



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

DANIELLY CRISTINA BENTO

**ESTUDO POR TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS DE  
COPOLÍMEROS SEMICONDUTORES SINTETIZADOS  
ELETROQUIMICAMENTE**

---

Londrina  
2013

**DANIELLY CRISTINA BENTO**

**ESTUDO POR TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS DE  
COPOLÍMEROS SEMICONDUTORES SINTETIZADOS  
ELETROQUIMICAMENTE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação, em Química da Universidade Estadual de Londrina, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Química.

Orientador Prof. Dr. Henrique de Santana

**Londrina  
2013**

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

**Dados Internacionais de Catalogação -na-Publicação (CIP)**

B478e Bento, Danielly Cristina.

Estudo por técnicas espectroscópicas de copolímeros semicondutores sintetizados eletroquimicamente / Danielly Cristina Bento.– Londrina, 2012.  
109 f. : il.

Orientador: Henrique de Santana.

Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós -Graduação em Química, 2012.

Inclui bibliografia.

1. Polímeros – Teses. 2. Copolímeros – Teses. 3. Raman, Efeito ressonante de. – Teses. 4. Fotoluminescência – Teses. I. Santana, Henrique de. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós - Graduação em Química. III. Título.

CDU 539.2

**DANIELLY CRISTINA BENTO**

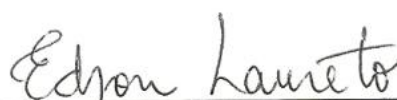
**ESTUDO POR TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS DE  
COPOLÍMEROS SEMICONDUTORES SINTETIZADOS  
ELETROQUIMICAMENTE**

**BANCA EXAMINADORA**



---

Prof. Dr. Henrique de Santana  
Universidade Estadual de Londrina (UEL)



---

Prof. Dr. Edson Laureto  
Universidade Estadual de Londrina (UEL)



---

Prof. Dr. Carlos José Leopoldo Constantino  
Universidade Estadual Paulista (UNESP)

**Londrina, 15 de fevereiro de 2013**

À Deus que tem realizado seus planos em minha vida.  
À minha mãe e irmã, Maria e Gabrielly, por acreditarem nos meus sonhos e me apoiarem em todos os dias da minha vida.

## AGRADECIMENTOS

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

Ao Prof. Dr. Edson Laureto, pela colaboração no desenvolvimento deste trabalho, com as inúmeras sugestões e discussões através dos seus conhecimentos na área de Óptica e Optoeletrônica.

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

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

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

Ao Laboratório de Fluorescência e Ressonância Paramagnética Eletrônica do Centro de Ciências Exatas da UEL (LAFLURPE), pela utilização do espectrômetro de EPR.

Ao Prof. Dr. Eduardo Di Mauro, pelo tempo e dedicação na obtenção dos espectros de EPR.

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

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

Ao Marco Aurélio Toledo da Silva e ao Ricardo Vignoto Fernandes, pela colaboração com seus conhecimentos em óptica e optoeletrônica e por sua amizade durante a realização deste trabalho.

Ao Ms. Thiago N. M. e a Adriana Campano Lucilha, pela amizade construída.

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

Gostaria de agradecer à minha família, pelo amor, apoio e incentivo. E também ao Tiago, por sempre estar ao meu lado.

Gostaria também de agradecer a todos, que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

BENTO, Danielly Cristina, **Estudo por Técnicas Espectroscópicas de Copolímeros Semicondutores Sintetizados Eletroquimicamente**. 2013. 109f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2013.

## RESUMO

O P3MT é um importante polímero conjugado com aplicações no campo da optoeletrônica orgânica, principalmente em dispositivos orgânicos emissor de luz (OLEDs) e em células solares poliméricas (CSPs). O poli(3-metiltiofeno) (P3MT) e os copolímeros de P3MT com polidifenilamina (PDFA) foram estudados neste trabalho com o objetivo de definir condições de síntese em que se obteve filmes com propriedades ópticas diferenciadas e resposta eletroquímica característica do P3MT. Os homo e copolímeros foram sintetizados eletroquimicamente a 5 ou 18 °C em meio não aquoso através da oxidação dos monômeros, utilizando-se uma célula com três eletrodos e uma solução de 0,100 mol L<sup>-1</sup> LiClO<sub>4</sub> ou Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> em acetonitrila (ACN). Os filmes foram depositados sobre placas de platina para um melhor controle do processo. Dois diferentes copolímeros foram obtidos, o sintetizado em camada denominado poli(difenilamina-co-3-metiltiofeno) (P(DFA-co-3MT)) e o sintetizado através da solução 5:1 P3MT: DFA denominado de mistura PDFA/P3MT. O comportamento eletroquímico dos filmes foi verificado por Voltametria Cíclica (VC), e esses filmes foram caracterizados por espectroscopia de refletância (UV-Vis), Raman, ressonância paramagnética eletrônica (EPR) e fotoluminescência (PL). Com as caracterizações as condições de síntese (concentração do monômero e eletrólito, potencial aplicado e tempo) foram definidas. Por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi possível visualizar a mudança na morfologia e espessura dos filmes com a variação de temperatura e eletrólito na síntese. Com base em dados obtidos por espectroscopia de refletância, foi possível caracterizar as espécies químicas na matriz do polímero utilizando o método de ressonância Raman. Ambos os resultados dos espectros de Raman e de PL conduziram à caracterização de três estruturas (formas aromática, cátion radical e dicátion) que formam as cadeias dos homo e copolímeros. As medidas de EPR foram determinadas para quantificar a estabilização das espécies semiquinônica a 298 e 77 K. Os dados de PL, EPR e Raman indicaram que em baixas temperaturas ocorreu a maior estabilização do cátion radical nos copolímeros do que nos homopolímeros. Os parâmetros potencial de ionização (*I*), afinidade eletrônica (*A*) e energia de *gap* (*E<sub>g</sub>*) foram determinados com base nas análises técnicas realizadas. Os valores de *I* e *A* encontrados possibilitam a aplicação desse material como interface de diferentes dispositivos, e os valores de *E<sub>g</sub>* para os copolímeros em baixas temperaturas apresentaram-se menores que os do homopolímero em ambas as temperaturas.

**Palavras-chave:** Poli(3-metiltiofeno). Copolímeros. Raman. EPR. Fotoluminescência.

BENTO, Danielly Cristina, **Study by Spectroscopic Techniques of Semiconductors Copolymers Electrochemically Synthesized**. 2013. 109f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2013.

### ABSTRACT

The P3MT conjugated polymer is important applications in the field of organic optoelectronics, particularly in organic light emitting devices (OLEDs), and solar cells polymer (CSPs). The poly (3-methylthiophene) (P3MT) and copolymers with P3MT and polydifenylamine (PDFA) were studied in this work with the objective to define the synthesis conditions that obtained in films with different optical properties and electrochemical response characteristic of P3MT. The homo and copolymers were electrochemically synthesized at 5 or 18 °C in a non aqueous medium by oxidation of the monomers, using a cell with three-electrode and a solution of 0.100 mol L<sup>-1</sup> or Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> LiClO<sub>4</sub> in acetonitrile (ACN). The films were deposited on platinum foils for better process control. Two different copolymers were obtained, synthesized under layers, termed poly (diphenylamine-co-3-methylthiophene) (P (DFA-co-3MT)) and synthesized by solution 5:1 of P3MT and DFA referred mixture PDFA/P3MT. The electrochemical behavior of the films was verified by Cyclic Voltammetry (CV), and these films were characterized by reflectance spectroscopy (UV-Vis), Raman, electron paramagnetic resonance (EPR) and photoluminescence (PL). With those characterizations, synthesis conditions (monomer concentration and electrolyte, potential and time applied) were set. Through the scanning electron microscopy (SEM) was able to see the change in morphology and thickness of the films with the variation of temperature and electrolyte synthesis. Based on data obtained by reflectance spectroscopy, it was possible to characterize the chemical species in the polymer matrix using Raman resonance method. Both results, Raman and PL spectra, led to the characterization of three structures (shape aromatic radical cation and dication) forming the chain of homo and copolymers. The EPR measurements were determined for quantifying the stabilization species semiquinone at 298 and 77 K. The PL, EPR and Raman data indicated that occurred at low temperatures greater stabilization of the radical cation in the copolymers than in homopolymers. The parameters ionization potential (*I*), electron affinity (*A*) and *gap* energy (*E<sub>g</sub>*) were determined based on the technical analysis performed. The values of *I* and *A* found possible the application of this material as an interface to different devices, and the values of *E<sub>g</sub>* for the copolymer at lower temperatures were lower than those of the homopolymer at both temperatures.

Keywords: Poly (3-methylthiophene). Copolymers. Raman. EPR. Photoluminescence.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1.1</b> – Estruturas (A) Poli(3-metiltiofeno) e (B) Poli(difenilamina).....	14
<b>Figura 2.1</b> – Esquema do modelo de bandas .....	17
<b>Figura 2.2</b> - Esquema do isômero <i>trans</i> -Poliacetileno ( <i>t</i> -PA) (POPE, 1999).....	18
<b>Figura 2.3</b> - Estrutura do <i>sóliton</i> positivo, neutro e negativo (POPE et al., 1999).....	19
<b>Figura 2.4</b> – Diagrama de energia da forma aromática e quinônica do politiofeno (POPE et al., 1999).....	20
<b>Figura 2.5</b> – Formação do éxciton (POPE et al., 1999).....	21
<b>Figura 2.6</b> – Níveis energéticos dos pólarons, bipólarons e éxciton singleto em um polímero não degenerado (BIANCHI, 2002).....	22
<b>Figura 2.7</b> - Mecanismo de polimerização do tiofeno.....	25
<b>Figura 2.8</b> - Estruturas (a) aromática, (b) pólaron, cátion radical e (c) bipólaron, dicátion associada ao radical ânion $\text{ClO}_4^-$ (THERÉZIO, 2009).....	27
<b>Figura 2.9</b> – Voltamograma cíclico do P3MT em $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ (NICHIO et al., 2004).....	29
<b>Figura 2.10</b> – Voltamograma cíclico do filme P3MT com espessura (a) $0,03 \text{ C cm}^{-2}$ e (b) $0,26 \text{ C cm}^{-2}$ obtido em $0,05$ (1) $0,10$ (2) e $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de solução $\text{LiClO}_4$ , $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ (TOLSTOPYATOVA et al., 2005).....	30
<b>Figura 2.11</b> – Voltamograma cíclico do filme P3MT (1) e P3OT (2) em $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4$ $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ (TOLSTOPYATOVA et al., 2004).....	31
<b>Figura 2.12</b> – Espectro de absorção UV-Vis do filme P3MT obtido em $0,50 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4/\text{carbonato de propileno}$ (a) $0,0-0,60 \text{ V}$ , (b) $0,70-0,95 \text{ V}$ , (c) $1,0-1,40 \text{ V}$ , (d) $0,60-0,80 \text{ V}$ (HOIER et al., 1992).....	32
<b>Figura 2.13</b> – Espectro de absorção UV-Vis do P3MT com variação da concentração do dopante (SUN et al., 1991).....	33
<b>Figura 2.14</b> – Espectro Raman ressonante do (a) politiofeno, (b) polimetiltiofeno, (c) polioctiltiofeno ( $\lambda_{\text{ext}} = 514,5 \text{ nm}$ , $T = 300 \text{ K}$ ) (LOUARN et al., 1992).....	34
<b>Figura 2.15</b> – Espectro PL <i>in situ</i> do P3MT dopado com $\text{ClO}_4^-$ sob diferentes potenciais: (a) $-0,80 \text{ V}$ ; (b) $-0,40 \text{ V}$ ; (c) $-0,20 \text{ V}$ ; (d) $0,00 \text{ V}$ ; (e) $0,20 \text{ V}$ ; (f) $0,40 \text{ V}$ ; (g) $0,70 \text{ V}$ . (BIN et al., 1992).....	36

<b>Figura 2.16</b> – Espectro PL com variação da temperatura 300-75 K do P3MT sintetizado em $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ , (a) oxidada, (b) reduzida eletroquimicamente e (c) reduzida quimicamente (DOS REIS, 2009).....	37
<b>Figura 2.17</b> – Micrografia AFM do filme P3MT depositado eletroquimicamente por método de potencial constante de 1400 mV a (a) temperatura ambiente e (b) 6 °C (NICHOLSON et al., 2004).....	38
<b>Figura 2.18</b> – Espectro EPR de uma amostra de P3MT sintetizado com $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ (DOS REIS, 2009).....	40
<b>Figura 2.19</b> – Espectro EPR do filme P3MT dopado com $\text{PF}_6^-$ (SUN et al., 1991).....	41
<b>Figura 2.20</b> – Espectro EPR da amostra oxidada, reduzida eletroquimicamente e reduzida quimicamente (DOS REIS et al., 2011).....	42
<b>Figura 2.21</b> – Estrutura esquemática do monômero, dímero, radical cátion e dicátion (DE SANTANA et al., 1998).....	44
<b>Figura 2.22</b> – Voltamograma cíclico do filme de PDFA em 0,100 mol L <sup>-1</sup> de $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ / ACN, registro do primeiro ciclo (----), registro do segundo ciclo (—). $V = 100 \text{ mV s}^{-1}$ (DE SANTANA et al., 1993).....	45
<b>Figura 2.23</b> – Espectro de refletância <i>in situ</i> do filme de PDFA em 0,1 mol L <sup>-1</sup> de $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ / ACN em diferentes potenciais. (DE SANTANA et al., 1993).....	46
<b>Figura 2.24</b> – Espectro Raman <i>ex situ</i> : (a) filme polimérico A; (b) filme polimérico B. $\lambda_{\text{ext.}} = 514,5 \text{ nm}$ (DE SANTANA et al., 1998).....	47
<b>Figura 3.1</b> – Esquema do equipamento eletroquímico: (a) 1 - célula eletrolítica; 2 – potenciostato; 3 - microcomputador. (b) célula eletrolítica: 4 - eletrodo de trabalho (placa de platina); 5 - eletrodo de referência (Ag/AgCl) e 6 - eletrodo auxiliar (placa de platina) (DOS REIS, 2009).....	50
<b>Figura 3.2</b> – Ilustração síntese P3MT sobre placa de platina.....	51
<b>Figura 3.3</b> – Esquema do Espectrômetro de Refletância: (a) 1 - Suporte, 2 – Fibra Óptica, 3 – Lâmpada de tungstênio/halogênio, 4 – Placas de aquisição; 5 – Microcomputador; (b) 1 – Suporte; 2 – Fibra Óptica; 3 – Amostra sobre placa de platina.....	53
<b>Figura 3.4</b> – (A) Espectrômetro Raman acoplado ao microcomputador; (B) local onde o laser é focado sobre a amostra que é visualizada simultaneamente através da lente com a câmera USB.....	54
<b>Figura 3.5</b> – Cronoamperograma do P3MT 0,035 mol L <sup>-1</sup> em eletrodo de platina em 0,100 mol L <sup>-1</sup> $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ nos potenciais fixados de 1,50 V a 1,65 V.....	55

<b>Figura 3.6</b> – Cronopotenciograma do P3MT 0,035 mol L <sup>-1</sup> em eletrodo de platina e 0,100 mol L <sup>-1</sup> LiClO <sub>4</sub> /ACN com corrente fixa de 5 mA.....	56
<b>Figura 3.7</b> – Voltamogramas cíclicos dos filmes de P3MT sintetizados por cronoamperometria em 0,100 mol L <sup>-1</sup> de LiClO <sub>4</sub> /ACN (A) e de Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> /ACN (B), (a) 18 e (b) 5 °C, 100 mV s <sup>-1</sup> .....	57
<b>Figura 3.8</b> – Voltamogramas cíclicos dos filmes de P3MT sintetizado por cronopotenciometria em 0,100 mol L <sup>-1</sup> LiClO <sub>4</sub> /ACN em 100 mV s <sup>-1</sup> . Potencial inicial em 0,00 V.....	58
<b>Figura 3.9</b> – Espectro UV-Vis de P3MT (A) oxidado 1,60V e (B) reduzido -1,70V em (a,b) 0,100 mol L <sup>-1</sup> LiClO <sub>4</sub> /ACN ou (c,d) Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> /ACN, a (a,c) 5 e (b,d) 18 °C .....	59
<b>Figura 3.10</b> – Espectro UV-Vis deconvoluído do filme de P3MT em (A) 0,100 mol L <sup>-1</sup> LiClO <sub>4</sub> /ACN a 5 °C, reduzidos, e em (B) 0,100 mol L <sup>-1</sup> Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> /ACN a 18 °C, oxidado.....	60
<b>Figura 3.11</b> – Espectro Raman <i>ex situ</i> do P3MT, como preparado com aplicação de um potencial constante de 1,65 V (---) e oxidado em 1,75 V (—). Radiação excitante 785 nm.....	61
<b>Figura 3.12</b> - Deconvoluções do espectro Raman <i>ex situ</i> do P3MT, (a) como preparado, (b) oxidado e (c) reduzido eletroquimicamente. Radiação 785 nm.....	62
<b>Figura 3.13</b> – Deconvoluções do espectro Raman <i>ex situ</i> do P3MT, (a) como preparado, (b) oxidado e (c) reduzido eletroquimicamente. Radiação 785 nm.....	63
<b>Figura 3.14</b> - Espectro Raman <i>ex situ</i> do filme de P3MT, gerado após redução eletroquímica. Radiação excitante 532 nm.....	64
<b>Figura 3.15</b> - Espectros Raman <i>ex situ</i> de P3MT gerados com potencial constante de 1,65 V em (A) LiClO <sub>4</sub> e (B) Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> , em (a) 5 e (b) 18 °C. Radiação excitante 532 nm.....	65
<b>Figura 3.16</b> - Deconvolução dos espectros Raman na região entre 1300-1570 cm <sup>-1</sup> dos filmes de P3MT, gerados em LiClO <sub>4</sub> (A) a 5 °C e (B) a 18 °C; em Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> (C) a 5 °C e (D) a 18 °C. Radiação excitante 532 nm.....	66
<b>Figura 3.17</b> – Espectro Raman <i>ex situ</i> do P3MT, preparado com aplicação de um potencial constante de 1,65V(—), e com aplicação de uma corrente constante 5,0mA(---). Radiação excitante 532 nm.....	67

<b>Figura 3.18</b> – Espessura por MEV dos filmes como preparados de P3MT sintetizados em LiClO <sub>4</sub> /ACN a (A) 18 e (B) 5 °C; em Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> /ACN a (C) 18 e (D) 5 °C, com aumento de até 6000x.....	69
<b>Figura 3.19</b> – Imagem por MEV dos filmes como preparados de P3MT sintetizados em LiClO <sub>4</sub> /ACN a (A) 18 e (B) 5 °C; em Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> /ACN a (C) 18 e (D) 5 °C, com aumento de 6000x.....	70
<b>Figura 4.1</b> – Diagrama ilustrativo da síntese do homopolímero P3MT e copolímeros entre P3MT e PDFA.....	74
<b>Figura 4.2</b> – Configuração básica de um Espectrômetro EPR (DE MELO, 2005).....	76
<b>Figura 4.3</b> - Esquema da técnica de PL.....	77
<b>Figura 4.4</b> – Voltamograma cíclico dos filmes sintetizados em 0,100 mol L <sup>-1</sup> de LiClO <sub>4</sub> /ACN em diferentes temperaturas: (A) P3MT 5 °C; (B) P3MT 18 °C; (C) PDFA/P3MT 5 °C; (D) PDFA/P3MT 18 °C; (E) Mistura PDFA/P3MT 5 °C, (F) Mistura PDFA/P3MT 18 °C. Potencial de início em 0,0 V. Velocidade 100 mV s <sup>-1</sup> .....	79
<b>Figura 4.5</b> - Espectros Raman <i>ex situ</i> dos filmes copoliméricos como preparados a 18 °C: (A) Mistura PDFA/P3MT; (B) deconvolução P(DFA-co-3MT). Radiação excitante 532 nm.....	81
<b>Figura 4.6</b> - Espectro Raman <i>ex situ</i> dos filmes de P3MT como preparados: a temperatura de nitrogênio (77 K); e a 298 K. Radiação excitante 532 nm.....	83
<b>Figura 4.7</b> – Espectro EPR do homopolímero como preparado P3MT, realizado a 298 e 77 K. ....	84
<b>Figura 4.8</b> – Espectro Fotoluminescência (PL) dos filmes como preparado P3MT, P(DFA-co-3MT) e Mistura PDFA/P3MT.....	85
<b>Figura 4.9</b> - Espectro Fotoluminescência (PL), 300-15 K dos filmes como preparados (A) P3MT, (B) P(DFA-co-3MT), e (C) Mistura PDFA/P3MT.....	86
<b>Figura 4.10</b> – Espectro de Refletância dos filmes sintetizados em 0,100 mol L <sup>-1</sup> de LiClO <sub>4</sub> /ACN em diferentes temperaturas: (A) P3MT 5 °C; (B) P3MT 18 °C; (C) PDFA/P3MT 5 °C; (D) PDFA/P3MT 18 °C; (E) Mistura PDFA/P3MT 5 °C, (F) Mistura PDFA/P3MT 18 °C.....	88
<b>Figura 4.11</b> – Esquema do diagrama de energia para homo e copolímeros sintetizados a 5 °C (—) e 18 °C (---).....	90

<b>Figura 4.12</b> - Deconvolução espectros Raman <i>ex situ</i> dos filmes copoliméricos desdopados (A) Mistura PDFA/P3MT e (B) P(DFA-co-3MT). Radiação excitante 532 nm. .....	91
<b>Figura 4.13</b> - Espectros PL dos filmes desdopados P3MT, P(DFA-co-3MT) e Mistura PDFA/P3MT.....	93
<b>Figura 4.14</b> - Espectro Fotoluminescência (PL), 300-15 K dos filmes desdopados P3MT (A), P(DFA-co-3MT) (B), e mistura PDFA/P3MT (C).....	94
<b>Figura 4.15</b> - Espectros PL a 15K, deconvoluído, do filme de P3MT desdopado.....	95

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.1</b> – Atribuições Raman Figura 2.14 .....	35
<b>Tabela 2.2</b> – Valores dos parâmetros ópticos (MICARONI et al., 2002) .....	43
<b>Tabela 2.3</b> – Atribuições das frequências Raman do DFB, DFB <sup>+</sup> e DFB <sup>2+</sup> .....	48
<b>Tabela 4.1</b> – Detalhe da síntese dos homopolímeros e copolímeros .....	74
<b>Tabela 4.2</b> - Valores de potencial de ionização ( <i>I</i> ), obtidos á partir dos potenciais de inclinação das bandas de oxidação ( <i>E'</i> <sub>OX</sub> ) nos voltamogramas cíclicos, para os homopolímeros e copolímeros sintetizados a *5 e **18 °C.....	81
<b>Tabela 4.3</b> - Valores g, largura de linha ( $\Delta H$ ) e de quantidade de espécies paramagnéticas ( <i>N</i> ) para os dois homopolímeros nas temperaturas de 298 e 77 K.....	85
<b>Tabela 4.4</b> - Valores das energias de <i>gap</i> ( <i>E<sub>g</sub></i> ) e afinidade eletrônica ( <i>A</i> ) a partir dos máximos das bandas de absorção ( $\lambda_{\text{máx}}$ ) e da diferença <i>I</i> – <i>E<sub>g</sub></i> para os homopolímeros e copolímeros sintetizados em *5 e **18 °C.....	90

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

**$\mu\text{L}$**  – micro litro

**$2\text{H}^+$**  - dois prótons

**3MT** – 3- metiltiofeno

**A** – Afinidade Eletrônica

**Å** – angstrom

**ACN** - Acetonitrila

**AFM** – Microscopia de Força Atômica

**Ag/AgCl** – Prata Cloreto de Prata

**Au** - Ouro

**BC** – Banda de condução

**$\text{BF}_4^-$**  - Ânion Tetrafluorborato

**BLA** - *bond length alternation* (alternância do comprimento de ligação)

**BV** – Banda de Valencia

**C** - Carbono

**Ca** - Cálcio

**CA** - Cronoamperometria

**CCD** – *Charge-Coupled Device* (dispositivo de carga acoplado)

**Ce** - Césio

**$\text{ClO}_4^-$**  - Anion Perclorato

**cm** - centimetro

**CSPs** – (Células solares poliméricas)

**CP** - Cronopotenciometria

**Cu** - Cobre

**DFA** – Difenilamina

**DFB** - *N,N'* – difenilbenzidina

**$\text{DFB}^+$**  - *N,N'*- difenilbenzidina cátion radical

**$\text{DFB}^{2+}$**  - *N,N'*- difenilbenzidina dicátion

***E'ox*** – potencial de *onset*

**EA** – Eletrodo auxiliar

***E<sub>g</sub>*** – Energia de *gap*

**EPR** - *Electron Paramagnetic Resonance* (ressonância paramagnética eletrônica)

**ER** – Eletrodo de referencia

**ET** – Eletrodo de trabalho

**Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>** – Tetrafluorborato de Tetraetilamônio

**eV** – elétron volts

**FTO** – Óxido de estanho dopado com Flúor

**H** – Hidrogênio

**HOMO** – *Highest Occuped Molecular Orbital* (orbital molecular mais alto ocupado)

***I*** – potencial de ionização

**ITO** – *Indium Tin Oxide* (óxido de estanho dopado com índio)

**K** - Kelvin

**K** – Potássio

**KBr** – Brometo de Potássio

**keV** – quilo elétrons-volt

**L** - Litro

**LiClO<sub>4</sub>** – Perclorato de Lítio

**LUMO** - *Lowest Unccupied Molecular Orbital* (orbital molecular mais baixo desocupado)

**mA** – miliampère

**MEV** – Microscopia Eletrônica de Varredura

**MgO:Mn<sup>2+</sup>** - Óxido de Magnésio misturado com ânion de Manganês

**min** - minutos

**mol.L<sup>-1</sup>** – mol multiplicado por litro elevado a menos um

**mV** – milivolts

**N** – Níquel

**Na** - Sódio

**NH<sub>4</sub>OH** – Hidróxido de Amônio

**nm** – Nanômetros

**NV** – Nível de Vácuo

**OFETs** – *Organic Field Effect Transistor* (transistores orgânicos de efeito de campo)

**OLEDs** – *Organic Light Emission Diode* (dispositivos orgânicos emissores de luz)

**P(DFA-co-3MT)** – Copolímero Poli(difenilamina-co-3-metiltiofeno)

**P3ATs** – Poli(3-alquiltiofenos)

**P3MT** – Poli(3-metiltiofeno)

**PDFA** - Polidifenilamina

**PDFA/P3MT** – Copolímero mistura entre PDFA e P3MT

**PF<sub>6</sub><sup>-</sup>** - Anion Hexafluorofosfato

**PL** – *Photoluminescence* (fotoluminescência)

**PT** - Politiofeno

**s** - segundos

**t-PA** – Trans-poliacetileno

**UEL** – Universidade Estadual de Londrina

**UV-Vis** – Ultravioleta-Visível

**v** - Velocidade

**V** - Volts

**VC** – Voltametria Cíclica

**µm** – micrômetro

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	13
<b>2 REVISÃO TEÓRICA</b> .....	16
2.1 PROPRIEDADE CONDUTORA DOS POLÍMEROS CONJUGADOS .....	16
2.2 POLI(3 – METILTIOFENO) .....	23
2.2.1 Síntese Eletroquímica .....	23
2.2.2 Processo de Dopagem e Desdopagem do P3MT .....	26
2.2.3 Revisão Teórica da Caracterização do P3MT .....	27
2.2.3.1 Voltametria cíclica do P3MT .....	28
2.2.3.2 Estudo da absorção UV-Vis do P3MT .....	31
2.2.3.3 Espectroscopia vibracional Raman do P3MT .....	34
2.2.3.4 Fotoluminescência (PL) do P3MT .....	35
2.2.3.5 Morfologia do P3MT .....	38
2.2.3.6 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) .....	38
2.2.3.7 Parâmetros Ópticos do P3MT .....	42
2.3 REVISÃO TEÓRICA DA CARACTERIZAÇÃO DA POLI(DIFENILAMINA) .....	43
2.3.1 Voltametria Cíclica da PDFA .....	44
2.3.2 Espectroscopia de Refletância da PDFA .....	45
2.3.3 Espectroscopia Vibracional Raman do PDFA .....	47
<b>3 ESTUDO DO POLI(3-METILTIOFENO) SINTETIZADO</b>	
<b>ELETROQUIMICAMENTE EM DIFERENTES CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS</b> ..	49
3.1 INTRODUÇÃO .....	49
3.2 MATERIAIS E MÉTODOS .....	49
3.2.1 Reagentes .....	49
3.2.2 Síntese Eletroquímica e Voltametria Cíclica .....	50
3.2.3 Caracterização Espectroscópica .....	52
3.2.3.1 Espectroscopia de Refletância .....	52
3.2.3.2 Espectroscopia Raman .....	54
3.2.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	54
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	55

3.3.1 Síntese Eletroquímica do Homopolímero P3MT .....	55
3.3.2 Voltametria Cíclica do Homopolímero P3MT .....	57
3.3.3 Refletância do Homopolímero P3MT .....	59
3.3.4 Espectroscopia Raman do Homopolímero P3MT .....	61
3.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura .....	68
3.4 CONCLUSÕES PARCIAIS .....	71
<b>4 ESTUDO DE COPOLÍMEROS ENTRE POLI(3-METILTIOFENO) E POLIDIFENILAMINA EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE SÍNTESE.....</b>	<b>72</b>
4.1 INTRODUÇÃO .....	72
4.2 MATERIAIS E MÉTODOS .....	73
4.2.1 Reagentes .....	73
4.2.1.1 Recristalização da Difenilamina (DFA) .....	73
4.2.2 Síntese Eletroquímica e Voltametria Cíclica .....	73
4.2.3 Determinação dos Parâmetros Ópticos .....	75
4.2.4 Caracterização Espectroscópica .....	76
4.2.4.1 Espectroscopia Raman .....	76
4.2.4.2 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) .....	76
4.2.4.1 Espectroscopia de Fotoluminescência (PL) .....	77
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	78
4.3.1 Resultados e Discussões dos Homo e Copolímeros Como Preparados .....	78
4.3.1.1 Potenciais de Oxidação ( $E'_{OX}$ ) e Potencial de Ionização ( $I$ ) .....	78
4.3.1.2 Espectroscopia Raman dos Copolímeros como Preparados .....	81
4.3.1.3 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) .....	83
4.3.1.4 Espectroscopia Fotoluminescência (PL) .....	85
4.3.2 Resultados e discussões dos Homo e Copolímeros do P3MT Desdopados .....	87
4.3.2.1 Energia de $gap$ ( $E_g$ ) e Afinidade eletrônica ( $A$ ) .....	87
4.3.2.2 Espectroscopia Raman .....	91
4.3.2.3 Espectroscopia de Fotoluminescência (PL) .....	92
4.4 CONCLUSÕES PARCIAIS .....	95
<b>5 CONCLUSÕES GERAIS .....</b>	<b>97</b>
<b>6 PERSPECTIVA FUTURAS .....</b>	<b>98</b>
<b>7 ARTIGOS .....</b>	<b>99</b>

<b>8 REFERÊNCIAS .....</b>	<b>100</b>
----------------------------	------------

## 1 INTRODUÇÃO

Os polímeros conjugados têm sido objeto de intenso estudo devido às suas propriedades optoeletrônicas e características mecânicas de flexibilidade e maleabilidade, o que facilitam sua aplicação em dispositivos com uma extensa gama de aplicações, tais como: dispositivos orgânicos emissores de luz (OLEDs), células solares poliméricas (CSPs), circuitos integrados de baixo custo, transistores orgânicos de efeito de campo (OFETs) (SINGH et al., 2005; CERVANTES et al., 2012) etc. Entre estes polímeros, os poli(3-alquiltiofenos) (P3ATs) destacam-se devido a sua boa estabilidade química a qual produz interfaces estáveis com eletrodos metálicos comumente utilizados em eletrônica, e por serem solúveis são facilmente depositados em diferentes substratos, e por possuírem também características como termocromismo e solvatocromismo (FENG et al., 2007).

Uma característica marcante desses polímeros é a possibilidade de sofrerem alterações reversíveis entre o estado eletronicamente isolante e o semiconductor. Essas alterações ocorrem uma vez que esses polímeros contêm em sua estrutura seqüências de ligações duplas conjugadas, e passam de isolantes a semicondutores por um processo de oxidação ou redução do sistema  $\pi$  conjugado (MATTOSO et al., 1996; MICARONI et al., 2002; RAY et al., 1989) . Através deste processo a forma aromática passa para a forma quinônica, ou seja, possibilitando a formação de segmentos pólaron (cátion radical) e bipólaron (dicátion) na cadeia polimérica (DUNG et al., 2005).

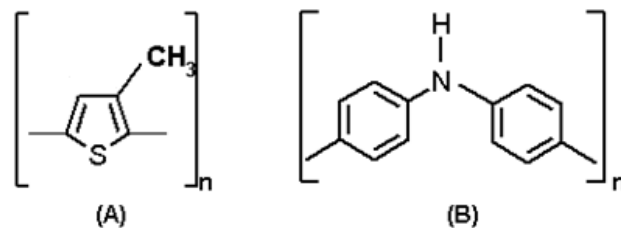
Em geral, o transporte de carga em um polímero eletroativo pode depender de alguns fatores tanto do próprio dispositivo, como difusão e/ou migração de contra-íons (dopante) no filme para manter sua eletroneutralidade e morfologia do filme, como da síntese que gerou o material (RAY et al., 1989). Nesse contexto, as características (tempo de resposta, eficiência, entre outros) de um dispositivo eletrocromico dependem não somente da natureza e do estado (líquido ou sólido) (OLIVEIRA et al., 2000), mas também das condições de síntese (temperatura, tipo de solvente, natureza do eletrólito, concentração do monômero, potencial, carga e/ou corrente aplicados) que influenciam na estabilidade do cátion radical na cadeia polimérica (MAIA et al., 2000; WANG et al. 1996).

Os P3ATs são importantes polímeros conjugados com aplicações no campo da optoeletrônica orgânica, principalmente os dispositivos orgânicos emissores de luz (OLEDs) e em células solares poliméricas (CSPs) ( ZHOU et al., 2007; FENG et al., 2007; CERVANTES et al., 2012), por terem mobilidade de carga relativamente alta (LI et al., 2008). Os OLEDs têm sido utilizados em lâmpadas e televisores extremamente finos

(FRIEND et al., 1999; OLIVEIRA et al., 2006), e as CSPs têm sido alternativas promissoras para a produção de energia renovável e limpa, devido ao fato que existe um potencial para fabricá-los em grandes áreas de substratos leves e flexíveis processados por meio de aplicações de baixo custo (JI et al., 2006).

No entanto, a eficiência desses dispositivos não tem alcançado resultados esperados, isso devido à baixa emissão observada nos materiais poliméricos aplicados em OLEDs (OLIVEIRA et al., 2006) e a perda de fótons absorvidos, para os CSPs, devido ao éxciton doador ser gerado a uma distância maior que o seu comprimento de difusão (CHENG et al., 2009; LEE et al., 2012). Para superar essa dificuldade algumas modificações químicas nesses polímeros têm sido investigadas, como por exemplo, a síntese dos P3ATs com outros polímeros conjugados (CHEN et al., 2009; HE et al., 2009; LEE et al., 2012; LI et al., 2008; LU et al., 2009; ZHANG et al., 2009; ZHOU et al., 2007;). Recentemente estudos com copolímeros em bloco do P3HT alcançaram melhorias na eficiência optoeletrônica de CSPs, conforme obtido no trabalho de Yang et al.(2009) e Izuhara e Swager (2009). Sary et al. (2010) e Ohshita et al. (2009) observaram que os copolímeros de P3ATs podem melhorar a estabilidade térmica, bem como a eficiência interna em OLEDs.

Com o objetivo de compreender como os polímeros e copolímeros podem ser capazes de intensificar as características optoeletrônicas em dispositivos, esse trabalho buscou caracterizar e avaliar a influência das formas semiquinônica, quinônica e aromática como segmentos na cadeia polimérica do material a ser aplicado nesses dispositivos. Foi realizado o estudo da síntese eletroquímica em diferentes condições de obtenção do homopolímero de poli(3-metiltiofeno) (P3MT) e do copolímero de P3MT com plidifenilamina (PDFA) (Figura 1.1(A e B)), suas caracterizações eletroquímica, espectroscópica, morfológica e verificações das propriedades elétricas e óticas do material nas diferentes condições. Assim, esse trabalho foi dividido em três partes conforme descrito.



**Figura 1.1** – Estruturas (A) Poli(3-metiltiofeno) e (B) Poli(difenilamina)

No Capítulo 2 é apresentado uma revisão teórica dos processos ópticos e elétricos que ocorrem nos P3ATs, e das caracterizações espectroscópicas, eletroquímicas e morfológicas encontradas na literatura para o P3MT.

No Capítulo 3 são apresentados os resultados obtidos das sínteses eletroquímicas do homopolímero P3MT, onde foi observado o efeito das variáveis experimentais (temperatura, concentração dos monômeros, natureza do eletrólito e potencial de síntese aplicado) na fixação dos segmentos cátion radical e dicátion na matriz polimérica. Esses materiais foram caracterizados por Voltametria Cíclica (VC) e Espectroscopias de Refletância e Raman. A morfologia e espessura dos filmes de P3MT foram obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Por fim, no Capítulo 4 foram estudados os copolímeros gerados eletroquimicamente a partir do P3MT e polidifenilamina (PDFA) por meio de técnicas de VC, Espectroscopia de Refletância, Raman, Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) e Fotoluminescência (PL). Foram obtidos os parâmetros de energia de *gap* ( $E_g$ ), potencial de ionização ( $I$ ) e afinidade eletrônica ( $A$ ) dos homo e copolímeros, que são importantes para a eficiência e construção de dispositivos eletroluminescentes orgânicos (JANIETZ et al., 1998), e verificou-se que esses podem ser alterados pela presença de segmentos semiquinônico (cátion radical), quinônico (dicátion) e aromático ao longo das cadeias poliméricas.

## 2 REVISÃO TEÓRICA

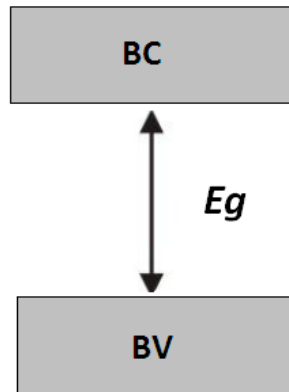
### 2.1 Propriedade Condutora dos Polímeros Conjugados

A compreensão do processo condutivo em materiais poliméricos orgânicos conjugados é de extrema importância, tanto para o entendimento dos fatores que influenciam suas propriedades eletrônicas quanto para suas aplicações. Esses polímeros são semicondutores e podem apresentar condutividade semelhante a dos metais após passarem por processo de dopagem (MACDIARMID, 2001). Os polímeros orgânicos conjugados apresentam ao longo de sua cadeia polimérica alternância entre ligação simples e dupla através da sobreposição dos elétrons  $\pi$ . Essa cadeia conjugada permite o aumento da condutividade por meio do processo de dopagem. A dopagem pode ocorrer de duas formas, quando há o ganho de dois elétrons (redução) chamada de dopagem tipo-n, ou quando há a perda de dois elétrons (oxidação) chamada de dopagem tipo-p (MICARONI et al., 2002).

As reações redox nos polímeros semicondutores são responsáveis pela propriedade de condutividade elétrica, bem como para as propriedades eletroquímicas e eletrocromáticas destes materiais. Esses polímeros, em uma ampla gama de modificáveis e propriedades controláveis, são a força motriz para uma forte atividade na pesquisa e desenvolvimento de dispositivos energéticos e optoeletrônicos. Por exemplo, é possível usar polímeros condutores dopados tipo-p ou tipo-n como eletrodo de materiais em baterias de armazenamento (SCROSATI, 1988), como heterojunção p-n em emissores de luz, células eletroquímicas (PEI et al., 1997), e dispositivos fotovoltaicos (ONODA et al., 1998). Neste último caso, o polímero conjugado do tipo-n pode atuar como receptor de elétrons, com alta afinidade eletrônica, e o polímero tipo-p podem agir como um condutor de buracos, com baixo potencial de ionização (MICARONI et al., 2002).

Nos sólidos inorgânicos, a interação entre átomos e moléculas do material provoca o surgimento de estados de energia por toda a rede. Isso leva à formação de estruturas de energia (bandas de energia) devido à sobreposição de vários estados próximos. Diante disso os sólidos inorgânicos podem apresentar uma estrutura de bandas que possibilita caracterizar os materiais como isolantes, semicondutores e condutores. Os isolantes e semicondutores apresentam um intervalo de energia proibido, chamado de energia de *gap* ( $E_g$ ), Figura 2.1, que consiste no mínimo de energia necessária para promover um elétron da banda de valência (BV) (estados possíveis ocupados) para a banda de condução (estados

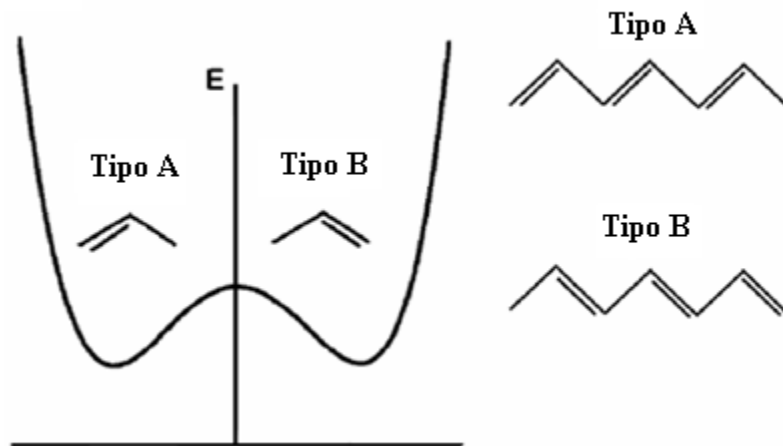
possíveis desocupados) (BC). Um material isolante apresenta energia de *gap* maior que 3 eV, e um semiconductor energia de *gap* menor que 3 eV. Já o material condutor apresenta uma energia de *gap* semelhante a dos metais (DOS REIS, 2009).



**Figura 2.1** – Esquema do modelo de bandas para um semiconductor.

As propriedades condutoras dos polímeros orgânicos os diferem dos inorgânicos. O primeiro modelo para a compreensão dessas propriedades foi estudado no poliacetileno, por esse polímero possuir uma cadeia polimérica mais simples que os demais polímeros conjugados. A cadeia polimérica do poliacetileno apresenta alternância entre ligações simples (C-C) e duplas (C=C), sendo que a cadeia principal é formada por átomos de carbono ligados por meio de ligação  $\sigma$ , e as ligações  $\pi$  responsabilizam-se por orbitais moleculares ocupados ( $\pi$ ) e vazios ( $\pi^*$ ). Esses orbitais são chamados de HOMO (*highest occupied molecular orbital*) e LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) e são análogos a BV e a BC dos semicondutores inorgânicos (BIANCHI, 2002).

Dentre os dois isômeros do poliacetileno, o *trans*-poliacetileno (*t*-PA) Figura 2.2, é o que apresenta maior estabilidade termodinâmica, e maior condutividade após processo de dopagem (FAEZ et al., 2000). Na Figura 2.2 são apresentadas as estruturas e o diagrama de energia referente ao estado fundamental degenerado do *t*-PA.

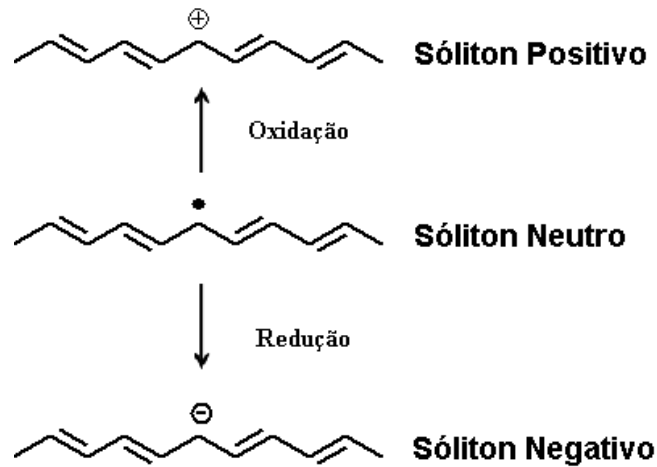


**Figura 2.2** - Esquema do isômero *trans*-Poliacetileno (*t*-PA) (POPE, 1999)

As ligações simples e duplas que se alternam ao longo da cadeia polimérica do *t*-PA possuem uma diferença no comprimento da ligação de 0,1 Å. Essa diferença de comprimento chamada de dimerização é responsável pela diferença energética existente neste polímero, também conhecida como instabilidade de Peierls. Essa diferença energética entre os orbitais HOMO e LUMO quando no caso de um diagrama de energia é compreendida como a formação de um *gap* energético, região de energia em que não é permitido elétrons (BIANCHI, 2002).

O caráter semiconductor dos polímeros conjugados pode ser compreendido por meio do *gap* energético, no entanto o comportamento dos portadores de carga dentro dos polímeros só pode ser explicado em termos de defeitos que ocorrem na estrutura polimérica (BIANCHI, 2002). No *t*-PA a presença de defeitos na estrutura polimérica pode manter a configuração alternada de sequência do tipo A e B, Figura 2.2. Esses defeitos são chamados de *sóliton* e possuem um elétron desemparelhado. O *sóliton* possui mobilidade ao longo da cadeia, o que é permitido devido a uma simples reorganização dos elétrons  $\pi$  dos átomos de carbono próximos aos defeitos favorecida pela mudança de conformação (HEEGER et al., 1988; SU et al., 1979).

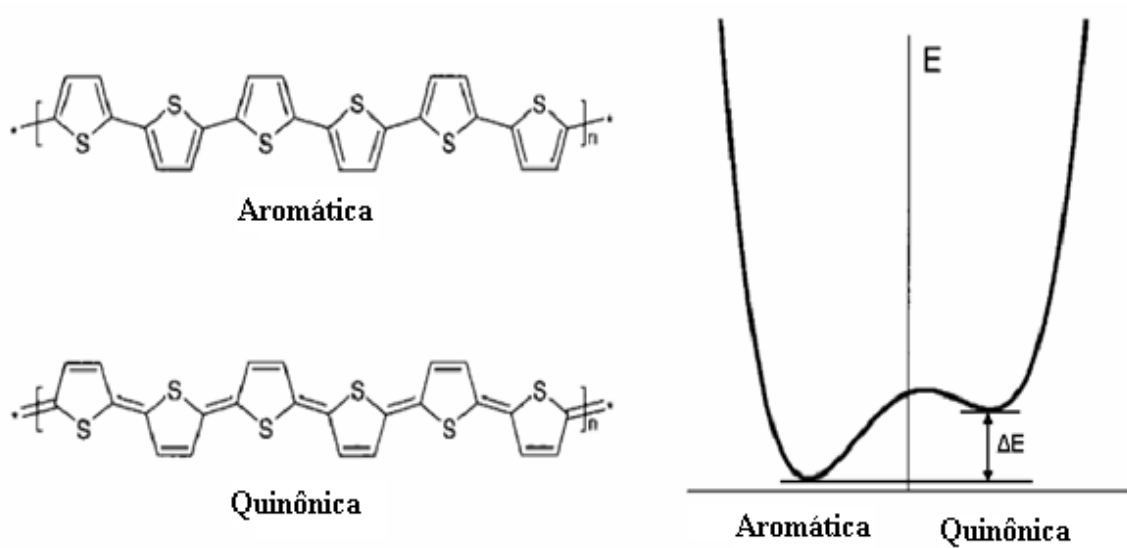
O *sóliton* faz surgir um novo estado de transição localizado no meio do *gap*, e este estado pode ser do tipo positivo quando não está ocupado, neutro quando está ocupado por um elétron e negativo quando está ocupado por dois elétrons. A Figura 2.3 indica de que maneira o *sóliton* se forma, o *sóliton* positivo se forma após a oxidação de um *sóliton* neutro, e o *sóliton* negativo após a redução do *sóliton* neutro (POPE et al., 1999).



**Figura 2.3** - Estrutura do *sóliton* positivo, neutro e negativo (POPE et al., 1999).

A alta simetria do sistema em que o defeito estrutural une porções idênticas ou de mesma energia do polímero é responsável pela mobilidade do *sóliton* no *t*-PA. Diante desse modelo pode-se concluir que a condutividade que surge neste polímero orgânico é resultado da presença do *sóliton* livre, assim reduzindo o número de polímeros condutores já que estes em sua maioria possuem o defeito estrutural separando duas regiões de diferentes energias (HEEGER et al., 1988).

O politiofeno, diferente do *t*-PA, apresenta estado fundamental não degenerado, apresentando duas formas: a aromática e a quinônica. Na Figura 2.4 é demonstrado o diagrama de energia dessas duas formas, onde pode ser observada a diferença de energia  $\Delta E$  entre elas.



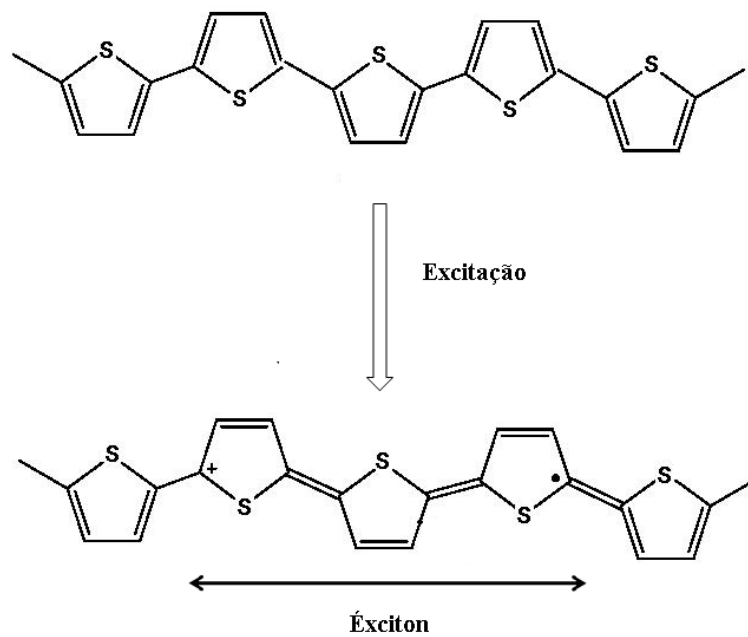
**Figura 2.4** – Diagrama de energia da forma aromática e quinônica do politiofeno (POPE et al., 1999).

Essa diferença de energia não permite que o *sóliton* seja responsável pelo transporte de carga nesse material, pois sua formação necessita de energia. Para a minimização da diferença de energia existente entre regiões do polímero conjugado, e assim a permissão da condutividade através do *sóliton*, é preciso estabelecer um equilíbrio energético por meio da presença de um anti-defeito (ou *anti-sóliton*) paralelo ao defeito (*sóliton*) (OSTERBACKA et al., 2003). A existência do anti-defeito, chamado de pólaron está diretamente ligada à formação de estados ligante e anti-ligante dentro do *gap* desse polímero. (OSTERBACKA et al., 2003).

Esse polímero no estado excitado é chamado de íon radical ou pólaron. Ao sofrer oxidação esse polímero perde elétrons e é denominado de radical cátion ou pólaron buraco, e ao sofrer redução ganha elétrons e é denominado de radical ânion ou pólaron elétron. Os pólarons são pseudo partículas de spin  $\frac{1}{2}$  que provocam uma deformação na cadeia resultando em novos estados dentro do *gap* que possuem energias bem definidas (POPE et al, 1999).

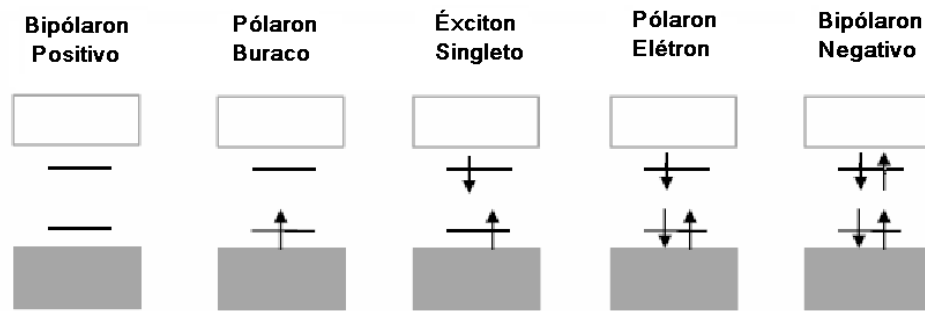
Quando ocorre excitação de uma molécula um elétron do HOMO é promovido ao LUMO gerando uma vacância (buraco) no HOMO. Por meio de força de interação coulombiana, o elétron e o buraco formam uma estrutura chamada éxciton. A estrutura correspondente ao éxciton singlete é formada a partir da interação entre um pólaron

elétron e um pólaron buraco. O éxciton é uma pseudo partícula que possui um elétron em cada nível de energia, Figura 2.5, e esse se estende geralmente em 3 monômeros o que confere a ele caráter unidimensional. Após a excitação o segmento que abrange o éxciton passa da forma ligante aromática para a forma antiligante quinóide com uma ligação dupla a menos no anel aromático (SILVA, 2009).



**Figura 2.5** – Formação do éxciton (POPE et al., 1999)

A Figura 2.6 ilustra a formação de pólaron, éxciton singlete e bipólaron. O encontro de dois pares sóliton/anti-sóliton resulta na formação do bipólaron. O bipólaron pode ser negativo quando o estado no interior do *gap* estiver ocupado por quatro elétrons, e positivo quando não estiver ocupado (OSTERBACKA et al., 2003). A formação do pólaron e bipólaron será detalhada no item 2.2.2.



**Figura 2.6** – Níveis energéticos dos pólarons, bipólarons e éxciton singleto em um polímero não degenerado (BIANCHI, 2002).

O pólaron buraco possui um de seus estados ocupado por um elétron, o pólaron elétron tem seus estados ocupados por três elétrons, o bipólaron negativo tem todos os seus estados ocupados por elétrons e o bipólaron positivo tem todos os estados desocupados.

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

A energia de *gap* e a posição dos níveis de energia HOMO e LUMO são importantes para as propriedades ópticas e elétricas dos polímeros conjugados (CHENG et al., 2009). Estes influenciam grandemente no desempenho final dos dispositivos. A diferença entre HOMO e LUMO, referida como energia de *gap*, deve ser pequena para que ocorra a absorção de luz na região do visível pelo material fotoativo. A redução entre os níveis eletrônicos pode ser alcançada com o aumento da energia do nível HOMO, a diminuição da energia do nível LUMO, ou a compressão entre os dois níveis por aproximação simultânea (CHENG et al., 2009). Sabe-se também que esses parâmetros estão ligados aos segmentos aromáticos e quinônicos presentes na cadeia polimérica, e comparando com a forma aromática, a quinônica é energeticamente menos estável e conseqüentemente possui uma

menor energia de *gap*. Assim, com o aumento da contribuição da forma quinônica ocorrerá a diminuição de energia de *gap* (CHENG et al., 2009).

## 2.2 Poli(3 – metiltiofeno)

Os poli(3-alkiltiofenos), P3ATs, são polímeros orgânicos formados por estrutura conjugada o que aos mesmos confere características de condução, luminescência e cromismo (ZARGOSCA et. al., 1999). Devido a esses materiais possuírem alta estabilidade térmica e química, podem ser aplicados como condutores elétricos, dispositivos orgânicos emissores de luz (OLEDs), células fotovoltaicas poliméricas, baterias recarregáveis (CERVANTES et al., 2012; LI & ALBERY, 1991; SINGH et al., 2005) e transistores orgânicos (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).

Dentre os P3ATs, o poli(3-metiltiofeno) (P3MT), Figura 1.1(A), pode ser sintetizado a partir do monômero 3-metiltiofeno (3MT). Esse polímero é caracterizado pela presença de um tiofeno com um radical metil no carbono de n<sup>o</sup>3, possui *n* monômeros e suas propriedades são similares às descritas para os P3ATs apresentados anteriormente.

### 2.2.1 SÍNTESE ELETROQUÍMICA

A obtenção dos polímeros condutores, com exceção do poliacetileno, é simples, sendo os métodos eletroquímicos como a Cronoamperometria (CA), a Cronopotenciometria (CP) e a Voltametria Cíclica (VC) os mais relatados (MAIA et al., 2000; SKOTHEIM, 1986). A eletropolimerização através da técnica de Voltametria Cíclica consiste em varrer, a uma velocidade constante, uma faixa de potencial na qual o potencial máximo de oxidação do monômero esteja incluído. A aplicação de um potencial constante igual ou superior ao potencial de oxidação do monômero por um determinado tempo é denominada cronoamperometria. Polímeros obtidos através da aplicação de uma corrente constante é o resultado da técnica Cronopotenciometria. O resultado para as três técnicas é a formação de um filme do polímero, na forma oxidada, diretamente sobre o eletrodo de trabalho (ALVES, 2009).

A eletropolimerização oferece vantagens em relação à síntese química, como a maior velocidade de síntese e a deposição direta do polímero sobre a superfície do eletrodo de trabalho, tanto no estado dopado quanto no não-dopado (LATONEN et al., 2006; PANG et al., 2007). Dessa forma, é de grande interesse que as condições em que estes materiais são eletropolimerizados 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).

Usualmente, a técnica de eletropolimerização, ou síntese eletroquímica, dos monômeros é realizada por meio de uma célula eletroquímica convencional contendo três eletrodos mergulhados em uma solução eletrolítica apropriada. A síntese consiste em aplicar uma diferença de potencial externa entre dois eletrodos mergulhados em uma solução eletrolítica contendo o monômero. Esta diferença de potencial aplicada é responsável pela reação química que resulta na formação do polímero (DOS REIS, 2009).

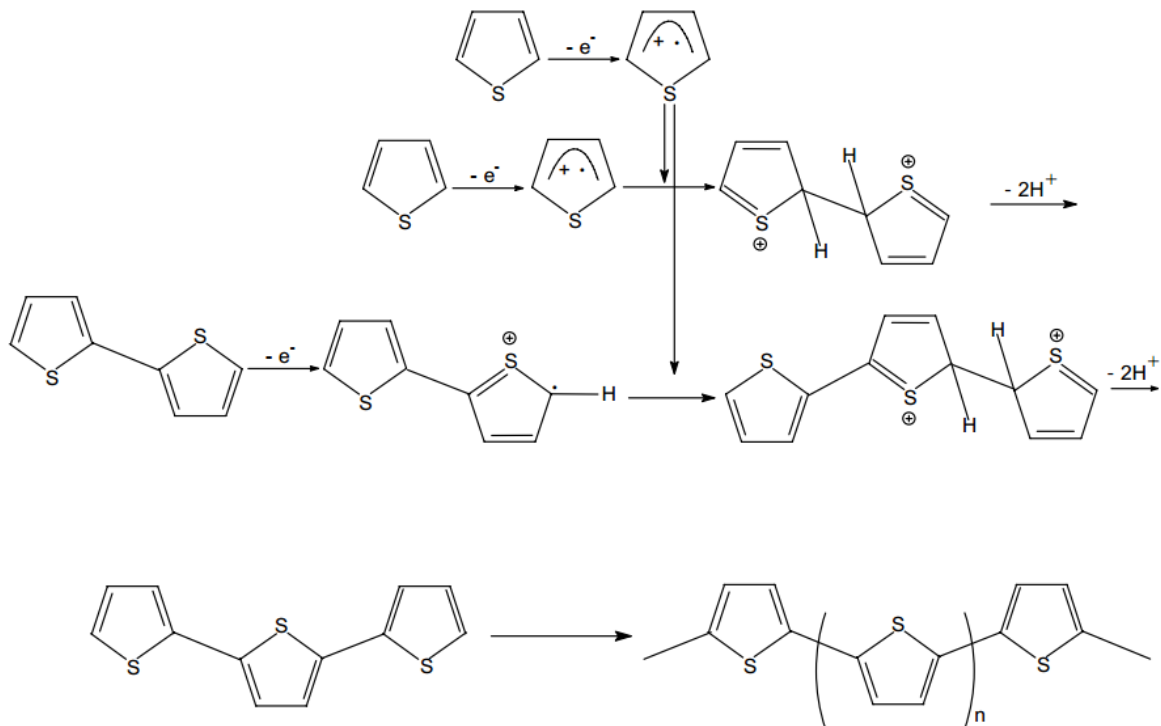
O mecanismo de síntese eletroquímica para os heterocíclicos considera a formação de um cátion radical do monômero, seguida do acoplamento de dois cátions radicais, com saída de dois prótons e reconstituição do sistema aromático. Essa reação continua com o acoplamento de cátion radical do monômero e cátion radical dos oligômeros formados. Este mecanismo de polimerização continua até o ponto em que o oligômero alcance um comprimento que o torne insolúvel no meio eletrolítico e precipite no eletrodo de trabalho (MAIA, et al., 2000).

O elevado grau de conjugação do polímero formado depende da estabilidade do cátion radical do monômero. Um cátion radical muito estável pode difundir do eletrodo dando origem a oligômeros solúveis, enquanto que um cátion radical muito reativo pode sofrer reações colaterais. Assim, para que se possam obter materiais com propriedades eletroquímicas e físico-químicas ideais é preciso controlar as condições de síntese, como concentração do monômero, meio eletrolítico, temperatura etc. (MAIA et al., 2000; SKOTHEIM, 1986; THAN et. al., 1991).

Os politiofenos e seus derivados são geralmente sintetizados na presença de ânions pouco nucleofílicos derivados de ácidos fortes, tais como  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$  associados a cátions lítio ou tetra-alquilamônio. A natureza do ânion tem grande importância, pois influencia fortemente a morfologia, a estrutura e as propriedades eletroquímicas do polímero (MAIA et al., 2000; MICARONI, 1997; NODARI et al., 2010; OLIVEIRA et al., 2000; RIOS, 2007).

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

A Figura 2.7 representa o mecanismo de síntese eletroquímica para os politiofenos.



**Figura 2.7** - Mecanismo de polimerização do tiofeno.

Inicialmente a diferença de potencial aplicada entre os eletrodos mergulhados na solução eletrolítica contendo o monômero 3MT retira um elétron formando um cátion radical. Em seguida se dá 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 pois nestas há maior densidade de elétrons- $\pi$  desemparelhados (DOS REIS, 2009)

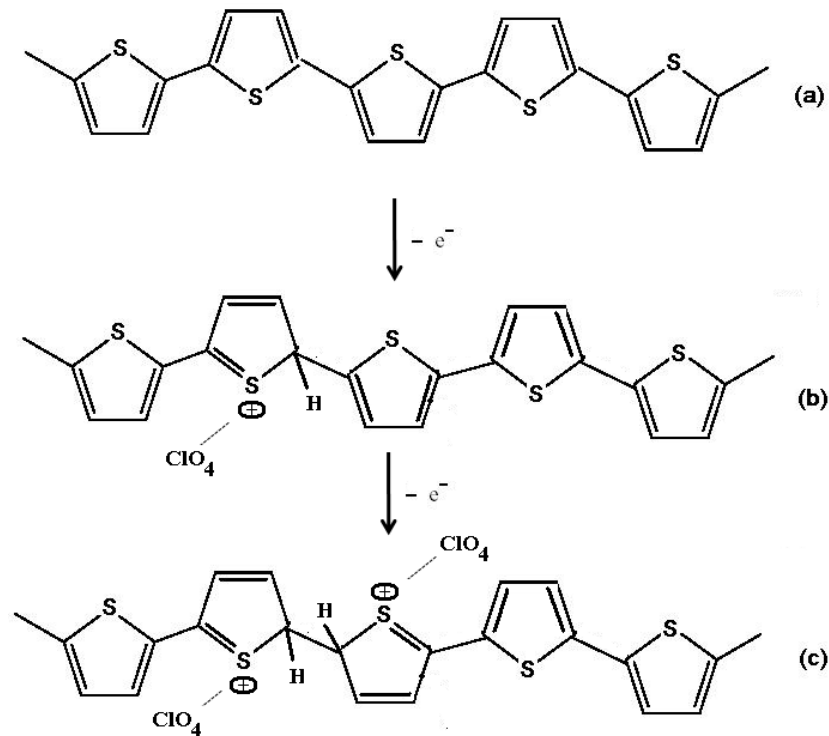
Com a aplicação da diferença de potencial ocorre retirada de um elétron do dímero e em seguida o acoplamento com o monômero. A reação ocorre até que o oligômero alcance um comprimento que o torne insolúvel no meio eletrolítico.

### 2.2.2 PROCESSO DE DOPAGEM E DESDOPAGEM DO P3MT

O processo de dopagem do poli(3-metiltiofeno) ocorre durante a polimerização, à medida que os ânions da solução acoplam-se às cargas positivas (monômeros, dímeros e oligômeros) resultantes da oxidação. Através desse processo a forma benzênica passa para a forma semiquinônica e quinônica, ou seja, se dá a formação do pólaron (cátion radical) e bipólaron (dicátion) (DUNG, 2005).

A Figura 2.8 representa a formação do pólaron (cátion radical) e bipólaron (dicátion) ocorrendo devido à oxidação do monômero próximo ao eletrodo de trabalho (ânodo).

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



**Figura 2.8** - Estruturas (a) aromática, (b) pólaron, cátion radical e (c) bipólaron, dicátion associada ao radical ânion  $\text{ClO}_4^-$  (THERÉZIO, 2009).

O inverso da dopagem é o processo de desdopagem, a qual se deve à reação de redução em que se é adicionado elétrons. Neste caso, ocorre a retirada do dopante (ânion), e a este processo se dá o nome de dopagem tipo-n, em analogia aos semicondutores inorgânicos. A redução também pode ser obtida mergulhando a amostra em base onde ocorre a liberação dos ânions da cadeia polimérica para a solução (DUNG, 2005). Singh et al., (2005) defendem a formação de cadeias poliméricas compostas por somente estruturas prístina após a desdopagem do polímero.

### 2.2.3 REVISÃO TEÓRICA DA CARACTERIZAÇÃO DO P3MT

Vários são os estudos voltados para a caracterização eletroquímica, espectroscópica e morfológica dos P3ATs. Isso é possível devido as suas características, como: boa resposta eletroquímica; morfologia diferenciada de acordo com as condições de síntese; eletrocromismo, que consiste basicamente no deslocamento da banda do espectro de absorção devido à aplicação de uma diferença de potencial; termocromismo, que consiste basicamente na mudança da banda de absorção com a variação da temperatura;

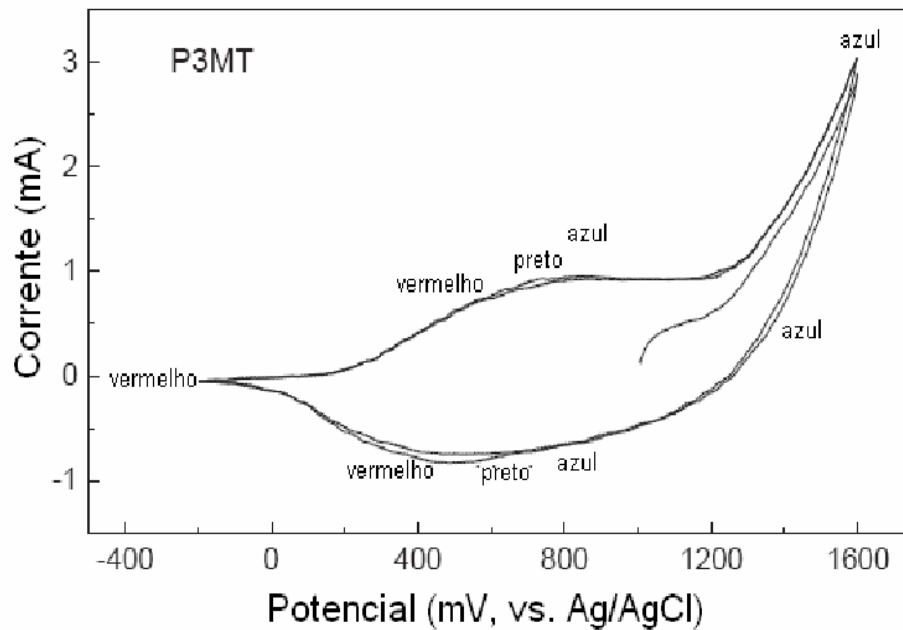
solvatocromismo, que consiste na mudança da banda de absorção quando P3AT está submetido a solventes distintos; e a luminescência, que é a emissão espontânea quando o material é submetido a uma corrente elétrica ou excitação por uma fonte luminosa com comprimento de onda igual ou menor que a da luz que foi emitida (OHMORI et al., 1991; YOSHINO et al., 1989)

### 2.2.3.1 Voltametria Cíclica do P3MT

Os métodos eletroquímicos são muito empregados na caracterização de polímeros condutores. Isso, devido uma das suas mais importantes características é possibilitar o estabelecimento de relações diretas entre a concentração do analito e alguma de suas propriedades elétricas como corrente, potencial, condutividade, resistência ou carga. Diante da facilidade de obtenção de medida dessas propriedades, as técnicas eletroquímicas são adequadas para a caracterização de espécies químicas (SOUZA et. al., 2003).

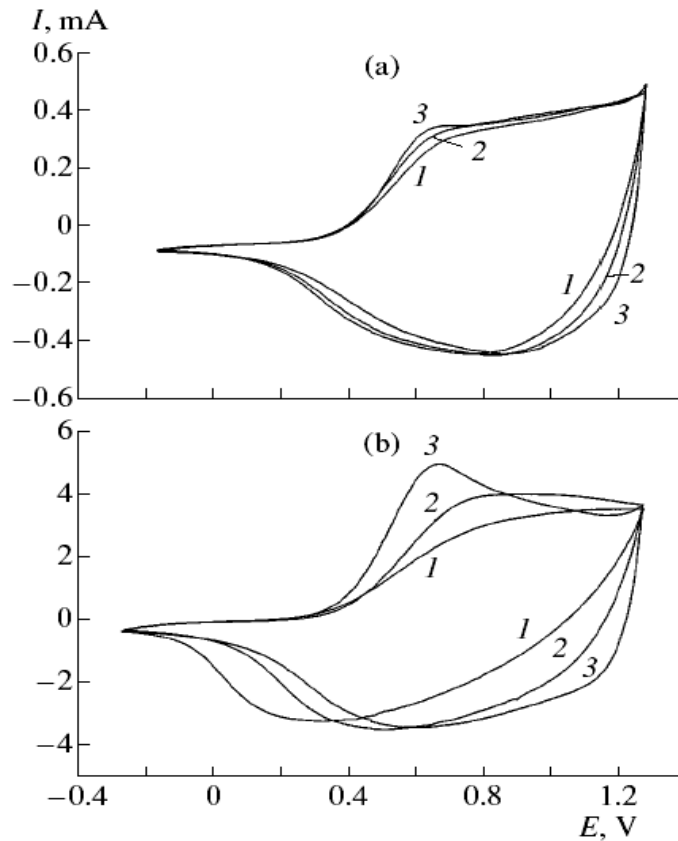
Entre as técnicas eletroquímicas utilizadas, a Voltametria Cíclica destaca-se na caracterização de processos que apresentam comportamentos eletródicos. Nela é registrada a resposta da corrente de um eletrodo estacionário, excitado por uma onda triangular de potencial, mergulhado em uma solução sem agitação. A variação do potencial com o tempo é linear até um determinado valor, então, a varredura é invertida e o potencial segue até o valor inicial aplicado. Nos potenciais de inversão ocorrem dois processos, o de oxidação e o de redução, que são controlados por difusão do analito em estudo. O início da varredura pode ter direção tanto positiva quanto negativa, dependendo da composição da amostra (SKOOG et al., 2002).

No trabalho de Nicho et al. (2004), o voltamograma cíclico para o P3MT obtido em  $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$  apresenta picos de oxidação e redução largos e centrados em torno de 0,70 V e 0,50 V respectivamente. Além disso, o autor observa modificações na cor do filme polimérico, conforme Figura 2.9.



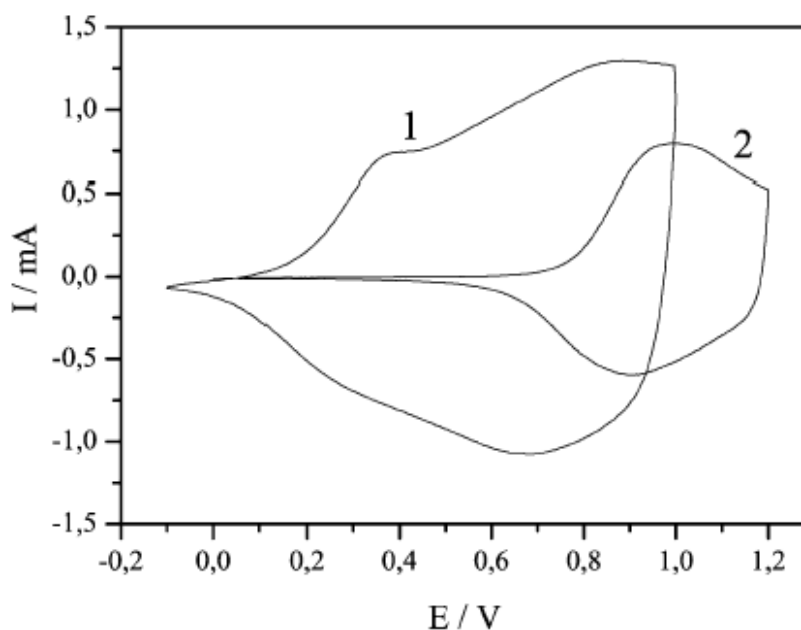
**Figura 2.9** – Voltamograma cíclico do P3MT em  $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$  (NICHIO et al., 2004)

Em trabalhos realizados por Tolstopyatova et al. (2005) é descrito que em diferentes condições de síntese o P3MT não se comporta eletroquimicamente da mesma forma. Na Figura 2.10, é representado o voltamograma cíclico do filme poli(3metiltiofeno) obtido por Tolstopyatova et al. (2005) em diferentes concentrações ( $0,05\text{-}0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) de  $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$  e duas espessuras ( $Q = 0,03 \text{ C cm}^{-2}$ ), Figura 2.10 (a), e ( $Q = 0,26 \text{ C cm}^{-2}$ ), Figura 2.10 (b). A comparação entre os dados da Figura 2.10 (a) e (b) demonstra que a influência da concentração do  $\text{LiClO}_4$  se torna mais forte após o aumento da espessura do filme.



**Figura 2.10** – Voltamograma cíclico do filme P3MT com espessura (a)  $0,03 \text{ C cm}^{-2}$  e (b)  $0,26 \text{ C cm}^{-2}$  obtido em 0,05 (1) 0,10 (2) e  $0,50 \text{ mol L}^{-1}$  de solução  $\text{LiClO}_4$ ,  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$  (TOLSTOPYATOVA et al., 2005)

Além da influência da concentração do eletrólito e espessura do filme, Tolstopyatova et al. (2005) afirmam que o comprimento da conjugação da cadeia polimérica também influi no comportamento do polímero formado. Em outro trabalho, os autores (TOLSTOPYATOVA et. al., 2004), compararam o comportamento eletroquímico do filme poli(3-metil tiofeno) com o filme poli(3-octil tiofeno) preparados novamente em  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiClO}_4 / \text{ACN}$ , conforme Figura 2.11.



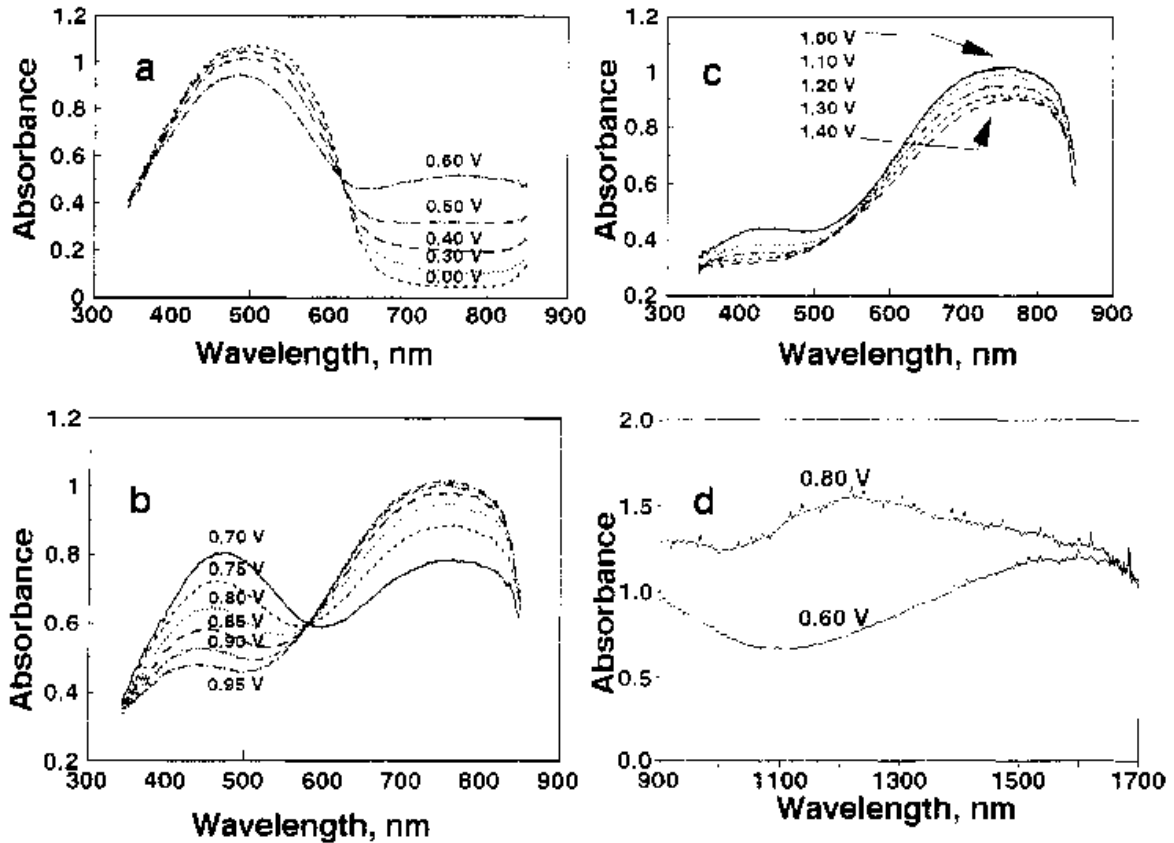
**Figura 2.11** – Voltamograma cíclico do filme P3MT (1) e P3OT (2) em  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4$   $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$  (TOLSTOPYATOVA et al., 2004)

Na Figura 2.11(1) o voltamograma cíclico do P3MT apresentou dois picos anódicos com máximo em 0,40 e 0,70 V e somente um pico catódico em torno 0,60 V e um ombro em torno 0,20 V. O voltamograma cíclico do filme P3OT, Figura 2.11(2), apresenta picos catódicos e anódicos com máximo 0,90 e 0,98 V respectivamente. A diferença observada nas larguras dos picos do P3MT e P3OT é geralmente explicada devido à diferença no comprimento da cadeia lateral (SKOMPESKA et al., 2010).

#### 2.2.3.2 Estudo da Absorção UV-Vis do P3MT

Os espectros de absorção UV-Vis são muito utilizados na caracterização dos segmentos formados pelas espécies aromática, cátion radical e dicátion na cadeia polimérica. Na Figura 2.12, é observado os espectros de absorção UV-Vis obtidos por Hoier e Park (1992) para o filme de P3MT preparado em  $0,50 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4$ /carbonato de propileno com a aplicação de vários potenciais, sendo dado ênfase à transformação reversível da forma cátion radical para dicátion. No trabalho os autores afirmam que durante a oxidação ocorre a passagem do polímero para a estrutura cátion radical em torno de 0,65 V e sua conversão para espécies dicátion tem lugar entre 0,70 e 0,95 V. Acima deste potencial ocorrem reações de degradação das espécies dicátion. Os autores consideraram que a banda em 490 nm

corresponde à energia de *gap* deste polímero, resultado da transição  $\pi$ - $\pi^*$ , e a banda em 720 nm foi atribuída à espécie dicátion.

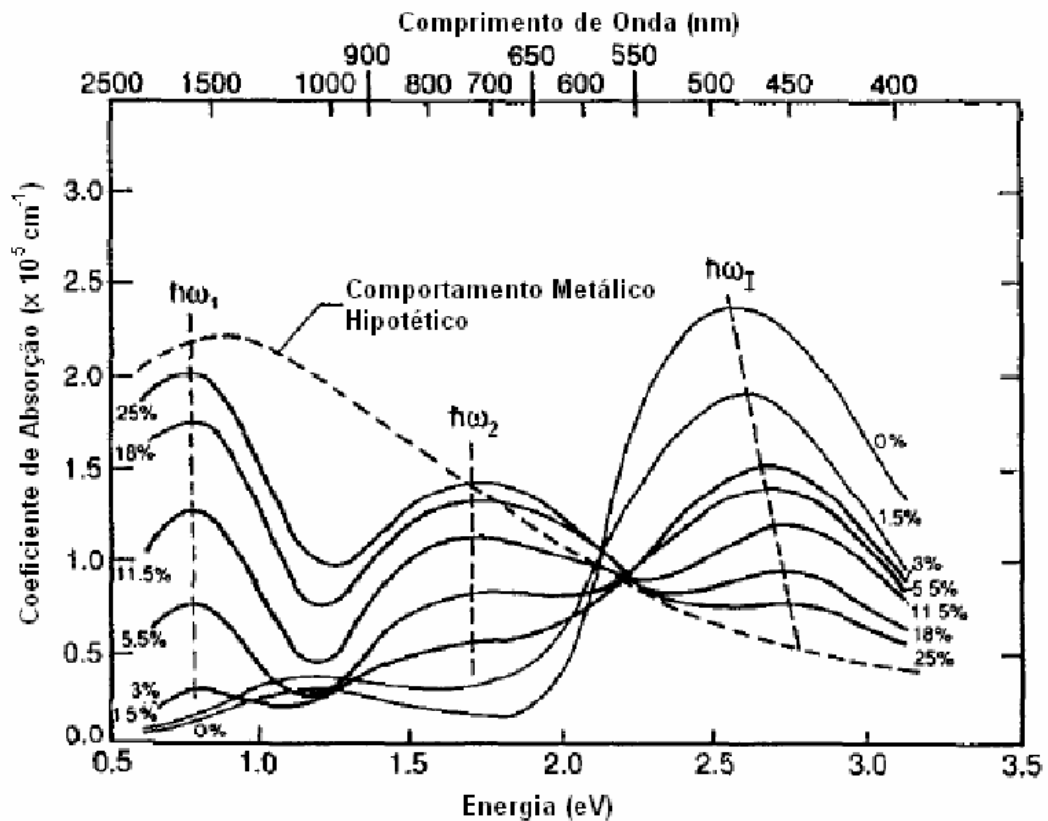


**Figura 2.12** – Espectro de absorção UV-Vis do filme P3MT obtido em  $0,50 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{LiClO}_4$ /carbonato de propileno (a) 0,0-0,60 V, (b) 0,70-0,95 V, (c) 1,0-1,40 V, (d) 0,60-0,80 V (HOIER et al., 1992)

A presença das espécies em diferentes potenciais aplicados também foi observado nos estudos de Mazur (2005) ao preparar um filme fino de P3MT sobre ITO em solução  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ . O autor verificou por espectroeletrólise que o filme preparado em potencial  $-0,30 \text{ V}$  apresentou a banda em  $520 \text{ nm}$ . Após aplicação de  $0,50 \text{ V}$ , observou a presença simultânea das bandas em  $518$  e  $843 \text{ nm}$ , e ainda com a aplicação do potencial  $0,70 \text{ V}$  a banda em  $850 \text{ nm}$ .

Na Figura 2.13 são apresentados espectros de absorção UV-Vis em função da concentração do dopante obtidos por Sun et al. (1991) para o filme de P3MT sintetizado

em  $0,02 \text{ mol L}^{-1} \text{ PF}_6^-/\text{ACN}$ , o ânion dopante é, portanto, o  $\text{PF}_6^-$  com concentração de 0% (não-dopado) a 25% (dopagem máxima).



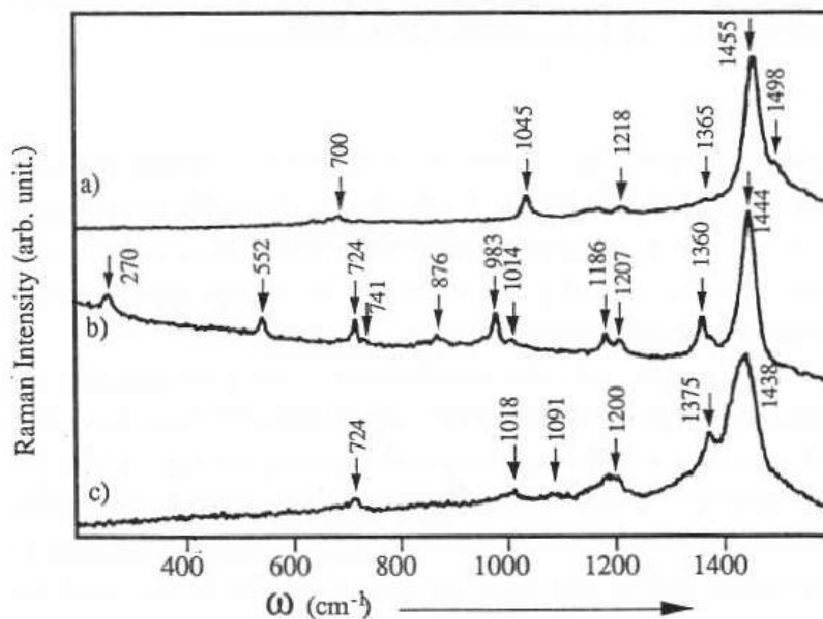
**Figura 2.13** – Espectro de absorção UV-Vis do P3MT com variação da concentração do dopante (SUN et al., 1991)

Foi verificada a presença de duas bandas entre 400-600 nm e de uma banda entre 700-800 nm. Com a passagem da forma não dopada para a dopada, observou-se que ocorreu um deslocamento da banda centrada em 480 para 450 nm e o aumento de intensidade da banda em aproximadamente 730-750 nm. Esta última banda foi atribuída à espécie dicátion. Ainda neste trabalho, é considerado pelos dados obtidos por ESR, que as espécies dicátion são termo e cineticamente mais favoráveis do que as espécies cátion radical, devido à dependência da concentração de spin sob a natureza e concentração do ânion dopante observada nos espectros.

### 2.2.3.3 Espectroscopia Vibracional Raman do P3MT

Na espectroscopia de espalhamento Raman ocorre o fenômeno físico que envolve o espalhamento de luz. 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.

A Figura 2.14 apresenta espectros de absorção obtido por Louarn et al. (1992) no trabalho com politiofeno, polimetiltiofeno e polioctiltiofeno em 0,02 LiClO<sub>4</sub>/ACN.



**Figura 2.14** – Espectro Raman ressonante do (a) politiofeno, (b) polimetiltiofeno, (c) polioctiltiofeno ( $\lambda_{\text{ext}} = 514,5 \text{ nm}$ ,  $T = 300 \text{ K}$ ) (LOUARN et al., 1992)

As frequências observadas no espectro Raman do P3MT da Figura 2.14 estão atribuídas na Tabela 2.1.

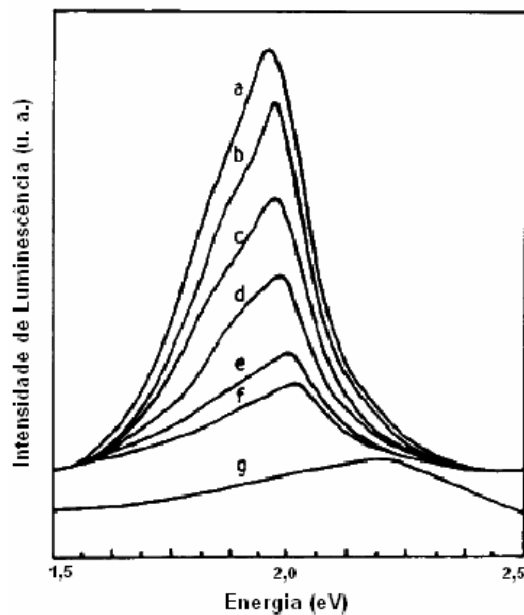
**Tabela 2.1** – Atribuições Raman Figura 2.14.

Atribuições	Frequências Raman / $\text{cm}^{-1}$
$\nu_{\text{as}}\text{C}=\text{C}_{\text{anel}}$	1520
$\nu_{\text{s}}\text{C}=\text{C}_{\text{anel}}$	1444
$\nu\text{C}-\text{C}_{\text{anel}}$	1360
$\nu\text{C}-\text{C}_{\text{entre anéis}}$	1207
	1186
$\nu\text{C}-\text{C}_{\text{anel}}$	1014
$\nu\text{C}-\text{C}_{\text{substituente}}$	983
	876
$\beta\text{C}-\text{S}-\text{C}$	741
	724

Os resultados encontrados por Louarn et al. (1992) também são verificados em outros trabalhos (CHEN et al., 2003; HERNANDEZ et al., 1993).

#### 2.2.3.4 Fotoluminescência (PL) do P3MT

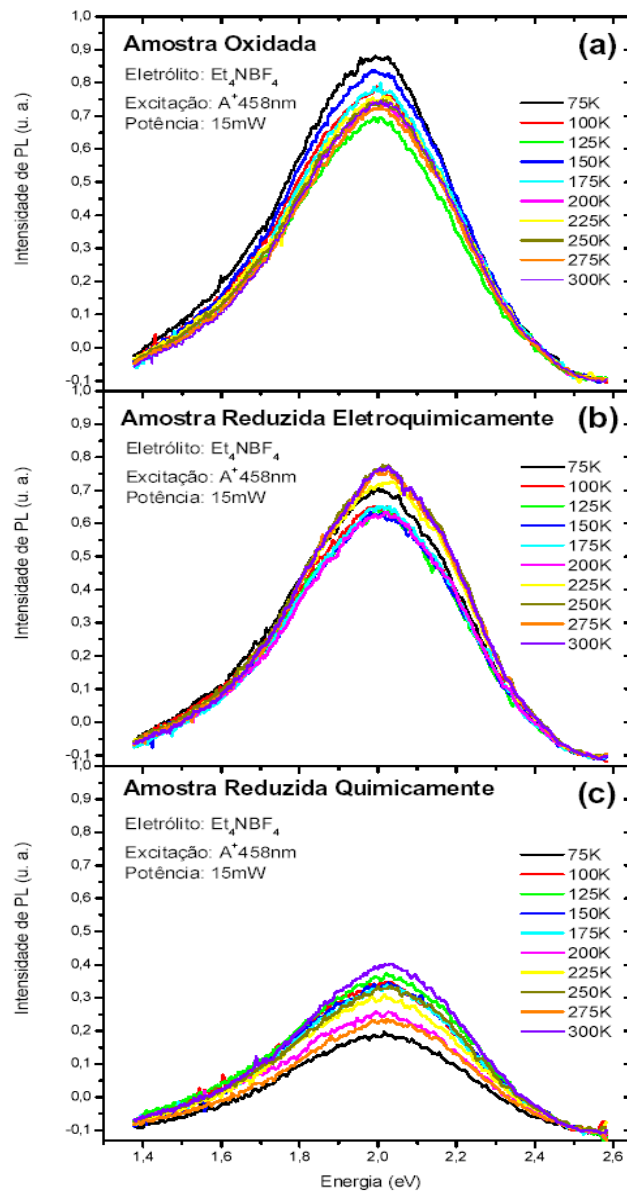
Bin et al. (1992) obteve espectros PL *in situ* do filme P3MT sintetizado eletroquimicamente em perclorato de tetrabutilamônio ( $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ ). Na Figura 2.15 é indicado o espectro PL do filme obtido pelos autores em diferentes potenciais de dopagem.



**Figura 2.15** – Espectro PL *in situ* do P3MT dopado com  $\text{ClO}_4^-$  sob diferentes potenciais: (a) - 0,80 V; (b) -0,40 V; (c) -0,20V; (d) 0,00 V; (e) 0,20 V; (f) 0,40 V; (g) 0,70 V . (BIN et al., 1992)

No espectro PL é notável o deslocamento da luminescência para maiores energias com o aumento da concentração do dopante, ou seja, com o aumento do potencial aplicado. Esse fato se deve à diminuição do comprimento da conjugação e aumento da distância entre as cadeias (BIN et al., 1992), enfatizando que o *gap* do polímero varia com a concentração do dopante que por sua vez contribui para o aumento da conjugação. Os autores explicam que uma dopagem baixa diminui o comprimento de conjugação, e uma dopagem alta aumenta a distância entre as cadeias que por consequência aumenta o comprimento de conjugação, assim resultando em uma energia de *gap* menor. Com isso, ocorre o deslocamento do pico de PL para maior energia à medida que a dopagem é aumentada.

Dos Reis (2009) obteve espectros PL com variação da temperatura de 300-75 K do filme de P3MT sintetizado sobre eletrodo de oxido de estanho dopado com flúor (FTO) em  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ . Na Figura 2.16 Dos Reis (2009) apresenta os espectros da amostra oxidada, reduzida eletroquimicamente e reduzida quimicamente. Pode ser observada com o aumento da temperatura uma maior intensidade do sinal PL para as amostras reduzidas, e menor intensidade do sinal PL para as amostras oxidadas.



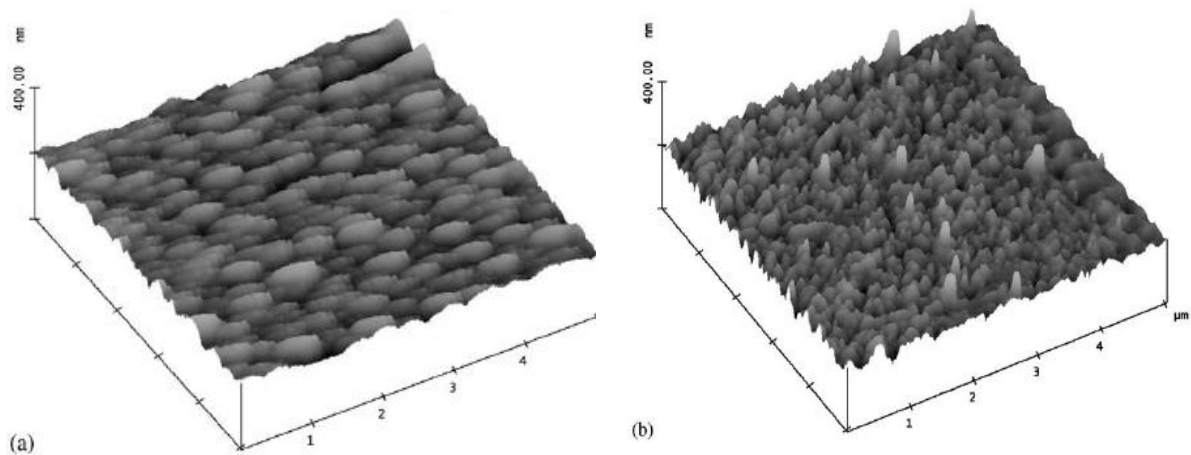
**Figura 2.16** – Espectro PL com variação da temperatura 300-75 K do P3MT sintetizado em  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ , (a) oxidada, (b) reduzida eletroquimicamente e (c) reduzida quimicamente (DOS REIS, 2009)

A autora relata por meio da deconvolução dos espectros PL da Figura 2.16, a baixa contribuição das espécies aromáticas em relação às espécies mistas, e a oscilação da largura de linha à meia altura das gaussianas associadas às emissões das espécies aromáticas nas diferentes amostras com a variação da temperatura. Dos Reis (2011) associa esse último

comportamento às variações dos comprimentos de conjugação das cadeias aromáticas com a temperatura.

### 2.2.3.5 Morfologia do P3MT

Nicho et al. (2004), observou a morfologia do filme de P3MT sintetizado por diferentes técnicas eletroquímicas sobre ITO em diferentes temperaturas. Na Figura 2.17 são apresentadas micrografias AFM do P3MT sintetizado a um potencial constante de 1400 mV a (a) 26 °C e (b) 6 °C.



**Figura 2.17** – Micrografia AFM do filme P3MT depositado eletroquimicamente por método de potencial constante de 1400 mV a (a) temperatura ambiente e (b) 6 °C (NICHÓ et al., 2004)

Na AFM do filme sintetizado em temperatura ambiente é observada uma morfologia com partículas orientadas e grandes com dimensões de 0,5-1 μm de comprimento e 0,2-0,4 μm de largura. Já o filme sintetizado a 6 °C foi observadas partículas pequenas de tamanhos 0,1-0,3 μm e morfologia mais compactada (NICHÓ et al., 2004).

### 2.2.3.6 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

A Ressonância Paramagnética Eletrônica ou EPR (do inglês *Electron Paramagnetic Resonance*) é um método físico obtido pela ressonância de elétrons

desemparelhados devido à absorção de microondas em um campo magnético externo. O seu uso tem por objetivo identificar a presença de radicais livres (cátion radical) no polímero P3MT gerado eletroquimicamente, tanto na forma dopada quanto na forma desdopada. Os radicais livres são espécies químicas que apresentam um elétron desemparelhado e, assim, são detectáveis pela técnica espectroscópica de EPR. O elétron desemparelhado 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 muito curto. No estudo por EPR de radicais livres, é perfeitamente possível obter informações relacionadas com a sua estrutura e natureza (THERÉZIO, 2009).

Para o cálculo do fator  $g$  a partir dos dados nos espectros EPR, é considerada a condição de ressonância de um elétron desemparelhado sob uma frequência de microondas incidente produzindo ressonância paramagnética eletrônica. Essa condição é descrita por:

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

Onde  $h$  é a constante de Plank,  $\nu$  a frequência,  $\beta$  o magnéton de Bohr e  $H$  o campo magnético externo.

Para a mesma frequência de microondas ( $\nu$ ) obtém-se, fazendo a varredura do campo magnético, um valor de  $H_1$  que permite obter o fator  $g = g_1$  da amostra e um valor  $H_2$  que permite obter o fator  $g = g_2$  do marcador de campo. Por meio da equação 2.1 para ambos os sinais, tem-se:

$$h\nu = g_1\beta H_1 \quad (2.2)$$

$$h\nu = g_2\beta H_2 \quad (2.3)$$

Dessa forma:

$$g_1\beta H_1 = g_2\beta H_2 \quad (2.4)$$

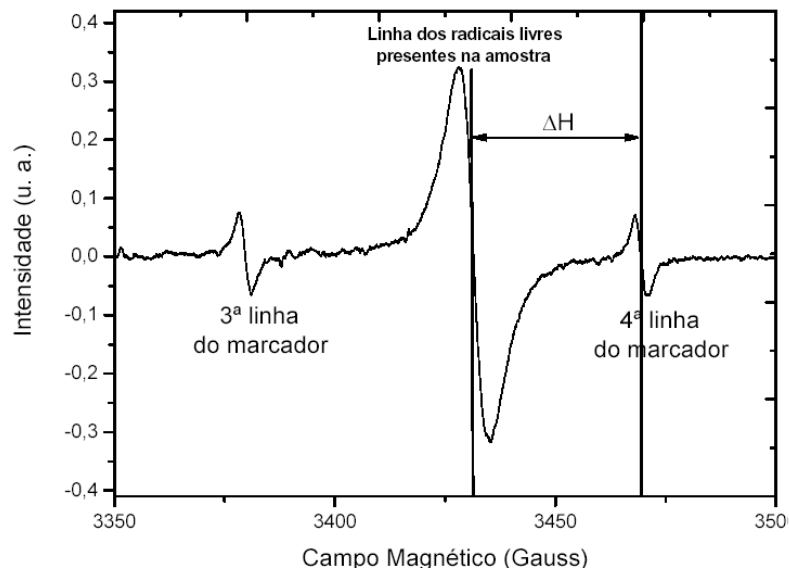
E assim:

$$g_1 = g_2 \frac{H_2}{H_1} \quad (2.5)$$

Podendo ter uma maior precisão do fator  $g_I$  usando a diferença:

$$\Delta H = H_2 - H_1 \quad (2.6)$$

Na Figura 2.18 é indicado um gráfico da intensidade do sinal de EPR do radical livre. No espectro EPR é observado a terceira e quarta linha do marcador  $\text{MgO:Mn}^{2+}$  e a linha do cátion radical da amostra de P3MT ao centro.  $\Delta H$  é a diferença do campo magnético entre a quarta linha do marcador e a linha correspondente ao radical livre (DOS REIS, 2009).



**Figura 2.18** – Espectro EPR de uma amostra de P3MT sintetizado com  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  (DOS REIS, 2009)

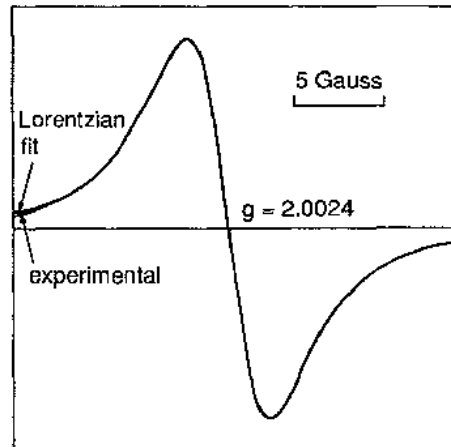
Isolando  $H_2$  na equação 2.6, e substituindo na equação 2.5, tem-se:

$$g_1 = g_2 \left( \frac{H_1 + \Delta H}{H_1} \right) \quad (2.7)$$

Que resulta na equação 2.8, em que se pode encontrar o valor de  $g_I$  correspondente ao fator  $g$  da amostra a ser analisada.

$$g_1 = g_2 \left( 1 + \frac{\Delta H}{H_1} \right) \quad (2.8)$$

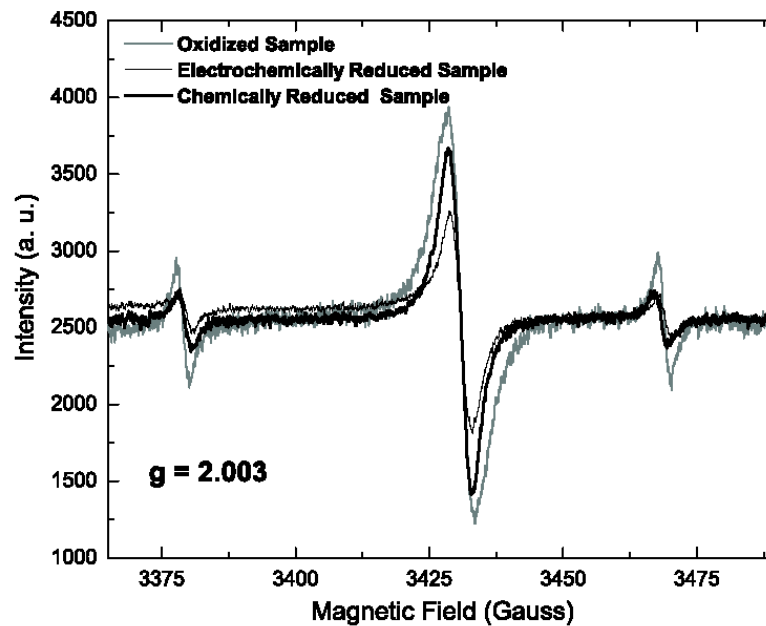
Para a detecção da presença do cátion radical no filme de P3MT dopado com  $\text{PF}_6^-$ , Sun e Frank (1991) utilizaram a técnica de EPR, Figura 2.23.



**Figura 2.19** – Espectro EPR do filme P3MT dopado com  $\text{PF}_6^-$  (SUN et al., 1991)

Por meio do espectro EPR, o autor pode afirmar que o fator  $g$  é independente tanto da natureza do eletrólito quanto da concentração do ânion dopante. Além disso, os fatores  $g$  encontrados (2,0023-2,0026) são quase idênticos ao fator  $g$  efetivo para o radical livre ( $g = 2,0033$ ), o que confirma que o transporte de carga ocorre ao longo da ligação  $\pi$ -conjugada e em torno da ligação  $\text{C}=\text{C}$  do anel, em vez da ligação  $\text{C}-\text{S}-\text{C}$  da cadeia (SUN et al., 1991).

Dos Reis et al. (2011) obteve espectros EPR do filme P3MT sintetizado em  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  oxidado, reduzido eletroquimicamente e reduzido quimicamente. Diante dos dados indicados na Figura 2.20, os autores confirmaram a presença do radical livre em todas as amostras, e assim afirmaram que todas elas possuem estruturas quinóides em sua constituição molecular, formando cadeias mistas.



**Figura 2.20** – Espectro EPR da amostra oxidada, reduzida eletroquimicamente e reduzida quimicamente (DOS REIS et al., 2011)

Os autores encontraram o mesmo valor do fator  $g$  para todas as amostras ( $g = 2,003$ ). A proximidade do valor do fator  $g$  encontrado com o fator  $g$  efetivo para o radical livre indica a identidade das espécies detectadas como sendo pólarons (cátion radical) (DOS REIS et al., 2011).

#### 2.2.3.7 Parâmetros Ópticos do P3MT

Parâmetros tais como potencial de ionização ( $I$ ), afinidade eletrônica ( $A$ ) e energia de  $gap$  ( $E_g$ ) são importantes para compreender e controlar as propriedades elétricas e ópticas. Em particular, o  $I$  dá uma boa indicação se um determinado dopante tipo-p é capaz de ionizar a cadeia polimérica, enquanto que  $E_g$  pode ser associada propriedades ópticas e elétricas. Ainda a diferença entre  $E_g$  e  $I$  fornece uma estimativa da  $A$  (MICARONI et al., 2002; NODARI et al., 2010), o que é importante para a compreensão do processo de dopagem tipo-n (ECKHARDT et al., 1989).

A determinação destes parâmetros é útil para construir diagramas de nível de energia de polímeros condutores, e por meio destes diagramas compreender processos de transferência eletrônica em OLEDs. Assim, métodos para determinar o diagrama de energia

são importantes para desenvolver uma compreensão adicional e aperfeiçoar o desempenho de dispositivos (JANIETZ et al., 1998).

Micaroni et al. (2002), encontraram parâmetros ópticos para polímeros como o polipirrol, poli(3-metiltiofeno) e poli(3-hexiltiofeno) sintetizados sobre ITO em  $\text{Me}_4\text{NBF}_4$ . Os valores de  $A$ , e  $E_g$  foram determinados através do potencial de *onset* ( $E'_{ox}$ ) e do comprimento máximo de absorção ( $\lambda'$ ), obtidos por Voltametria Cíclica e refletância respectivamente. Na Tabela 2.2 são indicados os valores encontrados pelos autores.

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

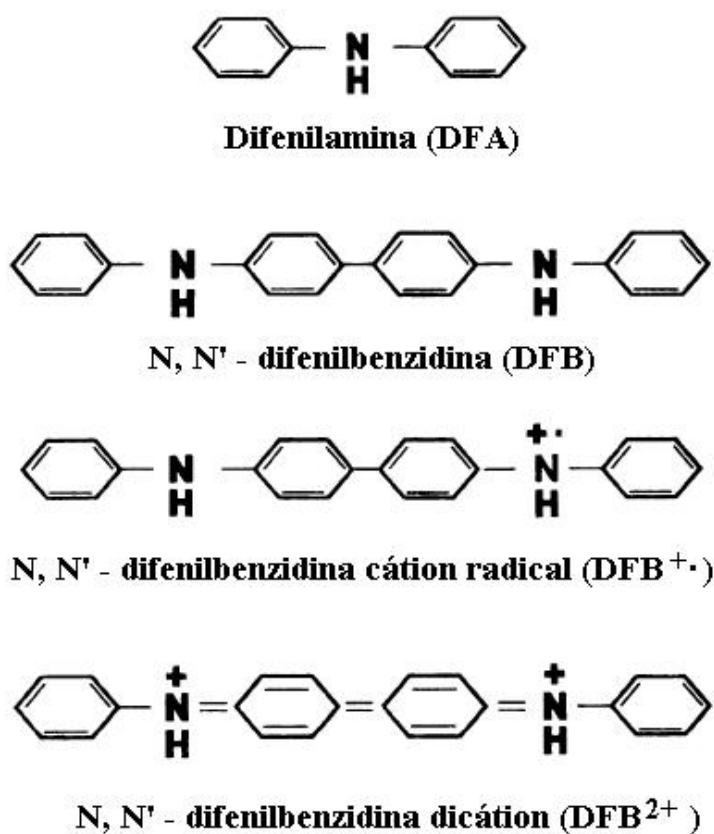
	PPy	P3MT	P3HT
$E'_{ox}$	- 0,50	0,50	0,80
$I$ (eV)	4,0	4,90	5,20
$\lambda'$ (nm)	516	654	627
$E_g$ (eV)	2,40	1,90	2,00
$A$ (eV)	1,60	3,00	3,20

Os valores encontrados por Micaroni et al. (2002) são similares aos de Onoda et al. (1992) e Kaneto (1985), e a partir desses valores foi possível a construção do diagrama de nível de energia para melhor compreender o comportamento desses polímeros como interface em dispositivos.

### 2.3 Revisão Teórica da Caracterização da Poli(difenilamina)

Para a compreensão da copolimerização entre os homopolímeros P3MT e poli(difenilamina) (PDFA), neste item serão apresentadas alguns dados eletroquímicos e espectroscópicos da PDFA encontrados na literatura.

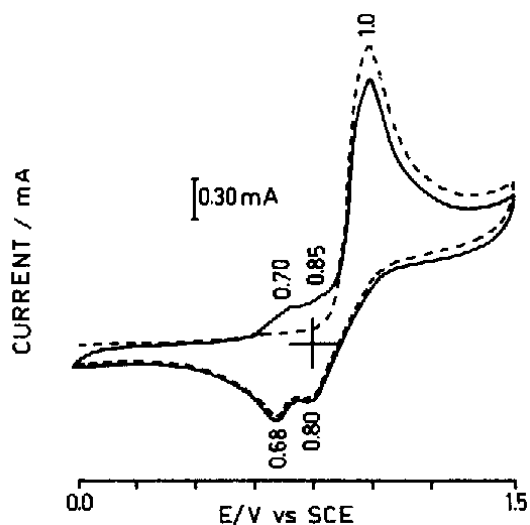
Os dados espectroscópicos de refletância e Raman descritos são importantes e muito utilizados para a compreensão da estabilidade das espécies  $N,N'$  – difenilbenzidina (DFB), cátion radical (DFB<sup>+</sup>) e dicátion (DFB<sup>2+</sup>) presentes na cadeia polimérica. A Figura 2.27 é um esquema dessas espécies.



**Figura 2.21** – Estrutura esquemática do monômero, dímero, radical cátion e dicátion (DE SANTANA et al., 1998).

### 2.3.1 VOLTAMETRIA CÍCLICA DA PDFA

De Santana et al. (1993) obteve o voltamograma cíclico do filme de PDFA sintetizado eletroquimicamente em solvente  $0,100 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Et}_4\text{NBF}_4 / \text{ACN}$  sobre eletrodo de platina. No voltamograma da Figura 2.22 são observados três picos de oxidação em 0,70, 0,85 e 1,0V, e dois picos de redução em 0,68 e 0,80V.

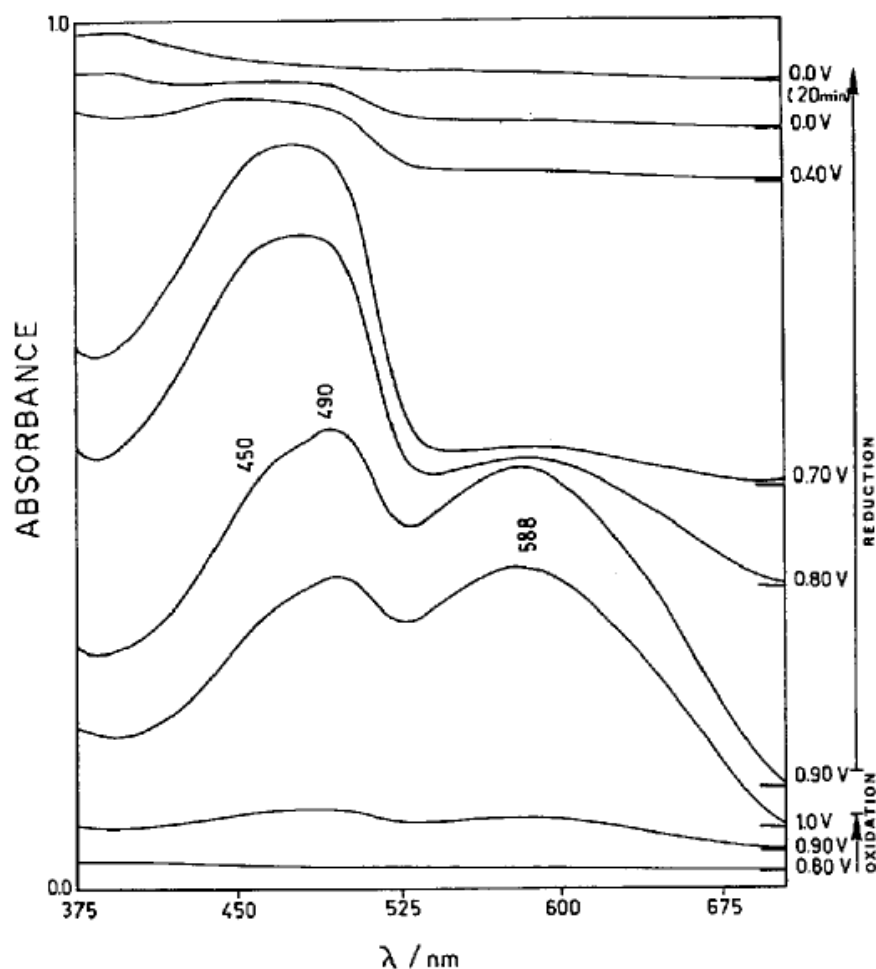


**Figura 2.22** – Voltamograma cíclico do filme de PDFA em  $0,100 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Et}_4\text{NBF}_4 / \text{ACN}$ , registro do primeiro ciclo (----), registro do segundo ciclo (—).  $V = 100 \text{ mV s}^{-1}$  (DE SANTANA et al., 1993)

É observado na primeira varredura o surgimento apenas de um pico de oxidação em  $1,0 \text{ V}$  e o surgimento de dois picos de redução. Já na segunda varredura são observados além dos dois picos de redução, dois picos anódicos em  $0,70$  e  $0,85 \text{ V}$  (DE SANTANA et al., 1993).

### 2.3.2 ESPECTROSCOPIA DE REFLETÂNCIA DA PDFA

Ainda no trabalho de Santana et al. (1993) foram obtidos espectros de refletância *in situ* do filme de PDFA sintetizada eletroquimicamente em solvente  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Et}_4\text{NBF}_4 / \text{ACN}$  sobre eletrodo de platina. Na Figura 2.23 são observados espectros de refletância à medida que se variou os potenciais de  $0,80 - 0,00 \text{ V}$ .



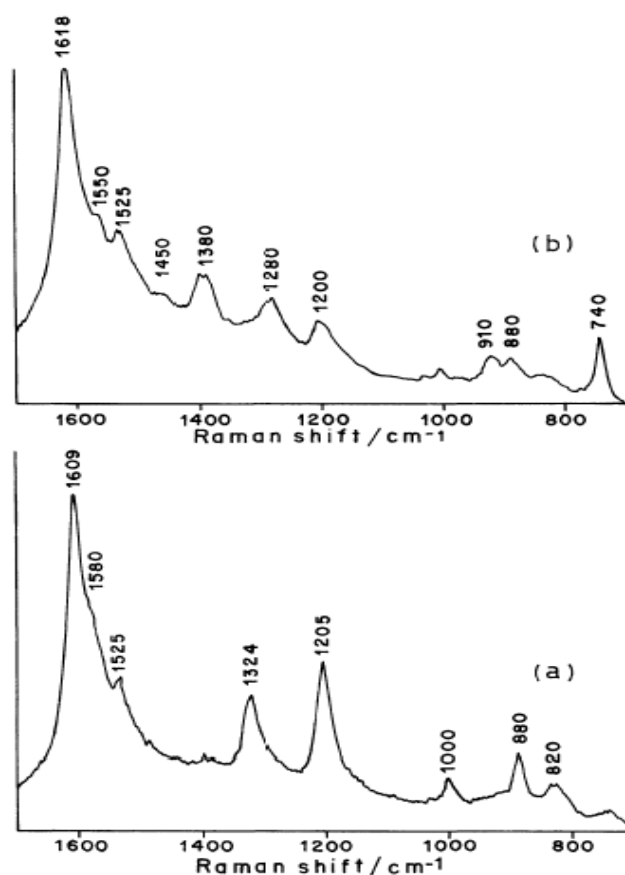
**Figura 2.23** – Espectro de refletância *in situ* do filme de PDFA em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Et}_4\text{NBF}_4 / \text{ACN}$  em diferentes potenciais. (DE SANTANA et al., 1993)

Na primeira varredura em potenciais mais positivos são observadas bandas em 588 e 475 nm. Ainda em potenciais positivos são observadas estruturas pouco definidas próximas a 450 e 490 nm. À medida que a varredura é direcionada para o sentido negativo, a banda intensa em 588 nm perde intensidade, e a banda em 475 nm torna-se menos intensa em potenciais menores que 0,70 V. O desaparecimento total da banda em 475 nm ocorreu somente com a aplicação de um potencial de 0,00 V durante 20 min (DE SANTANA et al., 1993).

Os autores afirmam que as bandas obtidas no espectro da Figura 2.23 em 475 e 588 nm são atribuídas a presença das espécies cátion radical ( $\text{DFB}^+$ ) e dicátion ( $\text{DFB}^{2+}$ ) respectivamente (DE SANTANA et al., 1993).

### 2.3.3 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL RAMAN DA PDFA

No trabalho de Santana et al. (1998) foram obtidos espectros Raman do filme de PDFA sintetizados em solução  $0,100 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Et}_4\text{NBF}_4 / \text{ACN}$  com aplicação de potenciais cíclicos de  $0,00\text{-}1,50 \text{ V}$ . Após a síntese, os filmes passaram por dois diferentes processos: (A) aplicação de um potencial de  $1,00 \text{ V}$  por  $30 \text{ min.}$ , Figura 2.24 (a); e (B) aplicação de um potencial de  $0,00 \text{ V}$  por  $30 \text{ min.}$ , Figura 2.24 (b).



**Figura 2.24** – Espectro Raman *ex situ*: (a) filme polimérico A; (b) filme polimérico B.  $\lambda_{ext.} = 514,5 \text{ nm}$  (DE SANTANA et al., 1998)

Os picos encontrados no espectro Raman Figura 2.24 foram atribuídos as espécies  $\text{DFB}$ ,  $\text{DFB}^+$  e  $\text{DFB}^{2+}$  conforme Tabela 2.3.

**Tabela 2.3** – Atribuições das frequências Raman do DFB, DFB<sup>+</sup> e DFB<sup>2+</sup>

Atribuições	Frequências Raman / cm <sup>-1</sup>		
	DFB	DFB <sup>+</sup>	DFB <sup>2+</sup>
vC-C do anel	1610 (10)	1607 (10)	—
vC-C do anel	1591 (sh)	1582 (8,5)	1572 (10)
vC-N	1238 (1,0)	1538 (4,2)	1416 (7,0)
vC-C entre anéis	1285 (2,8)	1329 (5,6)	1362 (5,0)
βC-H	1200 (2,2)	1205 (5,3)	1218 (7,0)
βC-H	—	—	1204 (7,0)
βC-H	—	—	1177 (5,4)

As bandas em 1380 e 1280 cm<sup>-1</sup> atribuídas ao estiramento C-C entre anéis das estruturas difenilquinona e difenil, respectivamente, foram observadas somente para filme polimérico B. No espectro do filme A, a banda em 1324 cm<sup>-1</sup> foi atribuída a esses mesmos modos vibracionais, mas referentes à estrutura difenilsemiquinona presente na matriz polimérica (DE SANTANA et al., 1998).

Assim os autores afirmam que no filme B há predominância das estruturas difenilquinona e difenil, e no filme A ocorre a predominância da estrutura difenilsemiquinona (DE SANTANA et al., 1998).

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

#### 3.1 Introdução

O uso de materiais orgânicos poliméricos, como os P3ATs nos vários tipos de dispositivos, tem entre suas principais vantagens a preparação de estruturas químicas diferenciadas, possibilitando a formação de sistemas com propriedades singulares, sendo isso uma forma atraente e de custo reduzido de novos materiais (OLIVEIRA et al., 2000).

As características (tempo de resposta, eficiência, entre outros) desses dispositivos dependem não somente da natureza e do estado (líquido ou sólido) dos componentes, mas de vários outros parâmetros como os métodos de preparação, temperatura, mistura, estabilidade de interface líquido-sólido, aderência e outros (OLIVEIRA et al., 2000). Assim, para que se possa obter materiais com propriedades eletroquímicas e físico-químicas otimizadas, é preciso controlar as condições de síntese (MAIA et al., 2000).

Neste contexto, no Capítulo 3 será discutido o comportamento das espécies aromática, cátion radical e dicátion na matriz do homopolímero P3MT, em diferentes condições de síntese, por meio da Voltametria Cíclica, espectroscopia de refletância e Raman. Adicionalmente, foi observada a morfologia do filme por Microscopia Eletrônica de Varredura.

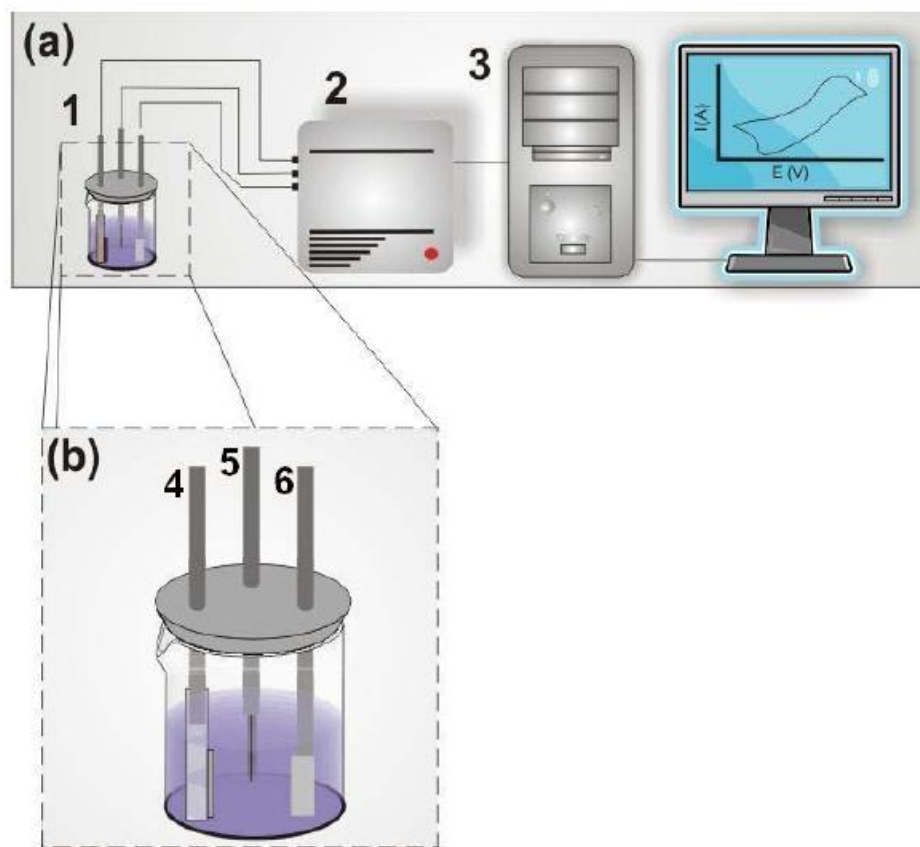
#### 3.2 Materiais e Métodos

##### 3.2.1 REAGENTES

Como monômero foi utilizado o 3-metiltiofeno ( $C_5H_7S$ ), como eletrólito de suporte foram utilizados perclorato de lítio ( $LiClO_4$ ) e/ou tetrafluoroborato de tetraetilamônia ( $Et_4NBF_4$ ), todos fornecidos pela *Acros Organics*, com pureza de 99%. Como solvente foi utilizada 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 foram realizadas duas técnicas: a Cronoamperometria (CA) e a Cronopotenciometria (CP). Para que isso fosse possível utilizou-se do arranjo eletroquímico, Figura 3.1(a), que consiste de um potenciostato modelo MQPG-01 da Microquímica e um microcomputador. O potenciostato era composto por três eletrodos, o de trabalho (ET), o de referencia (ER) e o auxiliar (EA).



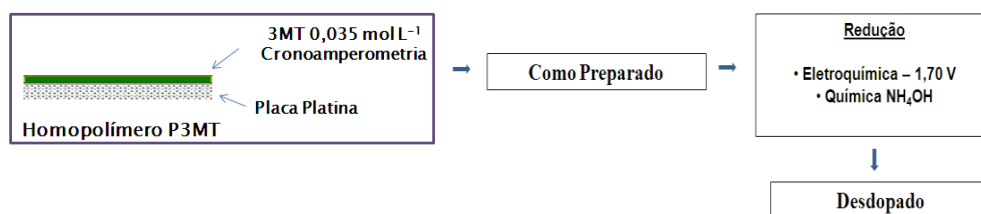
**Figura 3.1** – Esquema do equipamento eletroquímico: (a) 1 - célula eletrolítica; 2 – potenciostato; 3 - microcomputador. (b) célula eletrolítica: 4 - eletrodo de trabalho (placa de platina); 5 - eletrodo de referência (Ag/AgCl) e 6 - eletrodo auxiliar (placa de platina) (DOS REIS, 2009)

Os eletrodos ET e EA são formados por placas de platina. A área do eletrodo de trabalho recoberto com o filme foi mantida constante em  $0,15 \text{ cm}^2$ . Todos os potenciais foram determinados com referência ao Ag/AgCl disposto em um capilar Luggin-

Haber. A célula eletrolítica, Figura 3.1(b), é composta de um becker contendo os eletrodos e a solução eletrolítica formada por  $0,100 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiClO}_4$  ou  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  em acetonitrila (ACN). As curvas de corrente *versus* tempo e os voltamogramas cíclicos foram obtidos com um equipamento potenciostato, modelo MQPG-01 da Microquímica, acoplado ao microcomputador.

Através da cronoamperometria foram sintetizados quatro filmes, sendo a concentração do 3-metiltiofeno  $0,035 \text{ mol L}^{-1}$ . Para a obtenção de filmes com aspecto visivelmente homogêneo sobre a placa de platina, as sínteses foram realizadas aplicando diferentes potenciais fixos a 5 e 18 °C em  $0,100 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiClO}_4$  ou  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  em acetonitrila. Para síntese do polímero P3MT em  $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$  a 5 °C foi aplicado um potencial de 1,65 V por 2 min. Já a 18 °C o mesmo potencial para cada síntese foi fixado em 4 min. Essa diferença no tempo de síntese a 18 °C foi necessária para obter filmes com aspecto visivelmente homogêneo, como observado em menor temperatura.

Os filmes sintetizados em  $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$ , sob as mesmas concentrações de eletrólito e de monômero a 5 °C, foram obtidos aplicando um potencial fixo de 1,65 V, e a 18 °C de 1,75 V, por 2 min.. Depois de gerados, os filmes foram imersos em solução acetonitrila para remoção do excesso de espécies de baixo peso molecular e de eletrólito. Os filmes assim obtidos foram designados como oxidados. Os filmes como obtidos foram posteriormente reduzidos eletroquimicamente durante 1 min. em - 1,70 V nos respectivos eletrólitos e designados como filmes reduzidos. O diagrama da Figura 3.2 ilustra de que forma o homopolímero foi depositado sobre a platina.



**Figura 3.2** – Ilustração síntese P3MT sobre placa de platina

Na Figura 3.2 o homopolímero P3MT é depositado sobre placa de platina a partir da aplicação de uma diferença de potencial de 1,65 V entre os eletrodos mergulhados na

solução eletrolítica  $0,100 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$  ou  $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$  contendo o monômero de concentração  $0,035 \text{ mol L}^{-1}$ .

Também foram obtidos filmes por meio da cronopotenciometria com a aplicação de uma corrente fixa de 5 mA por 2 min a partir do monômero 3-metiltofeno  $0,035 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ . A deposição do homopolímero por corrente fixa também pode ser ilustrada conforme Figura 3.2.

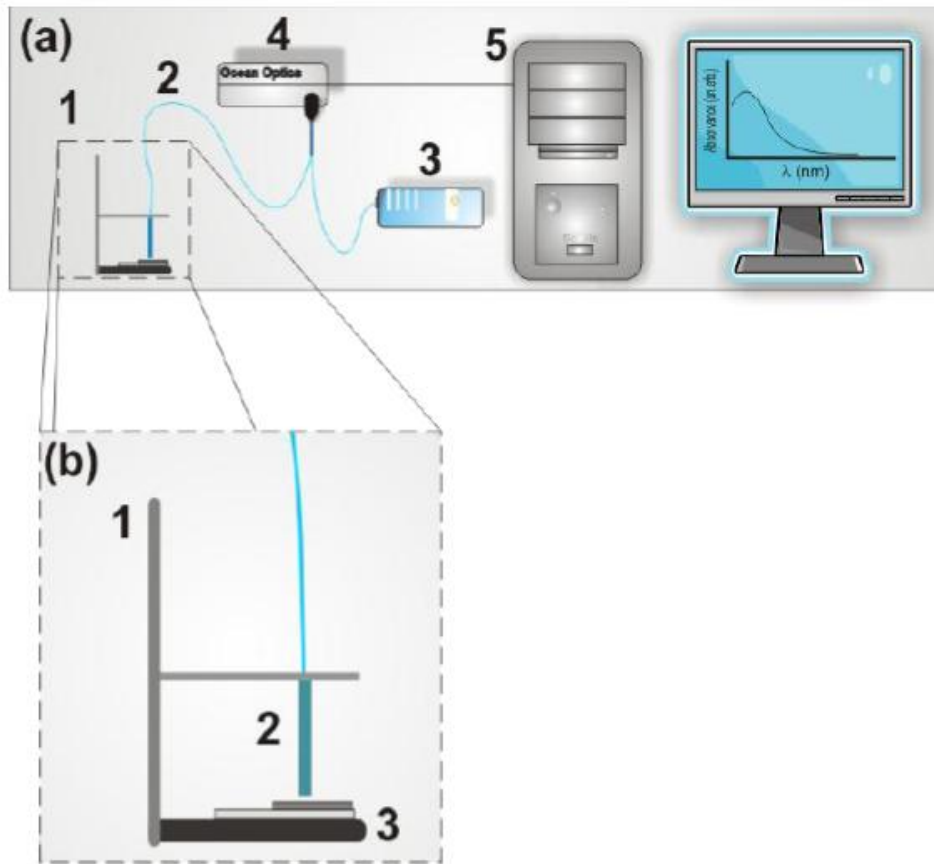
Os filmes assim obtidos foram denominados como preparados, e após redução eletroquímica com aplicação de um potencial de  $-1,70 \text{ V}$  foram denominados de desdopados.

Para a Voltametria Cíclica dos filmes foi utilizado o esquema da Figura 3.1. Todas as varreduras iniciaram em  $0,00 \text{ V}$  com  $50$  ou  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .

### 3.2.3 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA

#### 3.2.3.1 Espectroscopia de Refletância

Para a determinação dos espectros de refletância dos filmes foi utilizado um espectrofotômetro de fibra ótica do Laboratório de Espectroscopia da Central de Multiusuários da PROPPG da UEL. Os espectros foram obtidos por um espectrofotômetro de fibra ótica da *Ocean Optics*, Figura 3.3, 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  $950 \text{ nm}$ . Para a calibração do equipamento foi utilizado o padrão de refletância WS-1 da *Ocean Optics* para calibração do equipamento.



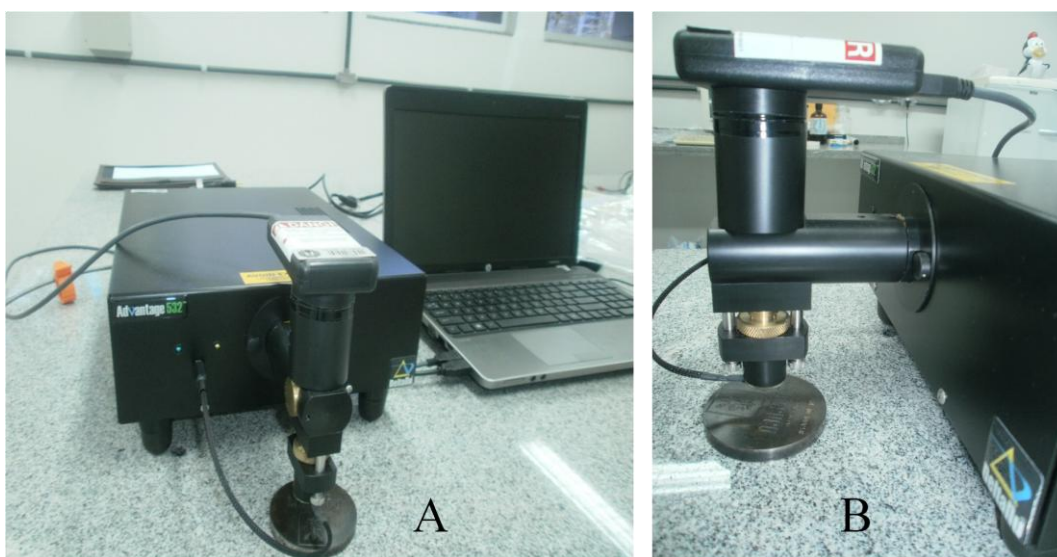
**Figura 3.3** – Esquema do Espectrômetro de Refletância: (a) 1 - Suporte, 2 – Fibra Óptica, 3 – Lâmpada de tungstênio/halogênio, 4 – Placas de aquisição; 5 – Micro-computador; (b) 1 – Suporte; 2 – Fibra Óptica; 3 – Amostra sobre placa de platina.

Na Figura 3.3(a) está apresentado o esquema experimental do espectrômetro de refletância constituído de um suporte (1) onde a amostra é colocada para a aquisição dos dados. Neste, está fixada as extremidades de duas fibras ópticas (2). Uma das fibras ópticas direciona a luz de uma fonte de radiação eletromagnética (3) (lâmpada de tungstênio/halogênio) até a amostra, e a outra fibra óptica coleta a luz refletida e a envia para uma placa de aquisição constituída por um dispositivo de carga acoplado, CCD, (“*charge-coupled device*”) (4) que, por sua vez, está ligado a um micro-computador (5) que analisará os dados capturados por esta placa.

A Figura 3.3(b) apresenta de forma ampliada o suporte (1) onde está contida a extremidade da fibra óptica utilizada na excitação e aquisição da luz refletida (2) e, (3) a amostra depositada sobre placa de platina.

### 3.2.3.2 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos por meio de um Espectrômetro Raman portátil Advantage532® da DeltaNu, excitado em 532 nm com resolução de  $8\text{ cm}^{-1}$ , localizado no Laboratório de Espectroscopia da Central de Multiusuários da PROPPG da UEL, Figura 3.4.



**Figura 3.4** – (A) Espectrômetro Raman acoplado ao microcomputador; (B) local onde o laser é focado sobre a amostra que é visualizada simultaneamente através da lente com a câmera USB.

Também foram obtidos espectros Raman utilizando um Espectrômetro Raman portátil da DeltaNu, excitado em 785 nm com resolução de  $8\text{ cm}^{-1}$ , do Laboratório de Física Nuclear 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.

### 3.2.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

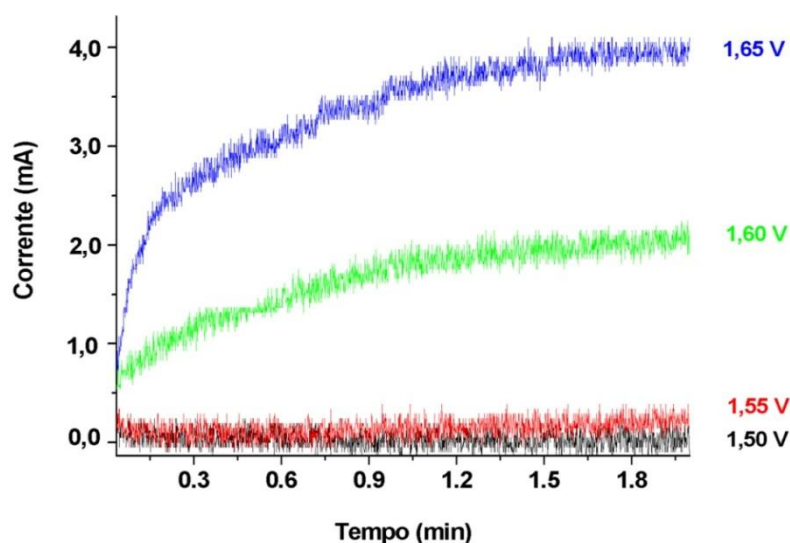
A MEV foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise da UEL. Para as análises o polímero foi depositado eletroquimicamente a 5 e 18 °C em  $0,100\text{ mol.L}^{-1}$   $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$  sobre óxido de estanho

dopado com índio (ITO) com a aplicação de um potencial de 1,65 V durante 4 min. As imagens foram obtidas em um 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  $\mu\text{m}$  em ampliações de até 25000 vezes.

### 3.3 Resultados e Discussões

#### 3.3.1 SÍNTESE ELETROQUÍMICA DO HOMOPOLÍMERO P3MT

A Figura 3.5 indica as curvas de corrente *versus* tempo da síntese eletroquímica do homopolímero P3MT a 18  $^{\circ}\text{C}$ , nos diferentes potenciais constantes aplicados.

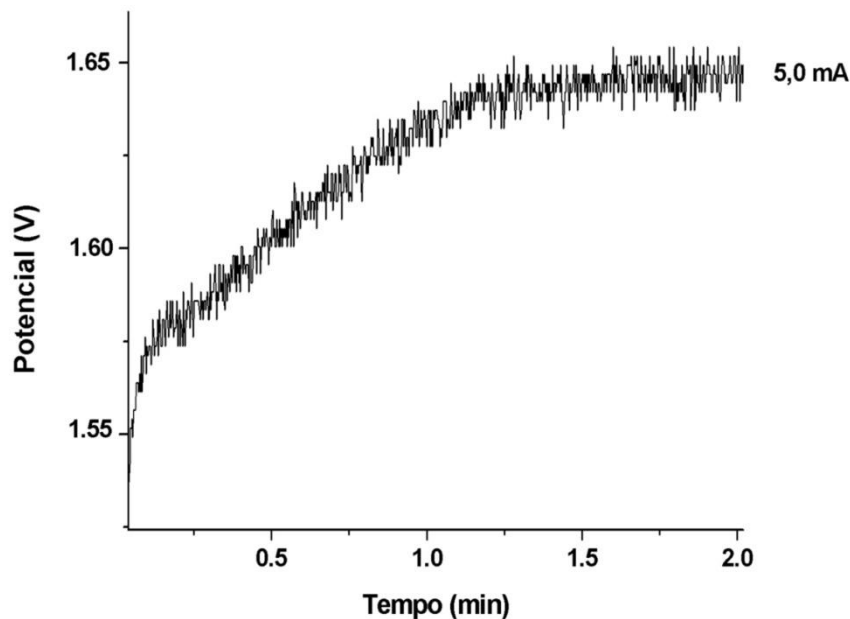


**Figura 3.5** – Cronoamperograma do P3MT 0,035 mol L<sup>-1</sup> em eletrodo de platina em 0,100 mol L<sup>-1</sup> LiClO<sub>4</sub>/ACN nos potenciais fixados de 1,50 V a 1,65 V.

Foi observado que com a aplicação de potenciais de 1,50 e 1,55 V não ocorreu aumento de corrente, não ocorrendo assim a formação de filme sobre o ET. Após aplicado 1,60 V por 2 min, ocorreu o aumento da corrente conforme Figura 3.5, e pode ser observado a formação do filme com aspecto visivelmente nucleado e disperso sobre o ET. Pela aplicação do potencial de 1,65 V foi observado no cronoamperograma um abrupto aumento de corrente até 0,20 min., relacionada à etapa de nucleação (VILLAREAL et

al.,2001), e após esse período a corrente foi se tornando estável até 2 min., sendo esse tempo suficiente para o crescimento de um filme com aspecto homogêneo sobre o ET.

A curva de potencial *versus* tempo da síntese eletroquímica do homopolímero P3MT a 18 °C em 0,100 mol L<sup>-1</sup> LiClO<sub>4</sub>/ACN é indicada na Figura 3.6, obtida com a aplicação de uma corrente fixa em um determinado tempo.

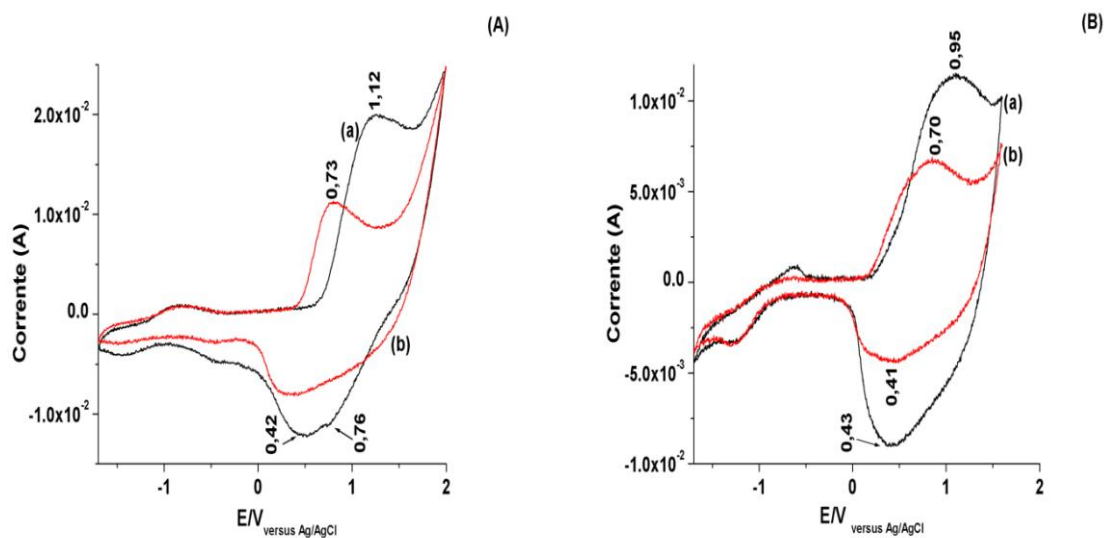


**Figura 3.6** – Cronopotenciograma do P3MT 0,035 mol L<sup>-1</sup> em eletrodo de platina e 0,100 mol L<sup>-1</sup> LiClO<sub>4</sub>/ACN com corrente fixa de 5 mA.

No cronopotenciograma pode ser observado o aumento do potencial em torno de 1,65 V, após a aplicação de 5 mA por 1,25 min. relacionado à etapa de nucleação, após essa etapa o potencial se manteve constante até 2 min, para que ocorresse o crescimento do filme. Assim como a síntese com a aplicação de um potencial fixo de 1,65 V por 2 min., Figura 3.5, a síntese com corrente fixa também resultou em filmes com aspecto visivelmente homogêneo sobre a placa de platina.

### 3.3.2 VOLTAMETRIA CÍCLICA DO HOMOPOLÍMERO P3MT

Na Figura 3.7 são apresentados os voltamogramas cíclicos dos filmes de P3MT obtidos por cronoamperometria em  $0,100 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$  ou  $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$ . As varreduras de todos vários ciclos tiveram potenciais iniciais em  $0,00 \text{ V}$  e são apresentados os registros relativos ao segundo ciclo.

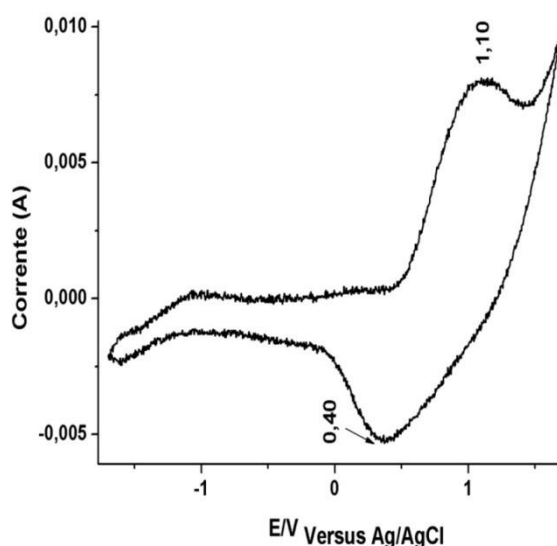


**Figura 3.7** – Voltamogramas cíclicos dos filmes de P3MT sintetizados por cronoamperometria em  $0,100 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$  (A) e de  $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$  (B), (a)  $18$  e (b)  $5$   $^{\circ}\text{C}$ ,  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .

Na Figura 3.7(A), é observado o deslocamento do pico de oxidação de  $0,73$  para  $1,12 \text{ V}$  com a variação da temperatura de síntese eletroquímica de  $5$  para  $18$   $^{\circ}\text{C}$ . Foi constatado o alargamento dos picos catódicos nos dois casos, mas para o filme gerado a  $18$   $^{\circ}\text{C}$  foram observados picos em  $0,42$  e  $0,76 \text{ V}$ , indicando a provável redução de duas espécies nestes potenciais. Na Figura 3.7(B) os resultados demonstram comportamento eletroquímico similar, com os picos anódicos deslocados de  $0,70$  para  $0,95 \text{ V}$  e catódicos de  $0,41$  para  $0,43 \text{ V}$  com variação de temperatura de síntese de  $5$  para  $18$   $^{\circ}\text{C}$ . Tolstopyatova et al. (2004) em condições semelhantes às deste trabalho, apresentou para o P3MT picos anódicos centrados em  $0,40$  e  $0,70 \text{ V}$  e, catódicos em  $0,60 \text{ V}$  e um ombro em torno de  $0,20 \text{ V}$ .

Dos resultados obtidos na VC, as amostras geradas a 5 °C destacam-se por apresentarem o início da oxidação em menores potenciais e posteriormente bandas de oxidação alargadas. Considera-se que nesta condição experimental os filmes gerados podem conter mais espécies em diferentes estados de oxidação e assim, o comportamento eletroquímico pode ser atribuído à presença de diferentes quantidades destas espécies no material. Além disso, por meio de vários ciclos obtidos através da varredura da mesma amostra foi possível observar a estabilidade do material, que apresentou picos de oxidação e redução similares nos voltamogramas obtidos.

Também foi obtido voltamograma cíclico do filme de P3MT sintetizado por cronopotenciometria em 0,100 mol L<sup>-1</sup> de LiClO<sub>4</sub> a 18 °C. Na Figura 3.8 são observados os picos de oxidação e redução em 1,10 e 0,40 V respectivamente.



**Figura 3.8** – Voltamogramas cíclicos dos filmes de P3MT sintetizado por cronopotenciometria em 0,100 mol L<sup>-1</sup> LiClO<sub>4</sub> /ACN em 100 mV s<sup>-1</sup>. Potencial inicial em 0,00 V.

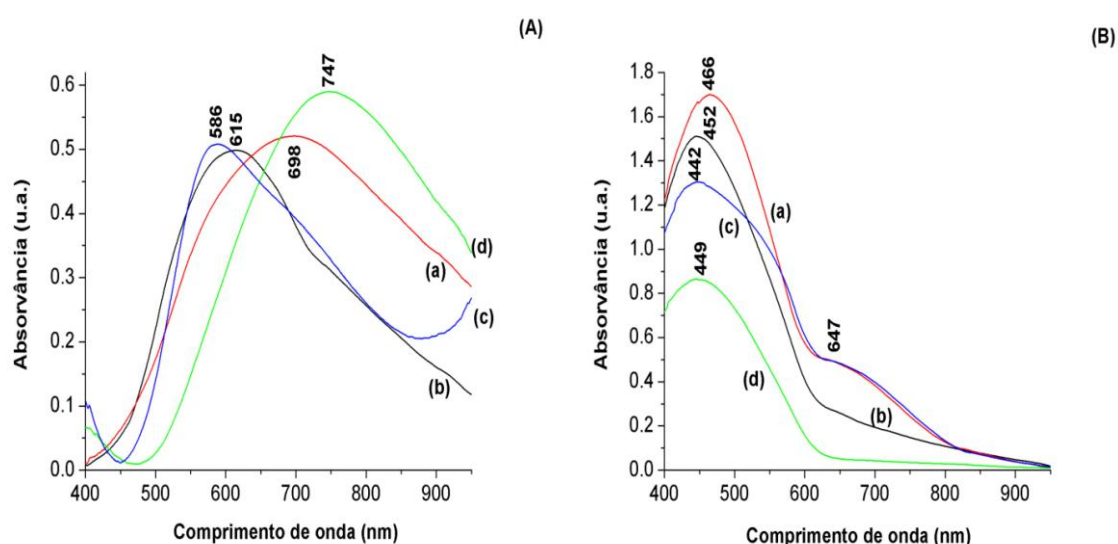
Os picos de oxidação e redução encontrados para o filme polimerizado por corrente controlada, Figura 3.8, foram próximos aos picos de oxidação e redução encontrados para os filmes polimerizados por potencial controlado, Figura 3.7. Esses resultados demonstraram a similaridade entre os dois métodos de síntese: tanto o primeiro, Figura 3.5,

quanto o segundo método, Figura 3.6, geraram filmes oxidados que continham espécies que caracterizam o polímero P3MT.

Os voltamogramas obtidos por potencial e corrente constante, Figura 3.7 e 3.8, demonstram a presença de espécies em diferentes estados de oxidação, no entanto não podem demonstrar qual espécie, mais oxidada ou menos oxidada, esta presente na amostra. Esse comparativo será demonstrado por meio do espectro Raman das amostras obtidas por meio dos dois diferentes métodos na Figura 3.17.

### 3.3.3 REFLETÂNCIA DO HOMOPOLÍMERO P3MT

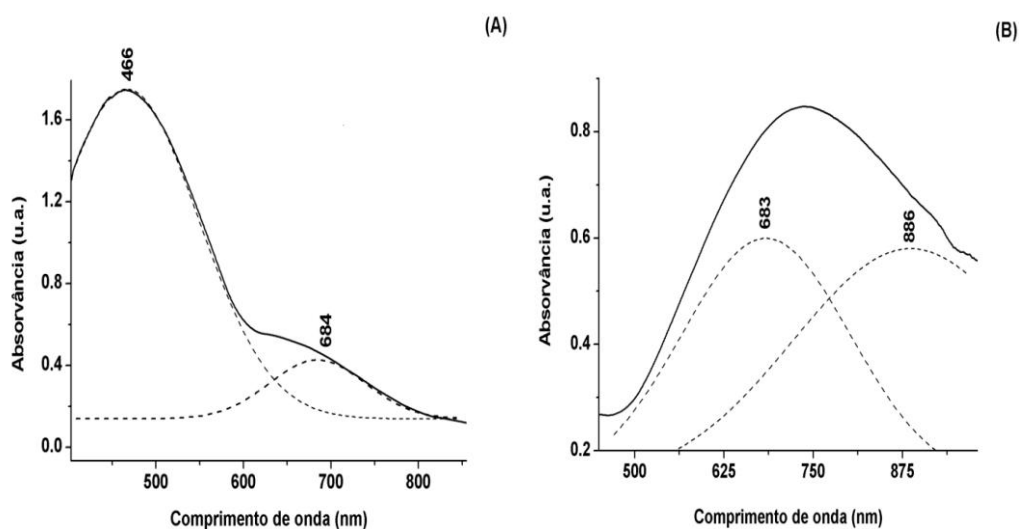
Com o objetivo de associar o comportamento eletroquímico dos filmes formados com diferentes segmentos presentes nas cadeias poliméricas, foram realizadas medidas de refletância *ex situ* do P3MT obtido com potencial constante de 1,65 V em 0,100 mol L<sup>-1</sup> LiClO<sub>4</sub>/ACN ou Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/ACN, a 5 e 18 °C. Na Figura 3.9 são apresentados espectros de refletância do filme de P3MT em diferentes temperaturas e eletrólitos. As bandas alargadas dos filmes oxidados, Figura 3.9(A), tiveram máximos de absorção localizados entre 600-850 nm, deslocados conforme a natureza do eletrólito e da temperatura de síntese. Para os filmes reduzidos, Figura 3.9(B), foram observadas bandas alargadas entre 400-600 nm.



**Figura 3.9** – Espectro UV-Vis de P3MT (A) oxidado 1,60V e (B) reduzido -1,70V em (a,b) 0,100 mol L<sup>-1</sup> LiClO<sub>4</sub>/ACN ou (c,d) Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/ACN, a (a,c) 5 e (b,d) 18 °C.

Também foi observado no espectro do filme de P3MT reduzido em  $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$  e  $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$  a  $5^\circ\text{C}$ , Figura 3.9(B-a,c), a ocorrência de um ombro em torno de 647 nm. Segundo alguns autores (HOIER et al., 1992; SUN et al., 1991), a banda em 490 nm corresponde à energia de *gap* deste polímero, resultado da transição  $\pi\text{-}\pi^*$ , e a banda em 720 nm é atribuída à espécie dicátion.

Diante das diferentes informações foram adotadas, como estratégia, as deconvoluções dos espectros de absorção. Na Figura 3.10(A) é apresentado o espectro deconvoluído do filme em  $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ , que é composto além da transição eletrônica na região entre 400-500 nm, por um ombro em torno de 684 nm a  $5^\circ\text{C}$ . Na Figura 3.10(B) é indicada a deconvolução da banda alargada em 747 nm do filme oxidado obtido em solução  $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$  a  $18^\circ\text{C}$ , a qual foi composta por duas outras bandas em 683 e 886 nm, respectivamente.



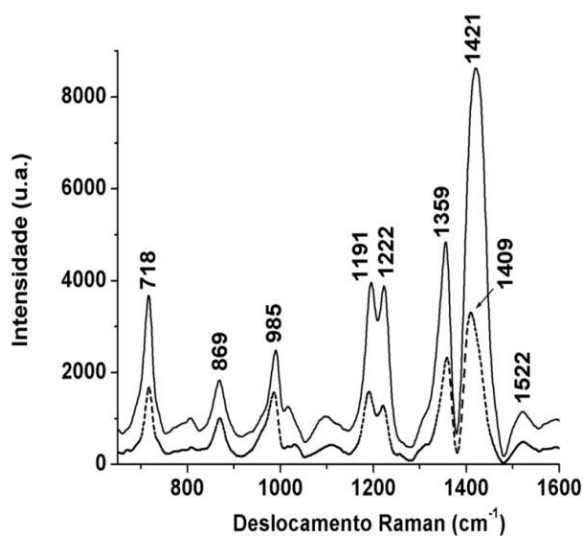
**Figura 3.10** – Espectro UV-Vis deconvoluído do filme de P3MT em (A)  $0,100\text{ mol L}^{-1}$   $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$  a  $5^\circ\text{C}$ , reduzidos, e em (B)  $0,100\text{ mol L}^{-1}$   $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$  a  $18^\circ\text{C}$ , oxidado.

No espectro da Figura 3.10(A) ocorre, além da banda em 466 nm, a presença da estrutura em 684 nm. Esta última banda pode estar relacionada com a espécie cátion radical presente na matriz polimérica, mesmo após a redução do filme polimérico. Também foi verificada a presença destas bandas nos espectros do P3MT preparado em  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  a  $5^\circ\text{C}$ . O comportamento de uma maior persistência do cátion radical da

difenilbenzidina foi observado por De Santana et al. (2006). Mesmo aplicando potenciais mais catódicos ao potencial de redução dessa espécie, ocorre a estabilização dessas próximas ao eletrodo de trabalho. Na Figura 3.10(B) a banda alargada em 747 nm foi decomposta em 683 e 886 nm, essas podem estar relacionadas com o cátion radical e dicátion, respectivamente, presentes de modo simultâneo na matriz polimérica após a oxidação dos filmes.

### 3.3.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN DO HOMOPOLÍMERO P3MT

A Figura 3.11 apresenta os espectros Raman *ex situ*, obtidos com a radiação excitante 785 nm do homopolímero P3MT como preparado, potencial constante de 1,65 V, e oxidado eletroquimicamente após a aplicação de 1,70 V. Foram observados os picos característicos dos modos vibracionais do tiofeno (LOUARN et al., 1992; 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 da amostra oxidada, comparado com o da como preparada, demonstrou um deslocamento da banda em 1409 para 1421  $\text{cm}^{-1}$ , e intensificação das bandas em 1191 e 1222  $\text{cm}^{-1}$ .

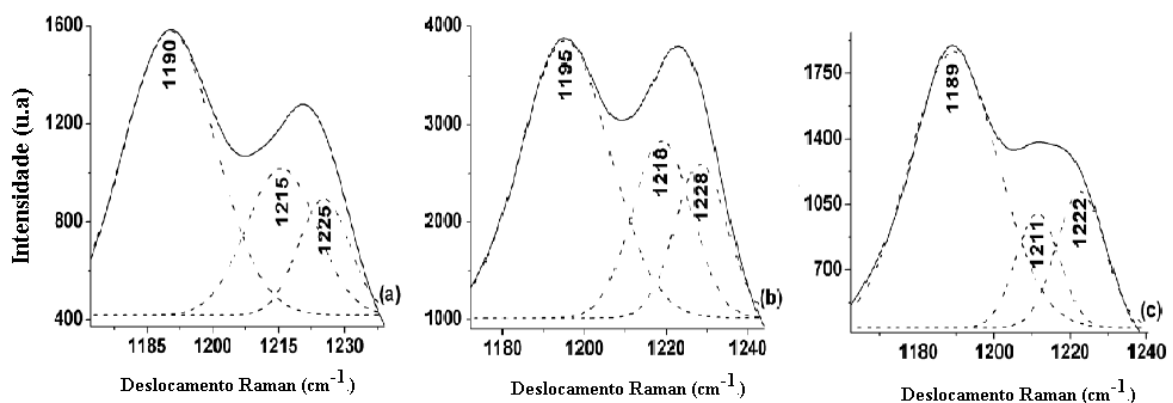


**Figura 3.11** – Espectro Raman *ex situ* do P3MT, como preparado com aplicação de um potencial constante de 1,65 V (---) e oxidado em 1,75 V (—). Radiação excitante 785 nm.

Nota-se que duas regiões  $1140\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$  e  $1378\text{-}1480\text{ cm}^{-1}$  do espectro Raman apresentaram maiores modificações. Essas regiões são de grande interesse neste trabalho devida serem atribuídas aos modos estiramento  $(\text{C-C})_{\text{entre-anéis}}$  e estiramento simétrico  $(\text{C=C})_{\text{anel}}$ , respectivamente (CERVANTES et al., 2012; LOUARN et al., 1992; MAIA et al., 2012). Outros trabalhos também obtiveram espectros Raman para o P3MT, com banda intensa em  $1450\text{ cm}^{-1}$  atribuída à forma aromática (HERNANDEZ et al., 1993; LOPEZ-ELVIRA et al., 2011).

Devido à variação nos picos de uma amostra para outra, foi necessário deconvoluir as regiões do espectro em que os modos vibracionais atribuídos ao anel aromático são sensíveis às alterações sofridas no filme polimérico.

Na Figura 3.12, são apresentadas as deconvoluções da região entre  $1170$  e  $1240\text{ cm}^{-1}$  do espectro Raman das amostras como preparada, oxidada e parcialmente desdopada. Foram encontradas três possíveis espécies presentes na matriz polimérica: a aromática, a semi quinônica e a quinônica (CERVANTES et al., 2012; DOS REIS et al., 2011; MAIA et al., 2012; THEREZIO et al., 2011).

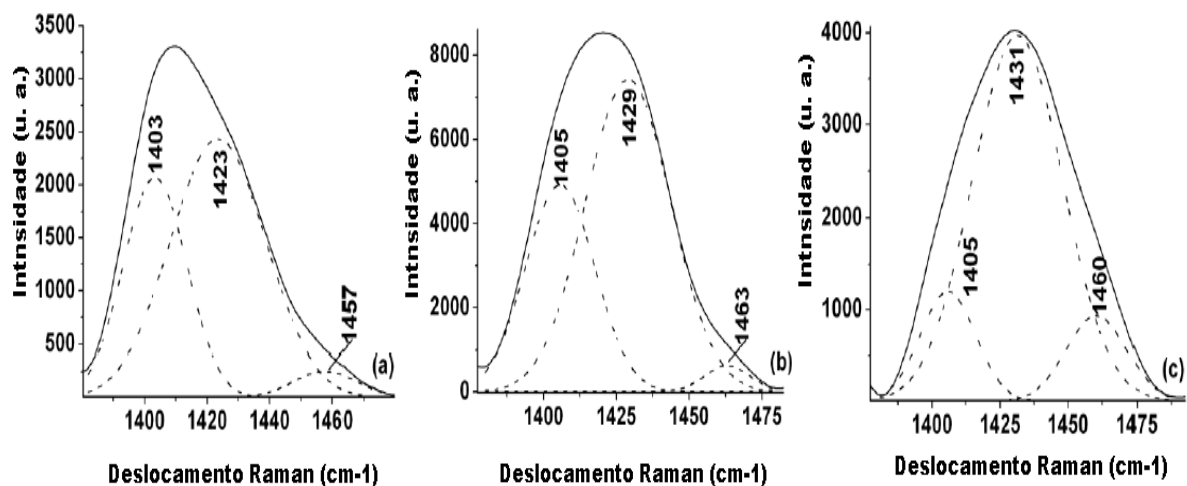


**Figura 12-** Deconvoluções do espectro Raman *ex situ* do P3MT, (a) como preparado, (b) oxidado e (c) reduzido eletroquimicamente. Radiação  $785\text{ nm}$ .

As bandas em  $1190$ ,  $1195$  e  $1189\text{ cm}^{-1}$  no espectro das amostras como preparada, oxidada e reduzida respectivamente, estão atribuídas a forma prístina relacionada a forma aromática (DOS REIS et al., 2011; MAIA et al., 2012; THEREZIO et al., 2011) foram intensas nos três espectros. Já as bandas na região entre  $1211\text{-}1228\text{ cm}^{-1}$  foram atribuídas às

formas cátion radical e dicátion (DOS REIS et al., 2011; MAIA et al., 2012; THEREZIO et al., 2011) e apresentaram baixa intensidade nos espectro de todas as amostras.

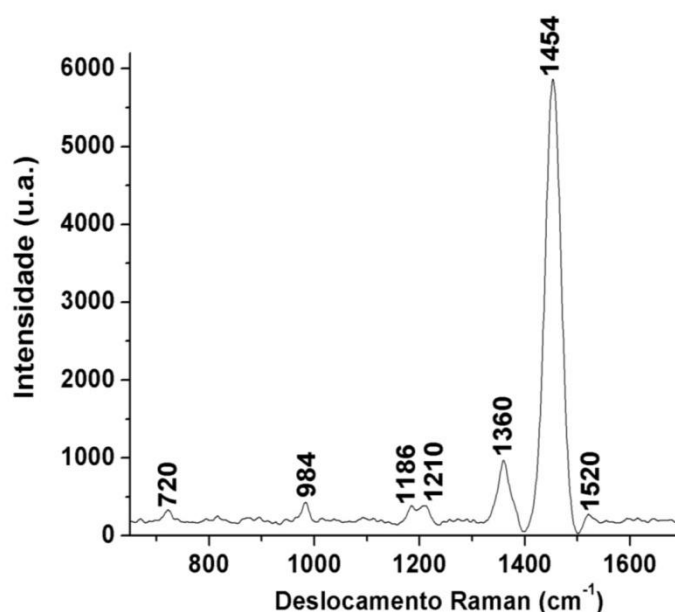
Na Figura 3.13, são apresentadas as deconvoluções entre 1378 e 1480  $\text{cm}^{-1}$  das amostras como preparada, oxidada e parcialmente desdopada. Foram encontradas três possíveis espécies presentes na matriz polimérica: a aromática, a semi quinônica e a quinônica (CERVANTES et al., 2012; DOS REIS et al., 2011; MAIA et al., 2012; THEREZIO et al., 2011). Nos espectros da amostra do P3MT como preparado, foram obtidas bandas em 1403, 1423 e 1457  $\text{cm}^{-1}$ ; para a oxidada 1405, 1429 e 1463  $\text{cm}^{-1}$  e para a parcialmente desprotonada em 1405, 1431 e 1460  $\text{cm}^{-1}$ , com intensidade de frequência relativa que variou de acordo com a preparação do material.



**Figura 3.13** – Deconvoluções do espectro Raman *ex situ* do P3MT, (a) como preparado, (b) oxidado e (c) reduzido eletroquimicamente. Radiação 785 nm.

As bandas em torno de 1403-1405  $\text{cm}^{-1}$  foram atribuídas às formas aromáticas, conforme a atribuição da pristina (CERVANTES et al., 2012; HERNANDEZ et al., 1993; LOPEZ-ELVIRA et al., 2011; MAIA et al., 2012). As bandas em 1423-1431  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas à espécie dicátion foram intensas, considerando que essa espécie absorve próximo ao comprimento de onda de excitação do espectro Raman, esta intensificação deve ocorrer sempre que essa espécie estiver em maior quantidade. As bandas em 1457-1463  $\text{cm}^{-1}$  foram consideradas características da espécie cátion radical (CERVANTES et al., 2012; MAIA et al., 2012).

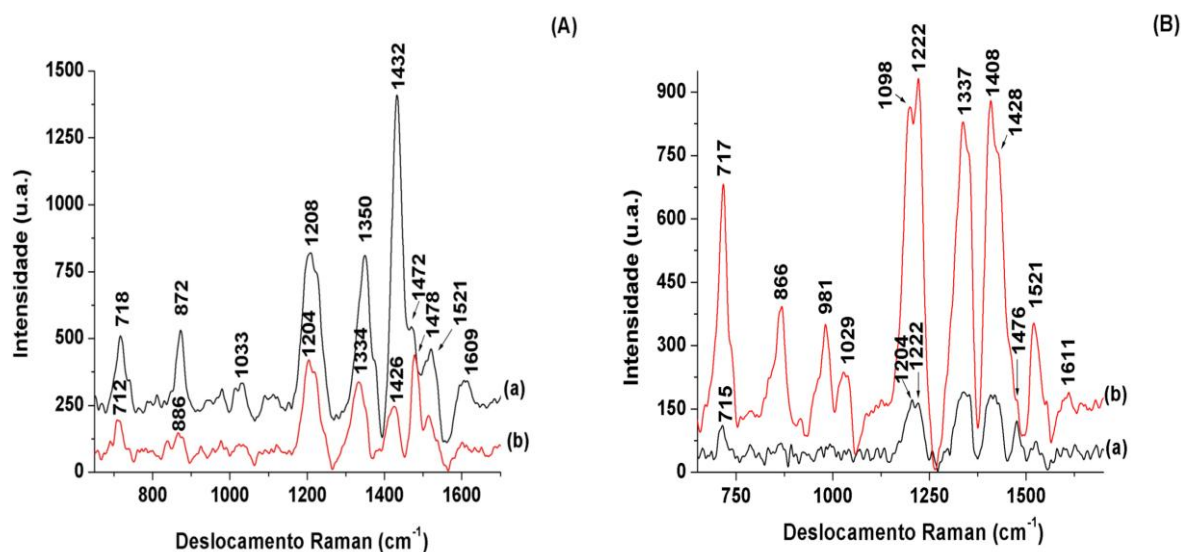
Conforme a Figura 3.14, o espectro Raman *ex situ*, obtido com a radiação excitante 532 nm, do filme de P3MT gerado após redução eletroquímica, preparado inicialmente com aplicação de um potencial fixo de 1,65 V em solução LiClO<sub>4</sub>/ACN a 5 °C, apresentou uma forte intensificação Raman, pois no comprimento de onda de excitação utilizado ocorre a absorção do segmento aromático do anel tiofênico, favorecendo o espectro Raman ressonante.



**Figura 3.14** - Espectro Raman *ex situ* do filme de P3MT, gerado após redução eletroquímica. Radiação excitante 532 nm.

As bandas obtidas foram semelhantes às encontradas no trabalho de Louarn et al. (1993). As frequências observadas em 720, 984, 1186-1210, 1360, 1454, 1520 cm<sup>-1</sup> foram atribuídas à deformação C-S-C, estiramento C-C<sub>substituente</sub>, estiramento C-C<sub>entre-anéis</sub>, estiramento C-C<sub>anel</sub>, estiramento simétrico C=C<sub>anel</sub> e estiramento assimétrico C=C<sub>anel</sub>, respectivamente.

Na Figura 3.15 são indicados os espectros Raman *ex situ*, obtidos com a radiação excitante 532 nm, do filme de P3MT como obtidos em potenciais anódicos em solução (A) LiClO<sub>4</sub>/ACN e (B) Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/ACN, respectivamente, a (a) 5 e (b) 18 °C, utilizando a radiação excitante 532 nm.



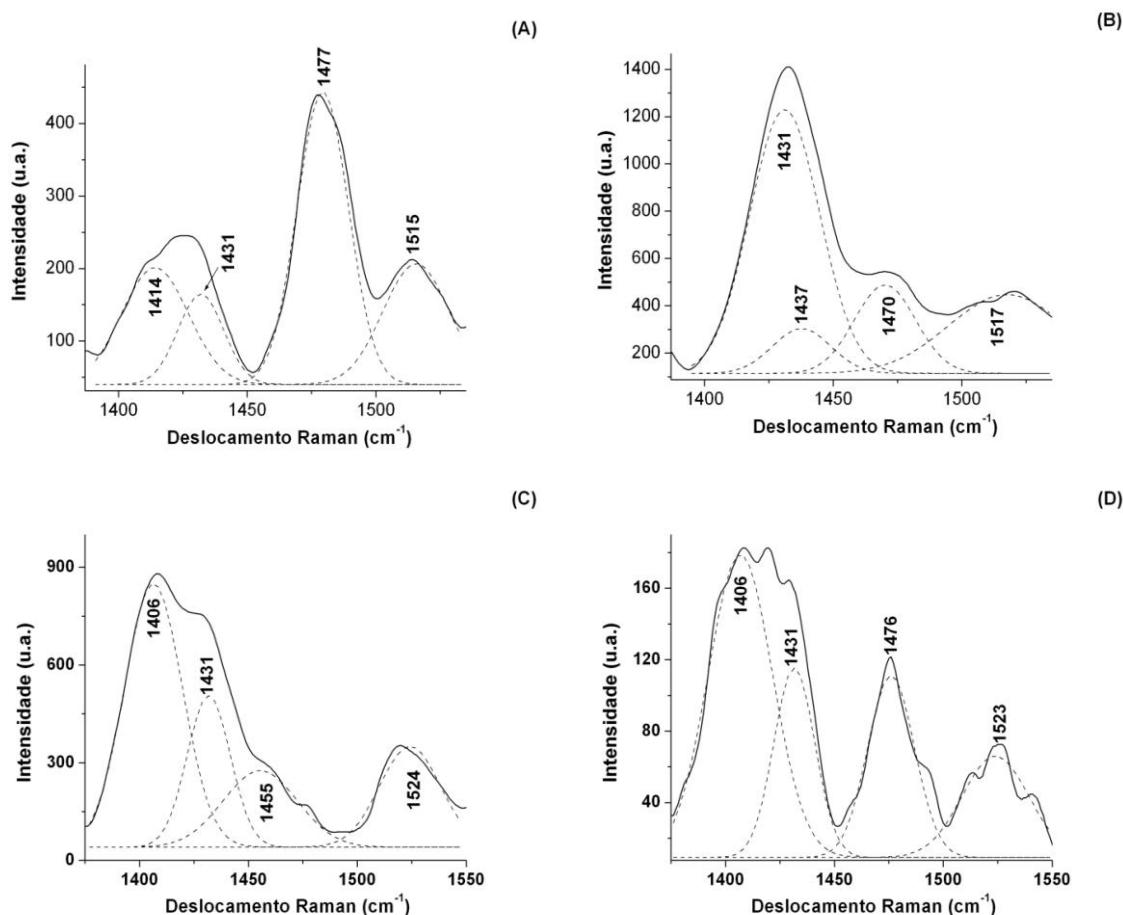
**Figura 3.15** - Espectros Raman *ex situ* de P3MT gerados com potencial constante de 1,65 V em (A)  $\text{LiClO}_4$  e (B)  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ , em (a) 5 e (b) 18 °C. Radiação excitante 532 nm.

Foram observados nos espectros que, além das frequências características do anel tiofênico como discutido anteriormente, ocorreram o alargamento e deslocamento dessas e o surgimento de novas bandas. Nos espectros das amostras de P3MT geradas em solução  $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$  a 5 °C, curva (a) da Figura 3.15(A), em  $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$  a 18 °C, curva (b) da Figura 3.15(B), verificou-se a banda em 1478  $\text{cm}^{-1}$  e um ombro com frequência em torno de 1476  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Além disso, foram observadas as frequências nas regiões de 866-872 e 1029-1033  $\text{cm}^{-1}$ . Em relação às bandas em 1186, 1210 e 1360  $\text{cm}^{-1}$ , observadas nos espectros das amostras reduzidas na Figura 3.14, ocorreram os deslocamentos para 1208, 1222 e 1334-1350  $\text{cm}^{-1}$ .

Na Figura 3.16 são apresentadas as deconvoluções da região entre 1300-1570  $\text{cm}^{-1}$  nos espectros dos filmes poliméricos gerados em solução  $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$  a 5 °C, em  $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$  a 18 °C, com o objetivo de caracterizar as mudanças espectrais da amostra reduzida para a oxidada.

Com os espectros deconvoluídos, nota-se um conjunto de frequências com quatro estruturas características. Uma das bandas, próxima a 1520  $\text{cm}^{-1}$ , refere-se ao estiramento antissimétrico C=C e sofreu pequenos deslocamentos, não sendo assim essa banda sensível às alterações nas estruturas presentes na cadeia polimérica do material formado. A banda intensa em torno de 1476-1477  $\text{cm}^{-1}$  e as outras observadas foram

consideradas características de diferentes espécies presentes na matriz do polímero, além do anel tiofênico aromático.



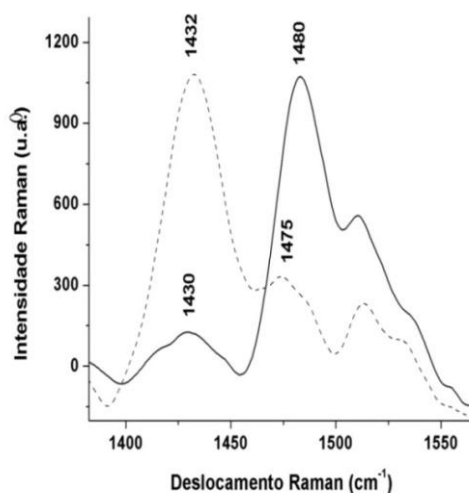
**Figura 3.16** - Deconvolução dos espectros Raman na região entre 1300-1570  $\text{cm}^{-1}$  dos filmes de P3MT, gerados em  $\text{LiClO}_4$  (A) a 5  $^{\circ}\text{C}$  e (B) a 18  $^{\circ}\text{C}$ ; em  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  (C) a 5  $^{\circ}\text{C}$  e (D) a 18  $^{\circ}\text{C}$ . Radiação excitante 532 nm.

As bandas correspondentes à forma aromática em 1406  $\text{cm}^{-1}$  dos espectros do filme sintetizadas em  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ , Figura 3.16(C) e (D), sofreram deslocamento em relação as bandas dos filmes sintetizados em  $\text{LiClO}_4$  para 1144 e 1431  $\text{cm}^{-1}$  a 5  $^{\circ}\text{C}$ , Figura 3.16(A), e 18  $^{\circ}\text{C}$ , Figura 3.16(B), respectivamente. Foi observada também a intensificação dessas bandas na maioria dos espectros obtidos. Considerando que a forma aromática do anel absorve próximo ao comprimento de onda de excitação do espectro Raman, Figura 3.9(B), essa banda foi atribuída ao segmento aromático presente na cadeia polimérica. Através dos resultados de refletância, Figura 3.9(A), também pode ser verificada que a forma cátion radical pode estar absorvendo em torno de 683-708 nm. Foi considerado que essa banda é suficientemente larga e está próxima do comprimento de onda de excitação do espectro Raman para sofrer o efeito

de intensificação pré-ressonante quando esta espécie está presente em grande quantidade na matriz polimérica. Assim, a banda entre  $1476\text{-}1477\text{ cm}^{-1}$ , pode ser característica do cátion radical, presente em maior quantidade nas amostras sintetizadas em  $\text{LiClO}_4$  a  $5\text{ }^\circ\text{C}$ , Figura 3,16(A), e em  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  a  $18\text{ }^\circ\text{C}$ , Figura 3,16(D). A banda referente à espécie dicátion surgiu em torno de  $1437\text{ cm}^{-1}$  nos espectro da amostra sintetizada em  $\text{LiClO}_4$  a  $18\text{ }^\circ\text{C}$ , Figura 3.16(B) e em  $1431\text{ cm}^{-1}$  nos espectros dos demais filmes.

As frequências nas regiões de  $886\text{-}872\text{ cm}^{-1}$  e  $1029\text{-}1033\text{ cm}^{-1}$ , para o filme polimérico P3MT podem ser características dos segmentos quinônicos presentes nas amostras (MAIA et al. 2012). Esses mesmos segmentos podem coexistir com a estrutura aromática para formação do filme, e por essas novas condição do material em relação às amostras reduzidas, Figura 3.14, essas frequências podem sofrer deslocamentos para  $1098\text{-}1208$ ,  $1222$  e  $1334\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

Com o objetivo de identificar as espécies presentes na matriz polimérica do filme formado por cronopotenciometria a  $18\text{ }^\circ\text{C}$ , Figura 3.6, foram obtidos espectros Raman *ex situ* utilizando a radiação excitante  $532\text{ nm}$ . Na Figura 3.17 podem ser observados os espectros com banda intensa em  $1432$  e  $1480\text{ cm}^{-1}$ , da amostra obtida com corrente constante e o da amostra obtida com potencial constante, respectivamente.



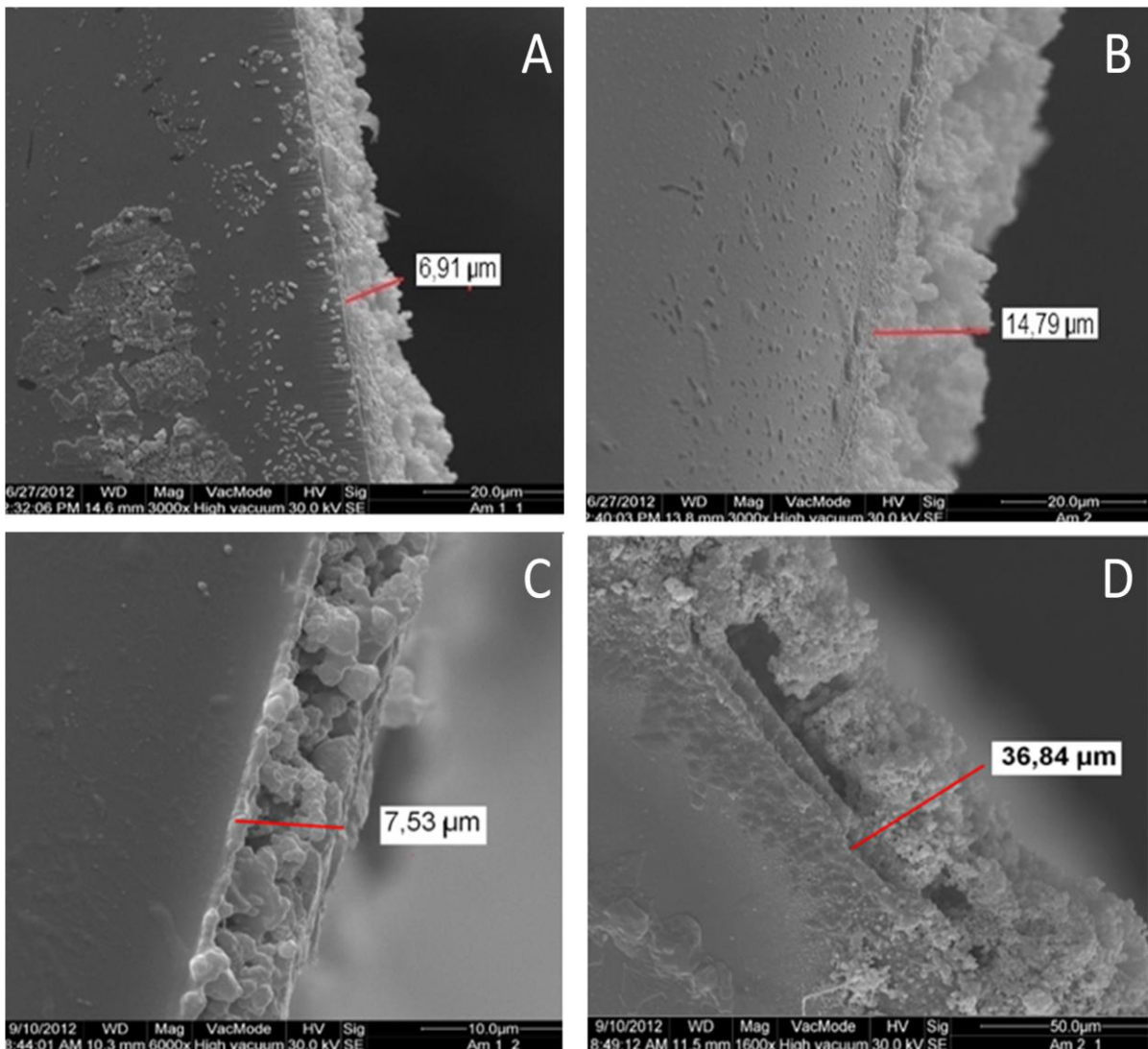
**Figura 3.17** – Espectro Raman *ex situ* do P3MT, preparado com aplicação de um potencial constante de  $1,65\text{V}$ (—), e com aplicação de uma corrente constante  $5,0\text{mA}$ (---). Radiação excitante  $532\text{ nm}$ .

No espectro da amostra sintetizada por corrente constante a banda em  $1432\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao dicátion foi intensa, e a banda em  $1475\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao cátion radical apresentou baixa intensidade. Esse resultado demonstra a presença simultânea das espécies cátion radical e dicátion, sendo que essa última pode estar sendo formada em maior quantidade. Já no espectro da amostra sintetizada por potencial constante a banda em  $1480\text{ cm}^{-1}$  foi mais intensa que a banda em  $1430\text{ cm}^{-1}$ , demonstrando que neste caso a espécie cátion radical pode estar sendo formada em maior quantidade.

Sabendo que a espécie dicátion é uma forma mais oxidada que a espécie cátion presente na matriz do filme, o espectro Raman, Figura 3.17, possibilitou comparar os dois métodos de eletropolimerização e confirmar que nas amostras preparadas com potencial constante a espécie cátion radical, forma menos oxidada, apresenta-se em maior quantidade que a dicátion, forma mais oxidada. Assim a eletropolimerização por potencial constante não formou filmes poliméricos totalmente oxidados.

### 3.3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Na Figura 3.18 são apresentados resultados da espessura dos filmes do P3MT sintetizados em  $0,100\text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ , (A)  $18\text{ }^\circ\text{C}$  e (B)  $5\text{ }^\circ\text{C}$ , e  $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$  (C)  $18\text{ }^\circ\text{C}$  e (D)  $5\text{ }^\circ\text{C}$ .

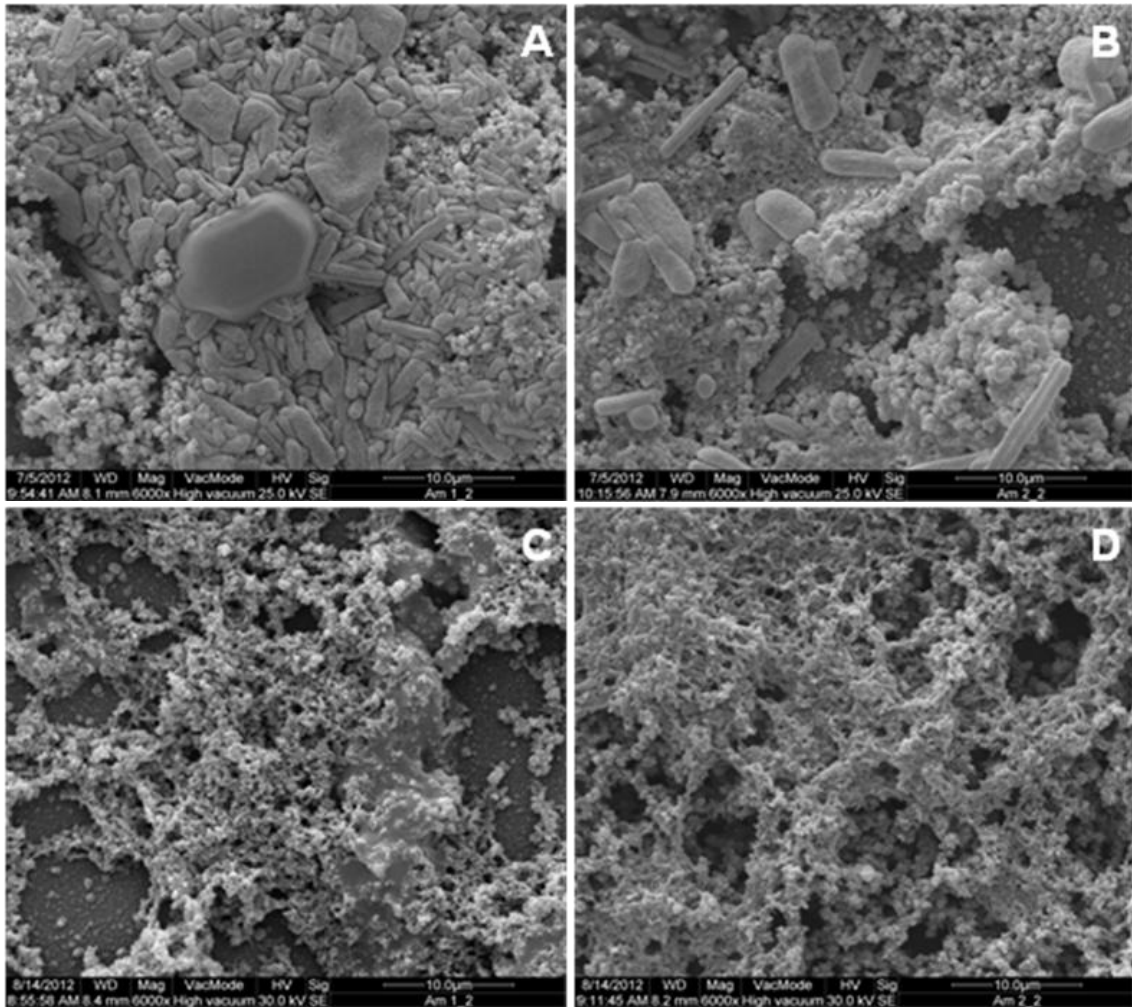


**Figura 3.18** – Espessura por MEV dos filmes como preparados de P3MT sintetizados em  $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$  a (A) 18 e (B) 5 °C; em  $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$  a (C) 18 e (D) 5 °C, com aumento de até 6000x.

Foi observado que os filmes poliméricos formados em ambos os eletrólitos e temperaturas apresentam dimensões microscópicas, conforme verificado na literatura (CERVANTES et al., 2012; NICHU et al., 2004). Os filme sintetizados a 5 °C possuíram dimensão de 14 - 37  $\mu\text{m}$  e os sintetizado a 18 °C de 7-9  $\mu\text{m}$ . Essa diferença nas dimensões dos filmes sintetizados em diferentes temperaturas demonstra a importância de se estudar tal variável na polimerização desses filmes.

Para melhor compreender a interferência da natureza do eletrólito e temperatura de síntese na morfologia do filme formado, 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, conforme a Figura 3.19.



**Figura 3.19** – Imagem por MEV dos filmes como preparados de P3MT 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 é representado por partículas em forma de bastonete com diferentes dimensões, o que caracteriza o filme de P3MT como sendo não homogêneo. Esses se destacam por serem partículas longas e comportam-se de modo tal que o crescimento da cadeia resulte em aglomerados. Essa aglomeração pode estar associada ao crescimento tri dimensional em que ocorre a formação de “grãos embalados” com morfologia contendo quantidade substancial de espaços vazios (VILLAREAL et al., 2001).

Conforme observado nas imagens, os filmes de P3MT gerado em  $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$  a  $18^\circ\text{C}$ , Figura 3.19(A), e em  $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$  a  $5^\circ\text{C}$ , Figura 3.19(D), são 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 3.19(A). Já os filmes de P3MT gerados em  $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$  a  $5^\circ\text{C}$ , Figura 3.19(B), e em  $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$  a  $18^\circ\text{C}$ , Figura 3.19(C) demonstram, através das suas imagens, uma menor aglomeração e maior espalhamento dos polímeros na extensão do filme. Por meio da MEV dos filmes de P3MT, foi notável a diferença do crescimento das cadeias poliméricas na extensão do filme em diferentes eletrólitos e temperaturas.

### 3.4 Conclusões Parciais

Neste estudo, o homopolímero P3MT gerado em diferentes condições de síntese foi caracterizado por VC, espectroscopia de refletância e Raman, e MEV.

Na VC os filmes sintetizados em ambos os eletrólitos a  $5^\circ\text{C}$  apresentaram picos de oxidação e redução alargados demonstrando a presença de uma maior quantidade de espécies em diferentes estados de oxidação nessas condições do que os sintetizados nos dois eletrólitos a  $18^\circ\text{C}$ .

As medidas de refletância colaboraram para a identificação das formas aromática, cátion radical e dicátion presentes na matriz polimérica das diferentes amostras. E comprovaram a presença simultânea de espécies em diferentes estados de oxidação nas amostras sintetizadas a  $5^\circ\text{C}$ , citado na VC.

Nos espectros Raman foi possível comprovar, por meio das variações observadas nas bandas atribuídas as formas aromática, cátion radical e dicátion, a influencia das diferentes condições de síntese na estabilização dessas formas ao longo da cadeia polimérica.

Por meio das imagens obtidas por MEV, foi comprovado que os filmes são microscópicos, heterogêneos, e que os materiais sintetizados em ambos os eletrólitos a  $5^\circ\text{C}$  apresentaram maior espessura do que os filmes sintetizados a  $18^\circ\text{C}$ . Além disso, foi possível visualizar um crescimento tri-dimencional que se realizou de modo desigual nas diferentes amostras devido às variáveis aplicadas na eletrossíntese.

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 DE COPOLÍMEROS ENTRE POLI(3-METILTIOFENO) E POLIDIFENILAMINA EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE SÍNTESE

### 4.1 Introdução

Os P3ATs são importantes polímeros conjugados com aplicações no campo da optoeletrônica orgânica, principalmente em dispositivos orgânicos emissores de luz (OLEDs) e em células solares poliméricas (CSPs) (CERVANTES et al., 2012; FENG et al., 2007; ZHOU et al., 2007). No entanto, a eficiência desses dispositivos não tem alcançado resultados esperados, isso devido à baixa emissão observada para os materiais poliméricos aplicados como OLEDs (OLIVEIRA et al., 2006) e para os CSPs ocorre a perda de fótons absorvidos (CHEN et al., 2009; CHENG et al., 2009; LEE et al., 2012).

Para superar essas dificuldades algumas modificações químicas nos polímeros conjugados têm sido investigadas, como por exemplo, a síntese dos P3ATs com outros polímeros conjugados (CHEN et al., 2009; CHENG et al., 2009; ZHOU et al., 2007).

O estudo da energia de *gap* e a posição dos níveis de energia HOMO e LUMO também são importantes para se obter melhores propriedades ópticas e elétricas nesses polímeros (CHENG et al., 2009). A redução entre os níveis eletrônicos pode ser alcançada com o aumento da energia do nível HOMO, a diminuição da energia do nível LUMO ou a compressão entre os dois níveis por aproximação simultânea (CHENG et al., 2009). Sabem-se também, que esses parâmetros estão ligados aos segmentos aromáticos e quinônicos presentes na cadeia polimérica e comparando com a forma aromática, a quinônica é energeticamente menos estável e conseqüentemente possui uma menor energia de *gap*. Assim, com o aumento da contribuição da forma quinônica ocorrerá a diminuição de energia de *gap* (CHENG et al., 2009).

Com o objetivo de adicionar um copolímero como material doador ou aceptor ao dispositivo, buscou-se neste Capítulo caracterizar e avaliar a influência da estabilização das formas semiquinônica (cátion radical), quinônica (dicátion) e aromática como segmentos presentes na matriz dos homo e copolímeros, nas características optoeletrônicas do material a ser aplicado. Para esse fim, foram estudadas as sínteses, em diferentes condições, dos copolímeros a partir dos homopolímeros P3MT e PDFA, e esses sintetizados foram caracterizados por técnicas de VC, EPR e espectroscopia de refletância, Raman e PL.

## 4.2 Materiais e Métodos

### 4.2.1 REAGENTES

A difenilamina ((C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH), fornecido por Allkimia Ltda, foi recristalizada três vezes em éter de petróleo, fornecido por Labsynth Ltda, 99,8%. O brometo de potássio (KBr) foi mantido a 60 °C para manter o reagente seco.

O monômero, 3-metiltiofeno (C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>S), o perclorato de lítio (LiClO<sub>4</sub>), a acetonitrila (CH<sub>3</sub>CN) e Hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH) foram usados conforme descrito no Capítulo 3.

#### 4.2.1.1 Recristalização da Difenilamina (DFA)

Para a obtenção de uma forma mais pura do polímero DFA foi necessária a sua recristalização, por meio da adição de 10 mL de éter de petróleo (99,8%) em um becker de 25 mL sobre agitador mecânico com barra magnética, modelo MQAMA-302 da Microquímica por 15 minutos a 30 °C.

Em seguida foram adicionados pequenos cristais da difenilamina sólida ao éter de petróleo. Após completamente homogeneizada, a DFA permaneceu em temperatura ambiente por mais 15 minutos até o surgimento de novos cristais; a 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.

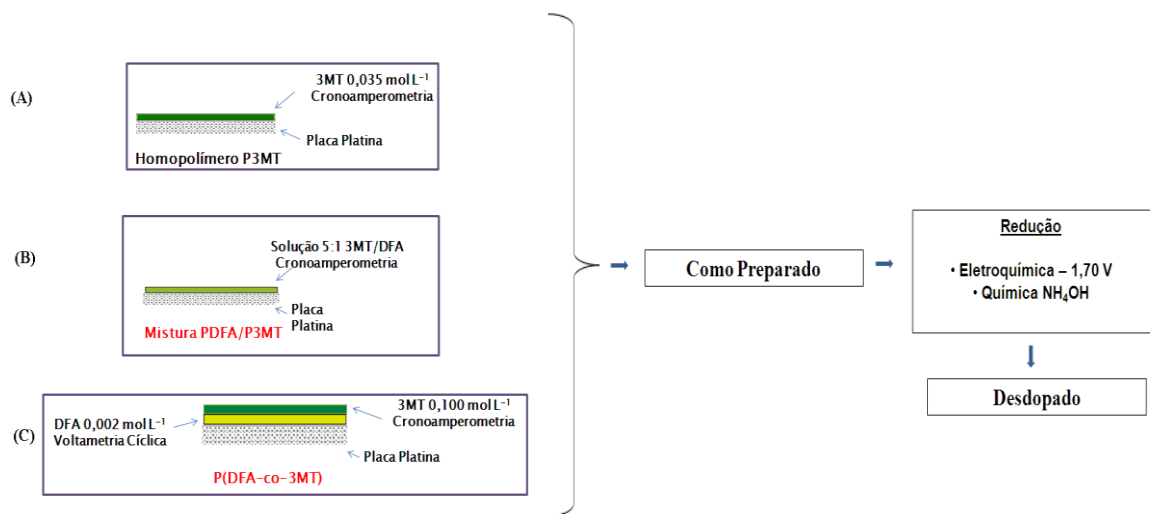
### 4.2.2 SÍNTESE ELETROQUÍMICA E VOLTAMETRIA CÍCLICA

Para a síntese e VC dos homo e copolímeros, foi utilizado o equipamento eletroquímico detalhado no Capítulo 3. Na Tabela 4.1 são descritas as condições da polimerização e copolimerização eletroquímica. Foram sintetizados dois homopolímeros: por VC o filme de PDFA; por Cronoamperometria (CA) os filmes de P3MT. Um copolímero foi sintetizado em camada, por VC e CA, sendo esse denominado de poli(difenilamina-co-3-metiltiofeno), P(DFA-co-3MT). Outro copolímero denominado mistura (P3MT/PDFA) foi sintetizado por CA, a partir da solução de 5:1 de 3MT e DFA. Todas as sínteses foram realizadas com temperatura da solução eletrolítica mantida a 5 ou 18 °C.

**Tabela 4.1** – Detalhe da síntese dos homopolímeros e copolímeros.

Homopolímeros e copolímeros	Concentração (mol L <sup>-1</sup> )		CA	VC
	DFA	3MT		
PDFA	0,100	-----	-----	0,60-1,20-0,50- 0,60V/30 Ciclos
P3MT	-----	0,035	1,65 V – 480 s	-----
P(DFA-co-3MT)	0,100	0,035	1,65 V – 240 s	0,60-1,20-0,50- 0,60V/20 Ciclos
Mistura (P3MT/PDFA)	0,020	0,100	1,65 V – 1200 s	-----

O método de obtenção do homo e copolímero descrito na Tabela 4.1 esta ilustrado no diagrama da Figura 4.1.

**Figura 4.1** – Diagrama ilustrativo da síntese do homopolímero P3MT e copolímeros entre P3MT e PDFA.

De início foi sintetizado o homopolímero Figura 4.1(A) sobre placa de platina a partir da aplicação de uma diferença de potencial de 1,65 V entre os eletrodos mergulhados na solução eletrolítica 0,100 mol L<sup>-1</sup> de LiClO<sub>4</sub>/ACN ou Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/ACN contendo o monômero de concentração 0,035 mol L<sup>-1</sup>.

Em seguida foi sintetizado o copolímero Mistura (P3MT/PDFA), Figura 4.1 (B) a partir da aplicação de uma diferença de potencial de 1,65 V entre os eletrodos mergulhados na solução eletrolítica 0,100 mol L<sup>-1</sup> de LiClO<sub>4</sub>/ ACN ou Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/ACN contendo o monômero 3-metiltiofeno de concentração 0,100 mol L<sup>-1</sup> e o difenilamina 0,002 mol L<sup>-1</sup>.

Por fim foi sintetizado por VC o copolímero em camadas P(DFA-co-3MT), Figura 4.1(C), por meio da deposição da PDFA sobre placa de platina através da solução 0,100 mol L<sup>-1</sup> de DFA em 0,100 mol L<sup>-1</sup> de LiClO<sub>4</sub>/ ACN ou Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/ACN. Sobre a PDFA foi depositado o P3MT a partir da aplicação de uma diferença de potencial de 1,65 V entre os eletrodos mergulhados na solução eletrolítica 0,100 mol L<sup>-1</sup> de LiClO<sub>4</sub>/ ACN ou Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/ACN contendo o monômero 3-metiltiofeno 0,035 mol L<sup>-1</sup>.

As amostras assim obtidas foram denominadas de como preparadas, e após as suas caracterizações foram desdopadas em solução concentrada de NH<sub>4</sub>OH durante 60 s e lavados em água destilada para completa remoção do eletrólito.

#### 4.2.3 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS ÓPTICOS

Para a determinação dos parâmetros afinidade eletrônica (*A*) e potencial de ionização (*I*), foram utilizadas as expressões 4.1 e 4.2 (NODARI et al., 2010) :

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

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

Em que o potencial de inclinação, ou *onset*, (*E'ox*) é encontrado por meio dos voltamogramas cíclicos das amostras, conforme Figura 4.4. O valor de 4,4 é o coeficiente de correção em relação ao eletrodo de referência Ag/AgCl para nível de vácuo (NODARI et al., 2010).

Já para a determinação do valor da energia de *gap* (*E<sub>g</sub>*) foram utilizados os comprimentos de máximos de absorção ( $\lambda_{máx}$ ) obtidos dos espectros de refletância dos polímeros desdopados, Figura 4.10 (CERVANTES et al., 2012; MICARONI et al., 2002; NODARI et al., 2010).

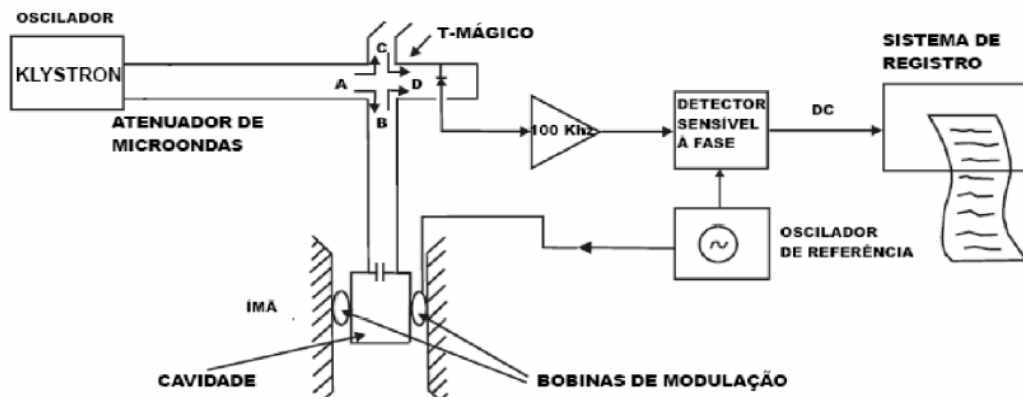
#### 4.2.4 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA

##### 4.2.4.1 Espectroscopia Raman

Os espectros de refletância e Raman *ex situ*, com radiação excitante 532 nm, dos homopolímeros e copolímeros foram obtidos de forma similar aos procedimentos do Capítulo 3. Também foram obtidos espectros Raman *ex situ* simultaneamente com a adição de nitrogênio líquido (77 K) às amostras.

##### 4.2.4.2 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

A análise espectroscópica por EPR foi realizada no Laboratório de Fluorescência e Ressonância Paramagnética Eletrônica do Centro de Ciências Exatas da UEL. O sistema para a aquisição do sinal EPR é representado na Figura 4.2, o qual é constituído por uma fonte de radiação microondas com válvula Klystron, por uma célula de absorção, em formato de cavidade, e um detector. Na célula de absorção foi colocada a amostra de P3MT previamente raspada do eletrodo de platina, e esta célula é situada entre as peças polares de um eletroímã onde a radiação de microondas é concentrada. A detecção do sinal EPR foi realizada através de um diodo semiconductor sensível às frequências de microondas, ligado a um sistema de aquisição de dados. Os dados são visualizados em um osciloscópio acoplado ao diodo, ou em um sistema mecânico que desenha o espectro em papel ou ainda no computador onde os dados podem ser gravados.

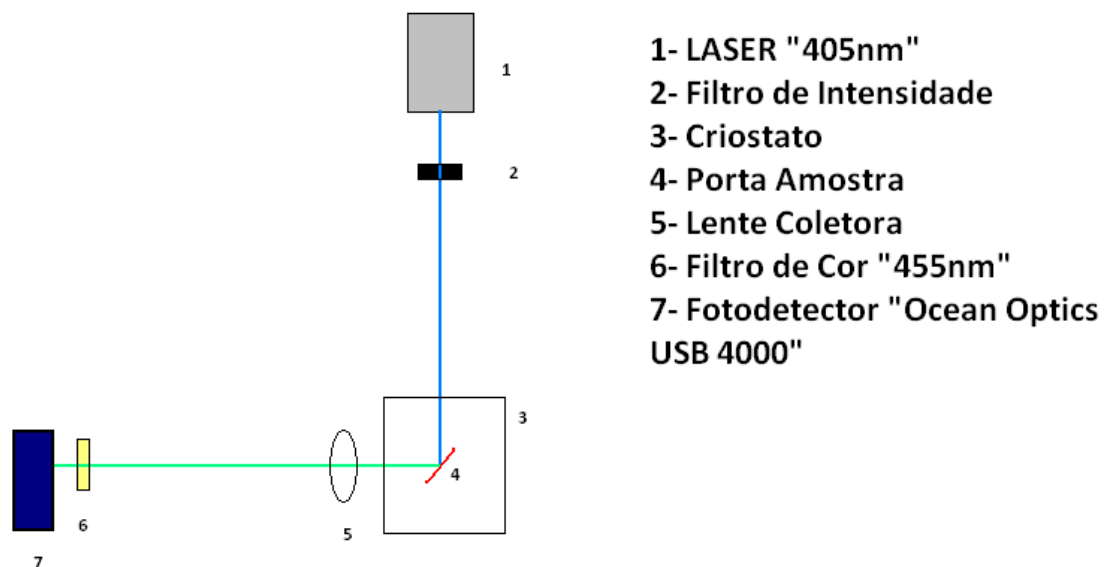


**Figura 4.2** – Configuração básica de um Espectrômetro EPR (DE MELO, 2005)

Os espectros EPR foram determinados em banda X (9,5 GHz) por meio de um espectrômetro da marca JOEL (JES-PE-3X). Os experimentos foram realizados à temperatura ambiente (298 K) e à temperatura do nitrogênio líquido (77 K). As amostras foram introduzidas em capilares de quartzo de 100  $\mu$ L, e este inseridos em tubos de quartzo de 4 mm de diâmetro interno. Para medidas realizadas a 77 K, os tubos de quartzo contendo as amostras foram inseridos em um *dewar* (recipiente térmico) contendo nitrogênio (N<sub>2</sub>) líquido. Os espectros foram obtidos com um campo magnético centrado em 3450 Gauss, com varredura de 50 Gauss, constante de tempo 0,03 s, potência de micro-ondas 4 mW e frequência de modulação 100 kHz. Foi utilizado o padrão MgO:Cr<sup>3+</sup>, que apresenta fator espectroscópico  $g = 1,9797$ , previamente preparado com uma quantidade igual a  $5,5 \times 10^{14}$  espécies paramagnéticas para a temperatura ambiente.

#### 4.2.4.1 Espectroscopia de Fotoluminescência (PL)

Os espectros de Fotoluminescência (PL) foram obtidos no Laboratório de Óptica e Optoeletrônica do Departamento de Física da UEL, através do arranjo experimental demonstrado na Figura 4.3.



**Figura 4.3** - Esquema da técnica de PL

As medidas foram realizadas em criostato de ciclo fechado de hélio, permitindo variação de temperatura em um intervalo de 15 à 300K. 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*.

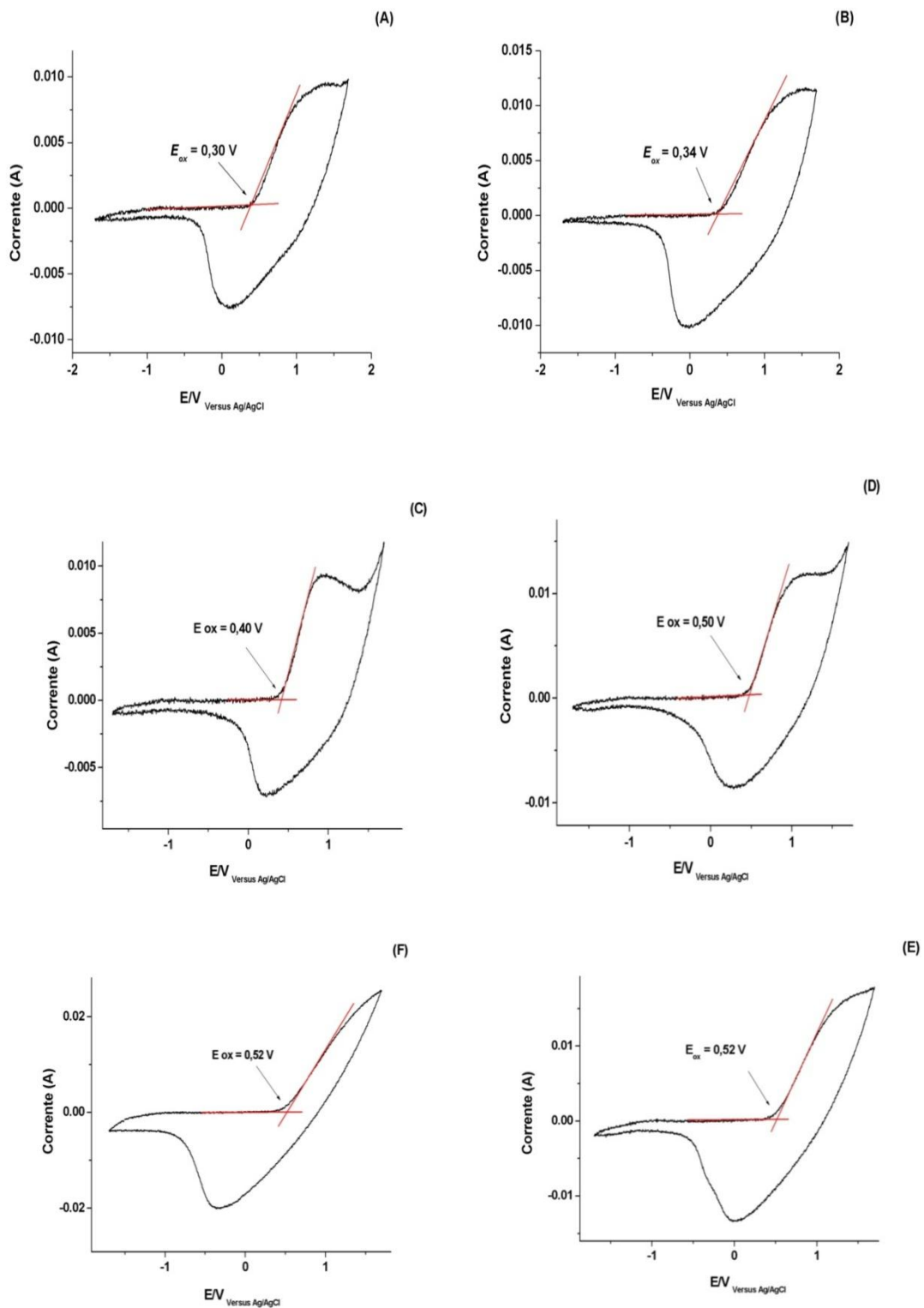
### 4.3 Resultados e Discussões

#### 4.3.1 RESULTADOS E DISCUSSÕES DOS HOMO E COPOLÍMEROS COMO PREPARADOS

Os resultados descritos nos próximos tópicos foram obtidos dos materiais como preparados. Estes materiais podem conter segmentos carregados positivamente nas formas cátion radical e dicátion do anel tiofênico, estabilizados pelo dopante ( $\text{ClO}_4^-$ ) (MAIA et al., 2012).

##### 4.3.1.1 Potenciais de Oxidação ( $E'_{ox}$ ) e de Ionização ( $I$ )

Na Figura 4.4 são apresentados os voltamogramas cíclicos utilizados para a determinação do potencial de inclinação dos picos de oxidação ( $E'_{ox}$ ), também chamado potencial de *onset*, dos homo e copolímeros, sintetizados  $0,100 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$  a 5 e  $18^\circ\text{C}$ .



**Figura 4.4** – Voltamograma cíclico dos filmes sintetizados em  $0,100 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$  em diferentes temperaturas: (A) P3MT 5 °C; (B) P3MT 18 °C; (C) PDFA/P3MT 5 °C; (D) PDFA/P3MT 18 °C; (E) Mistura PDFA/P3MT 5 °C, (F) Mistura PDFA/P3MT 18 °C. Potencial de início em 0,0 V. Velocidade  $100 \text{ mV s}^{-1}$

Na Tabela 4.2 são apresentados os potenciais de inclinação dos picos de oxidação, onset, ( $E'_{ox}$ ), obtidos dos voltamogramas cíclicos, Figura 4.3. Desses valores foram determinados diferentes potenciais de ionização ( $I$ ), devido aos deslocamentos dos picos dos copolímeros em relação aos dos homopolímeros, conforme as variações nas sínteses.

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) (JANIETZ et al., 1998) injete buracos no nível de energia HOMO de ambos os materiais poliméricos, processo este responsável por parte da eficiência do dispositivo. Na Tabela 4.2 foi observada pouca variação 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 os filmes sintetizados a 18 °C, o  $I$  do P3MT variou de 4,74 eV para 4,90 e 4,92 eV no P(DFA-co-3MT) e mistura P3MT/PDFA, respectivamente. A 5 °C o valor de  $I$  do P3MT foi de 4,70 eV para 4,80 eV no P(DFA-co-3MT) e 4,92 eV na mistura P3MT/PDFA.

Diante dos resultados obtidos, é possível variar  $I$  dos homopolímeros através da copolimerização em diferentes temperaturas. Estes valores de  $I$  podem ser úteis em diferentes interfaces eletrodo/polímero, considerando os valores distintos de função trabalho existentes para metais e ITO (SKOMPESKA et al., 2010).

**Tabela 4.2** - Valores de potencial de ionização ( $I$ ), obtidos a partir dos potenciais de inclinação das bandas de oxidação ( $E'_{ox}$ ) nos voltamogramas cíclicos, para os homopolímeros e copolímeros sintetizados a \*5 e \*\*18 °C.

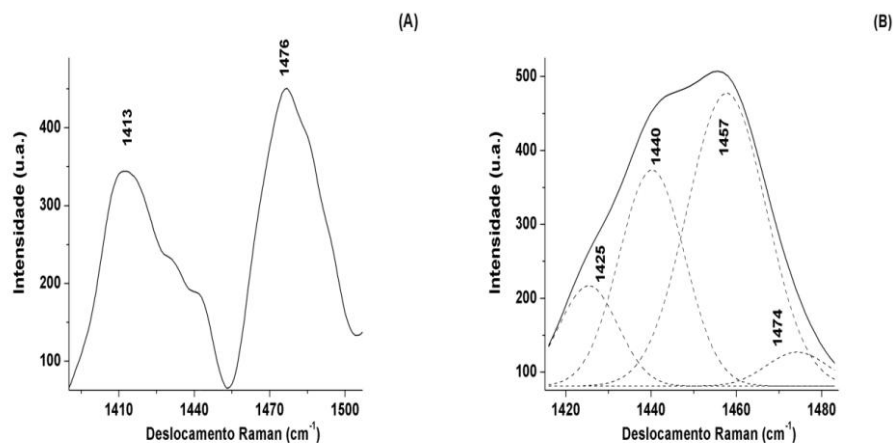
Homopolímero e Copolímero	* $E'_{ox}$ (V vs Ag/AgCl)	* $I$ (eV)	** $E'_{ox}$ (E/V vs Ag/AgCl)	** $I$ (eV)
PDFA	0,40	4,80	0,40	4,80
P3MT	0,30	4,70	0,34	4,74
P(DFA-co-3MT)	0,40	4,80	0,50	4,90
Mistura P3MT/PDFA	0,52	4,92	0,52	4,92

Observa-se que o valor de  $I$  para o P3MT sintetizado nas duas temperaturas apresentam uma baixa barreira de energia em relação ao Cu (4,65 eV). Para os copolímeros

P(DFA-co-3MT) a 5 °C, com valor de 4,80 eV apresenta energia próxima ao ITO, mas esse mesmo copolímero a 18 °C seria interessante para a interface com o Au (5,1 eV). O copolímero mistura P3MT/PDFA sintetizado nas duas temperaturas apresenta uma baixa barreira de energia em relação ao Au.

#### 4.3.1.2 Espectroscopia Raman dos Copolímeros como Preparados.

Na Figura 4.5 são apresentados os espectros Raman *ex situ* dos copolímeros como preparados a 18 °C mistura PDFA/P3MT e P(DFA-co-3MT). Como primeira análise foi considerada somente a região em que os modos vibracionais do homopolímero de P3MT ocorrem no espectro Raman, conforme Capítulo 3. No espectro do copolímero mistura PDFA/P3MT, Figura 4.5(A), foi observado o surgimento de duas bandas intensas centradas em 1413 e 1476  $\text{cm}^{-1}$ , e no espectro do copolímero P(DFA-co-3MT) o surgimento de uma banda intensa e alargada centrada em 1455  $\text{cm}^{-1}$  que foi deconvoluída, Figura 4.5(B).



**Figura 4.5** - Espectros Raman *ex situ* dos filmes copoliméricos como preparados a 18 °C: (A) Mistura PDFA/P3MT; (B) deconvolução P(DFA-co-3MT). Radiação excitante 532 nm.

A banda intensa observada no espectro do copolímero mistura PDFA/P3MT em 1476  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída aos segmentos cátion radical presentes no copolímero gerado a 18 °C, conforme atribuição dessa frequência no espectro do homopolímero P3MT obtido a 5

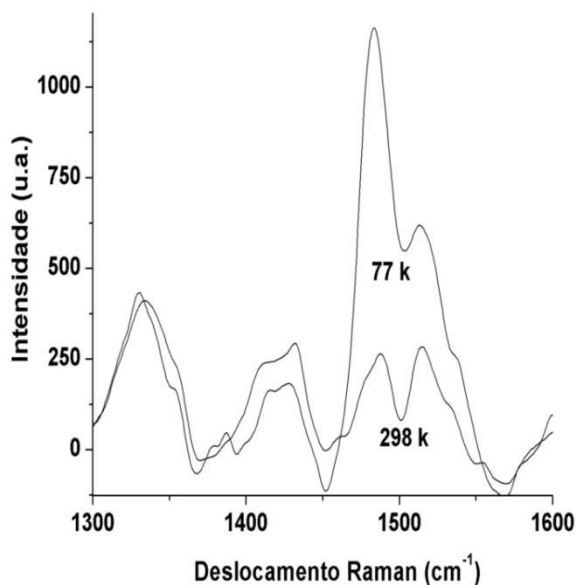
°C, Capítulo 3. A outra banda intensa em  $1413\text{ cm}^{-1}$  foi relacionada aos segmentos tiofênicos aromáticos (LOUARN et al., 1993).

O espectro Raman do P(DFA-co-3MT), Figura 4.5(B) apresentou uma única banda assimétrica, como no caso dos homopolímeros gerados a  $18\text{ °C}$ , Capítulo 3. Essa foi deconvoluída e obtido um conjunto de três estruturas características do P3MT em  $1426$ ,  $1440$  e  $1474\text{ cm}^{-1}$  e uma banda em  $1457\text{ cm}^{-1}$ , da PDFA (DE SANTANA et al., 2006). Ao contrário das intensidades relativas observadas no espectro deconvoluído do homopolímero P3MT, que apresentou uma maior intensidade para a primeira banda atribuída à espécie aromática, Figura 3.16, para o P(DFA-co-3MT) uma banda de maior intensidade foi observada em  $1440\text{ cm}^{-1}$  relacionada à espécie dicátion e de menor intensidade em  $1474\text{ cm}^{-1}$ , característica do segmento cátion radical.

Assim pode ser considerado que a espécie dicátion está presente em maior quantidade na matriz do P(DFA-co-3MT) quando comparada a dos homopolímeros e mistura PDFA/P3MT. E o cátion radical apresentou alta estabilidade na matriz da mistura PDFA/P3MT quando comparado ao P(DFA-co-3MT) e homopolímeros. Esses resultados são importantes para explicar as alterações nas propriedades ópticas do copolímero em relação aos homopolímeros. Cheng et al. (2009) afirmaram que ao longo da matriz existem diferentes formas: aromática, cátion radical e dicátion, sendo as duas últimas formas energeticamente menos estáveis. Assim com a presença crescente das formas cátion radical e dicátion ao longo da matriz, ocorre uma diminuição da energia de *gap*. Essa diminuição pode levar a uma maior coleta de fótons do espectro solar, tornando esses materiais interessantes para uma célula fotovoltaica (HÜMMELGEN et al. 1998).

Com relação à PDFA, também foram observados segmentos cátion radical e dicátion relacionados a este composto na matriz copolimérica. Nos espectros Raman da mistura PDFA/P3MT e P(DFA-co-3MT) foram obtidas as bandas em  $1207$  e  $1320\text{ cm}^{-1}$ , características do cátion radical característico da difenilbenzidina (DE SANTANA et al., 2006).

Com o objetivo de compreender o comportamento do homopolímero em baixas temperaturas, foram obtidos espectros Raman *ex situ* a temperatura de nitrogênio ( $77\text{ K}$ ) e a de retorno destas amostras à temperatura ambiente ( $298\text{ K}$ ), Figura 4.6. Pode ser observado o decréscimo na intensidade da banda em  $1484\text{ cm}^{-1}$  do espectro obtido a  $77\text{ K}$  para  $298\text{ K}$ .

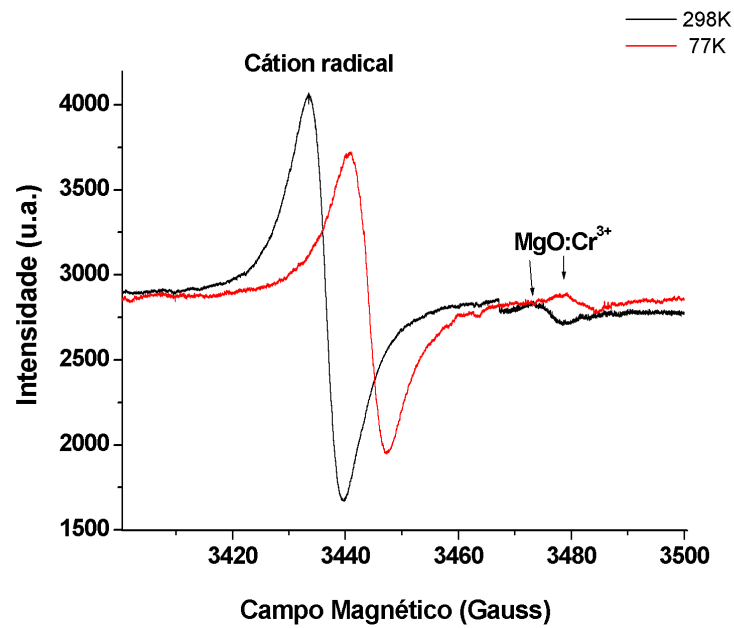


**Figura 4.6** - Espectro Raman *ex situ* dos filmes de P3MT como preparados: a temperatura de nitrogênio (77 K); e a 298 K. Radiação excitante 532 nm.

O pico em  $1484\text{ cm}^{-1}$  para o P3MT, atribuído no Capítulo 3 ao cátion radical, comporta-se de forma diferente com a variação da temperatura. Em temperatura ambiente ocorre o decréscimo desse pico, indicando que em baixas temperaturas ocorre estabilização dessas espécies na matriz polimérica, possivelmente associada à alta cristalinidade das cadeias poliméricas dos P3ATs em baixas temperaturas (SHABI et al., 2012). A banda larga centrada em  $1430\text{ cm}^{-1}$  sofre um pequeno aumento de intensidade, que pode indicar que os segmentos quinônicos e aromáticos do anel tiofênico são estabilizados a temperatura ambiente.

#### 4.3.1.3 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

Considerando que os dados obtidos anteriormente por espectroscopia Raman, em baixas temperaturas, podem ser explicados pela maior estabilidade da espécie cátion radical na matriz polimérica, foram obtidos os espectros EPR, Figura 4.7, para quantificar este efeito.



**Figura 4.7** – Espectro EPR do homopolímero como preparado P3MT, realizado a 298 e 77 K.

Na Tabela 4.3 são apresentados os valores de  $g$ , largura de linha ( $\Delta H$ ) e a quantidade de espécies paramagnéticas/grama de amostra ( $N$ ) obtidos dos espectros EPR das amostra do homopolímero nas temperaturas 298 e 77 K por meio das expressões detalhadas no tópico 4.2.4.2.

**Tabela 4.3** - Valores  $g$ , largura de linha ( $\Delta H$ ) e de quantidade de espécies paramagnéticas ( $N$ ) para o homopolímeros nas temperaturas de 298 e 77 K.

	298 K			77 K		
	N	$g$	$\Delta H$	N	$g$	$\Delta H$
<b>P3MT</b>	$1,2 \times 10^{19}$	2,0022	6,5G	$5,3 \times 10^{19}$	2,0027	6,5G

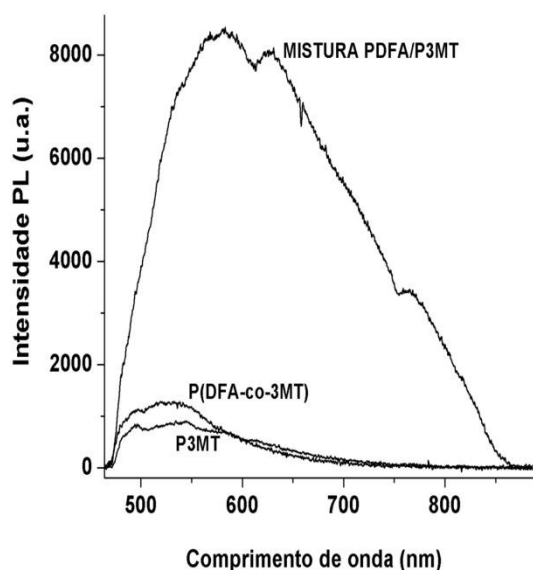
Os valores de  $g$  encontrados são muito próximos daquele reportado na literatura (DOS REIS et al., 2011), podendo inferir que o sinal está associado à espécie cátion radical presente na matriz polimérica dos homopolímeros. Foi verificado que há uma geração mais acentuada destas espécies no P3MT a 77 K, aproximadamente 4 vezes a geração de cátion radical do que a 298 K. Esse efeito possivelmente está associado a uma maior cristalinidade das cadeias poliméricas em baixas temperaturas (SHABI et al., 2012).

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.

#### 4.3.1.4 Espectroscopia Fotoluminescência (PL)

Na Figura 4.8 são apresentados os espectros de Fotoluminescência (PL) dos copolímeros como preparados a 18 °C, do P3MT, P(DFA-co-3MT) e mistura PDFA/P3MT, obtidos nas mesmas condições de irradiação e registro dos espectros. Foi constatado que a PDFA não apresenta espectro de emissão nas condições de obtenção dos espectros PL.

Com relação aos espectros PL do homopolímero, P3MT, a mistura com PDFA ocasionou um aumento significativo na intensidade da PL no material do copolímero como preparado, o que não ocorreu para o filme preparado em camadas do P3MT sobre o filme de PDFA, P(DFA-co-3MT).

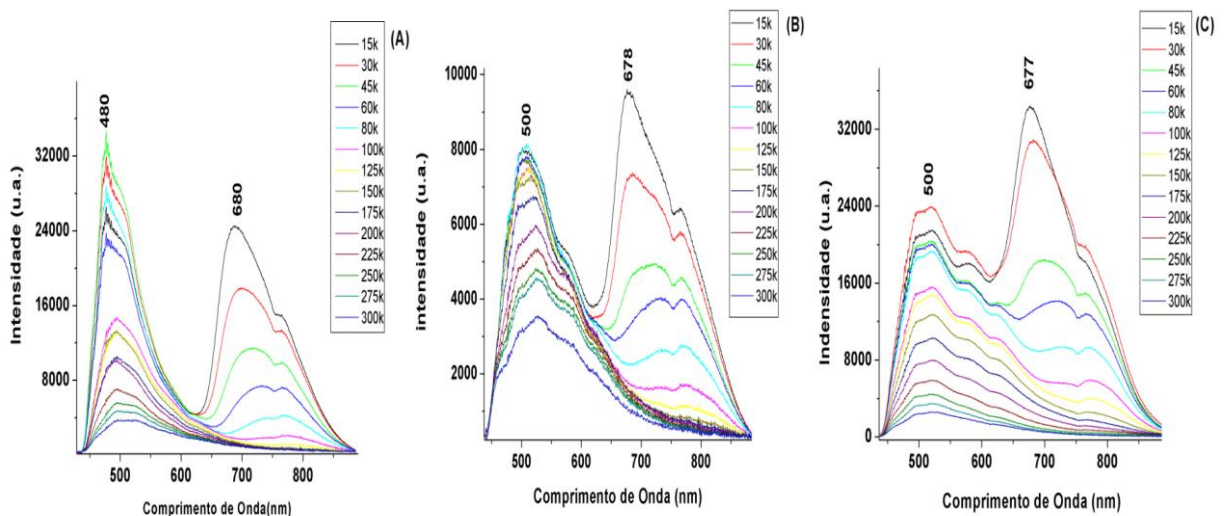


**Figura 4.8** – Espectro Fotoluminescência (PL) dos filmes como preparado P3MT, P(DFA-co-3MT) e Mistura PDFA/P3MT.

Considerando esses resultados em conjunto com os obtidos no Raman *ex situ*, Figura 4.6, pode ser proposto que ocorre para os copolímeros uma maior substituição de

unidades aromáticas pelos segmentos cátion radical e dicátion ao longo das cadeias do P3MT e PDFA em relação ao observado no homopolímero, Figura 3.16.

Na Figura 4.9 são apresentados os espectros PL com variação da temperatura de 300 a 15 K dos filmes de homo e copolímeros como preparados. Nos espectros a 300 K foram observadas bandas alargadas entre 450-650 nm, atribuídas às cadeias mistas formadas por segmentos aromáticos e quinônicos (DOS REIS et al., 2011; MAIA et al., 2012; THERÉZIO 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. Também foram obtidos os espectros PL dos homo e copolímeros preparados a 5 °C, onde não foi observado o aumento da intensidade da banda entre 650-900 nm como no material preparado a 18 °C.



**Figura 4.9** - Espectro Fotoluminescência (PL), 300-15 K dos filmes como preparados (A) P3MT, (B) P(DFA-co-3MT), e (C) Mistura PDFA/P3MT.

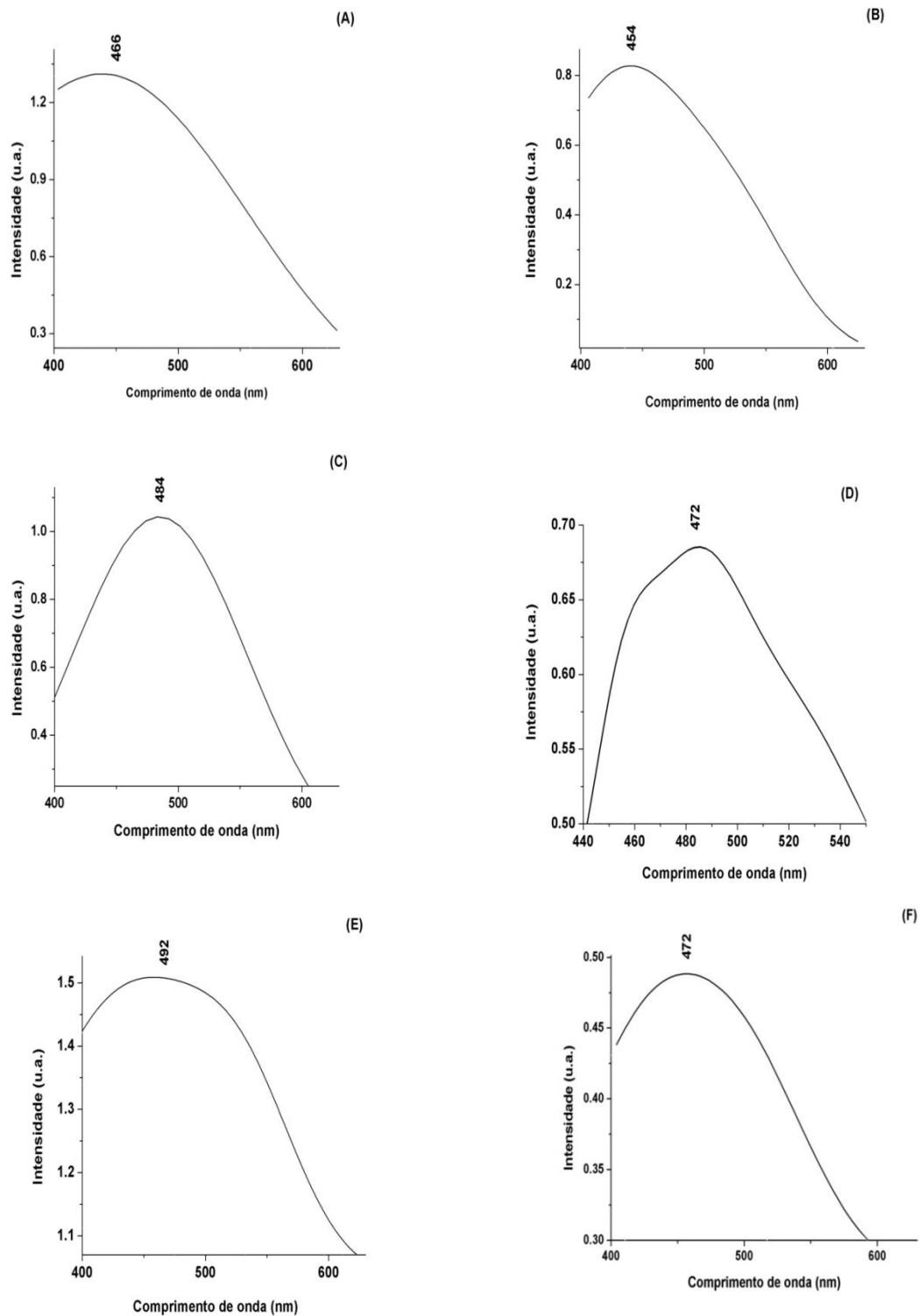
Com os dados obtidos por espectroscopia Raman *ex situ*, Figura 4.6, em baixas temperaturas, pode-se relacionar o surgimento da banda em torno de 650-900 nm nos espectros PL a 15 K se deve à estabilização da espécie cátion radical nessas condições.

#### 4.3.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES DOS HOMO E COPOLÍMEROS DO P3MT DESDOPADOS

Foram obtidos resultados das amostras na forma desdopados (DOS REIS et al., 2011; THERÉZIO et al., 2011), buscando obter os dados eletrônicos e ópticos referentes à estabilidade destas espécies na matriz polimérica, na forma sem cargas e na ausência do contra-íon dopante.

##### 4.3.2.1 Energia de gap ( $E_g$ ) e Afinidade eletrônica ( $A$ )

Na Tabela 4.4, são apresentados os resultados das energias de *gap* ( $E_g$ ) para cada filme a partir dos comprimentos de onda máximos de absorção ( $\lambda_{máx}$ ) obtidos dos espectros de refletância dos polímeros desdopados, Figura 4.10 (CERVANTES et al., 2012; MICARONI et al., 2002; NODARI et al., 2010).



**Figura 4.10** – Espectro de Refletância dos filmes sintetizados em  $0,100 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$  em diferentes temperaturas: (A) P3MT  $5 \text{ }^\circ\text{C}$ ; (B) P3MT  $18 \text{ }^\circ\text{C}$ ; (C) PDFA/P3MT  $5 \text{ }^\circ\text{C}$ ; (D) PDFA/P3MT  $18 \text{ }^\circ\text{C}$ ; (E) Mistura PDFA/P3MT  $5 \text{ }^\circ\text{C}$ , (F) Mistura PDFA/P3MT  $18 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Foi observado nos espectros de refletância o alargamento e deslocamento do comprimento de onda máximo da banda do P3MT de 466 e 454 nm, para 484 e 472 nm, e 492 e 472 nm quando esse foi copolimerizado em P(DFA-co-3MT) e mistura PDFA/P3MT, respectivamente. Essas variações, no alargamento e deslocamento da banda para maiores comprimentos de onda, podem estar relacionadas a maiores quantidades de cátion radical e dicátion presentes na matriz copolimérica mesmo após a desdopagem química (CERVATES et al., 2012).

Com esses valores, foi definida também a afinidade eletrônica ( $A$ ), subtraindo os dados de  $I$  (Tabela 4.2) 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 4.4** - 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 sintetizados em \*5 e \*\*18 °C.

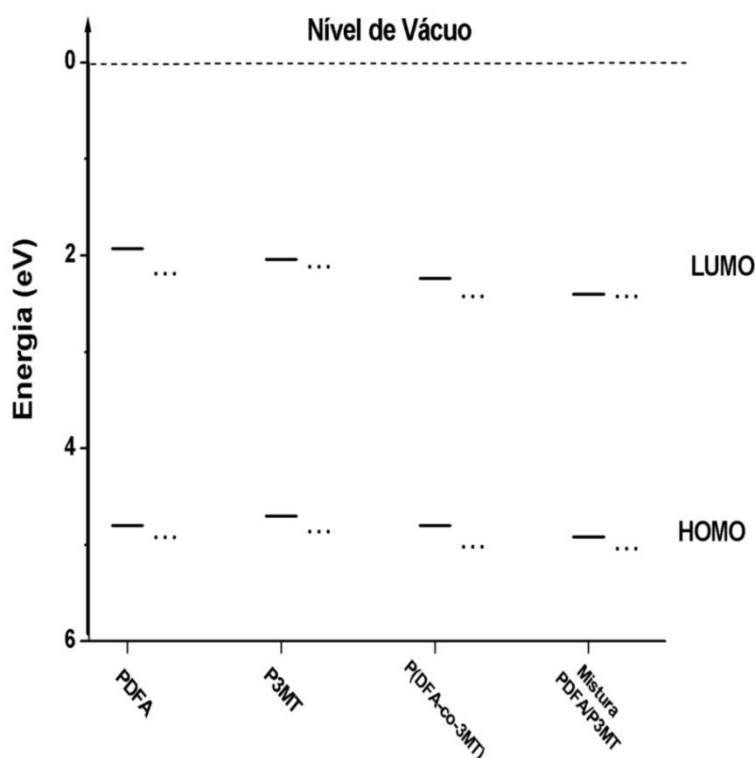
<b>Homopolímero e Copolímero</b>	* $\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	* $E_g$ (eV)	* $A$ (eV)	** $\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	** $E_g$ (eV)	** $A$ (eV)
PDFA	432	2,87	1,93	454	2,73	2,07
P3MT	466	2,66	2,04	451	2,75	1,99
P(DFA-co-3MT)	484	2,56	2,24	472	2,62	2,30
Mistura P3MT/PDFA	492	2,52	2,40	472	2,62	2,30

Dos valores apresentados, a 5 °C a  $E_g$  dos copolímeros P(DFA-co-3MT) e Mistura P3MT/PDFA foram de 2,56 e 2,52 eV sendo essas menores que a  $E_g$  do homopolímero P3MT de 2,66 eV. A 18 °C os copolímeros P(DFA-co-3MT) e mistura P3MT/PDFA apresentaram  $E_g$  de 2,62 eV sendo abaixo da energia do homopolímero P3MT 2,75 eV.

Dentre esses filmes, pode ser considerado que o copolímero P(DFA-co-3MT), sintetizados a 5 °C demonstraram menor  $E_g$ , podendo despertar maior interesse na aplicação em células fotovoltaicas (HÜMMELGEN et al. 1998) que os homopolímeros e copolímeros sintetizados a 18 °C, comprovando a importância de se controlar condições de síntese na fixação das espécies cátion radical e dicátion ao longo da cadeia polimérica (GRANQVIST et al., 1998; ZHANG 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 2,8 eV) (JANIETZ et al., 1998) 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 4.4, o homopolímero sintetizado nas duas temperaturas apresenta uma baixa barreira de energia em relação ao Ce (2,1 eV). O copolímero P(DFA-co-3MT) a 5 °C apresenta uma baixa barreira de energia em relação ao Na (2,2 eV), enquanto que esse copolímero sintetizado a 18 °C se aproxima da função trabalho do K (2,3 eV). Os copolímeros Mistura PDFA/P3MT a 5 e 18 °C também podem ser utilizados como interface com o K (HAYNES et al., 2010).

Para melhor visualizar as variações nos parâmetros ópticos devido às diferentes condições de síntese, e para compreender o comportamento desses filmes como interface em dispositivos, foi construído um diagrama de energia conforme ilustrado na Figura 4.11.

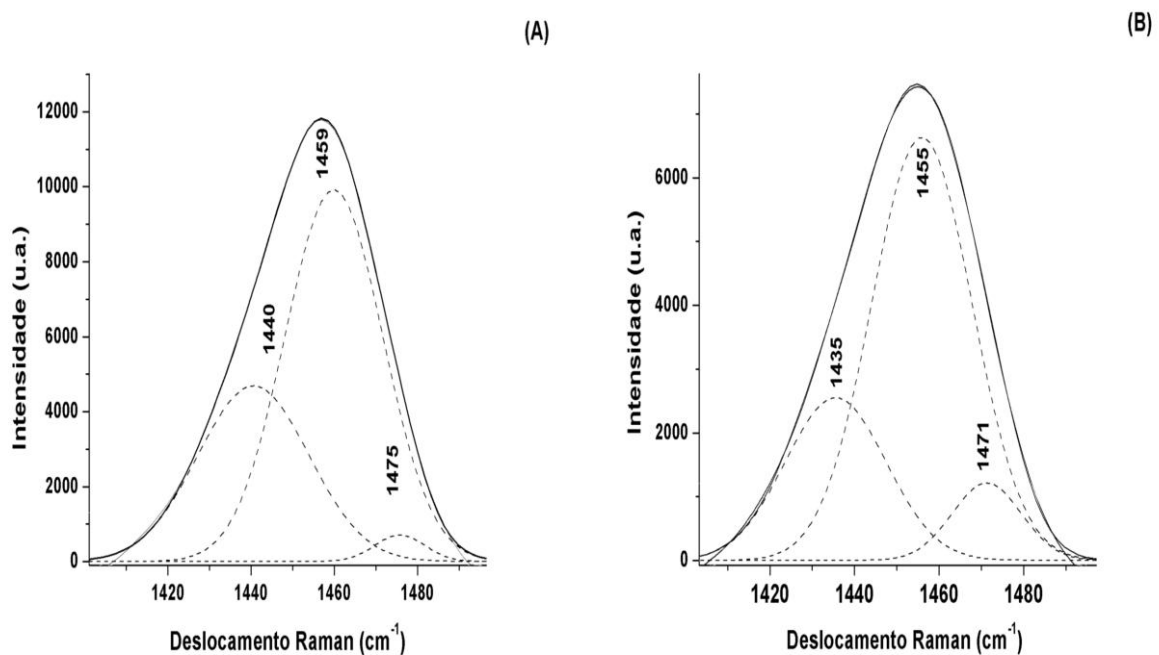


**Figura 4.11** – Esquema do diagrama de energia para homo e copolímeros sintetizados a 5 °C (—) e 18 °C (---).

Os resultados obtidos para *I* e *A* demonstram a importância de se trabalhar com homo e copolímeros modificados na fabricação de diferentes dispositivos eletroluminescentes com propriedades ópticas otimizadas (NICHOLSON et al., 2004). Esses resultados são importantes, pois para cada filme polimérico utilizado como camadas ativas, há a necessidade de se adequarem às características dos diferentes tipos de materiais a serem utilizados como cátodo e ânodo (OLIVEIRA et al., 2006).

#### 4.3.2.2 Espectroscopia Raman

Na Figura 4.12 são apresentados espectros Raman deconvoluídos dos copolímeros mistura PDFA/P3MT e P(DFA-co-3MT) desdopados. Com a deconvolução três espécies que compõem o pico alargado na região entre 1400-1550  $\text{cm}^{-1}$  surgiram centrados nas seguintes frequências: 1440, 1459 e 1475  $\text{cm}^{-1}$ ; e 1435, 1455 e 1471  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente.



**Figura 4.12** - Deconvolução espectros Raman *ex situ* dos filmes copoliméricos desdopados (A) Mistura PDFA/P3MT e (B) P(DFA-co-3MT). Radiação excitante 532 nm.

Os espectros dos copolímeros desdopados demonstram a presença simultânea das espécies aromática e quinônicas ao longo da matriz copolimérica dos dois filmes. A espécie quinônica atribuída às bandas em 1459 e 1455  $\text{cm}^{-1}$  se destacou, conforme maior intensidade relativa de suas bandas características, demonstrando sua permanência na matriz copolimérica mesmo após a desdopagem. Estas bandas provavelmente são derivadas dos segmentos cátion radical e dicátion presentes na matriz do filme como preparado. Ao serem submetidas à desdopagem, ocorre a eliminação dos contra-íons, favorecendo a estrutura quinônica na matriz polimérica (DUNG et al., 2005). De Santana et al. (2006) caracterizaram pela técnica Raman que a forma imina foi estável após o processo de desdopagem de oligômero da polianilina.

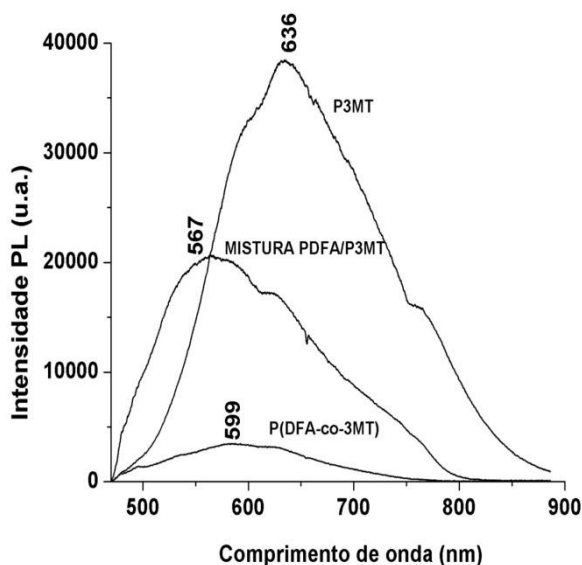
A forma aromática atribuída às bandas em 1440 e 1435  $\text{cm}^{-1}$  provavelmente não terá grande contribuição nas propriedades desses filmes, assim como para o cátion radical remanescente, 1476 e 1471  $\text{cm}^{-1}$ , pois ambos os segmentos estão em pequena quantidade na matriz copolimérica, caracterizada pela baixa intensidade relativa de suas bandas.

Considerando as regiões características no espectro Raman da PDFA, nos espectros obtidos para as Misturas PDFA/P3MT foram verificadas as bandas em 1207 e 1320  $\text{cm}^{-1}$ , características do cátion radical da difenilbenzidina (DE SANTANA et al., 1998). Já na amostra de P(DFA-co-3MT) essas bandas não ocorreram no espectro Raman.

Assim, nas amostras desprotonadas dos copolímeros prevaleceu os segmentos quinônicos. Esse resultado, em conjunto com os valores de  $E_g$  encontrados para os copolímeros, foi coerente 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).

#### 4.3.2.3 Espectroscopia de Fotoluminescência (PL)

A copolimerização influenciou de forma clara as propriedades ópticas do material. Na Figura 4.13 são observados os espectros PL do homopolímero, e copolímeros mistura PDFA/P3MT e P(DFA-co-3MT) desdopados. O espectro PL indica deslocamento da banda em 636 nm para 599 nm e 567 nm do homopolímero para o copolímero, respectivamente. Também foi verificada a variação de intensidade PL para esses diferentes filmes.



**Figura 4.13** - Espectros PL dos filmes desdopados P3MT, P(DFA-co-3MT) e Mistura PDFA/P3MT.

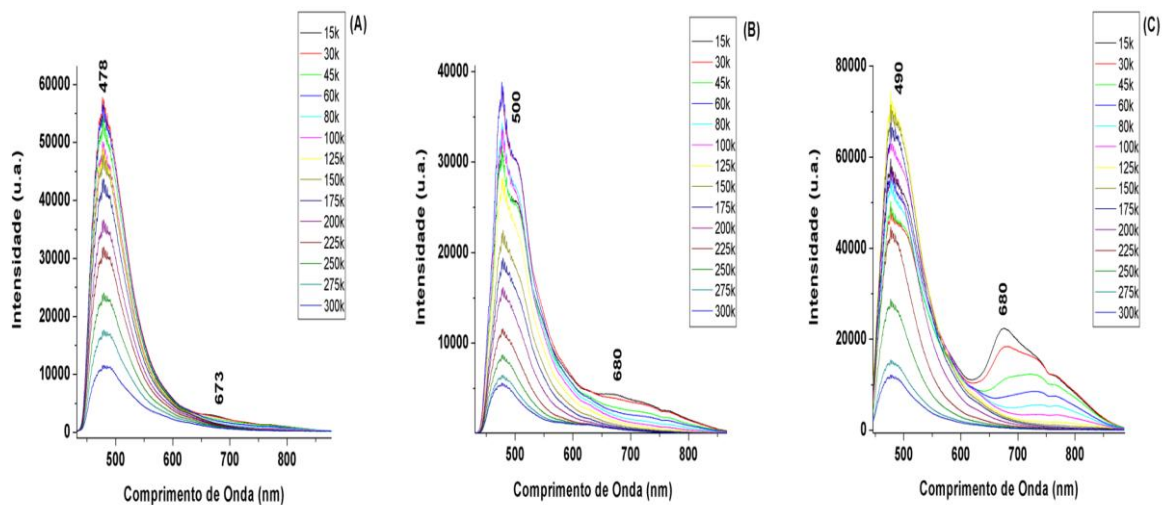
Comparando esses resultados com os da Figura 4.8, pode ser observado que o homopolímero apresenta uma grande intensificação PL pela desdopagem. Considerando que na matriz do P3MT como preparado havia mais espécies aromáticas que segmentos cátion radical e dicátion, Figura 3.16. Os segmentos destas últimas espécies após a desdopagem devem gerar espécies quinônicas em conjunto com os segmentos aromáticos resultando em uma perda da energia de estabilização, podendo assim favorecer a maior intensidade no espectro PL (CHENG et al., 2009; DOS REIS et al., 2011; THERÉZIO et al., 2011).

Por sua vez, nos copolímeros desdopados ocorre também a intensificação no espectro PL em relação ao observado nos espectros dos copolímeros como preparado. Isso ocorre porque a desdopagem favorece a formação de espécie quinônica, 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 do homopolímero (DOS REIS et al., 2011; THERÉZIO et al., 2011).

Considerando que a substituição da espécie aromática pela quinônica provoca decréscimo da alternância do comprimento de ligação (BLA) da cadeia polimérica (CHENG et al., 2009), as espécies quinônicas podem ser responsáveis pela maior intensificação PL do homopolímero que nos seus respectivos copolímeros.

Na Figura 4.14 são apresentados os espectros PL com a variação de temperatura de 300-15 K dos homopolímeros e copolímeros desdopados. Nos espectros foram

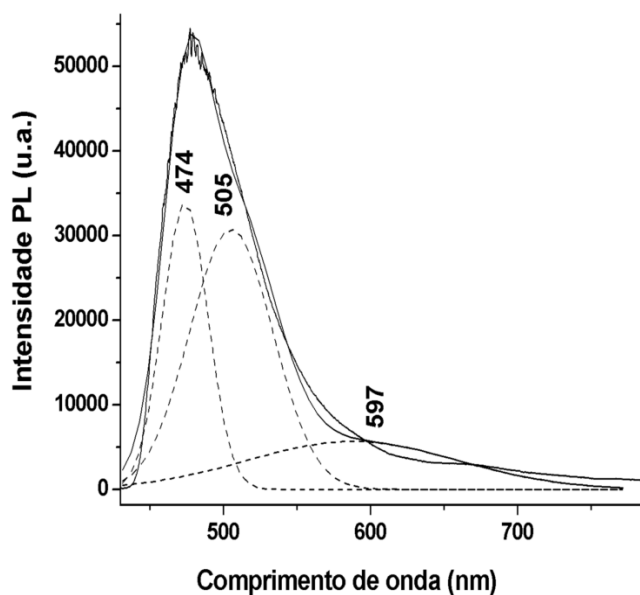
obtidas novamente bandas alargadas entre 450-580 nm, atribuídas às cadeias mistas formadas por segmentos aromáticos e quinônicos (DOS REIS et al., 2011; THERÉZIO et al., 2011). Nos espectros dos homo e copolímeros, com a diminuição da temperatura ocorreu pequena intensificação da banda em torno de 680 nm, atribuída ao cátion radical, quando comparado com a intensificação da mesma nesses materiais como preparados, Figura 4.8.



**Figura 4.14** - Espectro Fotoluminescência (PL), 300-15 K dos filmes desdopados P3MT (A), P(DFA-co-3MT) (B), e mistura PDFA/P3MT (C).

Nos espectros PL a 15 K, a banda entre 450-680 nm, atribuída às espécies quinônicas e aromáticas, se manteve intensa para todas as amostras. A banda, a 15 K em torno de 680 nm, atribuída ao cátion radical, demonstrou-se mais definida e intensa para os copolímeros, Figura 4.13(B) e (C), e fraca para o homopolímero, Figura 4.13(A). Esses resultados demonstram a estabilização da espécie cátion radical na matriz dos copolímeros P(DFA-co-P3MT) e mistura PDFA/P3MT.

Na Figura 4.15 é observado o espectro deconvoluído da PL a 15 K da amostra desdopada de P3MT. Com a deconvolução ocorreu um conjunto com três espécies: quinônica e aromática em 474 e 505 nm, respectivamente (DOS REIS et al., 2011; THERÉZIO et al., 2011) e cátion radical em 597 nm conforme atribuído no espectro Raman em baixas temperaturas (Figura 4.6).



**Figura 4.15** - Espectros PL a 15K, deconvoluído, do filme de P3MT desdopado.

Nos espectro PL deconvoluídos, a forma cátion radical, atribuída à banda fraca em 597 nm, apresenta menor estabilidade que as formas quinônicas e aromáticas ao longo da matriz polimérica do P3MT. Diante desses resultados, pode ser considerado que a maior intensificação do sinal PL, Figura 4.13, do homopolímero em relação aos copolímeros, é devido à estabilidade das espécies quinônicas e aromáticas na matriz do homopolímero após a desdopagem.

#### 4.4 Conclusões Parciais

Por meio da caracterização espectroscópica Raman, PL e EPR a 298 K foi possível observar a uma maior estabilidade do cátion radical e dicátion nos copolímeros do que nos homopolímeros.

Nos espectros de fotoluminescência realizados com variação de temperatura de 300-15 K foi observado o surgimento da banda atribuída às formas mistas, e com a diminuição da temperatura ocorreu o surgimento de uma banda atribuída à espécie cátion radical. Essa última atribuição foi possível com o auxílio do espectro Raman e EPR a 298 e 77 K.

As espécies semiquinônica, quinônica e aromática estão presentes simultaneamente na matriz do homo e copolímero. Os copolímeros sintetizados a 18 e 5 °C e homopolímeros sintetizados a 5 °C apresentaram menor energia de *gap*, pois apresentaram maior estabilidade das espécies cátion radical e dicátion que os homopolímero a 18 °C.

Os parâmetros ópticos *I* e *A* variaram conforme as diferentes condições de síntese, possibilitando a aplicação desses materiais como camada ativa em diversos dispositivos optoeletrônicos.

Por fim, as temperaturas de síntese, natureza do eletrólito e modificações de homopolímero para copolímero mostraram-se importantes para as propriedades ópticas do filme semicondutor.

## 5 CONCLUSÕES GERAIS

A síntese por Cronoamperometria em diferentes condições resultou na formação de polímeros com cadeias mistas formadas por espécies aromática, cátion radical e dicátion. Assim não gerando somente espécies totalmente oxidadas (dicátion).

Os potenciais de oxidação e redução obtidos por VC variaram com a utilização de diferentes eletrólitos e temperaturas de síntese. Por meio da MEV, espectroscopia Raman e refletância foi comprovado que essas variáveis experimentais são importantes para a estrutura morfológica e fixação da espécie cátion radical na cadeia do homo e copolímero.

A copolimerização entre P3MT e PDFA favoreceu a estabilidade das espécies cátion radical e dicátion ao longo da matriz do copolímero. Foi possível, por meio de diferentes sínteses do homo e copolímero, variar os valores de  $I$  e  $A$  que possibilitam a aplicação desse material como interface de diferentes dispositivos.

Os valores de  $E_g$  encontrados para os copolímeros em 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  $gap$ . Portanto os copolímeros são materiais que podem ser favoráveis na aplicação de células fotovoltaicas.

Os dados de PL, EPR e Raman obtidos em baixas temperaturas para as amostras como preparadas e desdopadas possibilitaram relacionar o comportamento de cada material obtido com a maior estabilização do cátion radical nos copolímeros do que no homopolímero.

Por fim, 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 a esses materiais propriedades ópticas diferenciadas e otimizadas favorecendo a aplicação desses filmes como camada ativa em diversos dispositivos optoeletrônicos.

## 6 PERSPECTIVAS FUTURAS

- Estudar a estabilidade dos filmes sintetizados por meio da investigação das propriedades térmicas dos polímeros e copolímeros através das análises térmicas de Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).
- Comparar a morfologia dos copolímeros e homopolímeros relacionando-a a intensidade do sinal PL.
- Utilizar a técnica de Impedância na identificação da condutividade dos diferentes materiais formados.
- Estudar as várias possibilidades de formas de montagem dos dispositivos, tendo como interface os materiais sintetizados nesse trabalho.
- Realizar a copolimerização entre o homopolímero P3MT e o poli(3-hexiltiofeno), já caracterizado pelo grupo (CERVANTES et al., 2012), aplicando diferentes métodos de síntese.
- Caracterizar o compósito poli[(3-metiltiofeno)/(3-hexiltiofeno)] com o auxílio das técnicas já utilizadas nesse trabalho e por meio das técnicas citadas acima.

## 7 ARTIGOS

Os artigos abaixo foram desenvolvidos com o auxílio de alguns 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, Danielly Cristina** ; Maia, E. C. M. ; Zaia, Dimas Augusto Morozin ; Laureto, E. ; Silva, M. A. T. ; Moore, Gregory 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. M. ; **BENTO, Danielly Cristina** ; Laureto, E. ; Zaia, Dimas Augusto Morozin ; THEREZIO, E. M. ; Moore, Gregory J. ; Santana, H. Spectroscopic Analysis of the structure and stability of two electrochemically synthesized poly(3-alkylthiophene)s. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 2012.

## 8 REFERÊNCIAS

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 ELZABET G. P., YOSHIO KAWANO, Aplicações de Técnicas Espectroscópicas Vibracionais ao Estudo Conformacional de Proteínas. **Quím. Nova**. v. 14, n. 1, p.31 - 43, 1991.

BIANCHI, R. F. **Estudo das propriedades eletrônicas e ópticas de filmes e dispositivos poliméricos**. 2002. 141 p. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Instituto de Física de São Paulo, São Carlos, 2002.

BIN, H.; XINYI, Z.; XURONG, X.; WENBIN, Z.; SHAOJUN, D. Doping Effects on the polymer-chain structure of poly(3-methylthiophene). **J. Lumin.** v. 53, p. 546 – 548, 1992.

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, n. 10, 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.

CHEN, L. M.; HONG, Z.; LI, G.; YANG Y. Recent progress in polymer solar cells: manipulation of polymer :fullerene morphology and the formation of efficient inverted polymer solar cells. **Adv. Mater.**, v.21, p. 1434-1449, 2009.

CHENG, Y. J.; YANG, S. H.; HSU, C. S. Synthesis of conjugated polymers for organic solar cell applications. **Chem. Rev.**, v.109, n.11, p. 5868-5923, 2009.

- DE MELO, F. A. **Caracterização de radicais livres em biocombustíveis, petróleo e derivados por ressonância paramagnética eletrônica (RPE)**. 2005. Dissertação. (Mestrado em Física), Universidade Estadual de Londrina. Londrina Minas Gerais, Belo Horizonte.
- 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, 145-155, 1993.
- DE SANTANA H., MATOS, J.R., TEMPERINI M.L.A., Characterization polydiphenylamine electrochemically synthesized by spectroscopic and thermal techniques. **Polym. J.**, v.30, n.4, 315-321, 1998.
- DE SANTANA, H.; 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-metil tiofeno) 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) (P3MT) electrochemically synthesized. **Synth. Met.**, v. 161, p. 340-347, 2011.
- DUNG, D. X. **Electrosynthesis and characterization of thin copolymer films based on pyrrole and thiophene derivatives**. 2005. (Dissertação de Mestrado), Desdden, Alemanha.
- ECKHARDT, H.; SHACKLETTE, L.W.; JEN, K.Y.; ELSENBÄUMER, 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, n. 2, p.1303, 1989.
- FAEZ, R.; REIS, C.; DE FREITAS, P. S.; KOSIMA, O. K.; RUGGERI, G.; DE PAOLI, M.A. Polímeros condutores, **Quím. Nova na Escola**, v. 11, p. 13-18, 2000.

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 LiClO<sub>4</sub> 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.

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

GRANQVIST, C. G.; AZENS, A.; HJELM, A. Recent advances in electrochromics for smart windows applications. **Sol. Energy.**, v. 63, n. 4, p. 199-216, 1998.

HAYNES, W. M. **Handbook of chemistry and physics**, 91st edition, National Institute of Standards and Technology, Boulder, Colorado, USA, (2010-2011), 2610 pag, 1 de julho 2010.

HE, Y.; WU, W.; LIU, Y.; LI, Y. High performance polymer field-effect transistors based on polythiophene derivative with conjugated side chain. **J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.**, v. 47, p. 5304-5312, 2009.

HEEGER, A. J.; KIVELSON, S.; SCHERIEFFER, J. R.; SU, W. P. Solitons in conducting polymers. **Rev. Mod. Phys.**, v. 60, n. 3. p. 781-850, 1988.

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.

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.

HÜMMELGEN, I. A.; ROMAN, L. S.; DE LIMA, J. R. Polímeros conjugados como camada ativa de diodos emissores de luz e fotodetectores. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.8, n.3, p. 55-63, 1998.

IZUHARA, D.; SWAGER, T. M. Poly(Pyridinium Phenylene)s: Water soluble n-type polymers. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 131, p. 17724–17725, 2009.

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.

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 Jpn. **J Appl Phys** v. 24, p.L553-L555, 1985

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.

LEE, W.; CHOI, H.; HWANG, S.; KIM, Y. J.; WOO, H. Y. Efficient conventional- and inverted- type photovoltaic cells using a planar alternating polythiophene copolymer. **Chem. Eur. J.**, v.18, p. 2551-2558, 2012.

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, n. 1. p. 11-22, 2001.

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, n. 2, 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.** 2012 (Submetido) doi: 10.2298/JSC120327111R.

MATTOSO, L. H. C. Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades. **Quim. Nova**, v. 19, n.4, p. 388 - 397, 1996.

MAZUR, M. Preparation of poly(3-methylthiophene) thin films by in situ polymerization, **Thin Solid Films**. v.472, n. 1 - 2., p. 1 - 4, 2005.

MICARONI, L. **Fotoeletroquímica do Poli(3-metiltofeno)**. 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.

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-p-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. L1938-L1940, 1991.

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

OLIVEIRA, H.P.M.; COSSIELLO R.F.; ATVARS, T.D.Z. Dispositivos poliméricos eletroluminescentes. **Quim. Nova**, v.29, n.2, 277-286, 2006.

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

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.

ONODA, M.; TADA, K.; ZAKHIDOV, A.A.; YOSHINO, K. Photoinduced charge separation in photovoltaic cell with heterojunction of p- and n-type conjugated polymers. **Thin Solid Films**. v. 331, p. 76 - 81, 1998.

OSTERBACKA, R.; WOHLGENANT, M.; SHKUNOV, M.; CHINN, D.; VARDENY, Z. V. Excitons, polarons, and laser action in poly(p-phenylene vinylene) film. **J. Chem. Phys.**, v. 118, n. 19, p. 8905-8916, 2003.

PANG, Y., LI, X., DING, H., SHI, G. & JIN, L. Electropolymerization of high quality electrochromic poly(3-alkyl-thiophene)s via a room temperature ionic liquid. **Electrochim. acta**, v. 52,p. 6172–6177, 2007.

PEI, Q.; YANG, Y.; YU, G.; CAO, Y.; HEEGER, A. J.; Solid state polymer light-emitting electrochemical cells: Recent developments. **Synth. Met.**, v. 85, p. 1229 - 1232, 1997

POPE, M.; SWENBERG, C. E. **Electronic process in organic crystal and polymers**. Ed.2. Oxford: Oxford Press, 1999.

RAY, A.; RICHTER, A. F.; MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. Polyaniline: protonation/deprotonation of amine and imine sites. **Synth. Met.**, v. 29, n.1, p. E151-156, 1989.

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

SARY, N.; RICHARD, F.; BROCHON, C.; LECLERC, N.; LEVEQUE, P.; AUDINOT, J.N.; HEISER, T.; HADZIIOANNOU, G.; MEZZENGA, R. A new supramolecular route for using rod-coil block copolymer in photovoltaic applications. **Adv. Mater.**, v.22, p. 763-768, 2010.

SCROSATI, B. Electrochemical properties of conducting polymers. **Prog. Solid State Chem.**, v. 18, p.1 - 77, 1988.

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.

SILVA, M. A. T. **Propriedades ópticas de filmes finos de MEH-PPV e BDMO-PPV depositados sobre diferentes tipos de substratos**. 2009 . Tese (Doutorado em Física), Universidade Estadual de Londrina. Londrina.

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

SKOMPASKA, M. Hybrid conjugated polymer/semiconductor photovoltaic cells. **Synth. Met.**, v.160, p. 1-15, 2010.

SKOMPASKA, M.; SZKURLAT, A. The influence of the structural defects and microscopic aggregation of poly(3-alkylthiophenes) on electrochemical and optical properties of the polymer films: discussion of an origin of redox peaks in the cyclic voltammograms. **Electrochim. Acta** v.46, n. p. 4007 - 4015, 2001.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise Instrumental**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 836 p.

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

SOUZA, D.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Voltametria de onda quadrada. Aspectos teóricos. **Quím. Nova**, v. 1, p. 81–89, 2003.

SU, W. P.; SCHERIEFFER, J. R.; HEEGER, A. J. Solitons in polyacetylene. **Phys. Rev. Lett.**, v. 42, n. 25. p. 1698-1701, 1979.

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, 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. 52, n. 5, p. 673 - 680, 1991.

THERÉZIO, E. M. **Análise das Propriedades Ópticas e Caracterização do Poli(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, n. 8, p. 640-645, 2011.

TOLSTOPYATOVA, E. G.; SAZONOVA, S. N.; MALEV, V. V.; KONDRATIEV, V. V.; Electrochemical impedance spectroscopy of poly(3-methylthiophene) and poly(3-octylthiophene) film electrodes, **Electrochim. Acta**, v. 50, 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, n. 9, p. 930 – 936, 2004.

VILLAREAL, I.; MORALES, E.; ACOSTA, J. L. Nucleation and growth of LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>-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", *Journal of Luminescence*. **J. Lumin.**, v. 68, n. 1, 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 with disperse re 1 chromophore. **Synth. Metal.**, v. 102, n.1-3, p. 1141-1142. 1999.

ZHANG, Q.; CIRPAN, A.; RUSSELL, T. P.; EMRICK, T. Donor-acceptor poly(thiophene-block-perylene diimide) copolymers: synthesis and solar cell fabrication. **Macromol.**, v.42, p. 1079-1082, 2009.

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.

---