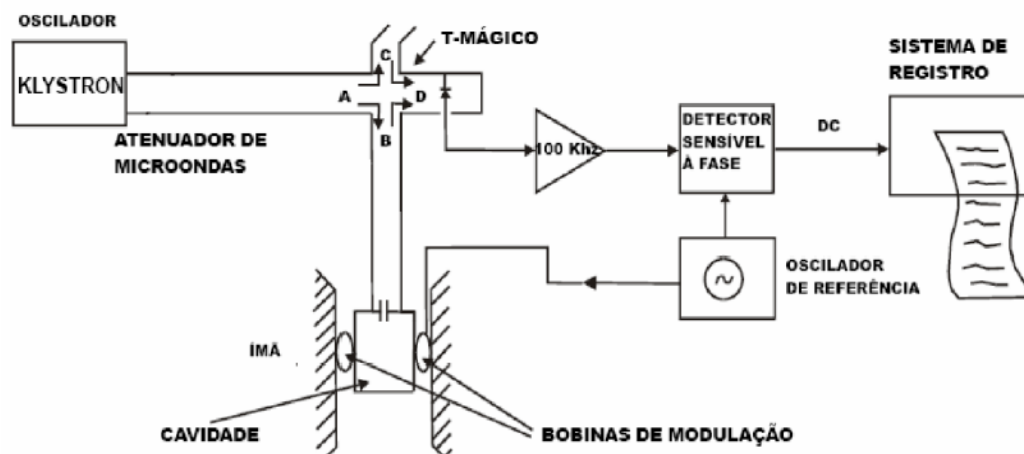
Os espectros Raman foram obtidos por meio do Espectrômetro Raman portátil Advantage532® da DeltaNu, excitado em 532 nm com resolução de 8 cm^{-1} , do Laboratório de Espectroscopia da Central de Multiusuários da UEL (LECM). Para os espectros Raman excitado em 785 nm foi utilizado o Espectrômetro Raman portátil da Advantage785® DeltaNu, do Laboratório de Física Nuclear (LFN-UEL) do Departamento de Física da UEL. Para remover a fluorescência de fundo foi utilizado o software NuSpec da DeltaNu, usando recursos de linha de base.

3.2.3.4 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE)

A análise espectroscópica por RPE foi realizada no Laboratório de Fluorescência e Ressonância Paramagnética Eletrônica da UEL. O sistema para a aquisição do

sinal RPE foi representado na Figura 3.3, o qual foi constituído por uma fonte de radiação microondas com válvula Klystron, por célula de absorção, em formato de cavidade, e o detector.

Figura 3.3 – Configuração básica do Espectrômetro RPE (DE MELO, 2005).



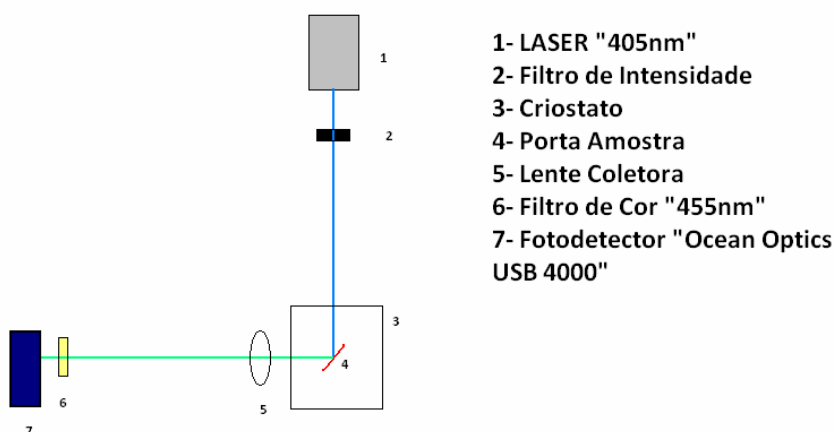
Na célula de absorção foi colocado o filme de P3OT previamente raspado do eletrodo de platina, e esta célula foi situada entre as peças polares de um eletroímã onde a radiação de microondas foi concentrada. A detecção do sinal RPE foi realizada através de um diodo semicondutor sensível às frequências de microondas, ligado a um sistema de aquisição de dados. Os dados foram visualizados em osciloscópio acoplado ao diodo, ou em sistema mecânico que desenhou o espectro em papel ou ainda no computador onde os dados foram gravados.

A análise espectroscópica por RPE em banda X (9,5 GHz) foi realizada por meio do espectrômetro da marca JOEL (JES-PE-3X). Os experimentos foram realizados à temperatura ambiente (298 K) e de nitrogênio líquido (77 K), os filmes foram introduzidos em capilares de quartzo de 100 μL , e estes, inseridos em tubos de quartzo de 4 mm de diâmetro interno. À 77 K, os tubos de quartzo contendo os filmes, foram inseridos em um *dewar* contendo nitrogênio (N_2) líquido. Os espectros foram obtidos sob um campo centrado em 3450 Gauss, com velocidade de varredura a 50 Gauss, constante de tempo 0,03 s, potência de microondas a 40 mW e frequência de modulação de 5 GHz. Foi utilizado o padrão $\text{MgO}:\text{Cr}^{3+}$, que apresenta fator espectroscópico $g = 1.9797$, previamente preparado com uma quantidade igual a 5.5×10^{14} espécies paramagnéticas a temperatura ambiente.

3.2.3.5 Espectroscopia Fotoluminescência

As medidas de PL foram realizadas em criostato de ciclo fechado de hélio, permitindo variação de temperatura em intervalo de 15 à 300 K. A Figura 3.4 representa o esquema da técnica para obtenção dos espectros PL, o laser utilizado foi de 405 nm com potência 15 mW, marca LASER Line modelo FDA LASER Power supply . Para coletar a emissão da amostra foi utilizada uma lente de quartzo 5,5 cm de foco e filtros de cor com comprimento de onda de corte 455 nm. O sistema de detecção foi através de um miniespectrômetro USB4000 da *Ocean Optics*.

Figura 3.4 – Esquema da técnica de PL



3.2.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

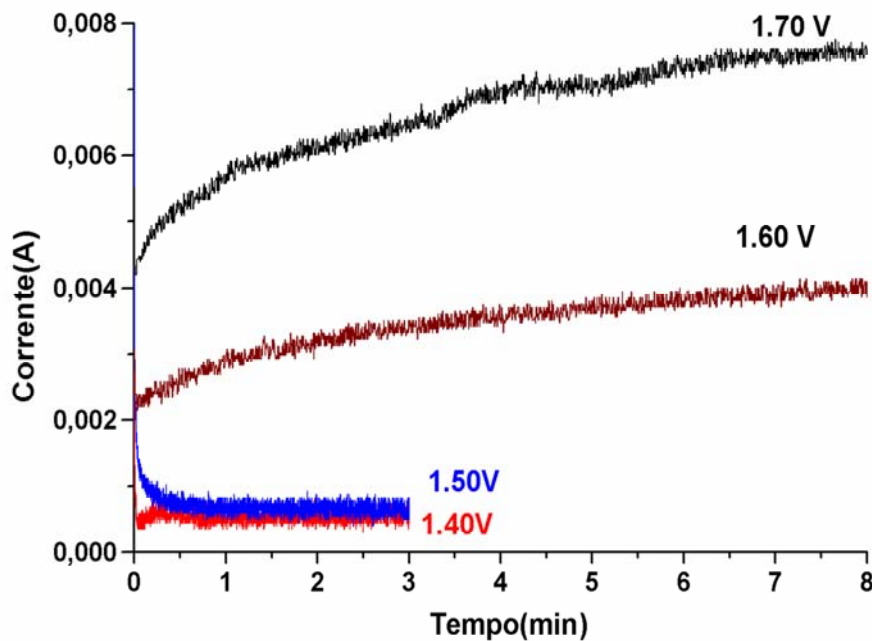
A MEV foi realizada pelo Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise da UEL (LMEM). As imagens foram geradas no microscópio eletrônico da PHILIPS modelo Quanta 200 (FEI), com tensão de 25 keV, distância do feixe até a amostra 7,9-8,1 mm, numa escala de imagem de 2,0-50,0 μm em ampliações de até 25000 vezes. Para as análises o polímero foi depositado eletroquimicamente a 5 e 18 $^{\circ}\text{C}$ em 0,100 mol.L⁻¹ LiClO₄/ACN sobre óxido de estanho dopado com índio (ITO) com a aplicação de potencial de 1,70 V durante 4 min.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.3.1 Síntese Eletroquímica do P3OT

A Figura 3.5 demonstrou as curvas de corrente *versus* tempo da oxidação do P3OT em LiClO_4 a $18\text{ }^\circ\text{C}$, como nas condições de síntese de Louarn et al., (1992). Nos potenciais de $1,40\text{ V}$ e $1,50\text{ V}$ não ocorreu formação do filme sobre a platina e alteração da corrente, para o potencial de $1,60\text{ V}$ após 30 s foi observado o abrupto aumento de corrente e a formação de filmes heterogêneos.

Figura 3.5 – Cronoamperograma do P3OT em $0,100\text{ mol L}^{-1}\text{ LiClO}_4/\text{ACN}$ nos potenciais fixos de $1,40\text{ V}$ a $1,70\text{ V}$.



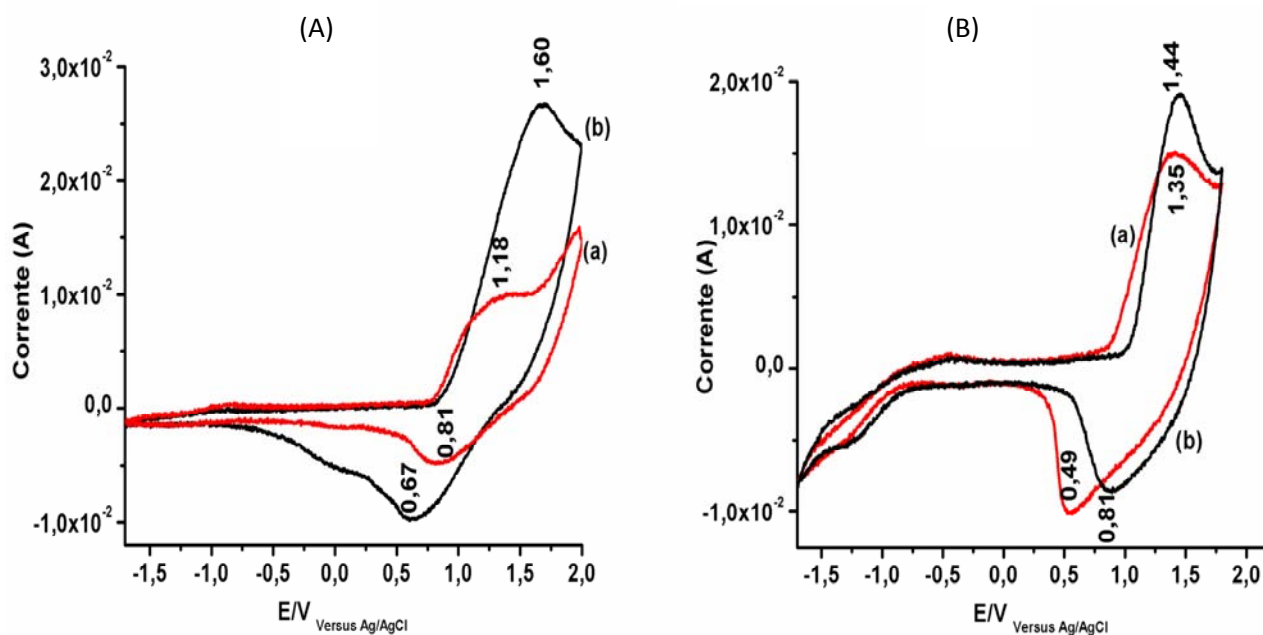
Com o potencial de $1,70\text{ V}$ ocorreu o aumento de corrente durante 4 min. , o qual pode ser relacionado à etapa de nucleação, e após esse período a corrente permaneceu estável até 8 min. , esse tempo foi necessário para obter filmes com melhor morfologia e este comportamento pode ser explicado pela formação de películas finas por meio de mecanismos de nucleação e crescimento durante a eletropolimerização anódica, sob o controle da transferência de carga (VILAREAL et al., 2001). Deste modo, foram obtidos filmes poliméricos com boa morfologia. Para os filmes formados sob outras condições de síntese,

com potencial ou concentrações abaixo e acima dos mencionados, estes apresentaram baixa homogeneidade e espaços vazios no eletrodo.

3.3.2 Voltametria Cíclica do P3OT

Na Figura 3.6 foram apresentados os voltamogramas cíclicos dos filmes de P3OT em $0,100 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4/\text{ACN}$ ou $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$, gerados em diferentes potencias anódicos sobre o eletrodo de platina a 5 e 18°C . As varreduras de todos os ciclos foram iniciadas em $-1,70 \text{ V}$ a $2,00 \text{ V}$ e foram apresentados os registros relativos ao segundo ciclo.

Figura 3.6 – Voltamogramas cíclicos do P3OT sintetizados por CA em $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ em potencial de $1,70 \text{ V}$, a 5°C por 3 min e a 18°C por 8 min , (A) e de $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$, a 5°C foi aplicado o potencial de $1,70 \text{ V}$ por 3 min , e a 18°C de $1,80 \text{ V}$ durante 2 min , (a) 5 e (b) 18°C , $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.



Para os filmes em $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$, Figura 3.6 (A), foram observados os deslocamentos dos picos anódicos em $1,18$ e $1,60 \text{ V}$ e os catódicos em $0,81$ e $0,67 \text{ V}$ com a variação da temperatura na síntese eletroquímica. Na Figura 3.6 (B) para o filme gerado em $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$, os voltamogramas apresentaram picos anódicos próximos a $1,44$ e $1,35 \text{ V}$ e picos catódicos deslocados para $0,81$ e $0,49 \text{ V}$, a 18 e 5°C , respectivamente.

Dos resultados obtidos, os filmes a 5°C destacaram-se por apresentarem o início da oxidação em menores potenciais e posteriormente bandas de oxidação alargadas.

Tolstopyatova *et. al.* (2004) em solução de 0,100 mol L⁻¹ LiClO₄/ACN sobre eletrodo de platina, verificaram por voltametria cíclica um par de picos anódico e catódico em 0,98 e 0,90 V, respectivamente. Foi explicado que as diferenças observadas para os polímeros são devidas a eletroatividade das espécies cátion radical e dicátion. Nos voltamogramas cíclicos foram observados o alargamento e deslocamento do pico de oxidação para potenciais mais positivos com a variação da síntese de 5 para 18 °C e ao considerar que nesta condição experimental os filmes gerados a 5 °C podem conter mais espécies em diferentes estados de oxidação, cátion radical e dicátion, e este comportamento eletroquímico pode ser atribuído a presença de diferentes quantidades destas espécies no material.

A partir dos voltamogramas cíclicos, foram obtidos os potenciais de oxidação (E_{ox}) e o potencial de ionização (I). Na Tabela 3.1 foram apresentados os resultados dos potenciais de ionização, obtidos por meio dos potenciais de oxidação dos polímeros pelos voltamogramas cíclicos (MICARONI *et al.*, 2002). A importância de se definir o valor do parâmetro I é compreender as propriedades elétricas, assim como o processo de dopagem do polímero condutor.

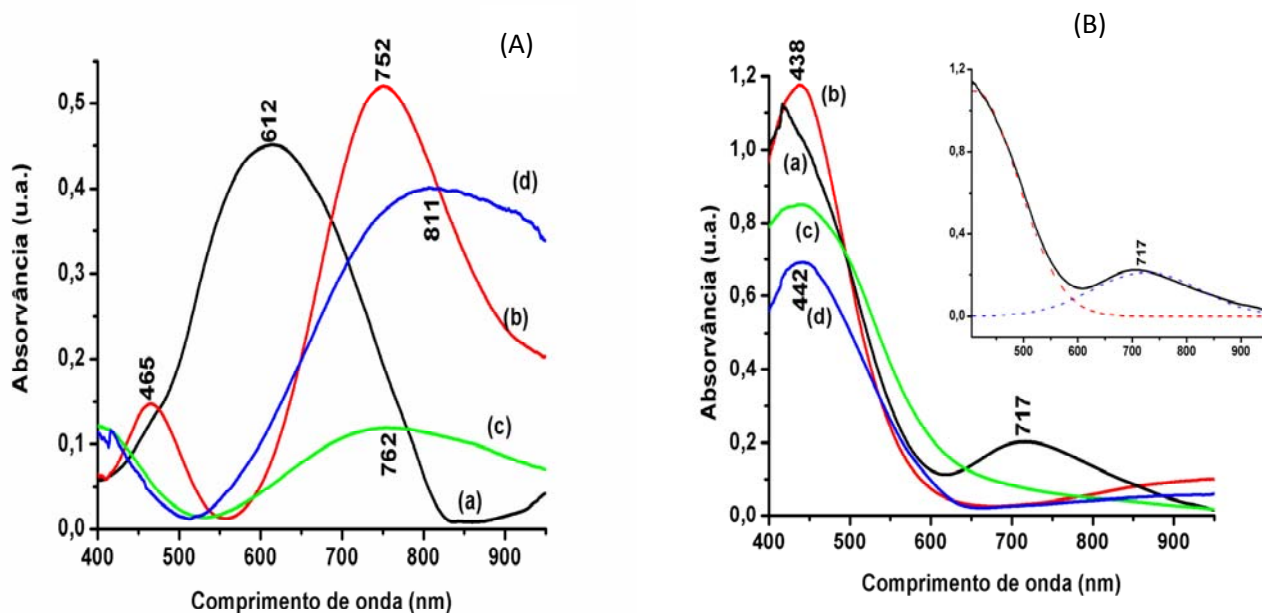
Tabela 3.1 – Valores obtidos para os potenciais de oxidação (E_{ox}) e Potencial de ionização (I) do P3OT a partir dos voltamogramas cíclicos, em diferentes condições indicadas.

	E_{OX} (V vs Ag/AgCl)	I (eV)
P3OT em LiClO ₄ a 5 °C	0,82	5,22
P3OT em Et ₄ NBF ₄ a 5 °C	1,07	5,47
P3OT em Et ₄ NBF ₄ a 18 °C	0,91	5,31

3.3.3 Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível

Com o objetivo de compreender o comportamento eletroquímico dos filmes oxidados, foram obtidos os espectros de refletância *ex situ* do P3OT em 0,100 mol L⁻¹ LiClO₄/ACN ou Et₄NBF₄/ACN a 5 e 18 °C. Estes filmes foram posteriormente modificados eletroquimicamente após aplicação do potencial de -1,70 V, e denominados de filmes reduzidos. Na Figura 3.7 foram apresentados os espectros de UV-Vis dos filmes em LiClO₄ ou Et₄NBF₄ sendo (A) oxidados e (B) reduzidos a 5 (a e c) e 18°C (b e d).

Figura 3.7 – Espectro UV-Vis do P3OT dos filmes como preparado e (A) oxidado a 1,70V e (B) reduzido em -1,70V sendo (a,b) LiClO₄ /ACN e (c,d) Et₄NBF₄/ACN, a 5 (a,c) e 18 °C (b,d).



As bandas alargadas dos filmes oxidados, Figura 3.7 (A), tiveram máximos de absorção localizados entre 600-850 nm, deslocados conforme a natureza do eletrólito e da temperatura de síntese. De acordo com a literatura, Hoier e Park (1992) obtiveram os espectros de absorção UV-Vis em vários potenciais aplicados, dando ênfase a transformação reversível da forma cátion radical para dicátion. Segundo os autores, durante a oxidação ocorrem à passagem do polímero para a estrutura cátion radical e sua conversão para espécies dicátion e acima dos potenciais aplicados ocorreram reações de degradação das espécies dicátion e neste trabalho foi considerado que a banda observada em 490 nm corresponde ao “band gap” deste polímero, resultando da transição π - π^* , e a banda em 720 nm foi atribuída às espécies dicátion.

Mazur (2005) verificou por espectroeletróquímica a banda em 520 nm e após aplicação de determinado potencial, observou à presença simultânea das bandas em 518 e 843 nm e em 850 nm. Sun & Frank (1991) obtiveram os espectros de absorção UV-Vis com diferentes quantidades de dopante e observaram a presença de duas bandas entre 400-600 nm e de uma banda entre 700-800 nm. Com processo de dopagem observou-se que ocorreu o deslocamento da banda centrada em 480 para 450 nm e o aumento de intensidade da banda em aproximadamente 730-750 nm. Está última banda foi atribuída pelos autores a espécie dicátion. Pelos dados obtidos por EPR dos autores, foi considerado que as espécies dicátion

são termo e cineticamente mais favoráveis do que as espécies cátion radical, pois foi considerada a dependência da concentração de spin sob a natureza e concentração do ânion dopante.

Da mesma forma que nos resultados de voltametria cíclica, os dados encontrados neste trabalho não apresentaram consistência para se atribuir as bandas observadas nos espectros de absorção dos filmes oxidados aos segmentos formados pelas espécies cátion radical e dicátion na cadeia polimérica e diante das diferentes informações discutidas na literatura (MAZUR, 2005; SUN & FRANK, 1991) foi considerado como estratégia deconvoluir os espectros de absorção verificando se os alargamentos observados nas bandas, para os diferentes filmes, contêm as bandas características nos espectros que indiquem a presença da espécie cátion radical nos filmes oxidados.

Os espectros da Figura 3.7 (A) foram deconvoluídos e pode ser verificado, que a forma cátion radical pode estar absorvendo em torno de 683-708 nm por estar próximo ao comprimento de absorção do anel tiofênico. Para o filme oxidado em Et_4NBF_4 a 5°C a banda em 762 nm foi decomposta em 708 e 881 nm podendo estas bandas ser relacionada as espécies cátion radical e dicátion presentes na matriz dos polímeros e os máximos de absorção ficaram entre 600-850 nm para os filmes oxidados.

Para os filmes reduzidos eletroquimicamente em potencial de -1,70 V, Figura 3.7 (B), foram observadas bandas alargadas entre 400-600 nm, e uma banda em torno de 717 nm para o filme a 5°C (b) em LiClO_4 demonstrado no detalhe da Figura 7 (B) e para essa banda foi necessária a deconvolução do espectro. O comportamento com maior persistência do cátion radical foi observado por de Santana et al., (2006) para a difenilbenzidina em que mesmo aplicando potenciais mais catódicos ao potencial de redução do cátion radical, ocorreu a estabilização destas espécies próximas ao eletrodo de trabalho. E Therézio et al., (2011) também observaram por EPR que o P3OT apresentou radical livre na amostra desdopada, demonstrando que este processo não ocorre de forma completa, permanecendo algumas espécies na matriz polimérica. Assim, a banda do destaque da figura 3.7 (B) pode ser considerada característica da espécie cátion radical presente em maior quantidade no filme preparado em LiClO_4 a 5°C .

Na Tabela 3.2 foram apresentados os resultados da separação em energia entre os níveis HOMO e LUMO chamado de energias de “band gap” (E_g). A importância de definir o parâmetro E_g é que o valor deste indica as propriedades óticas do polímero condutor. Para obter os valores de energia de gap, foram considerados os valores de comprimentos de onda máximos de absorção ($\lambda_{\text{máx}}$) obtidos nos espectros de refletância dos polímeros na forma

reduzida, porque se fosse utilizado o comprimento de onda de corte (MICARONI et al., 1997) ocorreria desvios nos valores observados, pois o alargamento da banda no final dos espectros se deve a contribuição dos segmentos do cátion radical nos espectros.

Dos dados apresentados na Tabela 3.2, pode ser considerado que os valores obtidos são de grandezas semelhantes que encontrado para derivados do PPV (Li et al., 1999). Com estes valores foram definidos as afinidades eletrônicas (A), subtraindo os valores obtidos de I (Tabela 3.1) dos valores de E_g .

Tabela 3.2 – Valores das energias de “band gap” (E_g) do P3OT a partir dos máximos das bandas de absorção ($\lambda_{m\acute{a}x}$), em diferentes condições de sínteses.

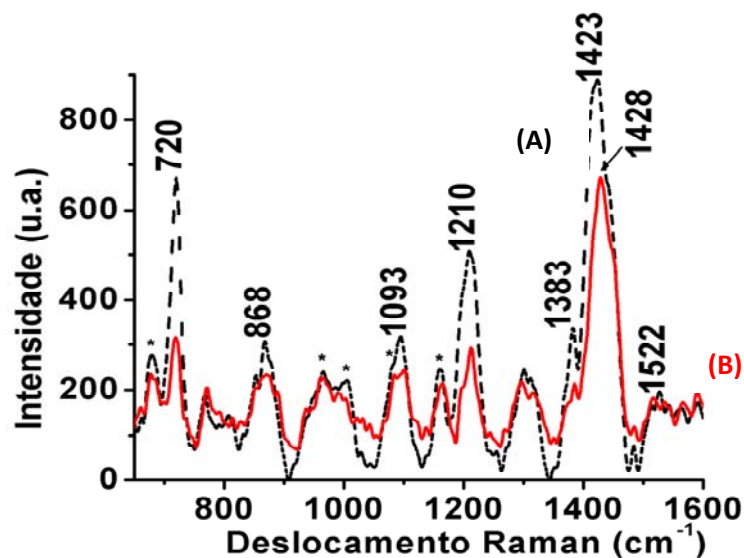
	$\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm)	E_g (eV)	A (eV)
P3OT em LiClO ₄ a 5 °C	438	2,83	2,39
P3OT em Et ₄ NBF ₄ a 5 °C	441	2,81	2,66
P3OT em Et ₄ NBF ₄ a 18 °C	441	2,81	2,50

3.3.4 Espectroscopia Raman do P3OT

3.3.4.1 Radiação excitante -785 nm

Para essa radiação excitante de 785 nm foram analisados os filmes denominados, como preparados (obtidos após as sínteses), com potencial de 1,70 V, os filmes oxidados, após o processo de preparo foi aplicado novamente o potencial de 1,70 V durante sessenta segundos em LiClO₄/ACN, e como desdopado, o filme obtido após síntese foi desdopado quimicamente, mergulhado em solução de hidróxido de amônio concentrado. A Figura 3.8 apresenta os espectros Raman *ex situ* do P3OT em LiClO₄/ACN a 18 °C como (a) preparado e (b) oxidado.

Figura 3.8 – Espectro Raman *ex situ* do P3OT em LiClO₄/ACN a 18 °C, como preparado , em potencial de 1,70 V (A) e oxidado por 60 s em 1,70 V (B), $\lambda = 785$ nm, (*) bandas relativas ao eletrólito.



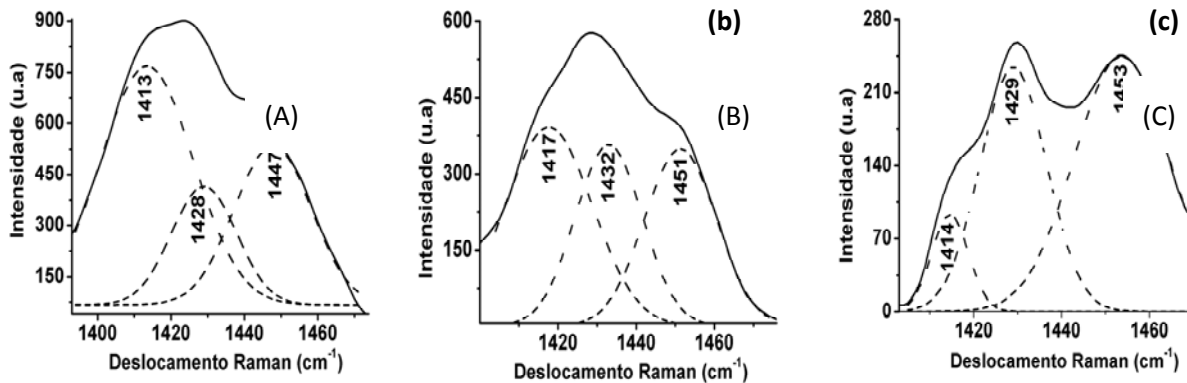
Foram observadas as bandas características dos modos vibracionais do tiofeno (LOUARN et al., 1992; LOUARN et al., 1993; LU et al., 2009). As frequências no espectro Raman mostraram-se largas e intensas e algumas bandas foram associadas à presença do eletrólito (*).

O espectro Raman do filme como preparado da Figura 3.8 (A) comparando com o do oxidado (B) demonstrou o deslocamento da banda em 1423 para 1428 cm⁻¹, e uma banda centrada em 1210 cm⁻¹.

Nota-se que duas regiões do espectro Raman apresentaram maiores modificações, 1380-1480 cm⁻¹ e 1140-1250 cm⁻¹, essas são de grande interesse neste estudo por serem atribuídas aos modos, estiramento simétrico (C=C)_{anel} e estiramento (C-C) entre anéis, respectivamente (LOUARN et al., 1992; LOUARN et al., 1993; CERVANTES et al., 2012; MAIA et al., 2012). Devido às variações nas bandas de um filme para outro, foi necessário deconvoluir certas regiões dos espectros, em que os modos vibracionais atribuídos ao anel aromático são sensíveis às alterações sofridas no filme polimérico.

Na Figura 3.9, foram apresentadas as deconvoluções dos espectros Raman na região entre 1380 e 1480 cm⁻¹ do P3OT em LiClO₄/ACN dos filmes como preparado, oxidado e desdopado quimicamente.

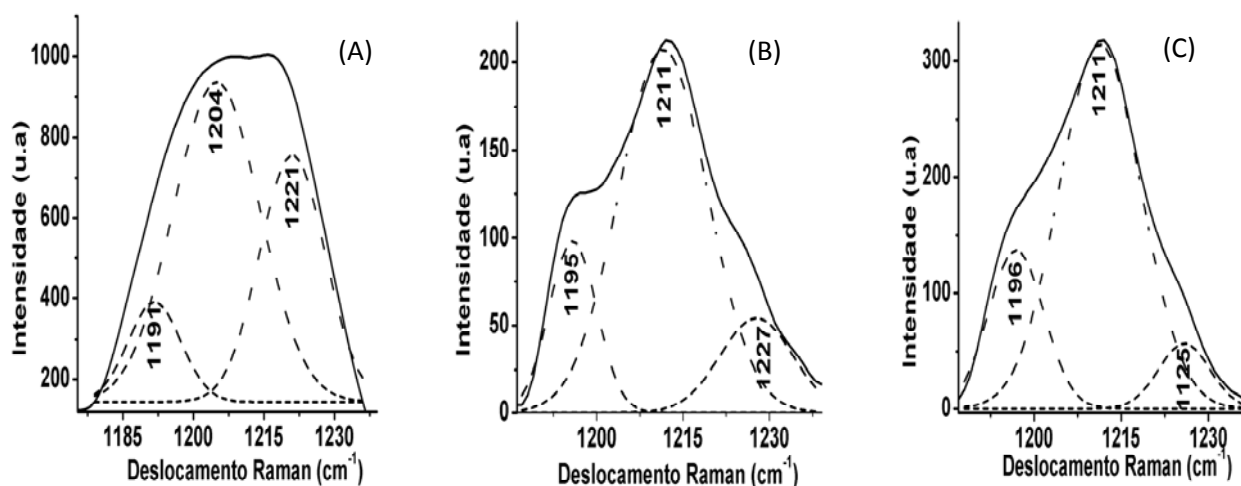
Figura 3.9 – Deconvoluções do espectro Raman *ex situ* do P3OT entre 1380 e 1480 cm^{-1} , (A) como preparado, (B) oxidado e (C) desdopado quimicamente, $\lambda = 785 \text{ nm}$.



Nas deconvoluções entre 1380 e 1480 cm^{-1} dos filmes foram encontradas três possíveis espécies presentes na matriz polimérica a aromática, cátion radical e dicátion (DOS REIS et al., 2011; THERÉZIO et al., 2011). Nos espectros da Figura 3.9 foram obtidas as bandas do filme, (A) como preparado, em 1413, 1428 e 1447 cm^{-1} (B) para o oxidado em 1417, 1432 e 1451 cm^{-1} , (C) do desdopado em 1414, 1429 e 1453 cm^{-1} , com intensidades de frequências que variaram de acordo com a preparação do material. As bandas em torno de 1413-1417 cm^{-1} foram atribuídas às formas aromáticas, baseada na atribuição da prístina (HERNANDEZ et al., 1994; LOPEZ-ELVIRA et al., 2011; CERVANTES et al., 2012), as bandas em 1428-1432 cm^{-1} foram relacionadas à espécie dicátion, e as em 1447-1453 cm^{-1} ao cátion radical (CERVANTES et al., 2012; MAIA et al., 2012). Na figura 3.9 (C) do filme desdopado ocorreu uma variação na intensidade, provavelmente devido ao efeito de fluorescência, que será discutido posteriormente, e este fato desfavoreceu uma análise mais precisa das variações de intensidades.

A Figura 3.10 apresenta as deconvoluções da região entre 1170 e 1240 cm^{-1} do espectro Raman dos filmes como preparado, oxidado e desdopado. Foram encontradas as espécies presentes na matriz polimérica: a aromática, o cátion radical e o dicátion (CERVANTES et al., 2012; DOS REIS et al., 2011; MAIA et al., 2012; THEREZIO et al., 2011).

Figura 3.10 – Deconvoluções do espectro Raman *ex situ* do P3OT, (A) como preparado com potencial de 1,70 V, (B) oxidado, aplicado após a síntese novo potencial de 1,70 V e (C) desdopado quimicamente, após o preparo o filme foi mergulhado em solução concentrada de NH_4OH por sessenta segundos, $\lambda = 785 \text{ nm}$.

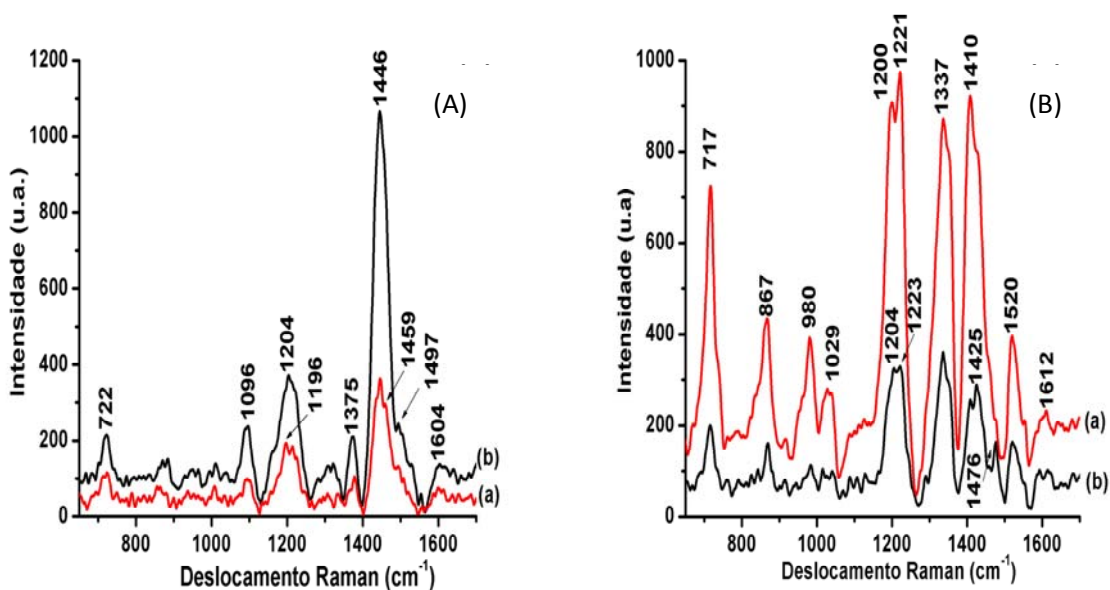


As deconvoluções do P3OT em $1191\text{-}1196 \text{ cm}^{-1}$ foram atribuídas à espécie aromática (HERNANDEZ et al., 1994; LOPEZ-ELVIRA et al., 2011) e as bandas em $1204\text{-}1221 \text{ cm}^{-1}$ a espécie dicátion e $1221\text{-}1227 \text{ cm}^{-1}$ atribuídas ao cátion radical (CASADO et al., 1998).

3.3.4.2 Radiação excitante- 532 nm

Na radiação excitante de 532 nm, na Figura 3.11 foram apresentados os espectros Raman *ex situ* dos filmes como preparados em LiClO_4 ou Et_4NBF_4 , a 5 e 18 °C. Foram observados nos espectros que além das frequências características do anel tiofênico, como discutido anteriormente, ocorreram o alargamento e deslocamento destas e o surgimento de novas bandas. Nos espectros do P3OT em LiClO_4 a 18 °C, Figura (A), foram observados aumentos das intensidades e deslocamentos das bandas em relação aos filmes gerados a 5 °C, e para os espectros obtidos em Et_4NBF_4 a 18 °C, Figura B, verificou-se a frequência em torno de 1476 cm^{-1} .

Figura 3.11 – Espectros Raman *ex situ* dos filmes como preparados em (A) LiClO_4 e (B) Et_4NBF_4 , respectivamente, em (a) 5°C e (b) 18°C , $\lambda = 532\text{ nm}$.

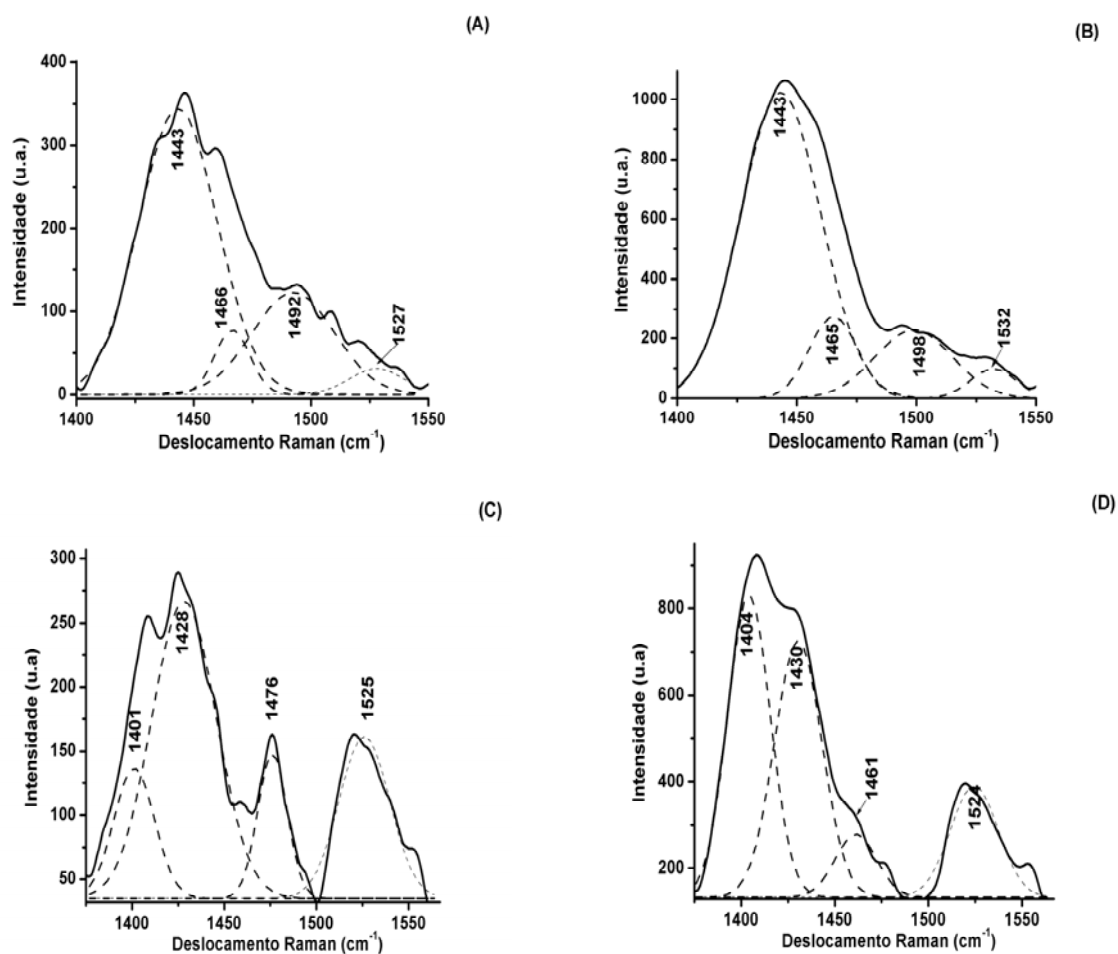


Para as frequências em 1096 cm^{-1} , do filme em $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ a 5°C , e 1029 cm^{-1} , em $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$ a 18°C , apresentadas na Figura 3.11, estas foram caracterizadas pela espécie dicátion. Para os filmes em (B) Et_4NBF_4 5°C este mesmo segmento podem coexistir com a estrutura aromática para formação do filme.

Com a variação da temperatura e eletrólitos para a banda atribuída ao estiramento $(\text{C-C})_{\text{entre anéis}}$ foram observados os deslocamentos, para os diferentes eletrólitos, de 1196 para 1204 cm^{-1} em $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ e $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$, respectivamente, e o aumento da intensidade para as bandas em $1221\text{-}1223\text{ cm}^{-1}$, em $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$, nas duas temperaturas.

Na Figura 3.12 foram apresentadas as deconvoluções da região entre $1380\text{-}1570\text{ cm}^{-1}$ nos espectros dos filmes poliméricos em $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ a 5°C , em $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$ a 18°C , com o objetivo de caracterizar as mudanças espectrais.

Figura 3.12 – Deconvolução dos espectros Raman dos filmes de P3OT, gerados em LiClO_4 (A) a 5°C e (B) a 18°C ; em Et_4NBF_4 (C) a 5°C e (D) a 18°C , $\lambda = 532\text{ nm}$.



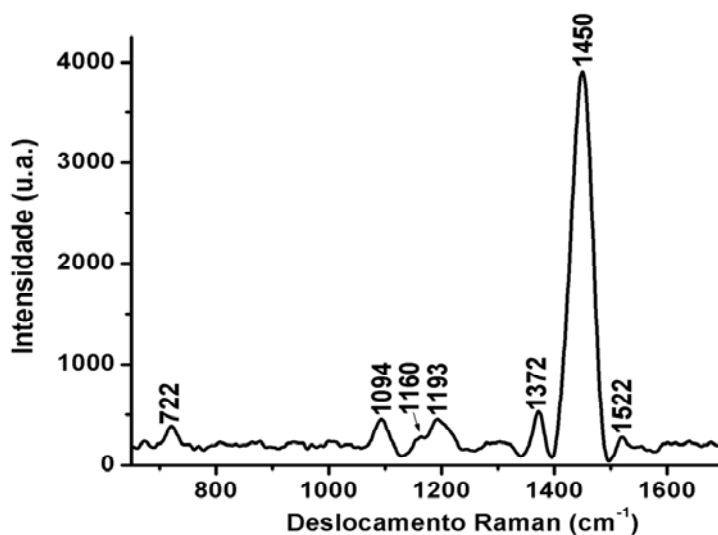
Com a deconvolução dos espectros dos diferentes filmes pode ser observado um conjunto de frequências, com quatro estruturas características. Uma das bandas, em torno de 1525 cm^{-1} , refere-se ao estiramento antissimétrico $\text{C}=\text{C}$ e sofreu pequenos deslocamentos, não sendo assim sensíveis às alterações nas estruturas presentes na cadeia polimérica do material formado. A banda intensa em torno de 1476 cm^{-1} e as outras observadas foram consideradas características de diferentes espécies presentes na matriz do polímero, além do anel tiofênico aromático.

As frequências em 1443 , 1401 e 1404 cm^{-1} foram intensas na maioria dos espectros obtidos. Considerando que a forma aromática do anel absorve próximo ao comprimento de onda de excitação do espectro Raman, este efeito deve ocorrer sempre que esta espécie se apresenta em maior quantidade. Desta forma, estas bandas foram atribuídas aos segmentos aromáticos presentes nas cadeias poliméricas. Assim, as bandas em 1492 ,

1465, 1476 e 1461 cm^{-1} podem ser consideradas características da espécie cátion radical e as bandas 1466, 1465, 1428 e 1430 cm^{-1} da espécie dicátion.

Com o objetivo de confirmar os resultados discutidos anteriormente foi obtido os espectros Raman *ex situ*, Figura 3.13, para o filme em $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ a 5 °C que após redução eletroquímica em potencial de -1,70V por sessenta segundos, foi denominado reduzido.

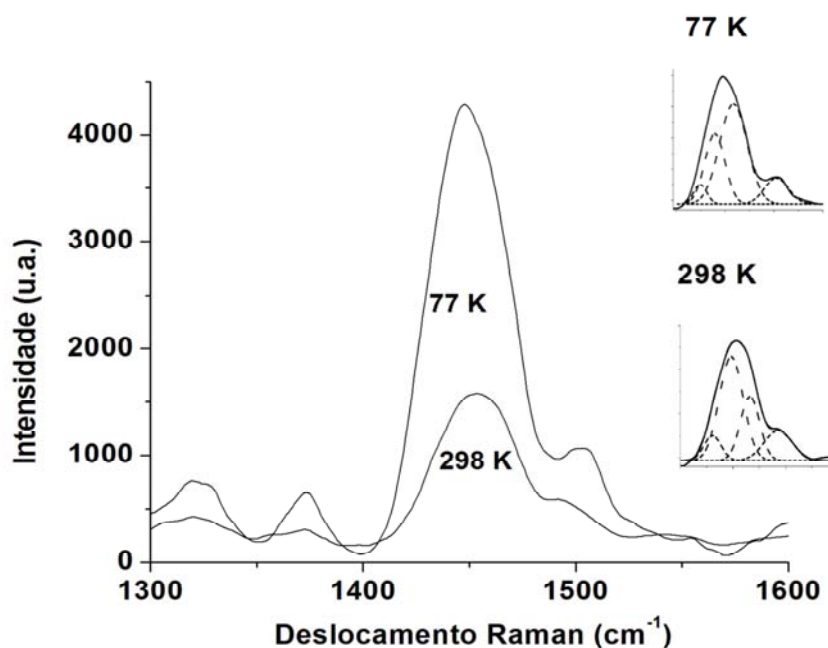
Figura 3.13 – Espectro Raman *ex situ* do filme em LiClO_4 a 5 °C reduzido eletroquimicamente em potencial de -1,70 V, $\lambda = 532 \text{ nm}$.



O espectro da Figura 3.13 apresentou uma forte intensificação no Raman, confirmando que neste comprimento de onda de excitação ocorre a absorção do segmento aromático do anel tiofênico, favorecendo o espectro Raman ressonante. As bandas observadas foram semelhantes as caracterizadas por Louarn et al. (1993). As frequências em 722, 1094, 1160, 1372, 1450 e 1522 cm^{-1} foram atribuídas à deformação C-S-C, estiramento $\text{C-C}_{\text{substituinte}}$, estiramento C-C entre anéis, estiramento C-C_{anel} , estiramento simétrico C=C_{anel} e estiramento assimétrico C=C_{anel} , respectivamente.

Com o objetivo de entender se o comportamento a baixas temperaturas se deve a mudanças estruturais nos materiais, foram obtidos os espectros Raman em duas temperaturas. Na Figura 3.14 foram apresentados os espectros Raman à temperatura de nitrogênio (77 K) e a de retorno desta amostra à temperatura ambiente (298 K).

Figura 3.14 – Espectros Raman dos filmes como preparados de P3OT, em destaque a 77 K e 298 K, $\lambda = 532$ nm.

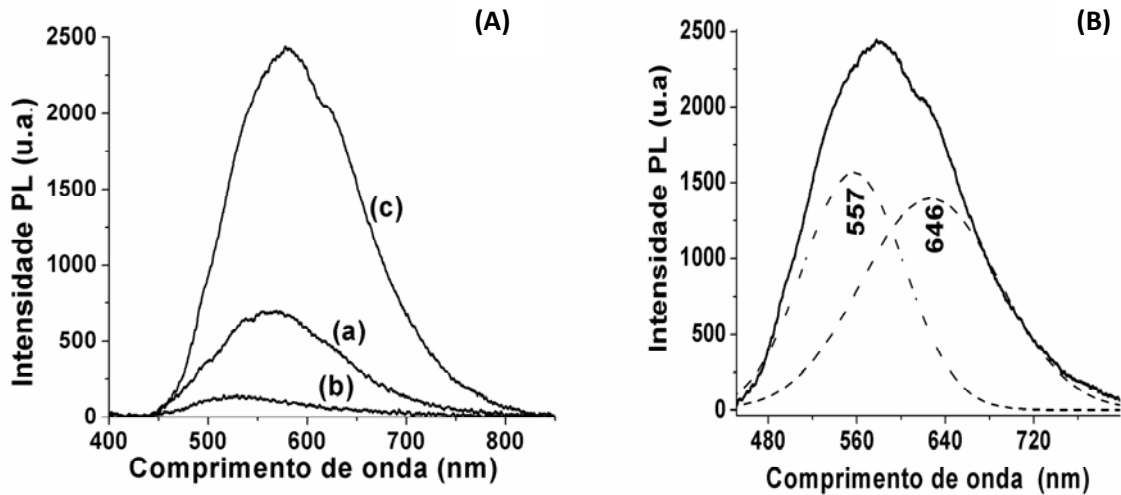


Para o espectro do P3OT, nas duas temperaturas, foi observada uma banda alargada entre 1400-1580 cm^{-1} . Com a deconvolução desse espectro, a 77 K, demonstrado no detalhe da Figura 3.14, pode ser verificada a contribuição do estiramento simétrico $\text{C}=\text{C}_{\text{anel}}$ para as formas aromáticas, quinônica e semiquinônicas do anel tiofênico, com as bandas em 1423, 1438 e 1457 cm^{-1} , respectivamente. Foi posteriormente verificado que a amostra após retornar a temperatura ambiente, teve uma queda na intensidade da banda em 1457 cm^{-1} , demonstrando assim a redução da forma cátion radical na matriz polimérica.

3.3.4.3 Espectroscopia de fotoluminescência

A Figura 3.15 mostra os espectros PL de P3OT para os filmes como preparado, oxidado e desdopado, o filme como preparado apresentou intensidade maior do que o oxidado, indicando que as espécies presentes no filme oxidado podem estar causando a estabilização do radical cátion desfavorecendo o processo de recombinação. E para o filme desdopado quimicamente foi observado o aumento da luminescência, a Figura 3.15 (B) mostra espectros da deconvolução do filme desdopado, em que foram observadas duas bandas e que o valor máximo do espectro PL foi observado em 626 nm.

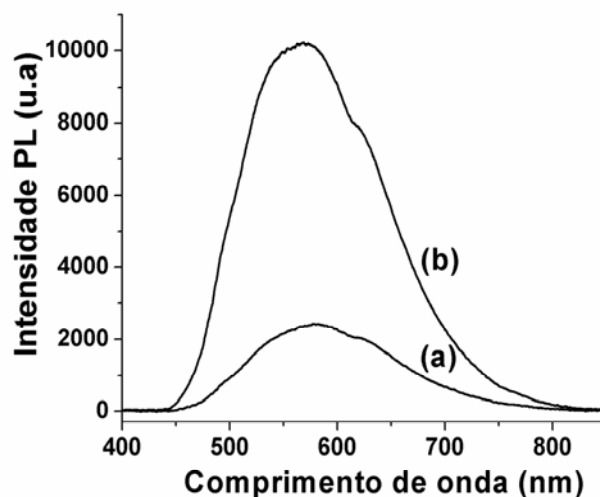
Figura 3.15 – Espectro PL do P3OT filme (A), sendo (a) como preparado, (b) oxidado e (c) desdopado e no (B) a deconvolução do filme (c) desdopado. Laser de diodo com linha de emissão 405 nm e potência de 15 mW.



Singh et al., (2006) demonstraram o espectro de P3OT puro, isto é, o espectro de P3OT que tem a sua estrutura constituída por cadeias intactas, apresentando a banda centrada a 640 nm, enquanto Wang et al. (1996) apresentou um espectro de PL, onde, além da banda principal em 642 nm, uma pequena banda aparece em 575 nm, cuja origem não foi explicada. O espectro da amostra desdopada em Therézio (2009) demonstrou bandas de emissão centradas em 575 e 640 nm para P3OT, valores bem próximos ao encontrado neste trabalho de 557 e 646 nm, e para a banda em 575 nm esta foi atribuída à formação de cadeias mistas, compostas por estruturas quinônicas e aromáticas, nas cadeias do filme polimérico sintetizado pela técnica electroquímica. E a banda em 640 nm foi atribuída a forma aromática com estrutura mais estável e cadeias poliméricas mais longas.

A Figura 3.16 mostra os espectros de PL do P3OT desdopado antes (a) e depois (b) de 10 minutos de irradiação com laser, nos espectros foi observado o aumento inesperado da intensidade de PL do filme em função do aumento do tempo de irradiação com laser.

Figura 3.16 – Espectro PL do P3OT do filme preparado e após desdopado em NH_4OH em (a) 0, (b) 10 minutos.



Foi comentado anteriormente que o espectro Raman do P3OT desdopado teve um aumento de intensidade, provavelmente, devido ao efeito de fluorescência. Em geral, o aumento da fluorescência do polímero foi observado nas amostras submetidas a fotoirradiação sendo isso explicado por um modelo que prevê a criação de um perfil de energia ao longo da espessura do filme, devido ao processo de fotodegradação das cadeias do polímero. Neste caso, a excitação foi transferida a partir de segmentos mais conjugados para menos conjugados, e o processo de transferência conduz a uma alta fotoluminescência. (LOPEZ -ELVIRA et al., 2011).

Singh et al., (2006) observaram para os P3ATs que a intensidade da banda de emissão de luminescência aumentou com a natureza da cadeia alquílica, mas que este fato, pode ser influenciado por um processo fotoquímico. Tal como verificado por Yoshino et al., (1989) e Ohmori et al.,(1991) para os P3ATs, a intensidade da banda de emissão de luminescência aumentou consideravelmente com a natureza da cadeia alquílica destes materiais, sendo diretamente relacionada com o aumento do número de átomos de carbonos. Este aumento da intensidade foi explicado pelo confinamento dos transportadores das cadeias causada pelo comprimento da cadeia alquílica (YOSHINO et al., 1989; WANG et al., 1996), o que favorece a recombinação dessa cadeia e, conseqüentemente, o aumento da intensidade de emissão.

3.3.4.4 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica

Considerando que os dados obtidos pela Espectroscopia Raman, a baixas temperaturas, podem ser explicados pela maior estabilidade da espécie cátion radical na matriz polimérica, foram obtidos os espectros EPR dos filmes para quantificar este efeito.

Na Tabela 3.3 foram apresentados os valores de g , largura de linha (ΔH) e a quantidade de espécies paramagnéticas/grama de amostra (N), obtidos dos espectros EPR das amostras do P3OT a 298 e 77 K dos filmes como preparados.

Tabela 3.3 – Valores g , largura de linha (ΔH) e de quantidade de espécies paramagnéticas/grama de amostra (N) para o P3OT a 298 e 77 K.

FILME	289 K			77 K		
	N	g	ΔH	N	g	ΔH
P3OT	1.3×10^{18}	2.0027	5.2G	5.4×10^{18}	2.0093	6.3G

Na literatura as amostras foram obtidas na forma desprotonada (THEREZIO et al., 2011; DOS REIS et al., 2011), buscando obter os dados elétricos, ópticos e referentes à estabilidade destas espécies na matriz polimérica, na forma sem cargas e na ausência do contra-íon dopante. Considerando os resultados obtidos preliminarmente, os materiais como preparados podem conter segmentos carregados positivamente nas formas cátion radical e dicátion do anel tiofênico, estabilizados pelo dopante (ClO_4^-).

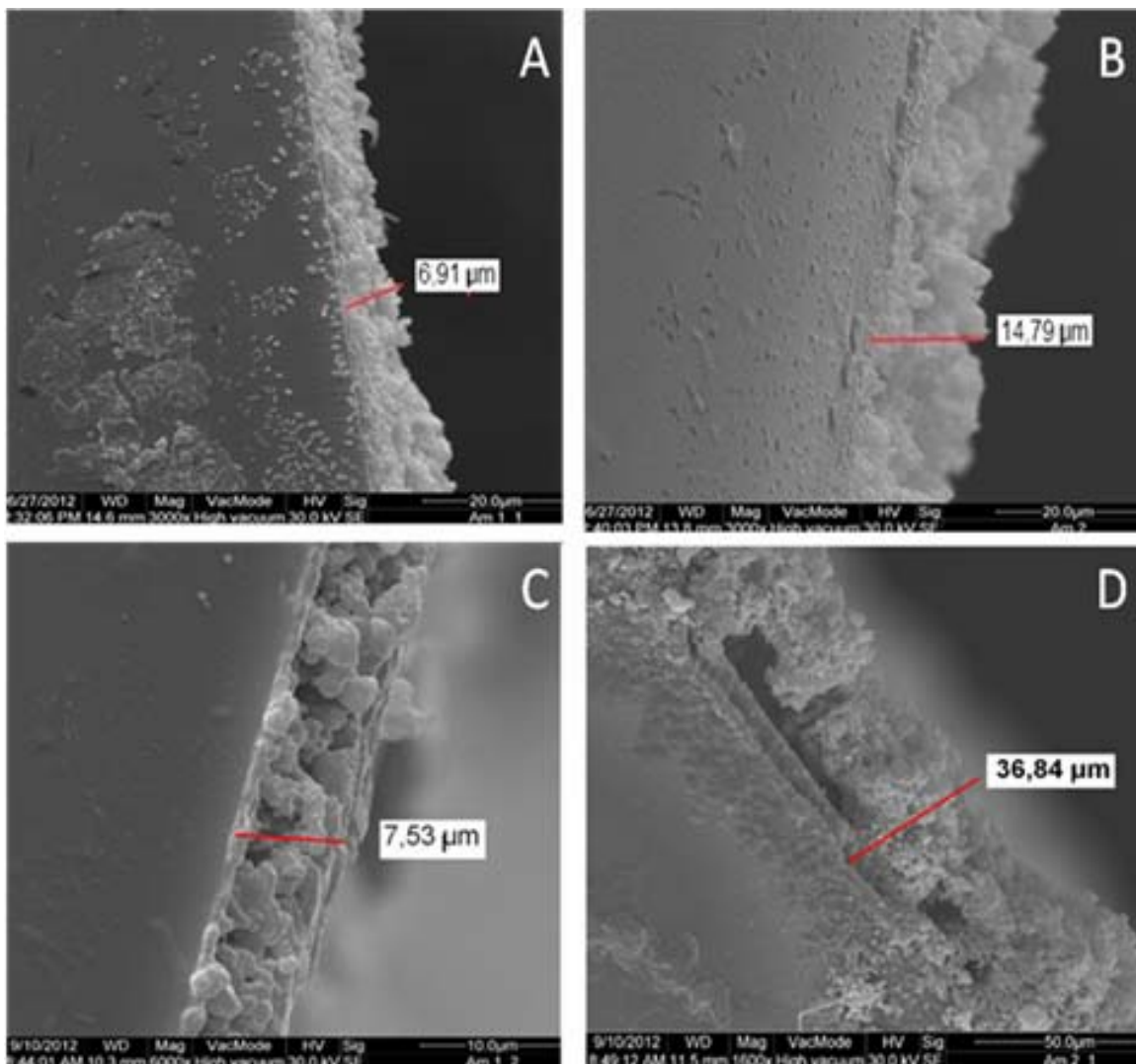
Os valores de g encontrados neste trabalho foram muito próximos dos resultados obtidos na literatura (THEREZIO et al., 2011; DOS REIS et al., 2011), podendo inferir que o sinal está associado à espécie cátion radical presente na matriz polimérica do filme. Com a redução de 298 para 77 K, o sinal EPR do cátion radical presente no P3OT aumentou em, aproximadamente, 4 vezes. Este efeito possivelmente está associado à alta cristalinidade das cadeias dos P3AT a baixas temperaturas (SHABI et al., 2011) favorecendo a maior estabilidade do cátion radical nessas condições.

3.3.4.5 Microscopia eletrônica de varredura

Na Figura 3.17 foram apresentados resultados da espessura dos filmes do P3OT sintetizados em 0,100 mol L⁻¹ de LiClO₄/ACN, (A) 18 °C e (B) 5 °C, e Et₄NBF₄/ACN (C) 18 °C e (D) 5 °C.

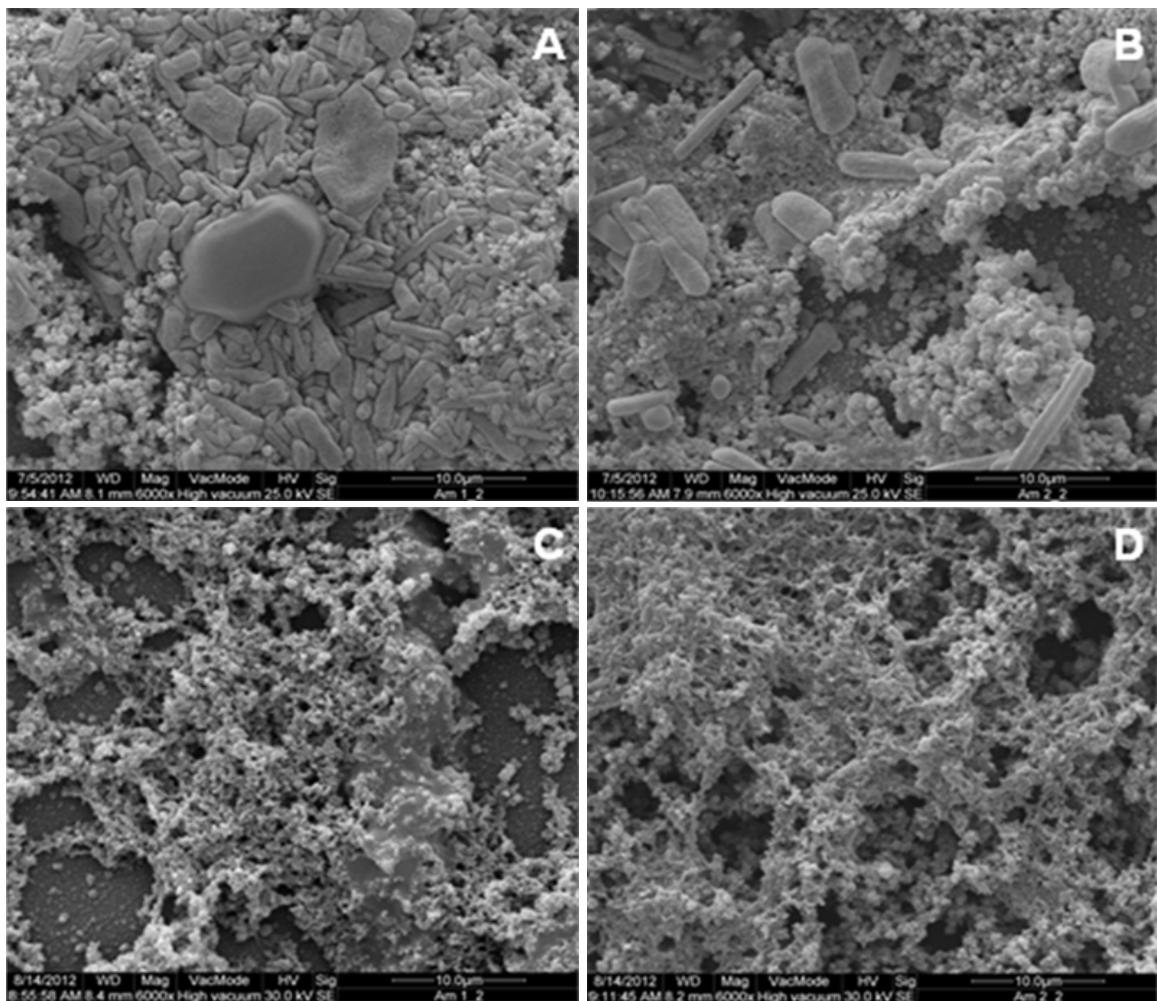
Foi observado que os filmes poliméricos formados nos dois eletrólitos e temperaturas apresentaram dimensões microscópicas, conforme verificado na literatura (NICHOLSON et al., 2004; CERVANTES et al., 2012). Os filmes sintetizados a 18 °C apresentaram espessuras de 14-37 µm e a 5 °C dimensões de 7-9 µm, essa diferença nas dimensões dos filmes sintetizados em diferentes temperaturas demonstrou a importância de estudar tal variável na polimerização desses filmes.

Figura 3.17 – Espessura dos filmes como preparados de P3OT sintetizados em LiClO₄/ACN a (A) 5 e (B) 18 °C, em Et₄NBF₄/ACN a (C) 5 e (D) 18 °C, com aumento de até 6000x.



Para melhor compreender a interferência da natureza do eletrólito e temperatura de síntese na morfologia dos filmes formados, foram obtidas as imagens das amostras como preparadas em eletrólitos $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ e $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$ a 5 e 18 °C, demonstrado na Figura 3.18.

Figura 3.18 – Imagens geradas por MEV dos filmes como preparados de P3OT sintetizados em $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ a (A) 18 e (B) 5 °C; em $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$ a (C) 18 e (D) 5 °C, com aumento de 6000x.



Nas imagens o polímero foi representado por partículas em forma de bastonete com diferentes dimensões, o que caracterizou o filme como sendo não homogêneo. Esses filmes se destacaram por serem partículas longas e comportaram-se de modo tal que o crescimento da cadeia resultou em aglomerados. Essa aglomeração pode estar associada ao crescimento tridimensional com morfologia contendo quantidade substancial de espaços vazios (VILLAREAL et al., 2001).

Conforme observado nas imagens, os filmes gerados em $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ a 5°C , Figura 3.18 (A), e em $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$ a 18°C , Figura 3.18 (D), foram caracterizados pelo alto grau de interação entre as suas partículas, que pode ser responsável pela formação de partículas maiores através da fusão de partículas menores observados na Figura 3.18 (A). E os filmes em $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ a 18°C , Figura 3.18 (B), e em $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$ a 5°C , Figura 3.18 (C) demonstraram, através das suas imagens, uma menor aglomeração e maior espalhamento dos polímeros na extensão do filme. Por meio da MEV possível observar a diferença do crescimento das cadeias poliméricas na extensão do filme em diferentes eletrólitos e temperaturas.

3.4 CONCLUSÃO PARCIAL

Neste capítulo, os filmes sintetizados em diferentes condições de síntese foram caracterizado por VC, os filmes a 5°C apresentaram picos de oxidação e redução alargados demonstrando a presença de maior quantidade de espécies em diferentes estados de oxidação. As medidas de refletância colaboraram para a identificação das formas aromática, cátion radical e dicátion presentes na matriz polimérica e nos espectros Raman foi possível comprovar a influência das diferentes condições de síntese na estabilização dessas formas ao longo da cadeia polimérica. Por meio da MEV, foi comprovado que os filmes são microscópicos, heterogêneos e os filmes a 5°C apresentaram menor espessura, foi possível visualizar um crescimento tridimensional de modo desigual devido às variáveis aplicadas na síntese. Assim, foi comprovado que a temperatura de síntese e a natureza do eletrólito são variáveis experimentais importantes tanto para a morfologia do filme quanto para a fixação da espécie cátion radical ao longo da cadeia polimérica.

4 ESTUDO DA FOTODEGRADAÇÃO DO POLI(3-OCTILTIOFENO) POR ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINESCÊNCIA E RAMAN

4.1 INTRODUÇÃO

Os polímeros conjugados têm recebido atenção considerável devida à sua elevada condutividade, sob a forma oxidada, e devido à suas propriedades semicondutora e de luminescência sob a forma pristina (ABDOU et al., 1997). Dentre esses polímeros, os poli(3-alquiltiofenos), P3ATs, são polímeros orgânicos formados por estruturas conjugadas, o que aos mesmos confere características de condução, luminescência e cromismo (ZARGOSCA et al., 1999). Devido esses materiais possuírem alta estabilidade térmica e química, podem ser aplicados em condutores elétricos, dispositivos orgânicos emissores de luz (OLEDs), células fotovoltaicas poliméricas, baterias recarregáveis (LI & ALBERY, 1991; SINGH et al., 2005; CERVANTES et al., 2012; COOK et al., 2012) e transistores orgânicos (HOU et al., 2006; PANG et al., 2007). Os materiais eletrônicos formados por esses polímeros são potencialmente mais baratos, leves e flexíveis do que os seus homólogos inorgânicos (COOK et al., 2012).

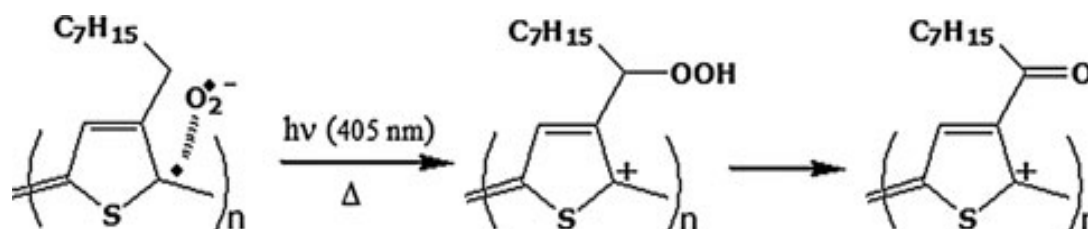
Semelhante a outras macromoléculas conjugadas, os P3ATs têm baixa estabilidade fotoquímica, o que leva a uma redução da sua vida operacional. Assim, o tempo de vida e estabilidade de semicondutores orgânicos é um desafio a superar, pois é necessário que os dispositivos desenvolvidos a partir destes materiais tenham durabilidade para uso comercial. Estudos sobre o comportamento de degradação do polímero em dispositivos eletrônicos são importantes, já que esse processo resulta da interação de polímeros semicondutores com a luz solar (MANCEAU et al., 2009 ; COOK et al., 2012). Diante disso, vem se desenvolvendo um amplo estudo envolvendo modificações nos P3ATs e seus derivados que podem favorecer a aplicação desses polímeros nas áreas de óptica, eletrônica e eletroquímica (FALL et al., 2005; HOU et al., 2006; LIESA et al., 2006).

Manceau et al., (2009) submeteu filmes de poli(3-hexiltiofeno) P3HT a irradiação de luz ou a degradação térmica em atmosfera ambiente obtendo dados que permitiram propor um mecanismo de degradação que representou a formação das espécies oxidativas devido à impacto de luz ou de calor sobre a matriz de polímero. A degradação de polímeros conjugados é apoiada por estudos da oxidação, via formação radical em que esses polímeros desprovidos de um par de elétrons de ligação (um dos dois elétrons em uma ligação

covalente), tornando-se radicais e podendo reagir com o oxigênio do ar resultando em cadeias laterais oxigenadas (MANCEU et al., 2009; HINTZ et al., 2011; COOK et al., 2012).

Alguns autores afirmam que o oxigênio não é o principal produto intermediário no processo de degradação, esse pode ocorrer sobre a fotooxidação térmica (HINTZ et al., 2011; MADSEN et al., 2012). A Figura 4.1 representa o mecanismo de degradação proposta para os P3ATs, parcialmente oxidado em LiClO_4 , devida a ação do laser e variação de temperatura em presença de oxigênio com base na literatura e trabalhos anteriores (COOK et al., 2012; MANCEU et al., 2009; HINTZ et al., 2011; SHOUBIN et al., 2012; MAIA et al., 2013).

Figura 4.1 – Representação da oxidação da cadeia alquímica lateral do P3OT do polímero com oxigênio (BENTO et al., 2014).



Neste capítulo foi discutido o processo de degradação por meio da foto-oxidação térmica com e sem vácuo do Poly(3-octylthiophene-2,5-diyl), depositado por casting sobre placa de vidro, e do P3OT sintetizado eletroquimicamente em placa de platina. A estabilidade dos segmentos cátion radical e dicátion foi estudada com intensidade de irradiação da fotoluminescência com variações de 300 a 10K e de 0 a 200 min com o objetivo de compreender as modificações na estrutura da cadeia polimérica e a dependência da intensificação da fotoluminescência com as variáveis de temperatura e tempo e os polímeros obtidos foram caracterizados por espectroscopia de Fotoluminescência e Raman.

4.2 MATERIAL E MÉTODOS

4.2.1 Reagentes

O monômero, 99% 3-octiltiofeno e o polímero 99% Poly(3-octylthiophene-2,5-diyl) foram fornecidos pela Aldrich e usados como recebido. Como eletrólito de suporte foi utilizado o 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.

4.2.2 Deposição do P3OT Sintetizado Eletroquimicamente

Para a síntese do filme polimérico de P3OT sintetizado eletroquimicamente foram utilizados como eletrodos de trabalho e auxiliar, placas de platina. A área do eletrodo de trabalho recoberto com o filme foi mantida constante em $3,0 \text{ cm}^2$. O potencial foi determinado com referência ao Ag/AgCl, utilizando solução eletrolítica de $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ LiClO₄/ACN.

Foi preparado o filme com $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ do monômero do 3-octiltiofeno. A síntese foi realizada aplicando potencial de $1,75 \text{ V}$, por 420 s a 18°C em $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ LiClO₄/ACN. O filme como obtido foi imerso em hidróxido de amônio (NH₄OH) por 3 minutos para redução química e lavado em água destilada. Esse foi designado como Poli(3-octiltiofeno) sintetizado eletroquimicamente (P3OT-E).

4.2.3 Deposição do P3OT Sintetizado Quimicamente

O Poly(3-octylthiophene-2,5-diyl) foi dissolvido em clorofórmio e depositado por casting sobre placa de vidro. Esse filme foi designado como Poli(3-octiltiofeno) obtido quimicamente (P3OT-Q).

4.2.4 Caracterização Espectroscópica

4.2.4.1 Espectroscopia de fotoluminescência

Os espectros de PL a 298 K foram obtidos usando como fonte de excitação Laser de Ar⁺ com linha de emissão 405 nm , potência de 15 mW , marca Laser line, e registrados usando um monocromador $0,5 \text{ m}$, um fotomultiplicador GaAs e um amplificador síncrono (“lock-in”) modelo RS510 (Stanford).

As medidas de fotoluminescência com variação de temperatura de 0 a 300 K foram realizadas em criostato de ciclo fechado de hélio. O sistema de detecção foi através de um miniespectrômetro USB4000 da Ocean Optics. Todas as análises foram realizadas pelo Laboratório de Óptica e Optoeletrônica do Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina.

4.2.4.2 Espectroscopia Raman

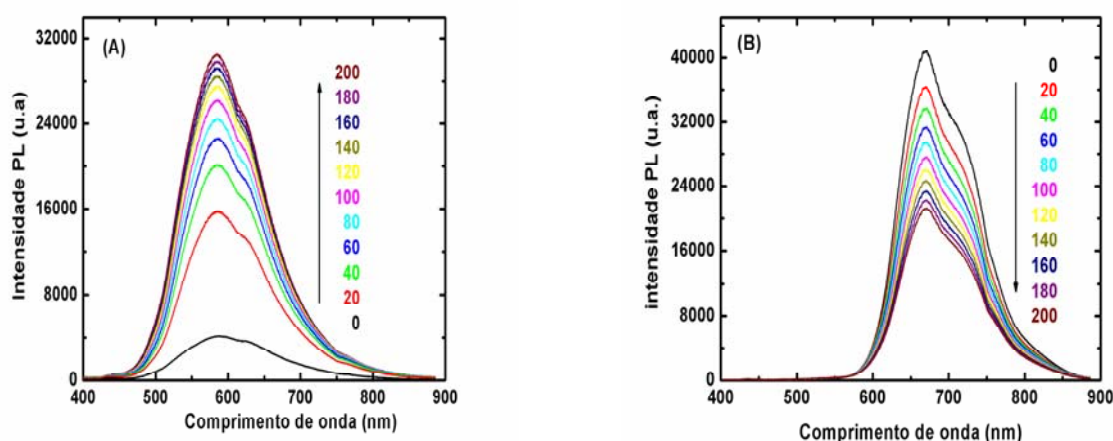
Os espectros Raman foram obtidos por meio de um Espectrômetro Raman portátil Advantage532® da DeltaNu, excitando em 532 nm com resolução de 8 cm^{-1} . Foi utilizado o software NuSpec da DeltaNu, usando recursos de linha de base, para remover a fluorescência de fundo. Foi obtida a imagem da superfície do polímero utilizando a câmara instalada no equipamento.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 4.2 foram apresentados os espectros de fotoluminescência (PL), obtidos nas mesmas condições de irradiação e registro dos espectros do capítulo 3.2.3.5, dos polímeros P3OT-E sobre platina em $0,100 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4/\text{ACN}$ e o P3OT-Q, depositado por casting sobre placa de vidro, nos tempos de fotoirradiação de 0 a 200 min. Ambos os espectros foram obtidos a temperatura ambiente e sob vácuo da ordem de 10^{-5} Torr .

Foi observado que o comportamento com o tempo dos espectros para o P3OT-E apresentou aumento considerável na intensidade do sinal de PL, causado pela irradiação contínua no filme, em que foi observado um incremento de aproximadamente oito vezes na intensidade de emissão até o tempo de fotoirradiação de 200 min. Para o comportamento dos espectros PL do P3OT-Q, submetido às mesmas condições de temperatura, pressão e tempo de fotoirradiação, demonstrou um decréscimo de aproximadamente duas vezes na intensidade do sinal, como observado na Figura 4.2 (B).

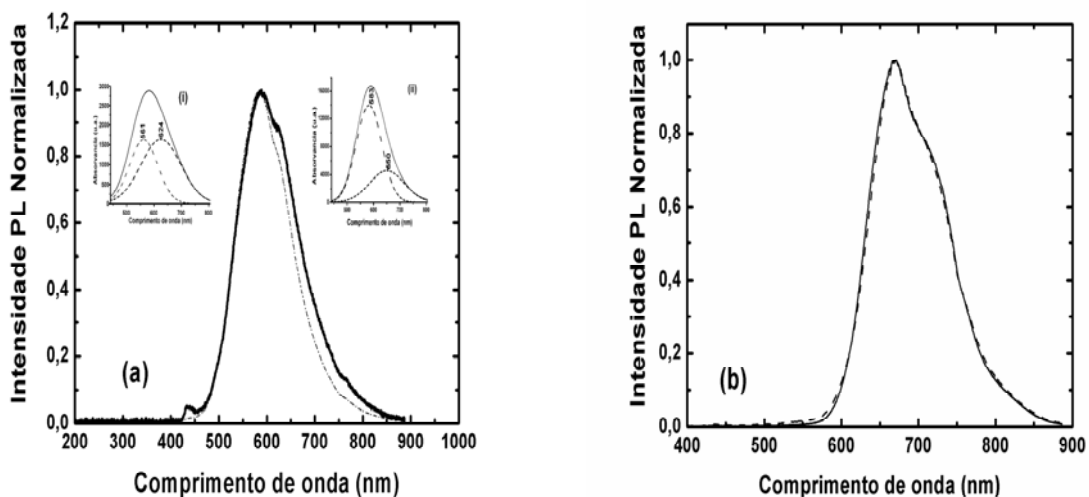
Figura 4.2 – Espectros de PL do tempo de fotoirradiação de 0 a 200 min dos filmes de (A) P3OT-E sintetizado eletroquimicamente e (B) P3OT-Q obtido quimicamente.



Na Figura 4.3 (A) foram comparados os espectros de PL (normalizados em intensidade) obtidos antes e depois de 200 min de fotoirradiação para o P3OT-E. No inset foram demonstrados os espectros deconvoluídos, o qual foi representado pela soma de duas bandas de emissão centradas em 583 nm e 650 nm, respectivamente (inset (i)). Essas bandas não sofreram deslocamento em comprimento de onda durante o processo de irradiação. Porém, foi observado 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, fazendo a mesma comparação entre as curvas de PL normalizadas do P3OT-Q, antes e depois de 200 min de fotoirradiação, não foi observada qualquer variação espectral, conforme mostrado na Figura 4.3 (B).

Figura 4.3 – Espectros PL normalizados obtidos antes (—) e depois (---) de 200 min de fotoirradiação de; (a) P3OT-E apresentando o inset dos espectros deconvoluídos em 583 e 650 nm, (i) antes e (ii) depois da irradiação por 200 min ; e (b) P3OT-Q.

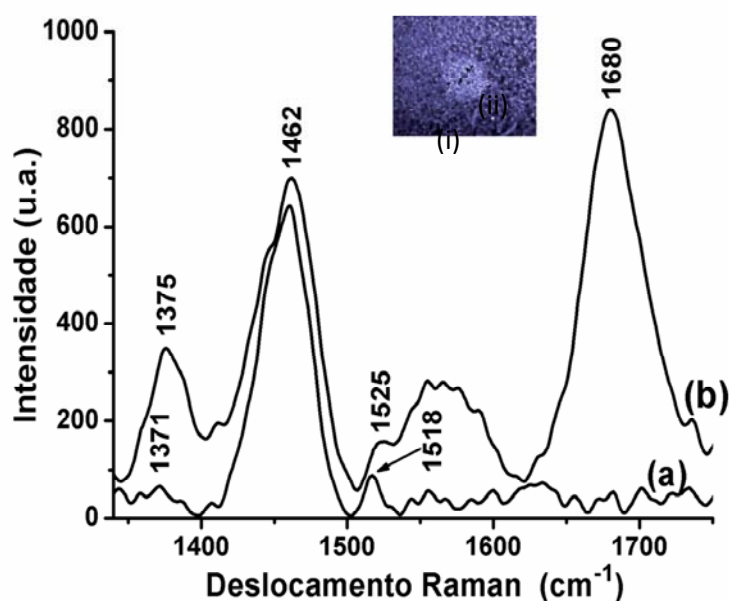


Com o objetivo de caracterizar o comportamento do P3OT-E com a irradiação contínua do laser, foram obtidos os espectros Raman na região de ação do laser e fora da região em que ocorreu a modificação na superfície do filme, conforme a Figura 4.4.

As bandas observadas para o filme fora da região de ação do laser apresentou as frequências em 1371, 1462 e 1518 cm^{-1} atribuídas aos $\nu(\text{C}-\text{C}_{\text{anel}})$, $\nu_s(\text{C}=\text{C}_{\text{anel}})$ e $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{C}_{\text{anel}})$, respectivamente, para o P3OT (Louarn et al., 1993). Para a região em que a

superfície do filme foi alterada, o espectro Raman apresentou a intensificação e deslocamento das bandas em 1371 para 1375 cm^{-1} , 1518 para 1525 cm^{-1} e o surgimento da banda em 1680 cm^{-1} . A presença das bandas intensas em 1375 e 1525 cm^{-1} observado anteriormente nos espectros dos filmes oxidados e relacionado à maior substituição pelos segmentos semi e quinônicos (cátion radical e dicátion) do anel tiofênico aromático (CERVANTES et al., 2012; BENTO et al., 2012; MAIA et al., 2013; DE SANTANA et al., 2013) e a presença da banda em 1680 cm^{-1} , característica do $\nu(\text{C}=\text{O})$ (MANCEU et al., 2009; MAIA et al., 2013), demonstrou que ocorreu uma degradação na estrutura do polímero após a irradiação e essa não ocorreu sobre a estrutura do anel e sim sobre a ramificação da cadeia (MANCEU et al., 2009).

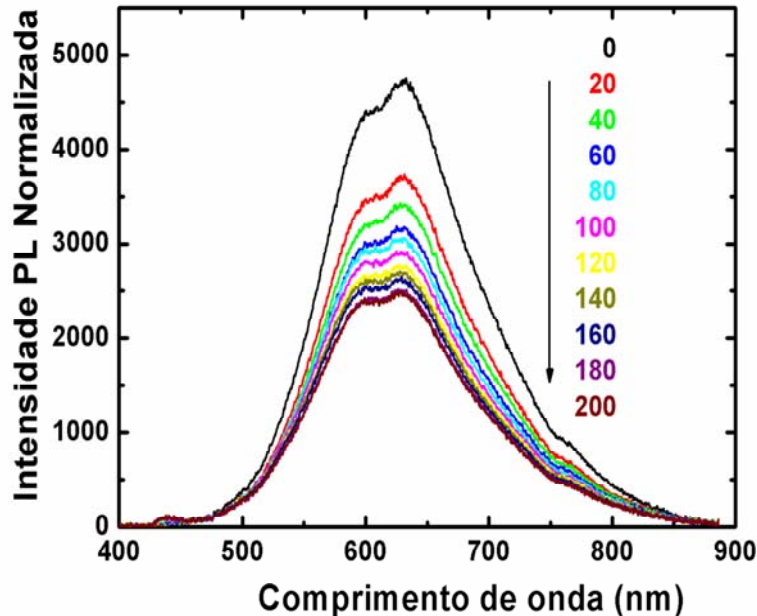
Figura 4.4 – Espectros Raman do P3OT-E (a) fora e (b) na região da modificação na superfície do filme. No Inset foram apresentadas : (i) na região de ação do laser e (ii) fora da região.



Para o espectro do P3OT-Q foram observadas as bandas características da forma pristina do anel tiofênico, conforme descrito por Louarn et al. (1993). Considerando o trabalho de Bento et al.(2012), em que foi observado que a temperatura da medida influenciou o comportamento dos espectros PL do filme de P3OT-E, foram obtidos os espectros PL a baixa temperatura com a irradiação laser.

Na Figura 4.5 foram apresentados os comportamentos dos espectros PL dos polímeros P3OT nos tempos de fotoirradiação indicados. Os espectros foram obtidos mantendo a temperatura em 10 K e sob vácuo da ordem de 10^{-5} Torr.

Figura 4.5 – Espectros PL do comportamento com o tempo de fotoirradiação das amostras de P3OT-E obtidos a 10 K.

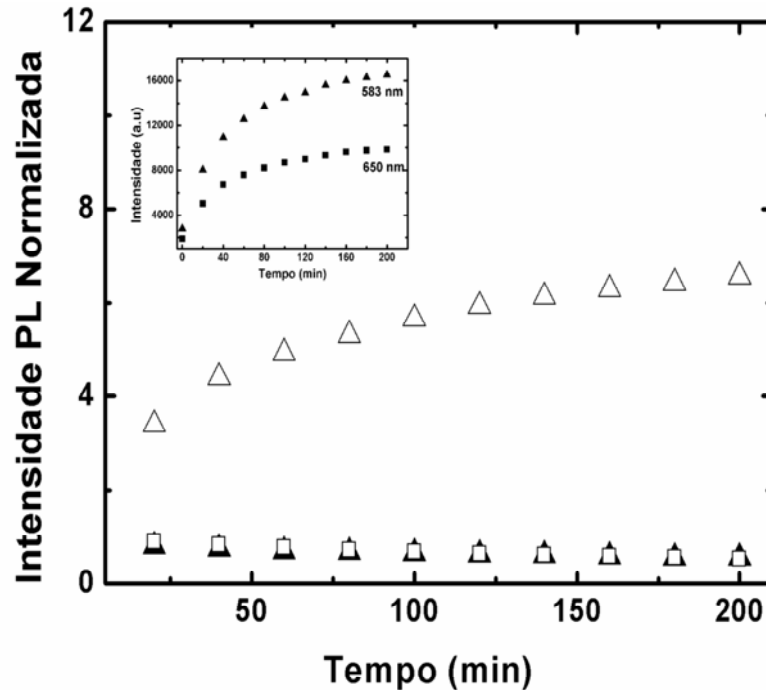


Diferentemente do comportamento apresentado nas medidas realizadas à temperatura ambiente (conforme a Figura 4.3(a)), a 10 K a intensidade de PL do filme de P3OT-E diminuiu com a incidência do laser, sendo que no intervalo de 200 min de irradiação, a intensidade caiu aproximadamente pela metade do seu valor inicial.

A Figura 4.6 apresenta um resumo da variação da intensidade integrada da PL para os filmes de P3OT-E e P3OT-Q em função do tempo de irradiação laser. Também foi incluída a variação da intensidade de PL para o filme de P3OT-E mantido a 10 K. No inset foi apresentado o comportamento da intensidade das bandas centradas em 583 nm e 650 nm que compõem o espectro de PL do P3OT-E a temperatura ambiente.

Foi observado que o P3OT-E apresenta o comportamento de intensificação do sinal de fotoluminescência. Observa-se que a banda relativa aos segmentos quinônicos do P3OT (THERÉZIO et al., 2011; DOS REIS et al., 2011; BENTO et al., 2012; MAIA et al., 2013) em 583 nm, possui um maior aumento de intensidade com a fotoirradiação, quando comparada com a banda relativa aos segmentos do anel tiofênico em 650 nm. Essa diferença explica a aparente atenuação da PL no lado de maiores comprimentos de onda devido à ação do laser, como indicado na Figura 4.4 (a).

Figura 4.6 – Curvas de Intensidade integrada obtida dos espectros de PL dos diferentes P3OTs com o tempo da evolução das bandas (\blacktriangle)P3OT-E a 10 K e (\triangle) P3OT-E a temperatura ambiente e (\square)P3OT-Q a 10K. No destaque foi apresentado o comportamento da intensidade das bandas em 583 nm e 650 nm que compõem o espectro de PL do P3OT-E a temperatura ambiente.



4.4 CONCLUSÃO PARCIAL

Considerando os dados obtidos pela técnica PL para o P3OT-E, em que as bandas relativas aos segmentos dicátion e aromáticos sofreram alterações de intensidade nas condições de temperatura ambiente e sob vácuo, e a 10 K o comportamento foi semelhante ao do espectro PL da P3OT-Q pela fotoirradiação, as variações nas emissões destes materiais podem ser entendidas pela mudança na energia de ressonância das cadeias do cátion radical sendo desestabilizadas para a forma dicátion e aromática. Esse resultado pode ser sustentado considerando que pela técnica Raman, as espécies semi e quinônicas (cátion radical e dicátion) estão presentes em maior quantidade na matriz do P3OT-E do que no P3OT-Q. Foi verificado que a degradação do polímero P3OT-E, nas condições desse estudo, pode ser controlada e ocorreu sobre a ramificação, considerando os mecanismos descritos na literatura.

5 ESTUDO DAS CARACTERÍSTICAS ÓPTICA E ELÉTRICA DOS COPOLÍMEROS COM P3OT E PDFA.

5.1 INTRODUÇÃO

Com o objetivo de adicionar um copolímero como material doador ou acceptor ao dispositivo, este capítulo buscou caracterizar e avaliar a influência das espécies cátion radical, dicátion e aromática como segmentos na cadeia do material a ser aplicado. Os copolímeros foram sintetizados eletroquimicamente a partir dos homopolímeros P3OT e PDFA em diferentes condições de síntese (NICHOLSON et al., 2004).

A PDFA foi escolhida por apresentar boa propriedade redox, comportamento eletrocromico e estabilidade ambiental (DE SANTANA et al., 1998; PALANIAPPAN et al., 2011) e o P3OT devido a sua boa estabilidade química a qual produzem interfaces estáveis com eletrodos metálicos utilizados em eletrônica, além de características como o termocromismo, solvatocromismo (FENG et al., 2007) e propriedades eletrônicas ajustáveis (FENG et al., 2007; CERVANTES et al., 2012). Os filmes deste estudo foram caracterizados utilizando voltametria cíclica (VC), ressonância paramagnética eletrônica (RPE) 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) foram determinados devido a sua importância na eficiência e construção dos dispositivos eletrônicos orgânicos.

5.2 MATERIAL E MÉTODOS

5.2.1 Reagentes

O monômero, 99%, 3-octiltiofeno ($C_{12}H_{20}S$) foi fornecido pela Aldrich e usado como recebido, a difenilamina ($(C_6H_5)_2NH$) fornecida por Allkimia Ltda, como eletrólito de suporte foi utilizado o 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, hidróxido de amônio (NH_4OH) e o éter de petróleo (99,8%), fornecida por Labsynth Ltda, 99,8%. A difenilamina ($(C_6H_5)_2NH$), fornecida por Allkimia Ltda, foi recristalizada três vezes em éter de petróleo, fornecida por Labsynth Ltda, 99,8%.

5.2.2 Recristalização da Difenilamina

Para a obtenção de uma forma mais pura foi necessária a recristalização da DFA, por meio da adição de 10 mL de éter de petróleo, em béquer de 25 mL sob agitação mecânica com barra magnética, modelo MQAMA-302 da Microquímica por 15 minutos a 30°C. Em seguida foram adicionados pequenos cristais da DFA sólida ao éter de petróleo no béquer. Após completamente homogeneizada, a DFA permaneceu em temperatura ambiente por mais 15 minutos até o surgimento de novos cristais, essa solução foi filtrada em papel filtro, separando a DFA sólida purificada do éter de petróleo. Esse processo foi repetido por três vezes obtendo a DFA com uma coloração branca intensa.

5.2.3 Síntese Eletroquímica e Voltametria Cíclica

Na tabela 5.1 foram descritas as concentrações de cada síntese, a polimerização e copolimerização. Foram sintetizados dois homopolímeros: por VC o filme de PDFA; por Cronoamperometria (CA) o P3OT. E o copolímero por CA, o filme da mistura solução 5:1 de 3OCT e DFA (P3OT/PDFA). Todos os filmes foram sintetizados a 5 e 18°C e após as caracterizações foram reduzidos quimicamente (desdopados) em solução concentrada de NH₄OH durante 60 s e lavadas em água destilada para completa remoção do eletrólito. As curvas de corrente *versus* tempo e os voltamogramas cíclicos foram obtidos a 50 mV s⁻¹.

Tabela 5.1 – Síntese dos homopolímeros e copolímeros

Homopolímeros e Copolímeros	Concentração (mol L ⁻¹)		CA	Voltametria cíclica DFA
	DFA	3OT		
PDFA	0,100			0,60-1,20-0,50- 0,60V/30 Ciclos
P3OT		0,040	1,70 V – 480 s	
P(DFA-co-3OT)	0,100	0,040	1,70 V – 480 s	0,60-1,20-0,50- 0,60V / 20 Ciclos
Mistura (P3OT/PDFA)	0,020	0,100	1,75 V – 600 s	

5.3 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA

A Caracterização espectroscópica foi realizada de maneira idêntica a descrita no capítulo 3 (páginas 45 a 48).

5.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.4.1 Potencial de Oxidação e Potencial de Ionização

Na Tabela 5.2 foram apresentados os potenciais de oxidação (E_{ox}), obtidos dos voltamogramas cíclicos dos homo e copolímeros, a 5 e 18 °C, nas mesmas condições de síntese do capítulo 3. Destes valores foram determinados os potenciais de ionização (I) de cada material. Considerando a interface eletrodo/polímero própria de um dispositivo orgânico, espera-se que um eletrodo (normalmente de alta função trabalho em relação ao nível de vácuo, por exemplo, ITO, de 4,8-5,0 eV) (LI et al., 2008; MAIA et al., 2012) injete buracos no nível de energia HOMO dos materiais poliméricos, processo este responsável por parte da eficiência do dispositivo.

Foram observados que ocorreram poucas variações de I para os homopolímeros em relação às diferentes sínteses nas duas temperaturas e que o E_{ox} da PDFA não influenciou os valores obtidos para os copolímeros.

Para os copolímeros a 18 °C os valores de I foram maiores que a 5 °C em relação aos homopolímeros, para o P3OT, sintetizado a 18 °C, foi de 5,12 eV, para o P(DFA-co-3OT) de 5,12 eV, e para a mistura P3OT/PDFA, 5,18 eV e a 5 °C, não variou significativamente.

Tabela 5.2 – Valores de potencial de ionização (I), obtidos a partir dos potenciais de oxidação (E_{ox}) dos voltamogramas cíclicos, para os homopolímeros e copolímeros sintetizados a *5 e **18 °C.

	* E_{ox} (V vs Ag/AgCl)	* I (eV)	** E_{ox} (V vs Ag/AgCl)	** I (eV)
PDFA	0,40	4,80	0,40	4,80
P3OT	0,70	5,10	0,72	5,12
P(DFA-co-3OT)	0,67	5,07	0,78	5,18
Mistura P3OT/PDFA	0,70	5,10	0,78	5,18

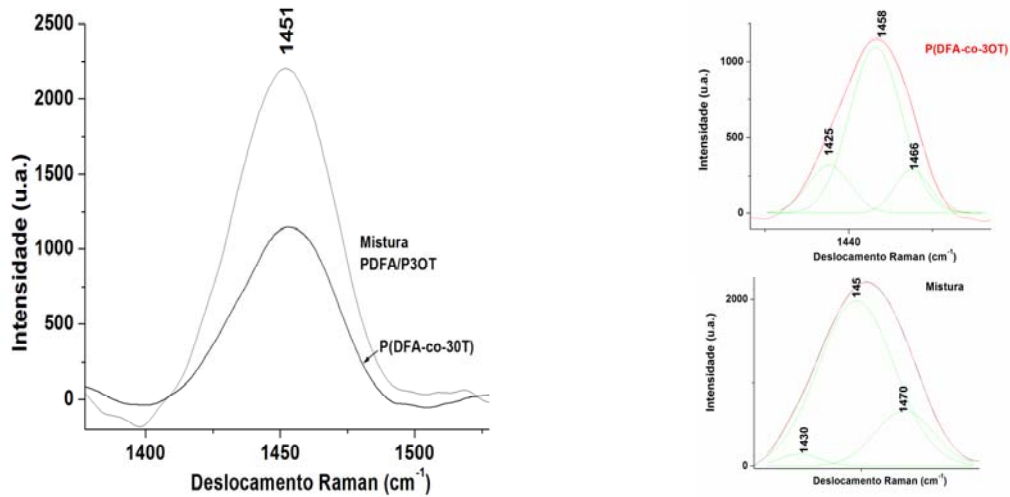
Diante dos resultados obtidos, foi possível variar o valor de I dos homopolímeros por meio da copolimerização e constatar a influência da temperatura de síntese do material. Estes valores de I encontrados podem ser úteis em diferentes interfaces eletrodo/polímero, considerando os valores distintos de função trabalho existentes para metais e ITO (JANIETZ et al., 1998; LI et al., 2008), para os filmes, nas duas temperaturas, os valores de I ficaram entre 5,07-5,18 eV, próximos da função trabalho do Au.

5.4.2 Espectroscopia Raman e PL dos Copolímeros

Com o objetivo de caracterizar as espécies que constituem os segmentos presentes nos copolímeros e homopolímeros, nas melhores condições da síntese eletroquímica do capítulo 3, foram obtidos os espectros Raman na radiação 532nm.

Na Figura 5.1 foram apresentados os espectros Raman dos copolímeros P(DFA-co-3OT) e mistura PDFA/P3OT como preparados a 18 °C. Foram consideradas nesta análise as frequências do estiramento simétrico $C=C_{\text{anel}}$, em que essas foram sensíveis a presença dos segmentos cátion radical, dicátion e aromáticos do anel tiofênico no espectro do P3OT conforme citado no capítulo 3 (LOUARN et al., 1993; CERVANTES et al., 2012; MAIA et al., 2012) . Na Figura 5.1 tanto no espectro do copolímero P(DFA-co-3OT) quanto no da mistura PDFA/P3OT surgiu uma banda intensa e alargada centrada em torno de 1451 cm^{-1} .

Figura 5.1 – Espectro Raman *ex situ* dos filmes copoliméricos como preparados a 18 °C da mistura PDFA/P3OT, P(DFA-co-3OT), em destaque as deconvoluções de cada filme, $\lambda = 532$ nm.



Os espectros Raman dos filmes P(DFA-co-3OT) e mistura PDFA/P3OT, apresentaram uma única banda assimétrica, como no caso do P3OT a 18°C. Essas foram deconvoluídas e apresentaram três bandas em 1430, 1452 e 1470 cm^{-1} e 1425, 1458 e 1466 cm^{-1} , respectivamente. As intensidades relativas das bandas em 1452 e 1458 cm^{-1} , observadas nos espectros dos copolímeros, foram maiores do que a considerada nos resultados obtidos pela deconvolução dos espectros do P3OT, em que estas frequências foram relacionadas à espécie dicátion (DE SANTANA et al., 1998). As bandas dos filmes P(DFA-co-3OT) e mistura PDFA/P3OT em 1430 e 1425 cm^{-1} e 1470 e 1466 cm^{-1} apresentaram baixa intensidade e foram atribuídas as cadeias aromáticas e cátion radical, respectivamente.

Assim pode ser considerado que a espécie dicátion encontra-se presente em maior quantidade na matriz quando comparada a do P3OT, esses resultados são importantes para explicar as alterações nas propriedades ópticas do copolímero em relação aos homopolímeros, pois Cheng et al.(2009) afirmaram que ao longo da matriz existem diferentes formas: aromática, cátion radical e dicátion, sendo que as duas últimas formas são energeticamente menos estáveis. Com a presença crescente das formas cátion radical e dicátion ao longo da matriz, ocorre a diminuição da energia de gap e resulta em melhoria das propriedades ópticas desejadas para estes materiais.

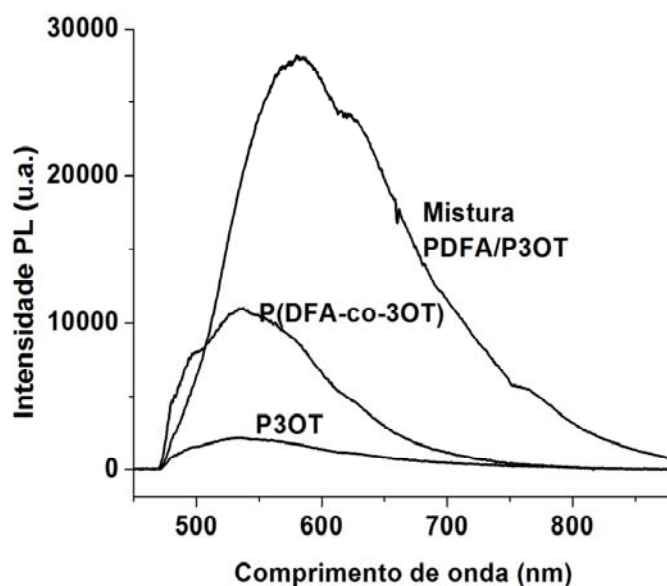
Com relação à PDFA foram observados segmentos cátion radical e dicátion relacionados a este composto na matriz copolimérica (SANTANA et al., 1998). Nos espectros Raman da P(DFA-co-3OT) e mistura PDFA/P3OT foram obtidas as bandas em 1207 e 1320

cm^{-1} , características do cátion radical da difenilbenzidina, além destas bandas foi observada a banda em 1368 cm^{-1} , característica da forma dicátion da difenilbenzidina.

Com o intuito de estudar a emissão dos copolímeros como preparados e comparar esse comportamento com os dos homopolímeros, visando uma possível aplicação em OLEDs, foram obtidos os espectros de Fotoluminescência (PL) destes materiais.

Na Figura 5.2 foram apresentados os espectros de PL dos homo e copolímeros como preparados a 18°C do P3OT, P(DFA-co-3OT) e mistura PDFA/P3OT, obtidos nas mesmas condições de irradiação e registro dos espectros do item 3.2.3.5. Pode ser destacado que a PDFA não apresentou espectro de emissão nas condições de obtenção dos espectros PL.

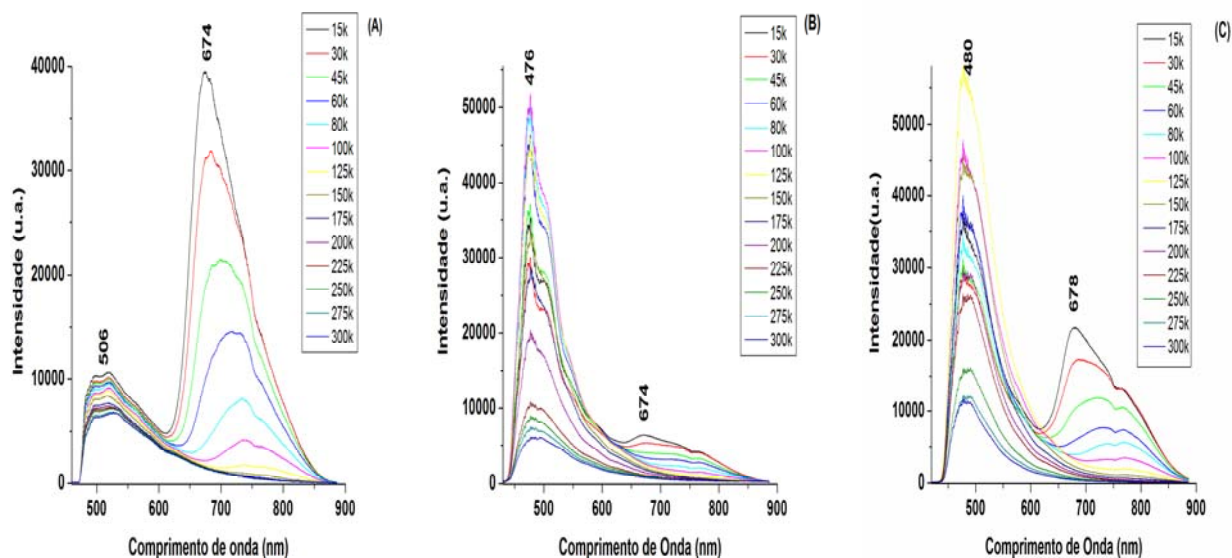
Figura 5.2 – Espectros de PL dos filmes, como preparado, do P3OT, P(DFA-co-3OT), mistura PDFA/P3OT a 18°C .



Os espectros de PL dos copolímeros apresentaram aumento significativo na intensidade da PL em relação ao P3OT. Considerando esses resultados em conjunto com os obtidos no Raman, pode ser proposto que ocorre para os copolímeros a maior substituição de segmentos aromáticos, pelos segmentos cátion radical e dicátion ao longo das cadeias.

Na Figura 5.3 foram apresentados espectros de PL dos homo e copolímeros em função da variação da temperatura de 15 a 300 K dos filmes como preparado.

Figura 5.3 – Espectros PL com a variação da temperatura dos filmes como preparado (A) P3OT, (B) P(DFA-co-3OT) (B)Mistura PDFA/P3OT.



Em todos os espectros a 300 K foram observadas bandas alargadas entre 450-650 nm, atribuídas às cadeias mistas formadas por segmentos aromáticos e quinônicos (THEREZIO et al., 2011; DOS REIS et al., 2011). Com o decréscimo da temperatura até 15 K houve um gradativo aumento da intensidade e deslocamento dessas bandas e o surgimento de uma banda intensa entre 650-900 nm para todas as amostras.

5.4.3 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

Considerando que os dados obtidos por PL e Raman, Figura 3.14 do capítulo 3, a baixas temperaturas, podem ser explicados pela maior estabilidade da espécie cátion radical na matriz polimérica, foram obtidos os espectros RPE para quantificar este efeito.

Na Tabela 5.3 foram apresentados os valores de g, largura de linha (ΔH) e a quantidade de espécies paramagnéticas/grama de amostra (N), obtidos dos espectros EPR do P3OT a 298 e 77 K dos filmes como preparados.

Tabela 5.3 – Valores g , largura de linha (ΔH) e de quantidade de espécies paramagnéticas/grama de amostra (N) para o P3OT a 298 e 77 K.

FILME	298 K			77 K		
	N	G	ΔH	N	G	ΔH
P3OT	1.3×10^{18}	2.0027	5.2G	5.4×10^{18}	2.0093	6.3G

Os valores de g encontrados foram próximos dos resultados obtidos na literatura (THEREZIO et al., 2011; DOS REIS et al., 2011), podendo inferir que o sinal está associado a espécie cátion radical presente na matriz polimérica dos homopolímeros. Com a redução da temperatura de 298 para 77 K o sinal RPE do cátion radical presente no P3OT aumentou em, aproximadamente, 4 vezes. Este efeito possivelmente está associado à alta cristalinidade das cadeias dos P3AT a baixas temperaturas (SHABI et al., 2011) favorecendo com que o cátion radical tenha maior estabilidade nessas condições.

Na literatura foram analisados os filmes obtidos na forma desdopada (THEREZIO et al., 2011; DOS REIS et al., 2011), buscando obter os dados elétricos, óticos e referentes à estabilidade destas espécies na matriz polimérica, na forma sem cargas e na ausência do contra-íon dopante e considerando os resultados obtidos neste estudo pode-se concluir que os filmes como preparados podem conter segmentos carregados positivamente nas formas cátion radical e dicátion do anel tiofênico, estabilizados pelo dopante (ClO_4^-).

5.4.4 Energia de Gap e Afinidade Eletrônica

Na Tabela 5.4, foram apresentados os resultados das energias de gap (E_g) a partir dos comprimentos de onda máximos de absorção ($\lambda_{\text{máx}}$) obtidos dos espectros de refletância dos polímeros desdopados (MICARONI et al., 2002; NODARI et al., 2009). A importância de definir o parâmetro E_g é que o seu valor indica as propriedades óticas do polímero condutor. Com esses valores, foi definida a afinidade eletrônica (A), subtraindo os dados de I (Tabela 5.2) dos valores de E_g . O valor de A descreve se o transporte eletrônico será favorecido na interface polímero/eletrodo (JANIETZ et al., 1998)

Tabela 5.4 – Valores das energias de gap (E_g) e afinidade eletrônica (A) a partir dos máximos das bandas de absorção ($\lambda_{\text{máx}}$) e da diferença $I - E_g$ para os homopolímeros e copolímeros desdopados, sintetizados em *5 e $^{**}18$ °C.

	$^*\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	*E_g (eV)	*A (eV)	$^{**}\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	$^{**}E_g$ (eV)	$^{**}A$ (eV)
PDFA	432	2,87	1,93	454	2,73	2,07
P3OT	405 ⁺	3,06	1,50	432	2,87	2,25
P(DFA-co-3OT)	504	2,46	2,61	446	2,78	2,40
Mistura P3OT/PDFA	459	2,70	2,40	439	2,82	2,36

(+) ombro

Dos valores apresentados a 5 °C, o P(DFA-co-3OT) e mistura P3OT/PDFA, apresentaram E_g de 2,46 e 2,70 eV que ficaram abaixo do P3OT de 3,06 eV. Os copolímeros P(DFA-co-3OT) e Mistura P3OT/PDFA a 18 °C, tiveram valores de energia, 2,78 e 2,82 eV, menores que a do P3OT, de 2,87 eV. Dentre esses filmes, os copolímeros mistura P3OT/PDFA e P(DFA-co-3OT), sintetizados a 5 °C demonstraram menor E_g , podendo ter propriedades ópticas melhores que os homo e copolímeros sintetizados a 18 °C, comprovando a importância de se controlar condições de síntese (MAIA et al., 2000; CHENG et al., 2009).

Considerando a interface eletrodo/polímero própria de um dispositivo orgânico, espera-se que um eletrodo (normalmente de baixa função trabalho, por exemplo, Ca, de 2,87 eV) (JANIETZ et al., 1998; FRIEND et al., 1999) injete elétrons no nível de energia LUMO do material polimérico, processo este responsável por parte da eficiência do dispositivo. Dos valores de A apresentados na Tabela 5.4, para a mistura P3OT/PDFA sintetizado nas duas temperaturas e o copolímero P(DFA-co-3OT) a 18 °C, o valor ficou entre 2,36-2,48 eV próximos a função de trabalho do K. O copolímero P(DFA-co-3OT), sintetizado a 5 °C demonstrou o valor de A próximo a função de trabalho do Ca (2,87 eV). (HANDBOOK, 2010)

Os resultados obtidos para I e A , demonstram a importância de se trabalhar com polímeros e copolímeros modificados na fabricação de dispositivos eletroluminescentes. Como observado amplamente na literatura (FRIEND et al., 1999; OLIVEIRA et al., 2006; JI et al., 2006; ZHOU et al., 2007; FENG et al., 2007; LI et al., 2008; CERVANTES et al., 2012), para cada material polimérico aplicado existe a necessidade de se adequarem às características das camadas ativas e os tipos de materiais a serem utilizados como cátodo e ânodo. Diante dos homopolímeros e copolímeros obtidos por meio de diferentes condições de

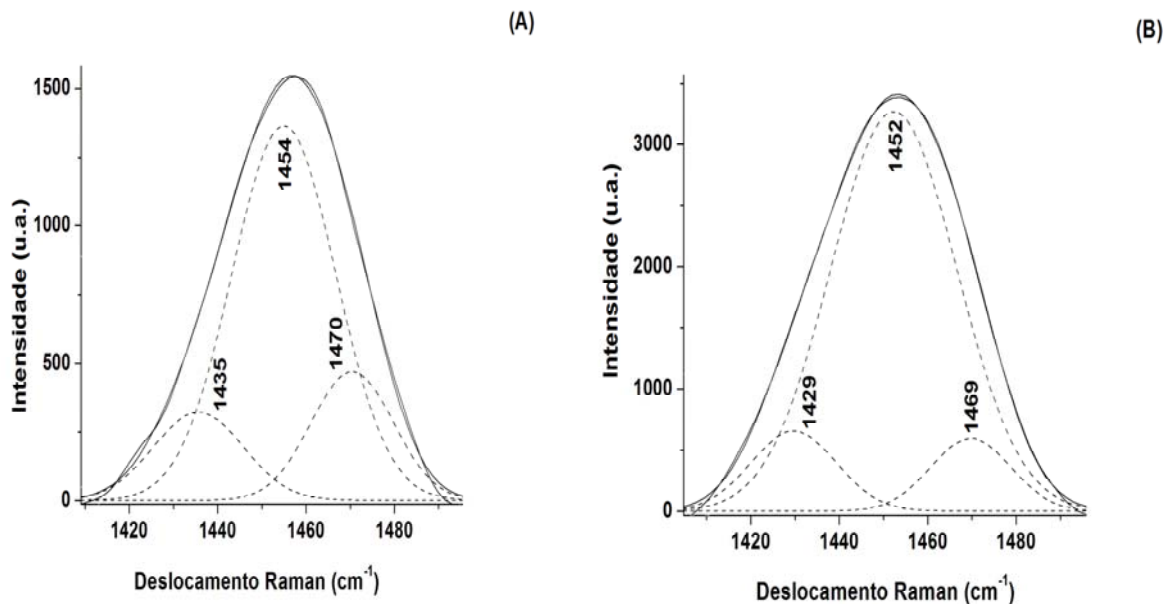
síntese estudadas, pode ser possível à aplicação desses filmes na fabricação de diferentes dispositivos com propriedades ópticas otimizadas (NICHOLSON et al., 2004).

5.4.5 Espectroscopia Raman e PL dos Copolímeros Desdopados

A fim de compreender as mudanças nos valores dos parâmetros ópticos entre homopolímeros e copolímeros, foram obtidos os espectros Raman dos filmes desdopados e foram apresentados os espectros Raman deconvoluídos dos copolímeros desdopados na Figura 5.5 (A) Mistura PDFA/P3OT e (B) P(DFA-co-3OT) para melhor compreensão dos resultados.

Com a deconvolução, três espécies que compõem a banda alargada na região entre 1400-1550 cm^{-1} surgiram centradas nas seguintes frequências: (A) 1435, 1454 e 1470 cm^{-1} ; (B) 1429, 1452 e 1469 cm^{-1} . Os espectros dos copolímeros desdopados demonstraram a presença simultânea das espécies aromática e quinônica ao longo da matriz copolimérica.

Figura 5.4 – Deconvolução espectros Raman *ex situ* dos filmes copoliméricos desdopados em NH_4OH (A) Mistura PDFA/P3OT, (B) P(DFA-co-3OT).



A espécie quinônica atribuída às bandas em 1454 e 1452 cm^{-1} se destacou, conforme maior intensidade relativa de suas bandas características, demonstrando sua permanência na matriz copolimérica mesmo após a desdopagem química.

Estas bandas provavelmente são derivadas dos segmentos cátion radical e dicátion presentes na matriz do filme como preparado, que ao serem submetidas à desprotonação ocorre à eliminação de prótons, favorecendo a estrutura quinônica na matriz polimérica. De Santana et al. (2006) caracterizaram pela técnica Raman que a forma imina permaneceu estável após o processo de desprotonação do oligômero da polianilina.

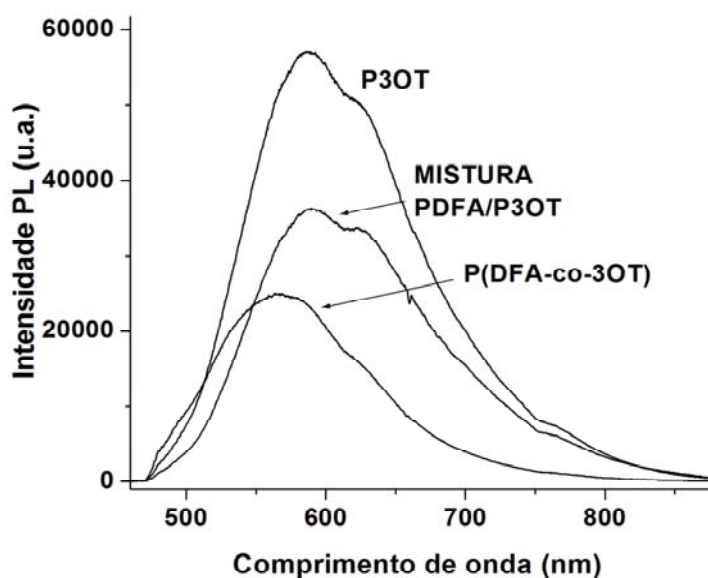
A forma aromática atribuída às bandas em 1435 e 1429 cm^{-1} provavelmente não terá grande contribuição nas propriedades desses filmes, assim como para o cátion radical em 1470 e 1469 cm^{-1} , pois ambos os segmentos estão em pequena quantidade na matriz copolimérica, caracterizada pela baixa intensidade relativa de suas bandas.

Considerando as regiões características no espectro Raman da PDFA, nos espectros obtidos para a mistura PDFA/P3OT foi verificada a banda em 1320 cm^{-1} , característica do cátion radical da difenilbenzidina (DE SANTANA et al., 1998) para o P(DFA-co-3OT) essa banda não foi observada no espectro Raman.

Como nos filmes desdopados dos copolímeros prevaleceram os segmentos quinônicos, 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).

Na Figura 5.6 foram apresentados os espectros de Fotoluminescência (PL) dos homo e copolímeros desdopados, obtidos nas mesmas condições de irradiação e registro dos espectros do capítulo 3.

Figura 5.5 – Espectros de PL dos filmes desdopados de P3OT, P(DFA-co-3OT), Mistura PDFA/P3OT.

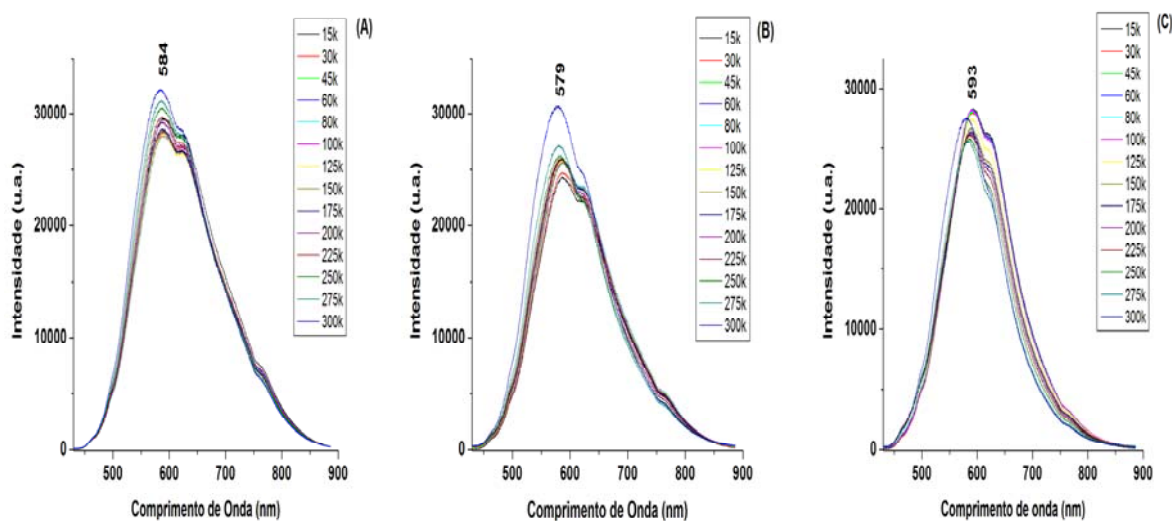


Como pode ser observado, o P3OT apresentou uma grande intensificação no espectro de PL pela desprotonação. Considerando que na matriz deste material o filme como preparado era composto por mais espécies aromáticas e alguns segmentos cátion radical e dicátion, os segmentos destas últimas espécies após a desprotonação devem gerar espécies quinônicas em conjunto com os segmentos aromáticos podendo assim favorecer a maior intensidade no espectro de PL (CHENG et al., 2009; THEREZIO et al., 2011; DOS REIS et al., 2011).

Nos espectros dos copolímeros desdopados ocorreu a intensificação no espectro de PL em relação ao observado nos espectros dos copolímeros como preparado. Isto ocorre, pois a desprotonação favorece a formação de espécies quinônicas, mas devido à maior estabilidade do segmento cátion radical agregado ao dicátion nos copolímeros, as espécies quinônicas se formam em menores quantidades desfavorecendo a intensificação do sinal PL em comparação à dos homopolímeros (THEREZIO et al., 2011; DOS REIS et al., 2011) e que a substituição da espécie aromática pela quinônica ocorre porque as espécies quinônicas são responsáveis pela maior intensificação PL do homopolímero que nos seus respectivos copolímeros (CHENG et al., 2009).

Na Figura 5.7 foram apresentados os espectros de PL com a variação de 15 a 300 k dos homopolímeros e copolímeros desdopados.

Figura 5.6 – Espectros PL em função da temperatura dos filmes desdopados de (A) P3OT, (B) P(DFA-co-3OT) e (C) Mistura PDFA/P3OT.



Nos espectros foram obtidas bandas alargadas entre 450-580 nm, atribuídas às cadeias mistas formadas por segmentos aromáticos e quinônicos (THEREZIO et al., 2011; DOS REIS et al., 2011). Nos espectros de PL do P3OT ocorreu uma banda larga e intensa em 450 – 680 nm, e um ombro em torno de 766 nm com a diminuição da temperatura.

Nos espectros PL, do P3OT, a 15K a banda entre 450-680 nm se manteve intensa para todos os filmes, sendo está atribuída às espécies quinônicas e aromáticas. Nas Figuras B e C, foi verificado somente o ombro em torno de 780 nm, atribuído à espécie cátion radical.

5.5 CONCLUSÃO PARCIAL

Diante dos resultados obtidos, foi possível variar os valores dos parâmetros elétricos e óticos do P3OT por meio da copolimerização com PDFA e foi observado que estes sofrem influência da temperatura de síntese do material. Para explicar estas alterações, foi constatado pela técnica Raman que as espécies semiquinônicas e quinônicas (cátion radical e dicátion) estão presente em maior quantidade na matriz dos copolímeros quando comparada a do homopolímero. O comportamento do material a baixas temperaturas, observados pelos estudos por PL, Raman e EPR demonstraram que a maior estabilidade dos segmentos cátion radical nessas condições são possivelmente associados à alta cristalinidade das cadeias homo e copoliméricas dos P3ATs, semelhantemente ao observado por Shabi *et al.*(2012).

6 POLI(3-ALQUILTIOFENO) E O SEU COPOLIMERO COM A PODIFENILAMINA: UM ESTUDO COMPARATIVO DA ESPECTROSCOPIA IMPEDANCIA ELETROQUÍMICA.

6.1 INTRODUÇÃO

Com os poli(3-alquiltiofenos) (P3ATs) a área da optoeletrônica têm alcançado grandes avanços, considerando que esses compostos tem sido aplicados em diodos orgânicos emissores de Luz (OLEDs), células solares orgânicas, circuitos integrados de baixo custo e transistores orgânicos de efeito de campo (OFETs) (SINGH et al., 2005; QI et al., 2007; NODARI et al., 2010 ; BENTO et al., 2013; KIM et al., 2012; DE SANTANA et al., 2013). Os P3ATs são altamente fotossensíveis, com absorção suficiente de luz visível, o que permite a utilização desse material como um absorvedor óptico nas células fotovoltaicas (VANLAEKE et al., 2006; MIHAILETCHI et al., 2006; KIM et al., 2012) .

Uma característica marcante dos P3ATs, é que eles passam de isolantes a semicondutores por processo de oxidação ou redução do sistema π conjugado (RAY et al., 1989; MATTOSO et al., 1996; MICARONI et al., 2002). Por meio deste processo a forma aromática passa para a forma quinônica, ou seja, possibilitando a formação de segmentos cátion radical e dicátion na cadeia polimérica (DUNG et al., 2005). As reações redox nos polímeros semicondutores são responsáveis pela propriedade de condutividade elétrica, bem como para as propriedades eletroquímicas e electrocrômicas destes materiais.

A compreensão do processo condutivo em materiais poliméricos orgânicos é de extrema importância, tanto para o entendimento dos fatores que influenciam suas propriedades eletrônicas quanto para suas aplicações (MACDIARMID, 2001). Para a caracterização dos materiais poliméricos semicondutores têm sido utilizada a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) como alternativa para determinação e compreensão das propriedades elétricas em uma ampla faixa de frequências (BARSOUKOV et al., 2005).

Podem ser analisados pela EIE vários sistemas, como por exemplo, eletrodos cobertos com filmes poliméricos eletroativos, soluções contendo líquidos imiscíveis, eletrodos de íon seletivos, eletrodos cobertos com filmes finos de óxidos inorgânicos, etc. A técnica proporciona informações sobre as diferentes constantes de tempo associadas aos processos eletroquímicos que ocorrem nas interfaces de um eletrodo. Uma das suas principais aplicações da EIE é no estudo de eletrodos recobertos com filmes de alta

resistência, sendo caracterizados em termos de propriedades elétricas, tais como resistência e capacitância do filme (GIROTTTO et al., 1999; TUSSOLINI et al., 2007).

Este capítulo apresenta a síntese eletroquímica do P3OT e seu copolímero com a Polidifenilamina (PDFA), sendo o copolímero da mistura do P3OT e PDFA (CP3OT), em solução eletrolítica de LiClO_4 a 18 °C. Os dados obtidos pela Voltametria Cíclica (VC) foram utilizados na Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), sendo pela técnica EIE avaliado e comparado as propriedades resistivas e capacitivas entre o homo e copolímero por potencial de circuito aberto (PCA) e por potencial de sobretensão (η). Os resultados obtidos pelo diagrama de Bode foram confirmados pela caracterização por espectroscopia Raman, e através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi verificada alteração entre as morfologias do homo e copolímeros, responsáveis pelo aumento da área ativa nas superfícies dos filmes.

6.2 MATERIAIS E MÉTODOS

6.2.1 Reagentes

O monômero, 99%, 3-octiltiofeno ($\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{S}$) foi fornecido pela Aldrich e usado como recebido, a difenilamina ($(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$) fornecida por Allkimia Ltda, como eletrólito de suporte foi utilizado o 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, hidróxido de amônio (NH_4OH) e o éter de petróleo (99,8%), fornecida por Labsynth Ltda, 99,8%. A difenilamina ($(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$), fornecida por Allkimia Ltda, foi recristalizada três vezes em éter de petróleo, fornecida por Labsynth Ltda, 99,8%.

6.2.2 Síntese Eletroquímica e Voltametria Cíclica

Para a síntese eletroquímica (SE) e VC dos filmes foram utilizadas placas de platina, como eletrodo de trabalho e contra eletrodo. Para a síntese do o homo e seu copolímero foi utilizado um eletrodo de fio de platina com área média de $0,19 \text{ cm}^2$. Todos os potenciais foram determinados com referência ao Ag/AgCl , em solução eletrolítica de $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ do $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$. Na tabela 6.1 foram descritas as condições das sínteses a 18°C do P3OT e CP3OT, mistura da solução de 5:1 do 3OT e DFA, o copolímero CP3OT.

Tabela 6.1 – Condições experimentais da CA das sínteses dos homo e copolímeros.

Filmes	Concentração (mol L ⁻¹)		Tempo (s)	Potencial Aplicado (V vs. Ag/AgCl)	Densidade de Corrente Estável (A cm ⁻²)
	DFA	3OT			
P3OT	-----	0,040	240	1,75	8,42 x10 ⁻⁶
CP3OT	0,020	0,100	600	1,75	11,15 x10 ⁻⁶

As curvas de CA e VC foram obtidas com um equipamento potenciostato/galvanostato, modelo Autolab PGSTAT 302 N, acoplado ao microcomputador com software NOVA 1.8.

6.2.3 Caracterização Espectroscópica

6.2.3.1 Espectroscopia impedância eletroquímica

Os diagramas de impedância foram obtidos utilizando um potenciostato Autolab PGSTAT 302 N com módulo de impedância FRAM32, variando a frequência de 100 kHz a 0,01 Hz. O potencial de estabilização de circuito aberto (PCA) foi alcançado quando o potencial de perturbação aplicado se manteve em ± 5 mV por 30 minutos. O potencial de perturbação aplicado foi de ± 10 mV para o potencial de sobretensão.

6.2.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para a MEV, os filmes foram depositados eletroquimicamente a 18 °C em 0,100 mol L⁻¹ LiClO₄/ACN sobre óxido de estanho dopado com índio (ITO), conforme método utilizado por de Santana et al., (2013). As imagens foram geradas em um microscópio eletrônico da PHILIPS modelo Quanta 200 (FEI), tensão de 25 keV, distância do feixe até a amostra de 7,9-8,1 mm, escala de imagem de 2,0-50,0 μ m em ampliações de 24000 até 30000 vezes.

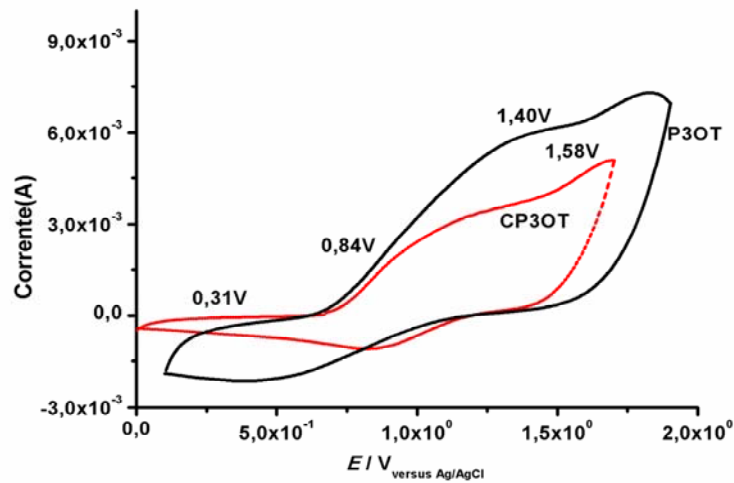
6.2.3.3 Espectroscopia raman

Os espectros Raman foram obtidos iguais ao item 4.2.4.2.

6.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os voltamogramas cíclicos dos filmes depositados em fio de platina com menor área superficial foram reproduzíveis como dos obtidos dos filmes gerados sobre placas de platina com maior área superficial (BENTO et al., 2012; DE SANTANA et al., 2013).

Figura 6.1 – Voltamogramas cíclicos dos filmes sintetizados por CA em $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ a $18 \text{ }^\circ\text{C}$ para o P3OT em que foi aplicado o potencial (a) $1,70 \text{ V}$ por 8 min , e para o CP3OT (b) $1,75 \text{ V}$ por 10 min , $v= 100 \text{ mV s}^{-1}$.



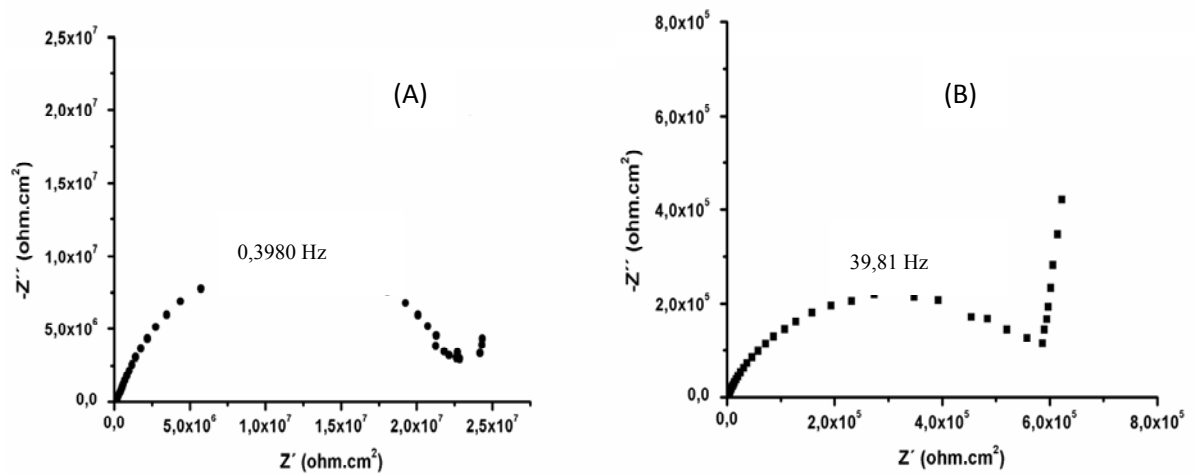
Na Tabela 6.2 foram apresentados os valores dos potenciais aplicados para obtenção do filme, os valores da faixa de variações dos potenciais foram determinados pelo voltamograma cíclico de cada filme e o potencial de sobretensão (η) foi escolhido na região em que o polímero é mais condutor, todos os dados obtidos foram utilizados para os experimentos de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).

Tabela 6.2 – Valores dos potenciais anódicos (E) para cada filme, a faixa de variações dos potenciais (E-VC) de cada sistema foram determinados pelos voltamogramas cíclicos e o escolhido o potencial de sobretensão (η), sendo $\pm 0,10$ a variação de perturbação do sistema quando aplicado o η .

Filmes	E (V vs. Ag(s)/AgCl(s))	E-VC (V vs. Ag(s)/AgCl(s))	η (V vs. Ag(s)/AgCl(s))
P3OT	1,15	0,31: 0,84: 1,02: 1,40: 1,58	0,84 \pm 0,10
CP3OT	1,28	0,56: 0,84: 1,04: 1,21: 1,52	0,84 \pm 0,10

Na Figura 6.1 foram apresentados os diagramas de Nyquist, curvas $-Z''$ vs Z' , do homo e copolímero sobre platina em $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ obtidos com potencial de circuito aberto (PCA).

Figura 6.2 – Diagramas de Nyquist obtidos por PCA para os filmes sendo (A) P3OT e (B) CP3OT.



Foram observadas variações nos diâmetros dos semicírculos que corresponderam às alterações de valores nas resistências de transferência de carga (R_{tc}) (TUSSOLINI et al., 2013). Os semicírculos não foram perfeitos e essas imperfeições podem refletir possíveis dependências da frequência com a condutividade e constante dielétrica (RODRIGUES et al., 1996 ; LI et al., 1998; SHARMA et al., 2001; BARSOUKOV et al., 2005; CARVALHO et al., 2006; JANSHOFF et al., 2008; TUSSOLINI et al., 2013). Na Tabela 6.3 foram apresentados os valores das frequências máximas de relaxação (f), das resistências de transferência de carga (R_{tc}) e dos potenciais de circuito aberto (E_{OC}), obtidos por PCA.

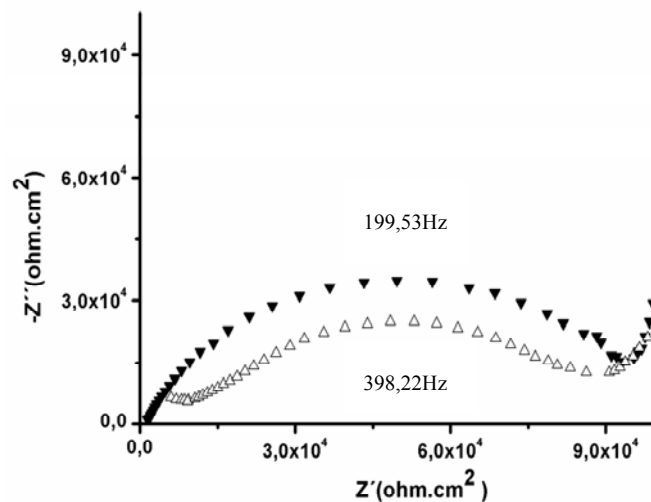
Tabela 6.3 – Valores obtidos dos Diagramas de Nyquist por PCA para os homo e copolímeros, das frequências máximas (f), das resistências de transferência de carga (R_{tc}) e dos potenciais de circuito aberto (PCA) sendo variação de perturbação do sistema 0,05 mV.

Filmes	f (Hz)	R_{tc} (ohm.cm ²)	PCA (V vs. Ag(s)/AgCl(s))
P3OT	0,3980	$2,28 \times 10^7$	$0,604 \pm 0,05$
CP3OT	39,811	$5,98 \times 10^5$	$0,539 \pm 0,05$

O valor de R_{tc} diminuiu do P3OT para o CP3OT. Considerando que o semicírculo com o menor diâmetro foi do CP3OT obtido por PCA e esse filme apresentou a menor resistividade e para o P3OT o filme apresentou maior resistência de transferência de carga devido ao semicírculo de maior diâmetro, visualizado na Figura 6.1 (B).

Na Figura 6.2 foram apresentados os diagramas de Nyquist, curva $-Z''$ vs. Z' , obtidos nos potenciais de sobretensão (η) para o homo e copolímero como descrito na Tabela 6.2.

Figura 6.2 – Diagramas de Nyquist em dos filmes em $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$, obtidos com potencial de sobretensão de 0,84 V para (Δ) P3OT e (\blacktriangledown) CP3OT.



Na Tabela 6.4 foram apresentados os valores das frequências máximas (f) e das resistências de transferência de carga (R_{tc}), obtidas por potencial de sobretensão (η).

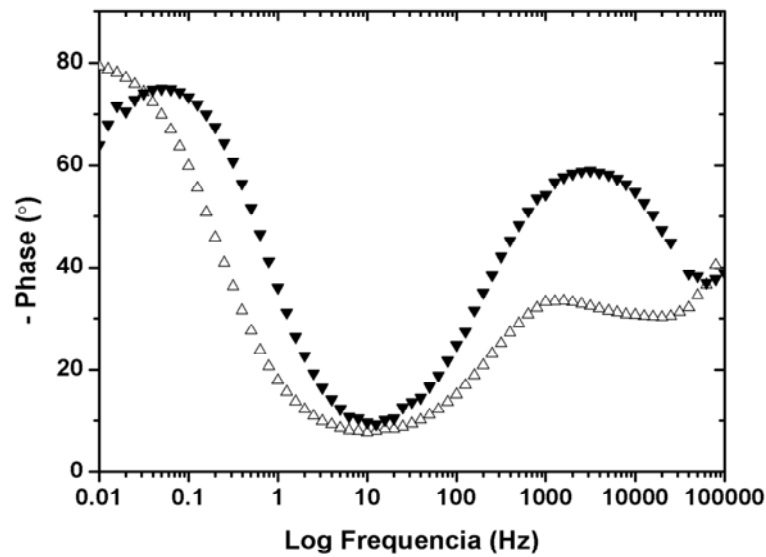
Tabela 6.4 – Valores obtidos dos Diagramas de Nyquist com potencial de sobretensão para os homo e copolímeros das frequências máximas (f) e das resistências de transferência de carga (R_{tc}).

Filmes	f (Hz)	R_{tc} (ohm.cm ²)
P3OT	398,22	7,91x10 ⁴
CP3OT	199,53	9,18x10 ⁴

Como observado na região de altas frequências dos diagramas de Nyquist os filmes apresentaram valores próximos de R_{tc} , conforme Tabela 6.4, e para as EIE com o potencial de sobretensão, as resistências diminuíram quando comparadas as obtidas com PCA. Sabendo que o potencial de sobretensão foi escolhido na faixa de potencial em que o polímero é mais condutor, essa diminuição de R_{tc} está diretamente relacionada ao aumento de condutividade. Esse fato mostra a importância da copolimerização para o desempenho desses materiais, uma vez que as cadeias destes polímeros atuam como um caminho condutor alternativo em materiais inorgânicos resistivos, diminuindo a resistência de transferência de carga entre as partículas e facilitando o transporte dos elétrons (ZHOU et al., 2010).

Na Figura 6.3 foram apresentados os Diagramas de Bode dos homo e copolímeros gerados simultaneamente com o diagrama de Nyquist com potencial de sobretensão. Analisando os resultados apresentados nos diagramas de Bode e os semicírculos imperfeitos demonstrados no diagrama de Nyquist, Figura 6.2, foram observadas duas constantes de tempo, esse resultado pode indicar que o processo esteja ocorrendo em duas etapas, e de acordo com a literatura (BENTO et al., 2012; DE SANTANA et al., 2013) essas etapas referem-se as oscilações das espécies cátion radical e dicátion na matriz polimérica.

Figura 6.3 – Diagrama de Bode-Fase em 0,100 mol L⁻¹ de LiClO₄/ACN, obtidos com potencial de sobretensão de 0,84 V para (Δ) P3OT e (▼) CP3OT.

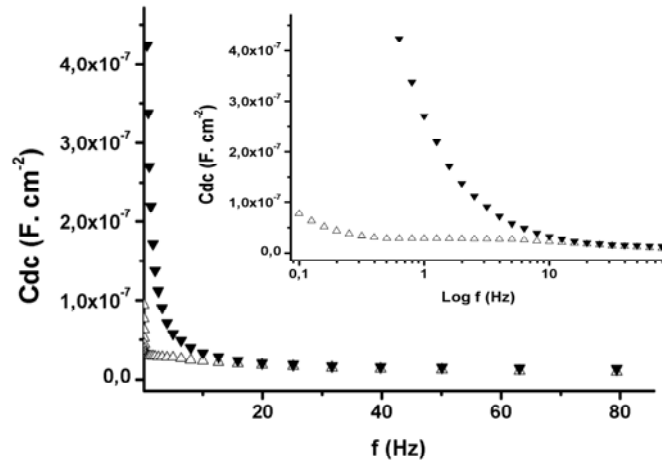


Na Figura 6.4 foram determinadas as capacitâncias da dupla camada elétrica (C_{dc}) a partir de valores de capacitâncias da dupla camada (C) como uma função de frequência (f). Os valores de C foram determinados com os dados da resistência de transferência de carga (R_{tc}) e frequências de relaxação (f) obtidos nos diagramas de Nyquist com PCA e por sobretensão, para o homo e copolímero em LiClO₄/ACN, através da Equação 6.1 (TOLSTOPYATOVA et al., 2004).

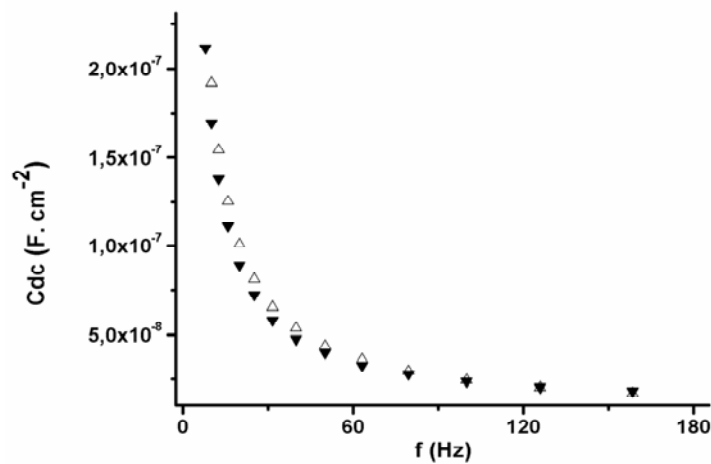
$$C = 1/2\pi f R_{tc} \quad \text{(Equação 6.1)}$$

Figura 6.4 – Capacitância da dupla camada elétrica (C_{dc}) como uma função de frequência para os homo e copolímeros em 0,100 M de $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$. (A) obtidas com PCA e (B) com η de 0,84 V para (Δ) P3OT e (∇) CP3OT.

(A)



(B)



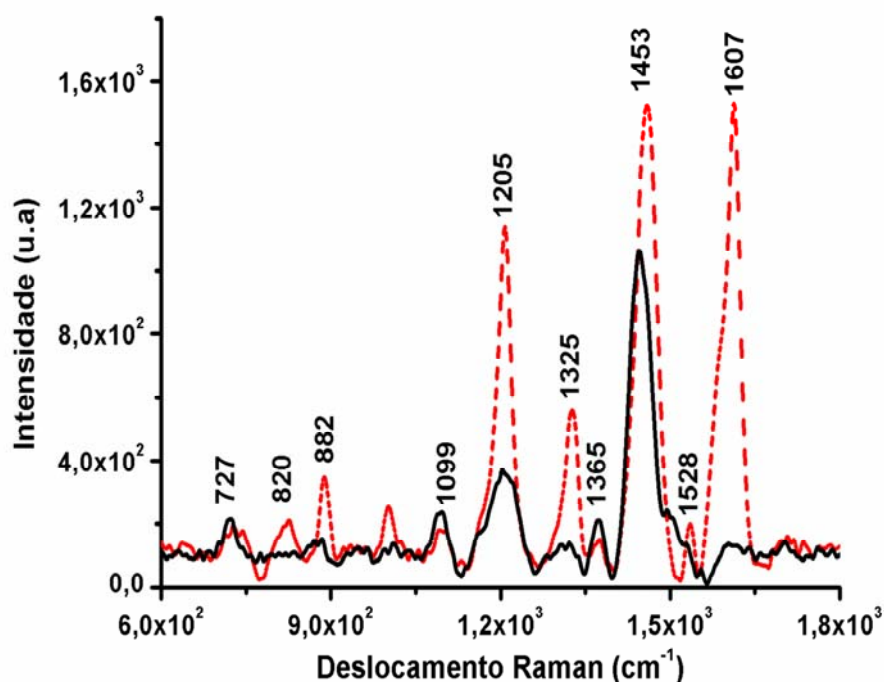
Na Figura 6.4 observou-se a diminuição da capacitância com o aumento da frequência e de acordo com o Diagrama de Nyquist (Figura 6.1). O CP3OT apresentou maior capacitância em baixas frequências até 15 Hz em relação ao seu homopolímero (CUNHA, 2003). Esses resultados demonstraram que a copolimerização favoreceu o aumento da condutividade por potencial de circuito aberto.

As capacitâncias obtidas por potencial de sobretensão, Figura 6.4 (B), não apresentaram diferenças significativas entre os valores do homo e copolímeros. Esse comportamento pode estar relacionado com a aplicação do potencial de sobretensão, tanto

para o P3OT quanto CP3OT, sendo o η escolhido por estar dentro da faixa de potencial em que os polímeros apresentam a maior condutividade.

Na Figura 6.5 foram apresentados os espectros Raman, dos homo e copolímeros sobre o eletrodo de fio platina com pequena área superficial, $0,19 \text{ cm}^2$, e obtidos na radiação excitante de 532 nm. Foi verificado que os espectros Raman foram semelhantes aos obtidos anteriormente para os filmes gerados sobre placas de platina de maior área superficial.

Figura 6.5 – Espectroscopia Raman do (—) P3OT e (---) CP3OT como preparados em fio de platina em $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$, $\lambda = 532 \text{ nm}$.



Na Tabela 6.5 foram atribuídas as principais bandas dos espectros das P3ATs e PDFA (DE SANTANA, 1998; De SANTANA et al., 2013). A presença das frequências aproximadamente em 1205, 1325, 1528 e 1607 cm^{-1} nos filmes dos copolímeros demonstra que segmentos cátion radical da PDFA estão presentes na matriz do copolímero (De SANTANA et al., 1998).

Tabela 6.5 – Atribuições Raman para os homo e copolímeros do P3ATs e PDFA

Frequências Raman cm^{-1}			Atribuições
P3OT	CP3OT	PDFA	
1094	1099	-----	$\nu^a(\text{C-C}_{\text{subst}})$
1210	-----	-----	$\nu(\text{C-C}_{\text{entre anéis}})$
-----	1205	1205	$\beta^b(\text{C-H})$
-----	1325	1324	$\nu(\text{C-C}_{\text{entre anéis}})$
1372	1368	-----	$\nu(\text{C-C}_{\text{anel}})$
1450	1453	-----	$\nu(\text{C=C}_{\text{anel}})$
1522	-----	-----	$\nu_{\text{as}}^c(\text{C=C}_{\text{anel}})$
-----	1528	1525	$\nu(\text{C-N})$
-----	1607	1609	$\nu(\text{C=C}_{\text{anel}})$

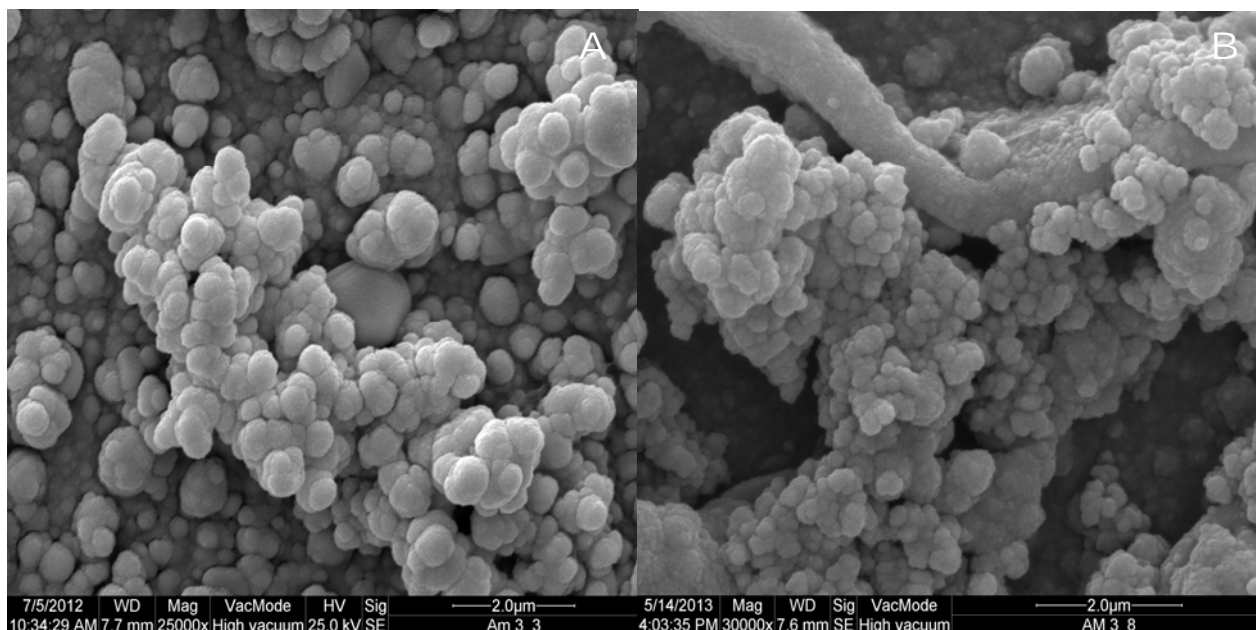
^a estiramento simétrico ^b deformação angular ^c estiramento assimétrico

No espectro Raman do CP3OT, Figura 6.5, foram observados alargamento das bandas em 1450 e 1453 cm^{-1} , respectivamente, atribuídas na Tabela 6.5 ao estiramento simétrico C=C do anel, em relação ao P3OT. Esse estiramento foi utilizado por ser sensível às alterações sofridas no anel aromático, quando ocorre a presença de segmentos cátion radical e dicátion na matriz polimérica dos P3ATs e pela deconvolução dos espectros do copolímero foram observadas as três bandas características aos segmentos cátion radical, dicátion e aromático com diferentes intensidades relativas (BENTO et al., 2012; CERVANTES et al., 2012; MAIA et al., 2013; DE SANTANA et al., 2013).

No espectro deconvoluído do CP3OT foi possível observar uma banda intensa relativa ao segmento dicátion. Esse resultado foi observado anteriormente (BENTO et al., 2012) e se deve à maior estabilização da espécie dicátion no CP3OT e foi contrário ao observado no espectro deconvoluído do homopolímero, que apresentam a maior intensidade da banda atribuída à espécie aromática (DE SANTANA et al., 2013). A estabilização dessas espécies nos segmentos dos filmes foi confirmada anteriormente nos diagramas de Bode (Figura 6.3), demonstrando que o processo envolveu duas etapas.

Na Figura 6.6 foram apresentadas as imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do homo e copolímero obtidos em 0,100 mol L^{-1} de $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ sobre o ITO.

Figura 6.6 – Imagens geradas por MEV do (A) P3OT e (B) CP3OT em $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ sobre o ITO.



Na Figura 6.6 (A) foi observado que o homopolímero foi caracterizado por uma morfologia mais aglomerada e compacta, o que resulta em um material com menor área ativa, enquanto que o seu copolímero, CP3OT, Figura 6.6(B), apresenta uma morfologia mais porosa. Essa constituição confere ao mesmo uma maior área ativa, favorecendo que esse material tenha uma maior densidade de carga, comportamento menos resistivo e mais capacitivo (LANZA & BERTAZZOLI, 2000).

6.4 CONCLUSÃO PARCIAL

Foi verificado pelos resultados que pode ser possível variar os valores de resistências de carga dos P3ATs por meio da copolimerização com a PDFA. A EIE possibilitou a determinação dos valores de resistência de transferência de carga e capacitância e pelo diagrama de Bode foram observadas duas constantes de tempo relacionadas às espécies cátion radical e dicátion. O copolímero CP3OT apresentou a menor resistividade em relação ao seu homopolímero dos dados obtidos por PCA. O filme P3OT apresentou a maior resistência, mas com a copolimerização essa propriedade foi alterada ocorrendo o aumento da condutividade. Para todas as EIE obtidas com potencial de sobretensão foi observada a diminuição da resistividade e menor variação entre os valores da capacitância dos homo e copolímeros.

Pela Espectroscopia Raman foi possível confirmar e caracterizar a formação do copolímero em menor área média devido à presença simultânea das frequências características dos P3ATs e da PDFA. Nos espectros Raman do copolímero foi constatado a maior estabilização do segmento dicátion quando comparada a do homopolímero, devido à contribuição desse segmento presente na PDFA. A MEV possibilitou observar as mudanças na estrutura morfológica do P3OT e CP3OT, confirmando a influência da maior área ativa na melhoria da condutividade dos copolímeros.

7 CONCLUSÃO GERAL

Todas as condições de sínteses apresentaram boa resposta eletroquímica para os homo e copolímeros, a síntese por CA em diferentes condições resultou na formação de polímeros com cadeias mistas formadas por segmentos aromático, cátion radical e dicátion.

Os potenciais de oxidação e redução obtidos por VC variaram com a utilização de diferentes eletrólito e temperaturas. Por meio da MEV, espectroscopia Raman e UV-Vis, foi possível observar que as variáveis experimentais foram importantes para a estrutura morfológica e fixação da espécie cátion radical na cadeia do homo e copolímero.

A copolimerização entre P3OT e PDFA favoreceu a estabilidade das espécies cátion radical e dicátion ao longo da matriz do copolímero e por meio de diferentes sínteses foi possível variar os valores de I e A dos copolímeros, e com esses valores poder aplicar esse material como interface em diferentes dispositivos. Os valores de E_g encontrados para os copolímeros a baixas temperaturas foram menores que os valores do homopolímero, e esses 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*. Os dados de PL, EPR e Raman obtidos a baixas temperaturas para os filmes possibilitaram relacionar o comportamento de cada material obtido com a maior estabilização do cátion radical nos copolímeros do que no homopolímero.

Nesse trabalho foram determinadas as melhores condições de síntese para os homo e copolímeros. Com isso, os estudos voltados para a síntese eletroquímica, caracterização espectroscópica e determinação dos parâmetros ópticos possibilitaram a obtenção de materiais com espécie quinônica mais estável. Essa espécie propicia materiais com propriedades ópticas diferenciadas e otimizadas favorecendo a aplicação desses filmes como camada ativa em dispositivos optoeletrônicos.

8 PRODUÇÕES

Os artigos abaixo foram desenvolvidos com o auxílio dos dados descritos nesse trabalho.

- 1) Bento, D.C. ; Maia, E.C.R. ; Cervantes, T.N.M. ; Fernandes, R.V. ; Di Mauro, E. ; Laureto, E. ; Da Silva, M.A.T. ; Duarte, J.L. ; Dias, I.F.L. ; De Santana, H. Optical and electrical characteristics of poly(3-alkylthiophene) and polydiphenylamine copolymers: Applications in light-emitting devices. **Synthetic Metals**, v. 162, p. 2433-2442, 2012.
- 2) Cervantes, T. N. M. ; Bento, D.C. ; Maia, E.C.R. ; Zaia, Dimas A. M. ; Laureto, E. ; Silva, M.A.T. ; Moore, G.J. ; Santana, H. In situ and ex situ spectroscopic study of poly(3-hexylthiophene) electrochemically synthesized. **Journal of Materials Science. Materials in Electronics**, v. 23, p. 1916-1921, 2012.
- 3) Maia, E.C.R.; Bento, D. C.; Laureto, E.; Zaia, Dimas A.M.; Therezio, E.M.; Moore, G. J. ; Santana, H. Spectroscopic Analysis of the structure and stability of two electrochemically synthesized poly(3-alkylthiophene)s. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v.78, p.507-521, 2013.
- 4) Santana, H.; Maia, E.C.R. ; Bento, D.C. ; Cervantes, T.N.M. ; Moore G. J. Spectroscopic study of poly(3-alkylthiophenes) electrochemically synthesized in different conditions. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 24, p.3352–3358, 2013.
- 5) Bento, D. C.; Maia, E.C.R. ; Rodrigues P.R.P; Moore, Gregory J. ;Louarn G.; Santana, H. Poly(3-alkylthiophenes) and polydiphenylamine copolymers: a comparative study using electrochemical impedance spectroscopy. **Journal of Materials Science. Materials in Electronics**. v. 24, p.4732-4738, 2013.
- 6) 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.
- 7) Gora M.; Krzywiec W.; Mieczkowski J.; Maia E.C.R., Louarn G. ; Zagorska, M.; Pron A. Alternating copolymers of diketopyrrolopyrrole or benzothiadiazole and alkoxy-substituted oligothiophenes: spectroscopic, electrochemical and spectroelectrochemical investigations . **Electrochim. Acta**. v.144, p.211-220, 2014.
- 8) Bento, D.C. ; Maia, E.C.R. ; Fernandes, R.V. ; Laureto, E. ; Louarn G.; de Santana H. Photoluminescence and Raman spectroscopy studies of the photodegradation of poly(3-octylthiophene). **J Mater Sci: Mater Electron**., v.25, p.185–189, 2014.

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, p. 4518-4524, 1997.
- ALVES, M. R. A. **Estudo físico-químico e eletroquímico de polímeros e copolímeros derivados do tiofeno beta-substituído**. 2009. Dissertação (Mestrado em Química – Físico Química), Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.
- ARÊAS, E. P. G.; KAWANO Y. Aplicações de Técnicas Espectroscópicas Vibracionais ao Estudo Conformacional de Proteínas. **Quím. Nova.** v. 14, p. 31 - 43, 1991.
- 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, p. 317–330, 2013.
- BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy: theory, experiment, and applications**. 2nd . (John Wiley e Sons, New Jersey, 2005).
- BOBACKA, J.; IVASKA, A.; GRZESZCZUK, M. Electrochemical study of poly(3-octylthiophene) film electrodes.II. Reversible redox/conductivity state switching. Impedance study. **Synth. Met.**, v. 44, p. 21-34, 1991.
- BENTO, D. C.; MAIA, E.C.R.; RODRIGUES P. R. P.; MOORE, G. J.; LOUARN G.; 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.
- CASADO, J.; HERNÁNDEZ, V.; HOTTA, S.; LÓPEZ NAVARRETE, J.T. Vibrational spectra of charged defects in a series of a, a'-dimethyl end-capped oligothiophenes induced by chemical doping with iodine. **J. Chem. Phys.**, v. 109, p.10419-10429, 1998.
- CARVALHO, L. A.; DE ANDRADE, A. R.; BUENO, P. R. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. **Quím. Nova**, v.29, p.796 -804 (2006).
- CERVANTES, T. N. M. ; BENTO, D. C.; MAIA, E. C. R.; ZAIA, D. A. M.; LAURETO, E.; DA 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, p. 1916-1921, 2012.
- CHEN, F.; SHI, G.; ZHANG, J.; FU, M.; Raman spectroscopic studies on the structural changes of electrosynthesized polythiophene films during the heating and cooling processes. **Thin Solid Films.**, v. 424, p. 283-290, 2003.
- CHENG, Y. J.; YANG, S. H.; HSU, C. S. Synthesis of conjugated polymers for organic solar cell applications. **Chem. Rev.**, v.109, p. 5868-5923, 2009.

- COOK, S.; FURUBEA A.; KATOHB R. Matter of minutes degradation of poly(3-hexylthiophene) under illumination in air. **J Mater Chem.** v. 22; 4282-4289, 2012
- DE SANTANA H.; MAIA E. C. R.; BENTO, D. C.; CERVANTES T. H. N. M.; MOORE G.J. Spectroscopic study of poly(3-alkylthiophenes) electrochemically synthesized on different experimental conditions. **J Mater Sc: Mater Electron.**, .v. 4 , p. 3352-3358, 2013.
- DE SANTANA, H.; TEMPERINI M. L. A.; RUBIM, J. C. In situ resonance Raman and reflectance spectroscopic study of the electrochemical oxidation of diphenylamine. **J. Electroanal. Chem.** v. 356, p.145-155, 1993.
- DE SANTANA ,H., MATOS, J.R., TEMPERINI M.L.A., Characterization polydiphenylamine electrochemically synthesized by spectroscopic and thermal techniques. **Polym. J.**, v.30, 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. **Synth. Met.**, v. 156, p. 81-85, 2006.
- DOS REIS, G. A. **Análise das propriedades ópticas do Poli(3-octiltiofeno) sintetizado eletroquimicamente.** 2009. Dissertação (Mestrado em Física), Universidade Estadual de Londrina, Londrina.
- 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) (P3OT) 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), Desdden, Alemanha.
- ECKHARDT, H.; SHACKLETTE, L.W.; JEN, K. Y.; ELSENBAUMER, R. L. The electronic and electrochemical properties of poly(phenylene vinylenes) and poly(thienylene vinylenes): An experimental and theoretical study, **J Chem Phys.**, v. 91, p.1303, 1989.
- FALL, M.; DIAGNE, A. A.; DIENG, M. M.; DEFLORIAN, F.; ROSSI, S.; BONORA, P. L.; VOLPE, C. D. & AARON, J. J. Electrochemical impedance spectroscopy of poly(3-methoxythiophene) thin films in aqueous LiClO₄ solutions. **Synth. Met.**, v.155, p. 569-575, 2005.
- 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.
- FRIEND, R. H.; GYMER, R. W.; HOLMES, A. B.; BURROUGHES, J. H.; MARKS, R. N.; TALIANI, C.; BRADLEY, D. D. C.; DOS SANTOS, D. A.; BRE DAS J. L.; GDLUND, M. L.; SALANECK, W. R. Electroluminescence in conjugated polymers. **Nature**, v. 397, 121-128, 1999.
- GIROTTO, E. M.; DE PAOLI, M. A. Transporte De Massa Em Polímeros Intrinsecamente Condutores: Importância, Técnicas E Modelos Teóricos.**Quím. Nova** v. 22, p.358-368 ,1999.

HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS, 91st edition, William M. Haynes, National Institute of Standards and Technology, Boulder, Colorado, USA (2010-2011), 2610 pg, 1 de julho 2010.

HERNANDEZ, V.; RAMIREZ, F. J.; OTERO, T. F.; LOPEZ NAVARRETE, J. T. An interpretation of the vibrational spectra of insulating and electrically conducting poly(3-methylthiophene) aided by a theoretical dynamical model. **J. Chem. Phys.**, v. 100, n. 1, p.114-128, 1993.

HINTZ, H.; EGELHAAF, H.-J.; LUER, L.; HAUCH, J.; PEISERT, H.; CHASSÉ, T. Photodegradation of P3HT-A Systematic Study of Environmental Factors. **Chem Mater**, v.23, p. 145–154, 2011.

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

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

JANIETZ, S.; BRADLEY, D. D. C.; GRELL, M.; GIEBELER, C.; INBASEKARAN, M.; WOO, E. P. Electrochemical determination of the ionization potential and electron affinity of poly(9,9-dioctylfluorene). **Appl. Phys. Lett.**, v. 73, p. 2453, 1998.

JANSHOFF A. **Impedance Spectroscopy**. Biophysical Chemistry Group, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Institut für Physikalische Chemie, 2007.

JI, JR.-S.; LIN, Y.J.; LU, H. P.; WANG L.; RWEI S. P. Synthesis and photoluminescence of poly(3-hexylthiophene)/titanio nanostructured hybrids, **Thin Solid Films**, v.511-512, p. 182-186, 2006.

KANETO, K.; TAKEDA, S.; YOSHINO, K. Characteristics of Heterojunction Consisting of Conducting Polymers of Polythiophene and Polypyrrole. **J Appl Phys**, v. 24, p 553-555, 1985

KIM C. H.; KISIE, K.; JUNG, J.; ULANSK, J.; TONDELIERA, D.; GEFFROYA, B. BONNASSIEUXA, Y.; HOROWITZA, G. Persistent photoexcitation effect on the poly(3-hexylthiophene) film: Impedance measurement and modeling. **Synth. Metals**, v.162, p.460-465, 2012.

KOIZUMI, H.; DOUGAUCHI, H.; ICHIKAWA, T. Mechanism of Dedoping Processes of Conducting Poly (3-alkylthiophenes), **J Phys Chem B** , v.109, p. 15288–15290, 2005.

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.61-72, 2000.

LATONEN, R. M.; LONNQVIST, J. E.; JALANDER, L. & IVASKA, A. In situ spectroelectrochemical study on a copolymer made from the 2-biphenyl-3-octylthiophene monomer. **Electrochim. Acta**, v. 51, p. 1244-1254, 2006.

- LI, Y.; J GAO,.; YU,G.; CAO, Y.; HEEGER, A. Ac impedance of polymer light-emitting electrochemical cells and light-emitting diodes : a comparative study. **J. Chem. Phys. Lett.** v. 287, p.83 -88, 1998.
- LI, Y.; CAO, Y.; GAO, J.; WANG, D.; YU, G.; HEEGER, A. J.; **Synth. Metals** ,v. 99, p.243, 1999.
- LI, F.; ALBERY, W. J. Electrochemical polymerization of poly(thiophene-3-ethylacetate) - a new candidate for a rechargeable battery cathode. **J. Electroanalytical Chem.**, v. 302, p. 279-284, 1991.
- 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., Part A: Polym. Chem.**, v. 46, p. 3970-3984, 2008.
- LIESA, F.; OCAMPO, C.; ALEMÁN, C.; ARMELIN, E. & OLIVER, R. Application of electrochemically produced and oxidized poly(3,4-ethylenedioxythiophene) as anticorrosive additive for paints: influence of doping level. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 102, p. 1592-1599, 2006.
- LÓPEZ-ELVIRA, E.; ESCASAÍN, E.; BARÓ, A.; COLCHERO, J., E Palacios-Lidón. Wavelength dependence of nanoscale photodegradation in poly(3-octylthiophene) thin films. **Polym. Degrad. Stab.**, v. 96, p. 1279-1285, 2011.
- LOUARN, G; MEVELLEC, J. Y.; BUISSON, J. P.; LEFRANT, S. Experimental and theoretical study of vibrational properties of Polythiophène, Polyméthylthiophène and Polyoctylthiophène. **J. Chim. Phys.**, v. 89, p. 987-995, 1992.
- LOUARN, G; MEVELLEC-Y, J.; BUISSON, J. P.; LEFRANT, S. Comparison of the vibrational properties of polythiophene and polyalkylthiophenes. **Synth. Met.**, v. 55, p. 587-592, 1993.
- 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., Part A: Polym. Chem.**, v. 47, p. 1381-1392, 2009.
- MACDIARMID, A. G. A novel role for organic polymers. **Synth. Met.**, v. 125, p. 11-22, 2001.
- MADSEN, M.V, TROMHOLT, T.; BÖTTIGER A.; ANDREASEN J.W; NORRMAN, K.; KREBS, F.C. Influence of processing and intrinsic polymer parameters on photochemical stability of polythiophene thin films. **Polym Degrad Stab.**,v. 97, p. 2412-2417, 2012.
- MAIA, D. J.; DE PAOLI, M.; ALVES, O. L.; ZARBIN, A. J. & NEVES, S. Síntese de polímeros condutores em matriz sólida hospedeira. **Quim. Nova**, v. 23, p. 204-215, 2000.
- MAIA, E. C. R.; BENTO, D. A.; 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. Serb. Chem. Soc.** v.78, p. 507-521, 2013.

- MANCEAU, M.; RIVATON, A.; GARDETTE J-L, GUILLEREZ, S.; LEMAITRE, N. The mechanism of photo- and thermooxidation of poly(3-hexylthiophene)(P3HT) reconsidered. **Polym Degrad and Stability**, v. 94, p. 898–907, 2009.
- MATTOSO, L. H. C. Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades. **Quim. Nova**, v. 19, p. 388 - 397, 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-octiltiofeno)**. 1997. Tese (doutorado em Química) - Universidade Estadual de Campinas. Campinas.
- 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.
- MIHAILETCHI, V. D., XIE, H. X.; DE BOER, B. ; KOSTER, L. J. A.; BLOM, P. W. M. Charge Transport and Photocurrent Generation in Poly(3-hexylthiophene): Methanofullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells. **Adv. Funct. Mater**, v. 16, p. 699-708, 2006.
- NICHO, M.E.; HU, H.; LÓPEZ-MATA, C.; ESCALANTE, J. Synthesis of derivatives do polythiophene and their application in electrochromic device. **Sol. Energy Mater. Sol. Cells**, v. 82, p.105-118, 2004
- 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-phenylenevinylene) and its application in electroluminescent devices. **J. Mater. Sci.: Mater. Electron.**, v. 21, p. 1235-1239, 2010.
- OHMORI, Y.; UCHIDA, M.; MURO, K.; YOSHINO, K. Visible-light electroluminescent diodes utilizing poly(3-alkylthiophene), **Jpn J Appl Phys**. v. 30, p. 1938-1940, 2005.
- OLIVEIRA, S. C.; TORRESI, R. M.; TORRESI, S. I. C. Uma visão das tendências e perspectivas em eletrocromismo: a busca de novos materiais e desenhos mais simples. **Quim. Nova**, v.23, p. 79-82, 2000.
- ONODA, M.; MANDA, Y.; MORITA, S.; YOSHINO, K. Optical and Magnetic Properties of Electrochemically Doped p- and n-Type Poly(3-hexylthiophene). **Jpn. J. Appl. Phys.**, v.31, p. 2265-2271, 1992.
- PALANIAPPAN, S.P.; MANISANKAR, P. Mechanochemical preparation of polydiphenylamine and its electrochemical performance in hybrid supercapacitors, **Electrochim. Acta**, v. 56, 6123 - 6130, 2011.
- PANG, Y.; LI, X.; DING, H.; SHI, G. ; JIN, L. Electropolymerization of high quality electrochromic poly(3-alkyl-thiophene)s via a room temperature ionic liquid. **Electrochim. acta**, v. 52, p. 6172 – 6177, 2007.
- PICCINATO, M. T.; GUEDES, C. L. B.; DI MAURO, E. EPR characterization of organic free radicals in marine diesel. **Appl. Magn. Reson.**, v. 35, p.379 - 388, 2009.

QI Z. J.; FENG W. D.; SUN, Y. M.; YAN, D. Z.; HE Y.F.; YU J. Synthesis and characterization of new 3-alkylthiophene copolymer that exhibit orange-red photoluminescence and electroluminescence. **J. Mater. Sci- Mater. Electron.** v.18, p. 869 - 875, 2007.

RAY, A.; RICHTER, A. F.; MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. Polyaniline: protonation/deprotonation of amine and imine sites. **Synth. Met.**, v. 29, p. 151-156, 1989.

RIOS, E. C. **Dispositivo eletrocrômico baseado no poli(3-octiltiofeno)**. 2007. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Curitiba. Curitiba.

ROCHA, F. R.P.; TEIXEIRA, L. S. G. Estratégias para aumento de sensibilidade em espectrofotometria UV-VIS. **Química Nova**, v. 27, 2004.

RODRIGUES, P. R. P.; AOKI, I.V; ANDRADE, A. H. P.; OLIVEIRA,; E. AGOSTINHO,; S. M. L.. Effect of benzotriazole on electrochemical and corrosion behaviour of type 304 stainless steel in 2M sulphuric acid solution. **Brit Corros J.**, v. 31, p. 305–308, 1996.

SHABI, T. S.; GRIGORIAN, S.; BRINKMANN, M.; PIETSCH, U.; KOENEN, N.; KAYUNKID, N.; SCHERF, U. Enhancement in crystallinity of poly(3-hexylthiophene)thin films prepared by low-temperature drop casting. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 125, p. 2335–2341, 2012.

SHARMA, G. D.; SAXENA, D.; ROY, M. S. Electrical and impedance spectral characterization of ITO/DAG/ In device. **Synth. Met.** v. 123, p.189-196, 2001.

SHOUBIN, X. ; LINGXIAO, G.; KAIHUA, W.; HAIGANG, Y.; YUANQING, S.; LONG, J.; YI D. The influence of the oxidation degree of poly(3-hexylthiophene)on the photocatalytic activity of poly(3-hexylthiophene)/TiO₂ composites. **Sol. Energ Mat. Sol C.**, v. 96, p. 286–291, 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, p. 9126 - 9132, 2005.

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

SUN, Z. W.; FRANK, A. J.; Characterization of the intrachain charge-generation mechanism of electronically conductive poly(3-methylthiophene). **J. Chem. Phys.** v. 94, p. 4601-4616, 1991.

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. 5, p. 673 - 680, 1991.

THERÉZIO, E. M. **Análise das Propriedades Ópticas e Caracterização doPoli(3-octiltiofeno) Sintetizado Eletroquimicamente**. 2009, Dissertação (Mestrado em Física), Universidade Estadual de Londrina, Londrina.

THERÉZIO, E. M.; DUARTE, J. L.; LAURETO, E.; DI MAURO, E.; DIAS, I. F. L.; MARLETTA, A.; DE SANTANA, H. Analysis of the optical properties of poly(3-octylthiophene) partially dedoped. **J. Phys. Org. Chem.**, v. 24, 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, n. 7- 8, p. 1565 - 1571, 2005.
- TOLSTOPYATOVA, E. G.; SAZONOVA, S. N.; MALEV, V. V.; KONDRATIEV, V. V. Electrochemical impedance spectra of poly(3-octylthiophene) films. **Russ. J. Electrochem.**, v. 40, p. 930 – 936, 2004.
- TUSSOLINI, M.; SPAGNOL C., EVERTON, C. G.; CUNHA M. T., RODRIGUES, P. R. P. **Rev. Esc. Minas**, p.60, 2007.
- TUSSOLINI, M.; VIOMAR, A.; GALLINA, A. L.; BANCZEK, E. P.; CUNHA, M. T.; RODRIGUES P. R. P. **Rev. Esc. Minas**, p.66 , 2013.
- VANLAEKE, P.; SWINNEN, H.; VANHOYLAND, A. I. ; AERNOUTS, G. T. D. ;CHEYNS, DEIBEL C.; D’HAEN J.; HEREMANS P.; POORTMAN J.S.; MANCA J.; **Energy Mater. Sol. C**, v. 90, p. 2150-2158, 2006.
- VILLAREAL, I.; MORALES, E.; ACOSTA, J. L. Nucleation and growth of LiCF₃SO₃-doped polyalkylthiophenes. **Polymer**, v. 42, n. 8, 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”, **J. Lumin.**, v. 68, p. 49-54, 1996.
- YOSHINO, K.; MANDA, Y.; SAWADA, K.; ONODA, M.; SUGIMOTO, S. Anomalous dependences of luminescence of Poly(3-alkylthiophene) on temperature and alkyl chain length. **Solid State Commun.**, v. 69, p. 143-146, 1989.
- ZAGORSKA, M. et al. Polythiophenes functionalized whith disperse re 1 chromophore. **Synth. Metal.**, v. 102, n.1-3, p. 1141-1142. 1999.
- 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. 629-628, 2007.
- ZHOU, Y.; XIAN H.; LI, F.; WU, S. ; LU, Q.; LI, Y.; WANG, L. Construction of hybrid nanocomposites containing Pt nanoparticles and poly(3-methylthiophene) nanorods at a glassy carbon electrode: Characterization, electrochemistry, and electrocatalysis. **Electrochim. Acta**, v. 55, p. 5905-5910, 2010.
- ZOPPI, R. A.; DE PAOLI, M.A. Aplicações tecnológicas de polímeros intrinsecamente condutores: perspectivas. **Quim. Nova**, v.16, p.560-569,1993.
-