



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

LEANDRO RODRIGUES KOENIG

**ESTUDO DAS VARIÁVEIS EXPERIMENTAIS DA SÍNTESE
ELETROQUÍMICA E CARACTERIZAÇÃO DAS INTERFACES
FORMADAS POR POLI(3-METILTIOFENO) E POLI(3-
OCILTIOFENO) EM PLATINA**

Londrina
2023

LEANDRO RODRIGUES KOENIG

**ESTUDO DAS VARIÁVEIS EXPERIMENTAIS DA SÍNTESE
ELETROQUÍMICA E CARACTERIZAÇÃO DAS INTERFACES
FORMADAS POR POLI(3-METILTIOFENO) E POLI(3-
OCILTIOFENO) EM PLATINA**

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
2023

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

Koenig, Leandro.

ESTUDO DAS VARIÁVEIS EXPERIMENTAIS DA SÍNTESE ELETROQUÍMICA E CARACTERIZAÇÃO DAS INTERFACES FORMADAS POR POLI(3-METILTIOFENO) E POLI(3-OCILTIOFENO) EM PLATINA. /

Leandro Koenig. - Londrina, 2023. 59 f. : il.

Orientador: Henrique de Santana.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2023.

Inclui bibliografia.

1. Poli(3-alkiltiofenos) - Tese. 2. Espectroscopia de Fotoluminescência - Tese. 3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica - Tese. 4. Celulas fotovoltaicas orgânicas - Tese. I. de Santana, Henrique. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 54

LEANDRO RODRIGUES KOENIG

**ESTUDO DAS VARIÁVEIS EXPERIMENTAIS DA SÍNTESE
ELETROQUÍMICA E CARACTERIZAÇÃO DAS INTERFACES
FORMADAS POR POLI(3-METILTIOFENO) E POLI(3-
OCILTIOFENO) EM PLATINA**

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.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Henrique de Santana
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dra. Clarissa Olivati
Universidade Estadual Paulista - UNESP

Prof. Dr. Lucio Cesar de Almeida
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina, 16 de fevereiro de 2023.

AGRADECIMENTOS

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

Ao Laboratório de Espectroscopia da Central de Multiusuários da PROPPG da UEL pelo espaço físico e equipamentos que permitiram as caracterizações elétricas e ópticas para este trabalho.

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 infraestrutura para a obtenção dos espectros de fotoluminescência, importantes para o desenvolvimento deste trabalho.

À Dra. Aline Domingues Batista por toda ajuda e compreensão desde a iniciação científica até a conclusão desse trabalho.

Ao Wesley Renzi, pela colaboração com seus conhecimentos em óptica e optoeletrônica que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

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 Gesley L. Petenasse, por sempre estar ao meu lado.

Agradeço à Ana Paula A. Barbosa e à Tamires Cordeiro pela amizade e apoio desde a graduação.

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

KOENIG, Leandro Rodrigues. **Estudo das variáveis experimentais da síntese eletroquímica e caracterização das interfaces formadas por poli(3-metiltiofeno) e poli(3-octiltiofeno) em platina.** 2023. 59 f. Dissertação (Mestrado em química) – Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2023.

RESUMO

No intuito de verificar as propriedades elétricas e ópticas dos sistemas formadas por poli(3-metiltiofeno), P3MT e poli(3-octiltiofeno), P3OT sob platina (Pt), para serem aplicados em dispositivos fotovoltaicos orgânicos, foram comparadas as preparações de diferentes interfaces com os poli(3-alquiltiofenos) em 18 °C e sem o controle de temperatura por síntese eletroquímica. Estas interfaces foram preparadas como copolímero (Pt/P3MT:P3OT) e filmes em camadas (Pt/P3MT/P3OT e Pt/P3OT/P3MT). Para a caracterização desses sistemas foi utilizada a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), em que, a partir dos diagramas de Bode-Fase, foi possível monitorar a estabilização dos segmentos radical cátion e dicátion do anel tiofênico. Resultado esse referendado pelos estudos prévios por espectroeletroquímica, utilizando a técnica Raman *in situ* nas mesmas condições experimentais. Com isso, pode ser verificado os efeitos das variáveis experimentais, como temperatura de síntese e das diferentes formas de deposição. Foi avaliado que a temperatura foi um fator de extrema importância na síntese, visto que os filmes sintetizados a 18 °C favoreceram a estabilização dos segmentos radical cátion na matriz polimérica e, além da temperatura, a deposição em camadas também favorece a estabilização destes segmentos, visto que a camada mais próxima ao eletrodo pode atuar como camada indutora da permanência dos segmentos radical cátion no sistema. A Espectroscopia de Fotoluminescência foi utilizada para verificar as emissões das diferentes interfaces, assim como o tempo de decaimento da fotoluminescência para verificar as propriedades ópticas destas interfaces, em que ocorre a contribuição de três formas de segmentos do anel tiofênico na matriz polimérica dos P3ATs. Estes resultados demonstraram que a quantidade relativa de segmentos radical cátion e dicátion na matriz polimérica afetam o tempo de vida desses segmentos nas diferentes interfaces, devido aos efeitos de emissão para estes sistemas como preparados.

Palavras-chave: poli(3-alquiltiofenos); espectroscopia de fotoluminescência; espectroscopia de impedância eletroquímica; células fotovoltaicas orgânicas.

KOENIG, Leandro Rodrigues. **Study of the experimental variables of the electrochemical synthesis of the interfaces formed by poly(3-methylthiophene) and poly(3-octylthiophene) on Platinum.** 2023. 59 p. Dissertation (Master's degree in Chemistry) – Exact Science Center, State University of Londrina, Londrina, 2023.

ABSTRACT

With the aim of verifying the electrical and optical properties of the systems formed by poly(3-methylthiophene) (P3MT) and poly(3-octylthiophene) (P3OT) on platinum (Pt) for use in organic photovoltaic device applications, electrochemical preparations of different interfaces with poly(3-alkylthiophenes) (P3ATs), synthesized both with 18 °C and without temperature control, were compared. These interfaces were prepared both as blends (Pt/P3MT:P3OT) and as layered films (Pt/P3MT/P3OT and Pt/P3OT/P3MT). Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was used to characterize the systems, and based on Bode-Phase diagrams, it was possible to monitor the stabilization of radical cation and dication segments of the thiophene ring. The findings corroborated previous studies by electrochemical spectroscopy and using in situ Raman spectroscopy under the same experimental conditions. We were able to verify the effects of experimental variables, such as synthesis temperature and different kinds of deposition. Temperature was found to be an extremely important factor in synthesis, since films synthesized at 18 °C favored the stabilization of radical cation segments in the polymer matrix, and layered deposition also favored the stabilization of these segments, since the layer closest to the electrode can act as an induction layer for the stability of radical cation segments in the system. Photoluminescence spectroscopy was used to verify the emissions of the different interfaces, as photoluminescence decay time was used to verify the optical properties of the interfaces in which occur the contributions of three segments forms in the P3ATs matrix. These results has shown that the relative amount of radical cation and dication segments in the polymer matrix affects the lifetime of these segments in the different interfaces, due to emission effects for these systems as prepared.

Key words: poly(3-alkylthiophenes); photoluminescence spectroscopy; electrochemical impedance spectroscopy; organic photovoltaic cells.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** – Estruturas (A) poli(3-metil tiofeno) e (B) poli(3-octil tiofeno).....14
- Figura 2** – Diagrama de energia dos orbitais moleculares para dupla ligação entre carbonos17
- Figura 3** – Diagrama de Energia para um polímero semiconductor18
- Figura 4** – Estrutura do sólton neutro, positivo e negativo no trans-poliacetileno19
- Figura 5** – Diagrama dos níveis de energia das formas aromática e quinônica do politiofeno.....20
- Figura 6** – Formação do éxciton.....21
- Figura 7** – Mecanismo de polimerização do tiofeno24
- Figura 8** – Estruturas: (a) aromática, e após dopagem com ClO_4^- (b) pólaron (radical cátion) e (c) bipólaron (dicátion).26
- Figura 9** – Voltamograma cíclico do filme de P3MT com espessura (a) $3 \times 10^{-2} \text{ C cm}^{-2}$ e (b) $2,6 \times 10^{-1} \text{ C cm}^{-2}$ obtidos em (1) 5×10^{-2} , (2) 1×10^{-1} e (3) $5 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de solução LiClO_4 , $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$27
- Figura 10** – Voltamograma cíclico do (1) P3MT e (2) P3OT em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4/\text{ACN}$ ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$).....28
- Figura 11** – Imagem do filme de P3HT obtida por MEV29
- Figura 12** – Micrografia dos filmes poliméricos sintetizados em $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ (a) P3MT, (b) P3OT) e (c) CP3(MT-OT).....30
- Figura 13** – Imagem topográfica em 3D obtida por Microscopia de Força Atômica (AFM) para as interfaces: (a) Au/P3HT e (b) Au/PEDOT:PSS/P3HT31
- Figura 14** – Diagramas de Bode-fase para os sistemas (a) ITO/P3MT e (b) ITO/P3OT32
- Figura 15** – Espectos Raman in-situ deconvoluído com aplicação de 1,8 e 1,9 V respectivamente para (a) ITO/P3MT e (b) ITO/P3OT33
- Figura 16** – Diagramas de Bode-Fase em OCP obtidos para o sistema (a) Pt/P3MT e (b) Pt/P3OT nos tempos: (■) como preparado, (□) após 24h, (●) após 48h e (▲) após 96 h sintetizados a 18°C38
- Figura 17** – Diagramas de Bode-Fase em OCP obtidos para o sistema Pt/P3MT:P3OT (a) sem controle de temperatura na síntese e

(b) síntese realizada em 18 °C, nos tempos: (■) como preparado, (●) após 48h e (▲) após 96h.....39

Figura 18 – Diagramas de Bode-Fase em OCP obtidos para o sistema Pt/P3MT/P3OT (a) sem controle de temperatura na síntese (b) síntese em 18 °C, nos tempos: (■) como preparado, (●) após 48h e (▲) após 96h.....40

Figura 19 – Diagramas de Bode-Fase em OCP obtidos para o sistema Pt/P3OT/P3MT (a) sem controle de temperatura na síntese e (b) síntese em 18 °C, nos tempos: (■) como preparado, (●) após 48h e (▲) após 96h.....41

Figura 20 – Espectro de PL para o filme de Pt/P3MT:P3OT43

LISTA DE TABELAS

Tabela I – Tempos de decaimento de emissão e % de contribuição dos decaimentos para os filmes Pt/P3MT, Pt/P3OT como preparados	44
Tabela II – Tempos de decaimento de emissão e % de contribuição dos decaimentos para os filmes Pt/P3MT, Pt/P3OT 96 h após o preparo.....	45
Tabela III – Tempos de decaimento de emissão e % de contribuição dos decaimentos para os filmes Pt/P3OT/P3MT e Pt/P3MT/P3OT	46
Tabela IV – Tempos de decaimento de emissão e % de contribuição dos decaimentos para os filmes Pt/P3OT/P3MT e Pt/P3MT/P3OT 96 h após o preparo	47
Tabela V – Tempos de decaimento de emissão e % de contribuição dos decaimentos para os filmes Pt/P3MT:P3OT como preparados e 96 h após preparo	48

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CSP	Célula Solar Polimérica
P3AT	Poli(3-alquiltiofeno)
ITO	Óxido de índio e estanho
PEDOT:PSS	Poli(3,4-etilenodioxítiofeno)-poli(estirenosulfonato)
PSS	Poli(estirenosulfonato)
P3MT	Poli(3-metiltiofeno)
P3OT	Poli(3-octiltiofeno)
Pt	Platina
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
PL	Espectroscopia de Fotoluminescência
3-MT	3-metiltiofeno
3-OT	3-octiltiofeno
LiClO ₄	Perclorato de lítio
ACN	Acetonitrila
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
E _g	Energia de gap
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
I	Potencial de ionização
NV	Nível de vácuo
A	Afinidade Eletrônica
CA	Cronoamperometria
CP	Cronopotenciometria
VC	Voltametria cíclica
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
P3HT	Poli(3-hexiltiofeno)
CP3(MT-OT)	Copolímero entre 3-MT e 3-OT
AFM	Microscopia de Força Atômica
RMS	Rugosidade média quadrática
OPC	Célula fotovoltaica orgânica
EOC	Potencial de estabilização em circuito aberto

TCSPC	Contagem de fótons individuais correlacionada ao tempo
MCP	Detector de microcanais
OCP	Potencial de circuito aberto
T	Tempo de decaimento

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	15
2.1	OBJETIVO GERAL	15
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1	POLÍMEROS SEMICONDUTORES	16
3.2	POLI(3-ALQUILTIOFENOS).....	22
3.2.1	Síntese Eletroquímica dos P3ATs	22
3.2.2	Dopagem e Desdopagem dos P3ATs	24
3.2.3	Voltametria Cíclica dos P3ATs	26
3.2.4	Espessura e Morfologia dos Filmes de P3ATs	29
3.3	ESPECTROELETROQUÍMICA	32
4	EFEITOS NA EMISSÃO DE DIFERENTES INTERFACES FORMADAS POR POLI(3-METILTIOFENO) E POLI(3-OCTILTIOFENO): UM ESTUDO DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA E ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINESCÊNCIA	34
4.1	INTRODUÇÃO	34
4.2	MATERIAIS E MÉTODOS	36
4.2.1	Reagentes	36
4.2.2	Síntese Eletroquímica.....	36
4.2.3	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	36
4.2.4	Espectroscopia de Fotoluminescência e Tempo de Decaimento da Fotoluminescência.....	37
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	38
4.3.1	Caracterização das Interfaces por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	38
4.3.2	Caracterização Óptica das Interfaces por Espectroscopia de Fotoluminescência (PL) e Tempo de Decaimento da	

	Fotoluminescência.....	43
5	CONCLUSÕES	50
	REFERÊNCIAS	52
	ANEXOS	59
	ANEXO A – Artigo Publicado Durante o Mestrado	59

1 INTRODUÇÃO

Os polímeros semicondutores, ou π conjugados, apresentam propriedades interessantes, pois podem combinar as propriedades mecânicas dos polímeros com propriedades elétricas e ópticas semelhantes com as de metais e semicondutores inorgânicos, permitindo aplicação destes polímeros em diversas áreas como em dispositivos optoeletrônicos [HEEGER, 1998], células solares poliméricas (CSPs) [TROSHIN et. al., 2008; LI et. al., 2012; KIM et. al., 2014], baterias [ZOPPI, 1993], entre outros. Além de serem materiais de fácil processamento, os polímeros semicondutores podem sofrer alterações nas propriedades elétricas a partir de processos de oxidação, visto que as ligações π conjugadas na forma neutra (aromática) apresentam caráter isolante e, a partir de processos reversíveis de oxidação destas ligações π conjugadas, onde a forma aromática passa para forma quinônica, podem ser obtidas formas policatiônicas, que podem formar os segmentos pólaron (radical cátion) e bipólaron (dicátion). [BREDAS, 1985; MATTOSO, 1996].

As propriedades de transporte de carga dos polímeros semicondutores estão diretamente ligadas às condições de síntese destes, podendo ser influenciadas por diversos fatores, como a temperatura da síntese, o tipo de solvente e o eletrólito utilizado, a concentração do(s) monômero(s), a forma de deposição do(s) polímero(s) (homopolímero, copolímero, blendas) e, no caso da síntese eletroquímica, o potencial aplicado e o tempo de aplicação do potencial, que podem influenciar na estabilização dos segmentos radical cátion na matriz polimérica [WAN, 1989; TAN et. al., 1991].

Dentre os polímeros semicondutores, destacam-se os derivados do politiofeno, os poli(3-alquiltiofenos) (P3ATs), que apresentam boa estabilidade química, fácil deposição em diferentes substratos condutores, alta absorção em ampla faixa do visível e boas propriedades de transporte de carga [VANLAEKE et. al., 2006; FENG et. al., 2007; CHENG et. al., 2009; BENTO et. al., 2012] e, por isso, possuem várias aplicações tecnológicas como em dispositivos optoeletrônicos e CSPs [FENG et. al., 2007; TROSHIN et. al., 2008; LI et. al., 2012]. Todavia, as CSPs não tem apresentado a eficiência esperada por fatores que podem limitar a vida útil destes dispositivos, como a interface entre o ânodo, o óxido de índio e estanho (ITO) e o polímero semicondutor, em que o ITO é uma possível fonte de oxigênio e a

difusão de oxigênio do ITO para o polímero semicondutor ocasiona a oxidação do polímero [SCOTT et. al., 1996]. Para resolver esta limitação, foi verificado que a inserção de um polímero injetor de buracos, como o poli(3,4-etilenodioxítiofeno)-poli(estirenosulfonato) (PEDOT:PSS) entre o ITO e o polímero semicondutor dificulta a difusão de oxigênio do ITO para o polímero semicondutor, ocasionando o aumento da vida útil e da eficiência do dispositivo [CARTER et. al., 1997]. Porém, devido à natureza ácida do poli(estirenosulfonato) (PSS) em meio aquoso e à sensibilidade do ITO em meio ácido, foi verificado que a interface ITO/PEDOT:PSS sofre degradação em exposição ao ar ao longo do tempo [DE JONG et. al., 2000].

Deste modo, neste trabalho foram estudadas as variáveis experimentais na síntese de diferentes interfaces entre P3ATs, o poli(3-metiltiofeno) (P3MT) e poli(3-octiltiofeno) (P3OT) (Figuras 1 (A) e (B) respectivamente) com a platina (Pt), sendo verificado o efeito da temperatura na síntese, das formas de deposição (homo e copolímeros) e o efeito dos P3ATs como camada facilitadora na injeção de buracos, estudando o potencial do P3AT como uma alternativa para substituir o PEDOT:PSS em CSPs. As interfaces preparadas foram caracterizadas por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e Espectroscopia de Fotoluminescência (PL) com o tempo de decaimento da fotoluminescência.

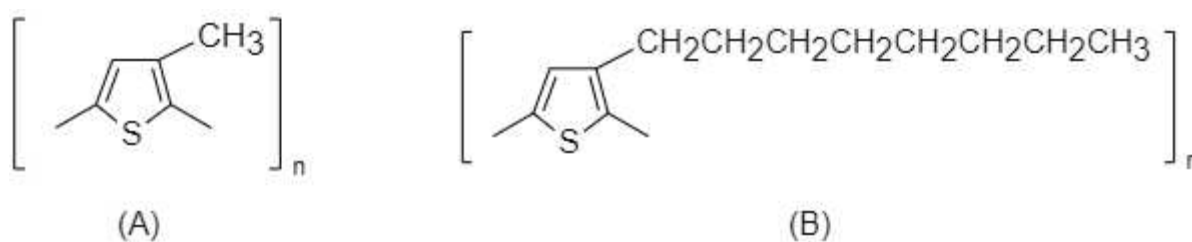


Figura 1 – Estruturas (A) poli(3-metiltiofeno) e (B) poli(3-octiltiofeno).

(Fonte: O próprio autor)

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem por objetivo avaliar as condições de síntese de homopolímeros, copolímero e interfaces em camadas formadas por P3MT e P3OT sobre o substrato condutor, Pt, e realizar a caracterização elétrica e óptica das diferentes interfaces obtidas, visando encontrar as melhores propriedades para aplicação destes materiais avançados.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Sintetizar eletroquimicamente os homopolímeros, o copolímero e as interfaces em camadas sobre a Pt a partir dos monômeros 3-metiltiofeno (3-MT) e 3-octiltiofeno (3-OT) utilizando o perclorato de lítio (LiClO_4) como eletrólito suporte e acetonitrila (ACN) como solvente.

Determinar o efeito da temperatura da síntese nas propriedades elétricas das interfaces através da EIE.

Caracterizar o efeito de deposição nas propriedades de emissão por PL e tempo de decaimento da fotoluminescência das diferentes interfaces formadas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 POLÍMEROS SEMICONDUTORES

Polímeros semicondutores são formados por cadeias conjugadas, em que apresentam alternância entre ligações simples e duplas entre os átomos de carbono na cadeia polimérica ou até mesmo com par de elétrons disponíveis em um heteroátomo, como no caso do enxofre presente no tiofeno. Esta conjugação presente nestes polímeros faz com que estes apresentem propriedades interessantes para aplicação em dispositivos optoeletrônicos [DA SILVA, 2012].

O carbono eletrônica no estado fundamental sendo $1s^2 2s^2 2p^2$, em que os elétrons de valência são os elétrons da camada 2, que podem sofrer diferentes tipos de hibridização tais como sp^3 , sp^2 ou sp para participar das ligações químicas nos compostos. No caso da hibridização sp^3 , o átomo de carbono apresenta 4 orbitais híbridos sp^3 que permitem com que este átomo se ligue a 4 outros átomos com ligações simples, denominadas ligações σ . Já no caso da hibridização sp^2 , o carbono apresenta 3 orbitais híbridos sp^2 e um orbital perpendicular aos híbridos sp^2 , p_z , que não participa da hibridização, mas pode participar de ligações. Deste modo, a sobreposição dos orbitais sp^2 resultam na formação de ligações σ e a sobreposição dos orbitais p_z resultam em ligações π , formando as ligações duplas [NODARI, 2005].

No diagrama de energia dos orbitais moleculares para uma dupla ligação entre átomos de carbono, Figura 2, pode-se verificar que a sobreposição de orbitais atômicos formam orbitais moleculares ligantes (σ, π) e orbitais moleculares antiligantes (σ^*, π^*). A diferença de energia entre os orbitais σ e σ^* é maior do que a diferença de energia entre os orbitais π e π^* , o que demonstra que as ligações π são mais fracas do que as ligações σ , visto que as ligações π são deslocalizadas na estrutura dos compostos π conjugados.

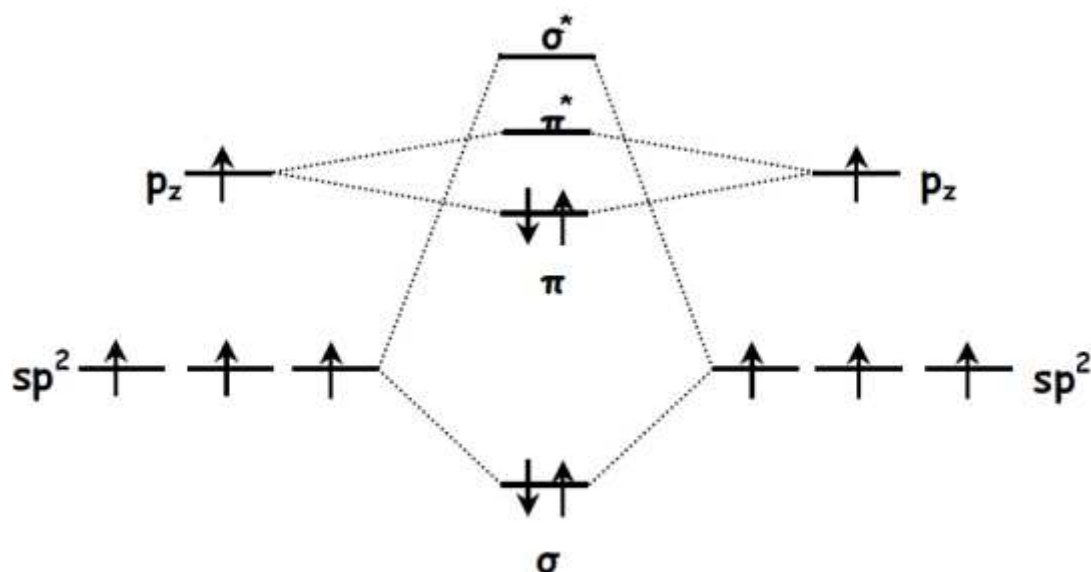


Figura 2 – Diagrama de energia de orbital molecular para uma dupla ligação entre carbonos.

(Fonte: NODARI, 2005)

A característica de semicondutividade dos polímeros está diretamente relacionada com as ligações π e os orbitais π e π^* formados destas ligações, em que, o orbital ocupado mais alto, em termos de energia, é o orbital π , o HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e o orbital desocupado mais baixo, em termos de energia, é o orbital π^* , o LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), que são análogos às bandas de valência (HOMO) e de condução (LUMO) dos materiais semicondutores inorgânicos. [BIANCHI, 2002; GREENHAM, 1995].

Em semicondutores inorgânicos, a energia necessária para passar um elétron da Banda de Valência (BV) para a Banda de Condução (BC) é a energia de banda proibida do material, denominada energia de *gap* (E_g). A E_g é o que determina se o material é condutor, semicondutor ou isolante, onde, em materiais condutores, a E_g é semelhante à dos metais. Já materiais cuja E_g seja igual ou menor do que 3 eV são denominados semicondutores e materiais cuja E_g seja maior que 3 eV são denominados isolantes [DOS REIS, 2009]. De forma semelhante, a E_g em polímeros semicondutores é a diferença de energia entre o HOMO e o LUMO e os valores de E_g para estes materiais variam entre 1,5 e 3,5 eV e, estes valores de E_g podem ser alterados mediante a alteração destes materiais (excitação) que podem ocasionar modificações na estrutura do polímero permitindo melhorar

algumas propriedades destes. [BIANCHI, 2002; CHENG et. al., 2009; VANLAEKE et al, 2006; NODARI, 2005].

Estes processos de excitação podem ocorrer como termoexcitação, fotoexcitação ou podem até mesmo envolver a retirada de elétrons (oxidação) em que se formam vacâncias na banda de valência (HOMO) onde os elétrons foram retirados, que podem ocasionar variação na E_g , em que o nível energético da BV aumenta, ou da BC diminui para valores localizados na E_g diminuindo, portanto, a energia necessária para passar elétrons da BV para a BC, diminuindo então a E_g destes materiais excitados, melhorando as propriedades de transporte de carga dos polímeros semicondutores. Alguns parâmetros são importantes nestes processos, tais como a energia de ionização (I) que é a energia necessária para retirar um elétron da banda de valência (HOMO) para o nível de vácuo (NV) que é uma distância infinita no vácuo e, também, a afinidade eletrônica (A) que é a energia necessária para trazer um elétron do NV para a banda de condução (LUMO), como ilustrado no diagrama de energia apresentado na Figura 3 [BENTO, 2017; DA SILVA, 2006].

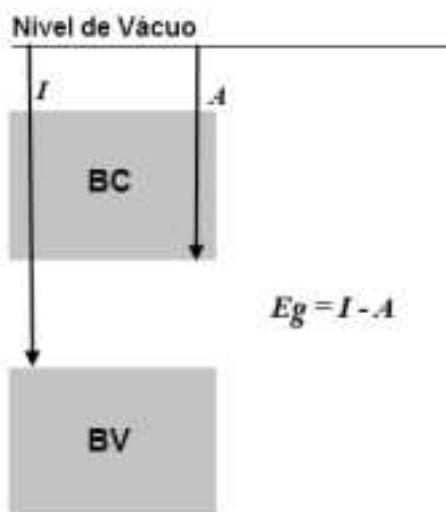


Figura 3 – Diagrama de Energia para um polímero semicondutor.

(Fonte: BENTO, 2017)

Dentre os polímeros conjugados que apresentam propriedades de semicondutividade, destaca-se o poliacetileno por ser o sistema mais simples em

que, com a formação de defeitos estruturais, como por exemplo, sólitons e, a reorganização das ligações duplas (elétrons π) do trans-poliacetileno, permite a mobilidade destes defeitos pela estrutura do polímero [HEEGER, 1998; SU et al., 1979].

Sólitons são defeitos estruturais que possuem um elétron desemparelhado em seu estado neutro e permitem estados de energia localizados dentro do gap entre o HOMO e o LUMO [HEEGER,1998]. O sóliton neutro pode ainda sofrer oxidação ou redução, formando, respectivamente, sólitons positivos e negativo, conforme representado na Figura 4 [POPE, 1999].

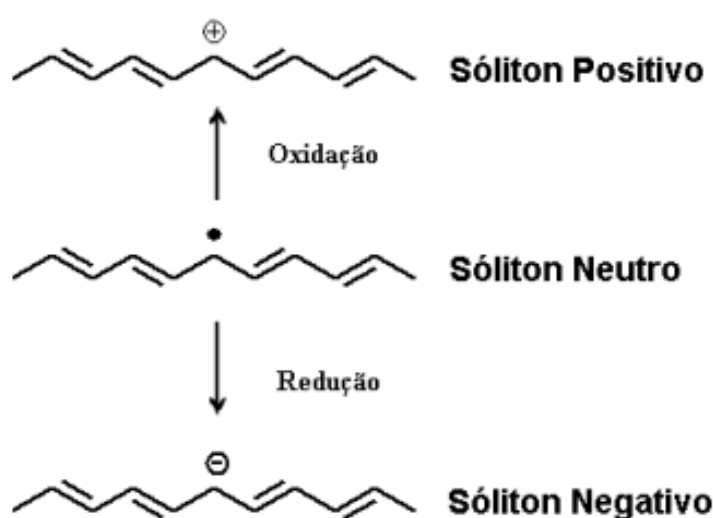


Figura 4 – Estrutura do sóliton neutro, positivo e negativo no trans-poliacetileno.

(Fonte: POPE, 1999)

A alta simetria no trans-poliacetileno, observada na Figura 4, é o que favorece a mobilidade do sóliton neste polímero e, por isso, sua condutividade é resultado da mobilidade destes defeitos na estrutura polimérica. Já em casos de polímeros cujo defeito estrutural separa regiões de diferentes energias, como no caso do politiofeno, a condutividade não pode ser explicada apenas a partir da formação de sólitons [HEEGER, 1998; OSTERBACKA et al., 2003].

O politiofeno, por exemplo, possui seu estado fundamental não degenerado, apresentando duas diferentes formas: aromática e quinônica, como representado na Figura 5, o sóliton não é, portanto, responsável pela condutividade neste polímero e, para que se explique a condutividade a partir do sóliton, é

necessário estabelecer um anti-defeito, chamado de pólaron, que são pseudo partículas de spin $\frac{1}{2}$ que, deformando a cadeia polimérica, permitem a formação de estados de energia dentro do gap nestes polímeros [OSTERBACKA et al., 2003; POPE, 1999].

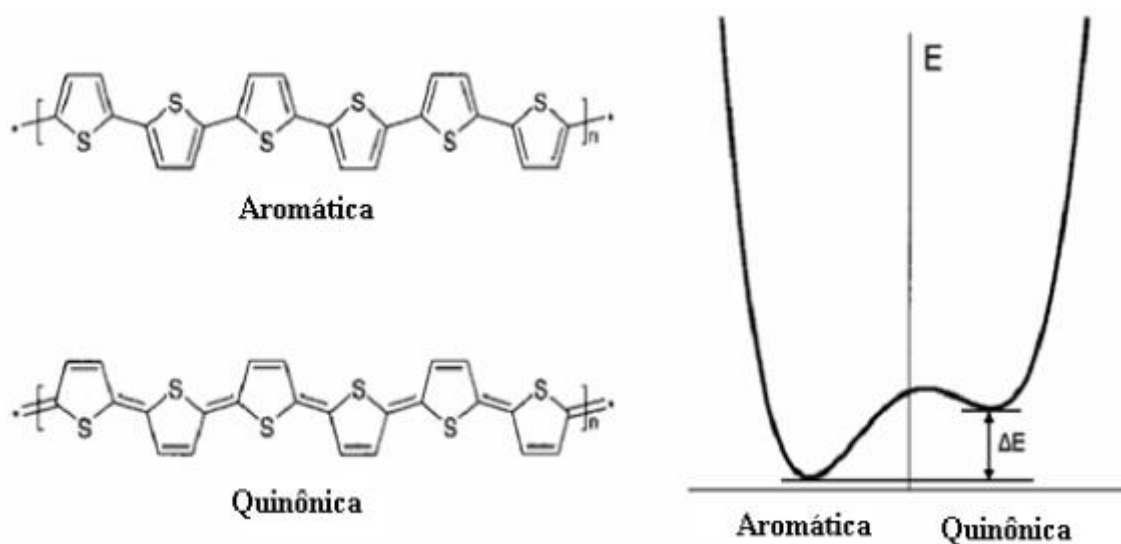


Figura 5 – Diagrama dos níveis de energia das formas aromática e quinônica do politiofeno.

(Fonte: POPE, 1999)

Portanto, o politiofeno em seu estado excitado é denominado pólaron que, pode sofrer oxidação ou redução, formando assim, respectivamente, pólaron buraco (radical cátion) ou pólaron elétron (radical ânion) [POPPE, 1999].

Após sofrer excitação, um elétron da BV (HOMO) recebe energia e passa para um estado de maior energia, a BC (LUMO) formando assim uma vacância ou buraco no HOMO que, através da interação coulombica, é formado um par elétron buraco, como representado na Figura 6, denominado éxciton – pseudo partícula com 1 elétron no HOMO e 1 elétron no LUMO. [BIANCHI, 2002; OSTERBACKA et al., 2003; POPPE, 1999].

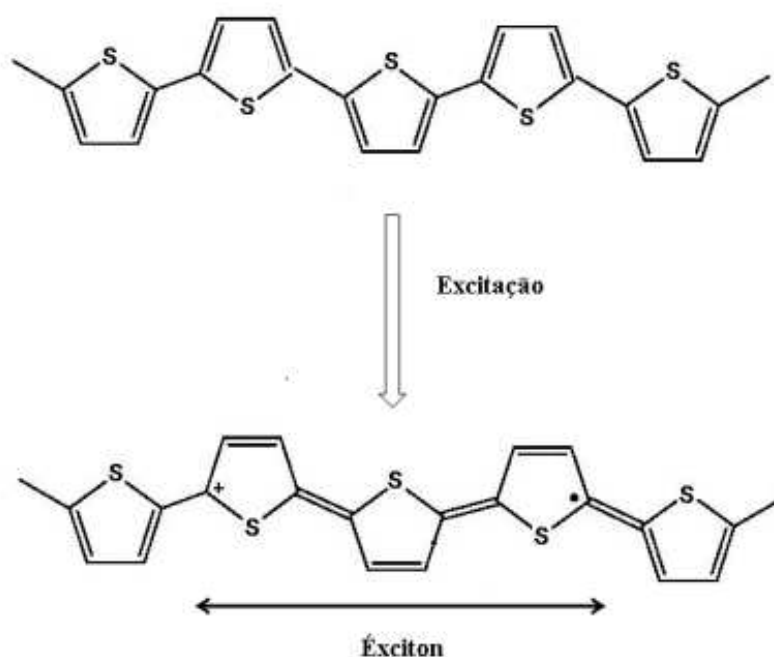


Figura 6 – Formação do éxciton.

(Fonte: POPE, 1999)

Deste modo, a posição do HOMO e do LUMO que determina os parâmetros I , A e E_g são muito importantes por influenciarem diretamente as propriedades ópticas e de condutividade elétrica nos politiofenos e seus derivados e, para aplicação em CSPs, busca-se a redução do nível de energia do LUMO e o aumento do nível de energia do HOMO, visando diminuir a E_g , para que ocorra a formação do éxciton a partir da excitação do polímero com a absorção de radiação na região do visível. Estes parâmetros se relacionam com a estrutura estabilizada no polímero, sendo a estrutura quinônica mais favorável que a estrutura aromática para a diminuição da E_g , por gerar maior deslocalização dos elétrons π [CHENG et al., 2009].

3.2 POLI (3-ALQUILTIOFENOS)

Os P3ATs são polímeros conjugados, derivados do tiofeno, que apresentam propriedades muito interessantes tais como boa estabilidade química, absorção em ampla faixa do visível e propriedades interessantes de transporte de cargas, o que os tornam muito promissores como componentes de camada ativa de CSPs. [BENTO et al., 2012; KIM et. al., 2014; LI et. al., 2012; TROSHIN et. al., 2008; VANLAEKE et al., 2006]. Diante disso, vem se desenvolvendo estudos buscando compreender melhor o efeito nas propriedades estruturais promovidas por diferentes variáveis experimentais de síntese destes polímeros, visando a aplicação em áreas de optoeletrônica [BENTO et al. 2012; DE SANTANA et al., 2013; FENG et al., 2007; LI et al., 2012; TROSHIN et al., 2008].

Os P3ATs, devido à presença do grupo alquil, apresentam um aumento em propriedades tais como solubilidade, fusibilidade e luminescência, se comparado ao tiofeno e, como o tiofeno, apresentam propriedades de eletrocromismo, termocromismo e solvatocromismo em que, cada uma destas propriedades varia de acordo com o tamanho do grupo alquil [DOS REIS, 2009].

Alguns trabalhos sugerem que o tamanho da cadeia alquil não deve influenciar na E_g dos P3ATs, visto que as propriedades de transporte de carga destes estão relacionadas às cadeias conjugadas do anel tiofênico e, portanto, não sendo conjugados, os substituintes alquil não afetariam tais propriedades [OHMORI 1991; RONCALI, 1992]. Porém Bin *et al.* (1992) verificaram que a E_g de polímeros semicondutores, além de depender da conjugação das cadeias do polímero, depende também do confinamento dos portadores de carga nos materiais. Outros trabalhos verificaram que o aumento do tamanho do grupo alquil ocasiona o aumento do confinamento dos portadores de carga nos P3ATs, dificultando a difusão destes portadores, resultando, portanto, um aumento na E_g obtida eletroquimicamente [GÜNES et al., 2007; PARK et al., 2006; YOSHINO et al., 1989].

3.2.1 Síntese Eletroquímica dos P3ATs

Os P3ATs podem ser obtidos química ou eletroquimicamente, sendo a síntese eletroquímica uma forma mais rápida e reproduzível em que, a partir de

uma oxidação anódica do monômero, permite a obtenção de filmes uniformemente distribuídos no substrato condutor. Além disso, na síntese eletroquímica, pode-se controlar as condições de deposição do filme polimérico, como por exemplo, o potencial aplicado, a natureza do eletrólito, a temperatura de síntese e a concentração do monômero o que permite controlar as propriedades elétricas destes materiais através da dopagem eletroquímica, que consiste na presença de cargas positivas associadas a íons ou contra-íons, formando então filmes semicondutores do tipo-p, doador de elétrons [ALVES, 2009; DE SANTANA et al., 2013; MAIA et al., 2000; MAIA et al., 2013; ZOPPI, 1993].

Dentre as possíveis técnicas eletroquímicas utilizadas para a obtenção de filmes de P3ATs na forma oxidada sobre o substrato condutor (eletrodo de trabalho), destacam-se a Cronoamperometria (CA), a Cronopotenciometria (CP) e a Voltametria Cíclica (VC). Na CA ocorre a aplicação de um potencial constante, igual ou superior ao potencial de oxidação do monômero, por um tempo determinado. Na CP ocorre a aplicação de uma corrente constante durante um tempo determinado. Na VC ocorre uma varredura, à velocidade constante, em uma determinada faixa de potencial em que o potencial de oxidação do monômero esteja incluído e, nas três técnicas o filme polimérico em sua forma oxidada é formado sobre o substrato condutor (eletrodo de trabalho) [ALVES, 2009; MAIA et al., 2000; SKOTHEIM, 1986].

A síntese eletroquímica é realizada utilizando uma célula eletroquímica convencional composta por três eletrodos – trabalho, referência e auxiliar – mergulhados em solução eletrolítica apropriada, contendo os respectivos monômeros e, a partir da aplicação de uma diferença de potencial externa entre o eletrodo de trabalho e o auxiliar, resulta na formação do filme polimérico [DOS REIS, 2009].

Os P3ATs são preparados em solventes apróticos, com alta constante dielétrica e que dissociem o eletrólito, tais como acetonitrila, benzonitrila, nitrobenzeno. E o eletrólito utilizado é composto de ânions pouco nucleofílicos provenientes de ácidos fortes (ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^-), normalmente associados a cátions lítio ou tetralquilamônio. O ânion do eletrólito e o solvente utilizado na síntese são de grande importância, pois influenciam diretamente nas propriedades eletroquímicas e na estrutura do polímero sintetizado [DE SANTANA et al., 2013; MAIA et al., 2000; MICARONI, 1997; RIOS, 2007].

O mecanismo da síntese eletroquímica dos politiofenos e seus derivados, representado na Figura 7, considera inicialmente a formação de um cátion radical no monômero devido à diferença de potencial aplicado entre os eletrodos. Após a formação do cátion radical, ocorre a formação do dímero, devido à paridade de spin de dois cátions radicais e à posterior liberação de dois prótons (2H^+). Em sequência, ainda com a aplicação da diferença de potencial, ocorre a retirada de um elétron do dímero seguido de um novo acoplamento com um monômero. Este mecanismo se repete até que o oligômero atinja o comprimento que o torne insolúvel na solução eletrolítica e se deposite sobre o eletrodo de trabalho. [DOS REIS, 2009; MAIA et al., 2000].

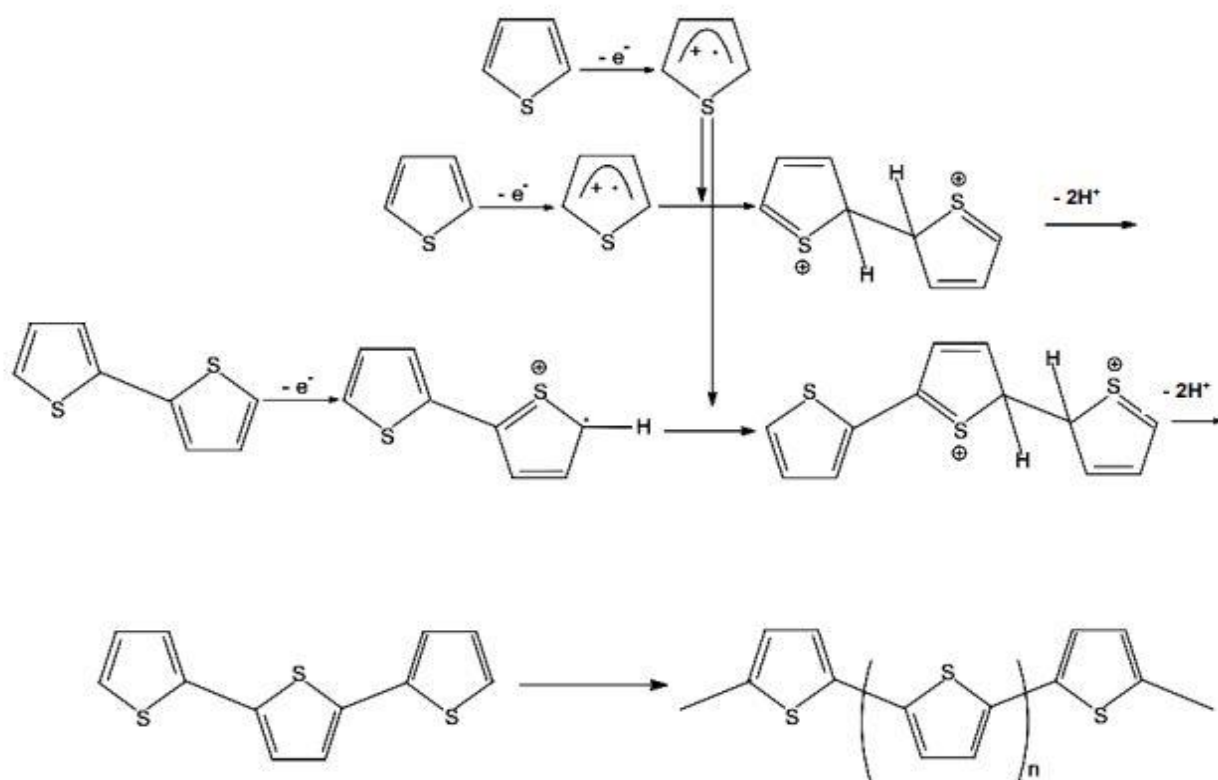


Figura 7 – Mecanismo de polimerização do tiofeno.

(Fonte: BENTO, 2013)

3.2.2 Dopagem e desdopagem dos P3ATs

O processo de dopagem dos filmes de P3ATs sintetizados

eletroquimicamente ocorre durante a polimerização em que os ânions da solução eletrolítica acoplam-se às cargas positivas formadas a partir da oxidação dos monômeros, dímeros e oligômeros por meio de atração coulômbica. Através do processo de dopagem, a forma aromática do P3AT, ao sofrer oxidação, forma um pólaron (radical cátion), com estrutura semiquinônica, e com o decorrer da oxidação há duas possibilidades: I) um elétron é removido em outra região da cadeia polimérica formando outro pólaron ou II) um segundo elétron é removido de um pólaron formado previamente gerando um bipólaron (dicátion), com estrutura quinônica [DUNG, 2005; RINALDI, 2005]. Com a dopagem então, o polímero passa a apresentar diferentes estruturas: as formas pristina, compostas apenas por segmentos aromáticos e as formas não pristina compostas por segmentos aromáticos, radical cátion e dicátion e, devido a formação de buracos no HOMO (banda de valência, em analogia aos semicondutores inorgânicos) por conta do processo de dopagem, pode-se chamar esta dopagem como sendo do tipo-p [DUNG, 2005].

Maia *et al.*, (2013) verificaram em seu trabalho com filmes de poli(3-metiltiofeno) e poli(3-octiltiofeno), sintetizados eletroquimicamente, que a dopagem destes polímeros influenciou na intensidade de emissão e, utilizando espectroscopia Raman, atribuíram esta intensificação da emissão destes filmes dopados à presença do radical cátion e dicátion na estrutura dos polímeros.

A Figura 8 representa a formação do radical cátion e dicátion a partir da oxidação do polímero na estrutura aromática próximo ao eletrodo de trabalho.

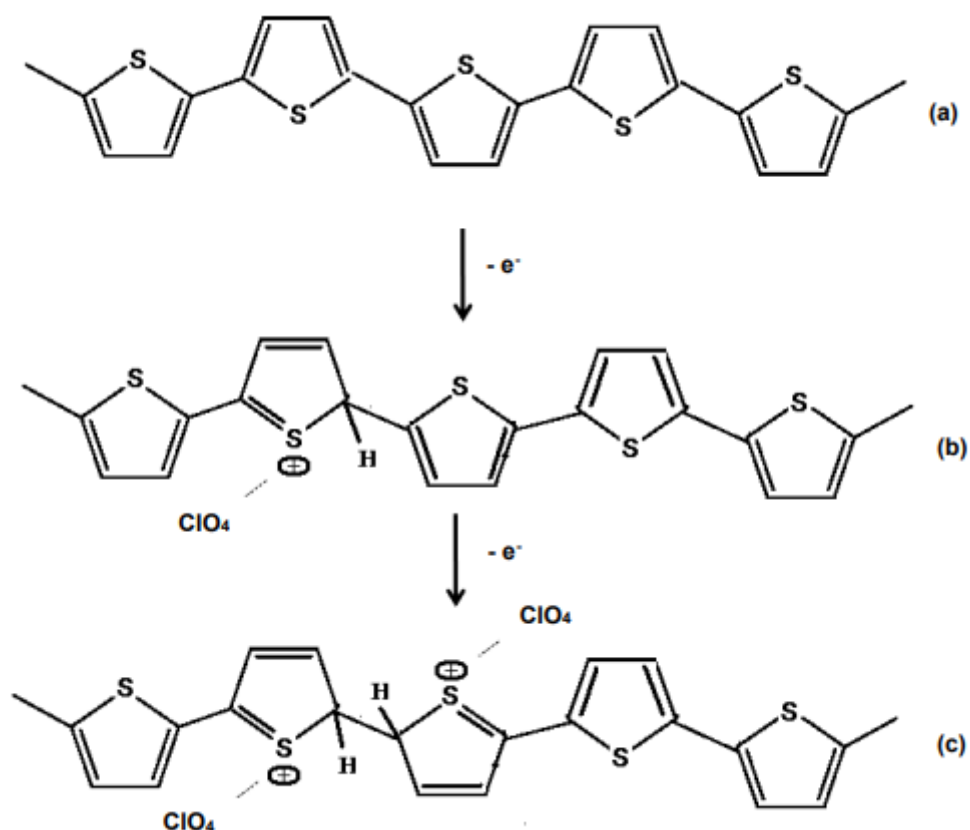


Figura 8 – Estruturas: (a) aromática, e após dopagem com ClO_4^- (b) pólaron (radical cátion) e (c) bipólaron (dicátion).
(Fonte: THERÉZIO, 2009)

O inverso do processo de dopagem é a desdopagem, na qual ocorre a reação de redução, em que são adicionados elétrons, onde ocorre a retirada dos ânions dopantes e, em analogia aos semicondutores inorgânicos, dá-se o nome de dopagem tipo-n a este processo. A desdopagem depende de alguns fatores, tais como os dopantes, a temperatura, a umidade e o tamanho da cadeia polimérica [KOIZUMI et al., 2005]. Singh *et al.*, (2005) defendem que após a desdopagem do polímero, as cadeias poliméricas são compostas somente por estruturas pristina.

3.2.3 Voltametria cíclica dos P3ATs

Métodos eletroquímicos são muito utilizados na caracterização de polímeros semicondutores, pois permitem estabelecer relações entre variáveis experimentais na obtenção dos polímeros e suas propriedades elétricas. Dentre as técnicas eletroquímicas, destaca-se a voltametria cíclica, em que se registra a

resposta da corrente de um eletrodo estacionário, excitado por uma onda de potencial, mergulhado em solução sem agitação. É realizada uma varredura, variando potencial com o tempo de forma linear até um determinado valor, em que a varredura é invertida e o potencial segue até o valor inicial aplicado. Nos potenciais de inversão ocorrem dois processos: oxidação e redução, controlados por difusão do analito [BARD, 1981; SKOOG et al., 2006].

Tolstopyatova *et al.* (2005) descrevem que diferentes condições de síntese do P3MT resulta em diferentes comportamentos eletroquímicos deste. Na Figura 9 está representado o voltamograma cíclico do P3MT obtido por Tolstopyatova *et al.* (2005) em diferentes concentrações de LiClO_4 (5×10^{-2} – 5×10^{-1} mol L^{-1}) e duas espessuras diferentes ($Q = 3 \times 10^{-2}$ C cm^{-2}) na Figura 9 (a) e ($Q = 2,6 \times 10^{-1}$ C cm^{-2}) na Figura 9 (b). Comparando os dados das Figuras 9 (a) e (b), é possível verificar que o efeito da concentração do eletrólito (LiClO_4) é maior com o aumento da espessura do filme.

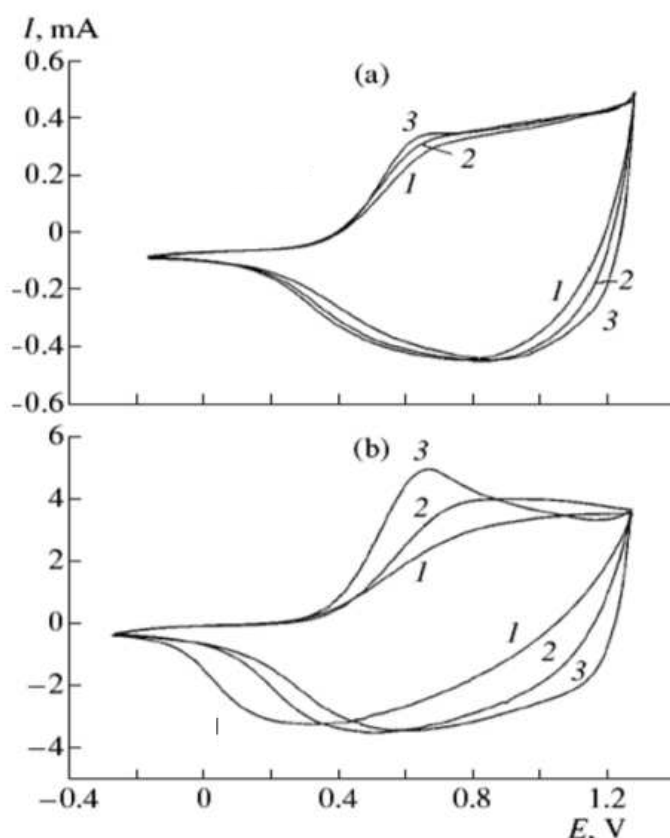


Figura 9 – Voltamograma cíclico do filme de P3MT com espessura (a) 3×10^{-2} C cm^{-2} e (b) $2,6 \times 10^{-1}$ C cm^{-2} obtidos em (1) 5×10^{-2} , (2) 1×10^{-1} e (3) 5×10^{-1} mol L^{-1} de solução LiClO_4 , $v = 50$ mV s^{-1}

(FONTE: TOLSTOPYATOVA et al., 2005).

Além do efeito da espessura e da concentração do eletrólito, o comprimento da cadeia lateral alquil também afeta o comportamento do polímero sintetizado. Em outro trabalho, Tolstopyatova *et al.* (2004) estudaram o comportamento do filme de P3MT com o filme de P3OT sintetizados em solução 0,1 mol L⁻¹ de LiClO₄ em ACN, conforme a Figura 10.

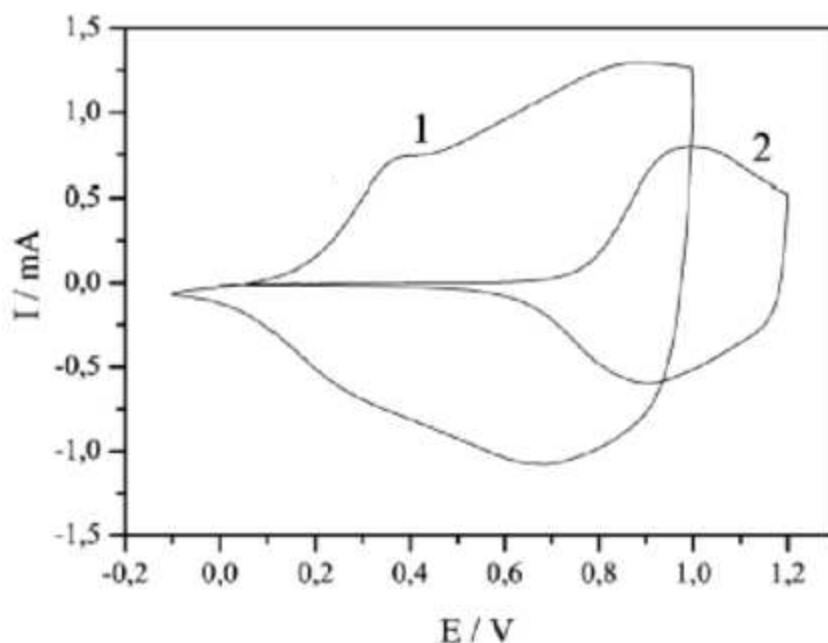


Figura 10 – Voltamograma cíclico do (1) P3MT e (2) P3OT em solução 0,1 mol L⁻¹ LiClO₄/ACN ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$).
(FONTE: TOLSTOPYATOVA *et al.*, 2004).

Na Figura 10 (1), o voltamograma cíclico do P3MT apresentou dois picos anódicos em torno de +0,40 V e +0,70 V, apenas um pico catódico em torno de +0,60 V e um ombro em torno de +0,20 V. Na Figura 10 (2), o voltamograma cíclico do P3OT apresentou picos catódicos e anódicos, com máximos em torno de +0,90 e +0,98 V, respectivamente. A presença de dois picos anódicos para o P3MT comprovou, portanto, a formação de duas espécies com cargas positivas no processo de oxidação do material, sendo o radical cátion (+0,40 V) e o dicátion (+0,70 V) e, além disso, o aumento da cadeia lateral alquil implica no deslocamento dos picos dos voltamogramas para potenciais mais positivos [SKOMPESKA, 2010].

3.2.4 Espessura e morfologia dos filmes de P3ATs

Em alguns trabalhos na literatura, foram estudadas a espessura e as diferenças morfológicas de filmes contendo P3ATs sintetizados eletroquimicamente. Cervantes *et al.* (2012) estudaram em seu trabalho, por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), a espessura de filmes de poli(3-hexiltiofeno) (P3HT), gerados via síntese eletroquímica, como observado na Figura 11, onde foi possível observar uma variação da espessura nas camadas poliméricas indo de 3,344 a 3,803 μm .

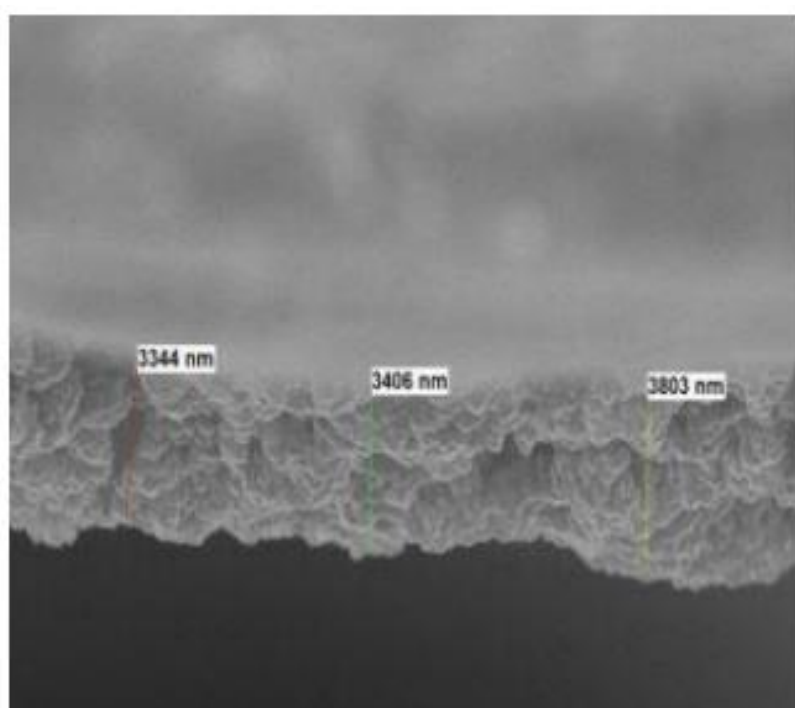


Figura 11 – Imagem do filme de P3HT obtida por MEV.
(FONTE: CERVANTES *et al.*, 2012).

Cervantes *et al.* (2014) estudaram a morfologia de filmes de P3ATs e seus copolímeros por meio da MEV, cujas imagens obtidas para o P3MT, P3OT e copolímero entre 3-MT e 3-OT (CP3(MT-OT)) estão apresentadas nas Figuras 12 (a), (b) e (c) respectivamente.

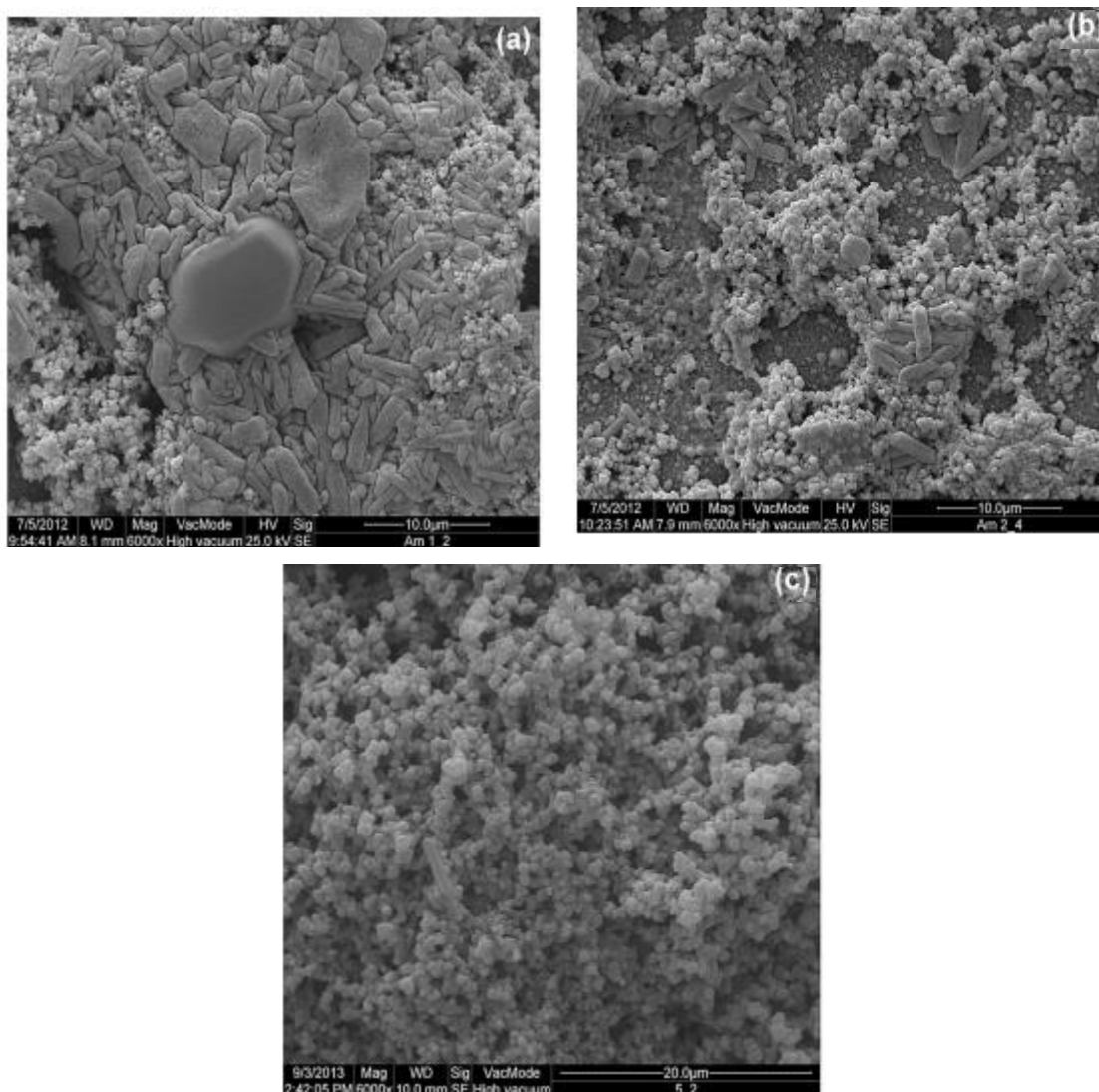


Figura 12 – Micrografia dos filmes poliméricos sintetizados em $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ (a) P3MT, (b) P3OT) e (c) CP3(MT-OT).
(FONTE: CERVANTES et al., 2014).

Nas Figuras 12 a e c, o crescimento tridimensional dos filmes P3MT e CP3(MT-OT) podem ser caracterizados como agregados uniformemente distribuídos sobre o substrato, em que este tipo de morfologia pode aumentar a área ativa dos polímeros favorecendo a transferência de cargas pelo material. Na Figura 12 b, o crescimento tridimensional do filme P3OT pode ser caracterizado como grãos empacotados, consistindo em regiões com altas concentrações do material contendo espaços vazios, o que resulta em superfícies heterogêneas, com menor área ativa,

não favorecendo tanto a transferência de cargas quando os filmes P3MT e CP3(MT-OT). [CERVANTES et al., 2014].

Nguyen *et al.* (2007) verificaram que o aumento do tamanho da cadeia alquil dos P3ATs pode ocasionar o aumento da rugosidade da superfície ocasionando na diminuição da eficiência de CSPs.

Batista et al. (2019) estudaram a rugosidade média quadrática (RMS) das interfaces entre P3HT e PEDOT:PSS/P3HT depositados em substrato de ouro. O P3HT depositado sobre o ouro apresentou RMS de 11,63 nm e, com a deposição prévia do PEDOT:PSS a RMS apresentada foi de 18,00 nm, apresentando um aumento de apenas 6,37 nm na RMS da interface com a adição do PEDOT:PSS, indicando que este é depositado de forma uniforme sobre o substrato.

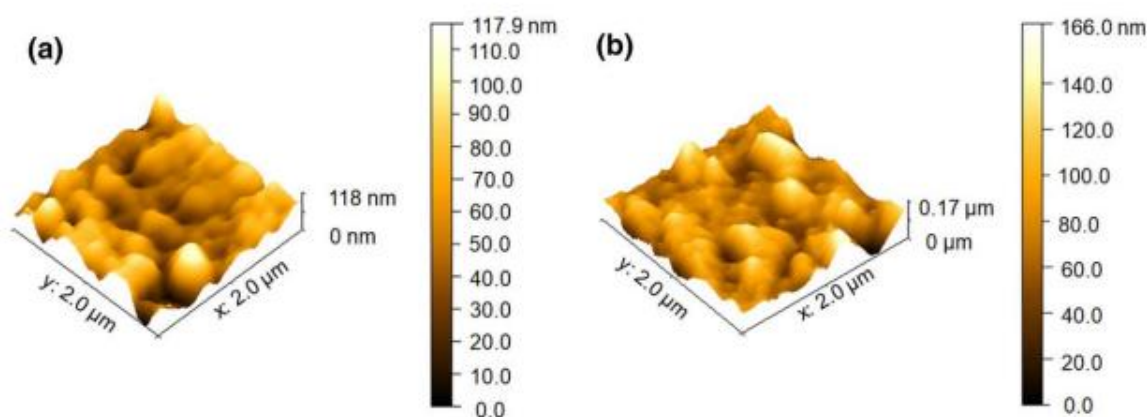


Figura 13 – Imagem topográfica em 3D obtida por Microscopia de Força Atômica (AFM) para as interfaces: (a) Au/P3HT e (b) Au/PEDOT:PSS/P3HT.

(FONTE: BATISTA et al., 2019).

3.3 ESPECTROELETROQUÍMICA

Espectroeletroquímica consiste em aliar uma técnica espectroscópica a uma técnica eletroquímica, de modo a atribuir o sinal elétrico obtido pela técnica eletroquímica a partir do resultado obtido pela técnica espectroscópica.

Bento et al. (2015) verificaram em seu trabalho que ao aplicar diferentes potenciais nos sistemas ITO/P3MT e ITO/P3OT, ocorreu o deslocamento do ângulo de fase, como pode ser observado na Figura 14 a e b respectivamente.

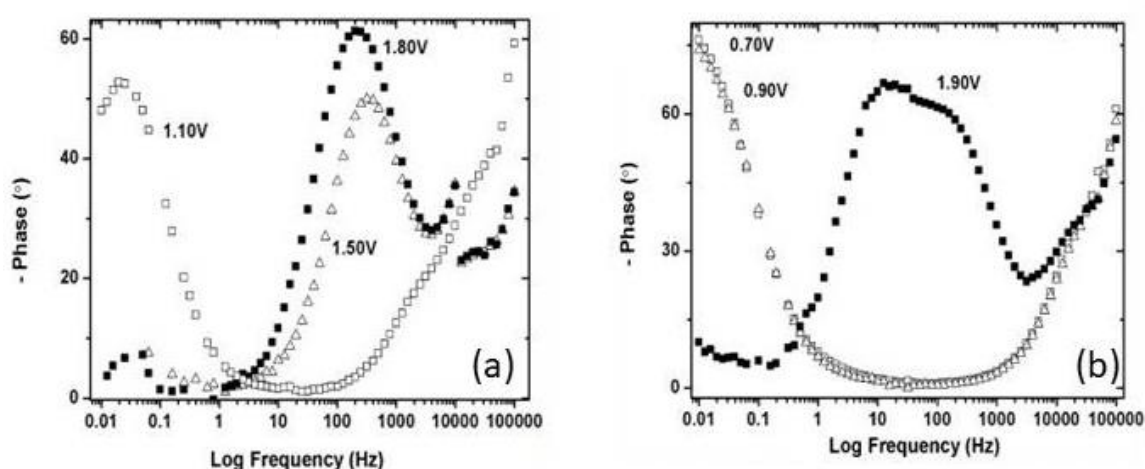


Figura 14. Diagramas de Bode-fase para os sistemas (a) ITO/P3MT e (b) ITO/P3OT.

(FONTE: BENTO et al., 2015).

Em ambas as Figuras 14a e 14b, observou-se que ao aplicar menores potenciais (1,10 V em 14a, 0,7 e 0,9 V em 14b), o ângulo de fase apresenta-se em região de mais baixa frequência (0,01-0,10 Hz) e, ao aplicar maiores potenciais (1,5 e 1,8 V em 14a e 1,9 V em 14b) o ângulo de fase desloca-se para regiões de mais alta frequência (regiões maiores que 0,10 Hz). Para atribuir o ângulo de fase observado à estabilização estrutural dos P3ATs, foram obtidos os espectros Raman para os mesmos sistemas, representados nas Figuras 15a e 15b, cujos potenciais aplicados são respectivamente 1,8 e 1,9 V.

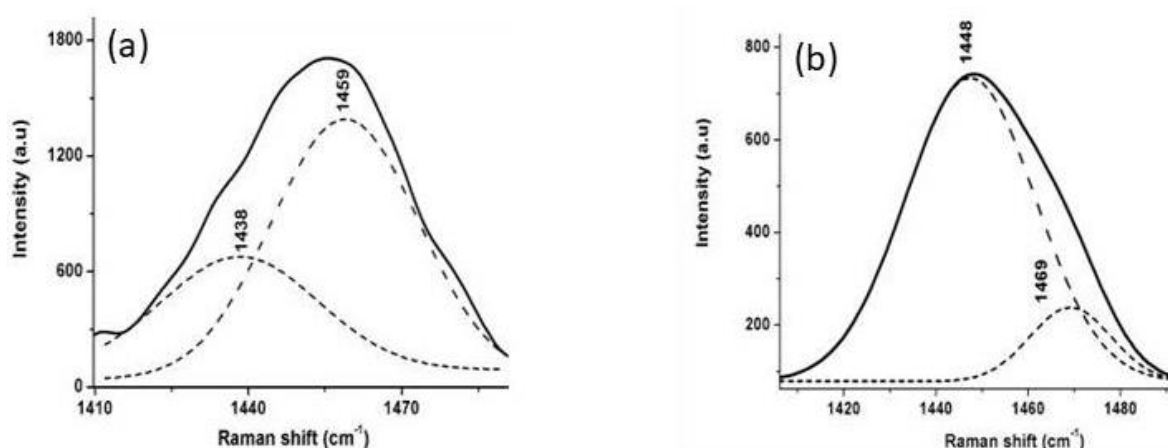


Figura 15. Espectros Raman in-situ deconvoluído com aplicação de 1,8 e 1,9 V respectivamente para (a) ITO/P3MT e (b) ITO/P3OT. (FONTE: BENTO et al., 2015).

Foi observado na deconvolução apresentada na Figura 15a uma banda em 1438 cm^{-1} e uma em 1459 cm^{-1} que, para o P3MT depositado em ITO, são referentes aos segmentos aromático e dicátion respectivamente. Na Figura 15b, foram observadas bandas em 1448 cm^{-1} e 1469 cm^{-1} correspondentes aos segmentos dicátion e radical-cátion respectivamente no P3OT depositado em ITO, deste modo, as bandas mais intensas presentes no espectro Raman in-situ para os maiores valores de potenciais indicam que o segmento estabilizado no sistema é o segmento dicátion. De maneira semelhante, o espectro Raman dos filmes com menor potencial aplicado pode ser atribuído aos segmentos radical cátion. [BENTO et al., 2015].

Assim, a partir da espectroeletróquímica, pode-se atribuir que nos diagramas de Bode-fase, os ângulos de fase em regiões de mais baixa frequência (0,01-0,1 Hz) são característicos do segmento radical cátion e os ângulos de fase em regiões de mais alta frequência (maiores que 0,1 Hz), são característicos do segmento dicátion.

4 EFEITOS NA EMISSÃO DE DIFERENTES INTERFACES FORMADAS POR POLI(3-METILTIOFENO) E POLI(3-OCTILTIOFENO): UM ESTUDO DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA E ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINESCÊNCIA.

4.1 INTRODUÇÃO

Considerada como uma etapa a ser mais bem explorada para a construção de células fotovoltaicas orgânicas, OPCs, eficientes, a interface dos polímeros semicondutores com o substrato condutor tem tido um papel fundamental nesses estudos devido as propriedades de transporte de carga [THERÉZIO et al., 2011]. Dentre esses polímeros, os poli(3-alkiltiofenos), P3ATs, tem sido avaliado também em relação a estabilidade estrutural dos segmentos presentes nas cadeias poliméricas dos P3ATs [FENG et al., 2007; BENTO et al., 2012; SANTANA et al., 2013; KOIZUMI et al., 2005].

Geralmente, para melhorar a eficiência dos dispositivos orgânicos, tem sido utilizado o poli(3,4-etilenodioxítiofeno) dopado com poli(4-estirenosulfonato), PEDOT:PSS na interface entre o óxido de índio dopado com estanho, ITO, e P3ATs, como uma camada facilitadora para melhorar a injeção de buracos em OPCs [BENTO et al., 2012; ZHANG et al., 2007; BAIBARAC et al., 1998; MAIA et al., 2013; BENTO et al., 2015; BENTO et al., 2014; RENZI et al., 2017]. Mas comumente essa interface pode ser fragilizada por um processo de ataque ácido sobre a superfície do ITO, devido a natureza química do PEDOT:PSS [DE JONG et al., 2000].

Com o objetivo de estabelecer uma interface mais estável em condições ambiente, uma das alternativas pode ser o emprego de materiais entre os polímeros P3ATs. Bento *et al.* (2015) estudaram as propriedades eletroquímicas dos filmes de P3ATs, homopolímeros e blendas, preparados em condições ambientes. As misturas dos polímeros foram obtidas eletroquimicamente por uma solução 1:1 (v/v) dos monômeros. Os diagramas de Bode-fase, obtidos por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, EIE, foram fundamentais para indicar a influência de diferentes processos de transferência de carga na condutividade de cada sistema. Da mesma forma, De Santana *et al.* (2013) verificaram que a temperatura de síntese e a natureza do eletrólito mostraram-se variáveis importantes para compreender a

estabilidade dos segmentos na matriz polimérica, considerando a síntese eletroquímica dos P3ATs.

Com a finalidade de verificar as propriedades óticas desses materiais, Batista *et al.* (2018) verificaram a partir da Espectroscopia de fotoluminescência (PL) com resolução temporal que os diferentes segmentos estabilizados na matriz polimérica dos P3ATs implicam em diferenças nos tempos de decaimento da emissão e suas contribuições, em que o aumento em contribuições de emissões mais rápidas e a diminuição do tempo de decaimento da emissão indicam a formação de segmentos que facilitam o transporte de energia entre as cadeias. Os máximos de absorção para o P3MT e P3OT são, respectivamente, nas regiões de 486 e 450 nm [*Bento et al.*, 2013].

Neste trabalho foram sintetizadas eletroquimicamente copolímeros entre poli(3-metiltiofeno) e poli(3-octiltiofeno), P3MT e P3OT, respectivamente, obtidos da mistura 1:1 (v/v) dos monômeros 3-metiltiofeno e 3-octiltiofeno sobre eletrodo de platina, denominado de Pt/P3MT:P3OT, em eletrólito de perclorato de lítio e acetonitrila (LiClO₄-ACN) e mantendo a temperatura constante de 18 °C. Também foram obtidos os filmes por camadas, formados a partir de soluções contendo os monômeros e previamente depositadas sobre a platina para gerarem as interfaces denominadas Pt/P3MT/P3OT e Pt/P3OT/P3MT.

As interfaces assim estabelecidas foram estudadas com o objetivo de acompanhar a estabilidade estrutural desses materiais após o tempo de preparo, reservados em condições ambientes para essa avaliação. Foram realizadas as caracterizações desses sistemas por EIE, acompanhando a presença dos segmentos radical cátion e dicátion nas interfaces como preparadas e em função do tempo, possibilitando o monitoramento do equilíbrio presente entre os segmentos, além do estudo óptico dos sistemas por espectroscopia de Fotoluminescência, e as medidas do tempo de decaimento da fotoluminescência para a discussão de possíveis efeitos na emissão destes materiais como preparadas.

4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

4.2.1 Reagentes

Os monômeros, 3-metiltiofeno (C_5H_6S), 3-MT, e 3-octiltiofeno ($C_{12}H_{20}S$), 3-OT, com 99% de pureza foram obtidos da Sigma-Aldrich. Como eletrólito de suporte foi utilizado perclorato de lítio ($LiClO_4$) com 99% de pureza, fornecido pela AcrosOrganics e como solvente acetonitrila (CH_3CN), ACN, obtida da JT Baker com pureza de 99,5 %, grau HPLC. Todos os reagentes foram utilizados como recebidos para o preparo das soluções eletrolíticas.

4.2.2 Síntese Eletroquímica

Todos os filmes deste estudo foram sintetizados eletroquimicamente por Cronoamperometria em um potenciostato AutoLab PGSTAT 302 N sob eletrodo de Pt, sendo o arranjo experimental descrito em trabalhos anteriores [BENTO,2012; CERVANTES, 2012; BENTO, 2013] mantendo a temperatura em 18 °C ou sem controle de temperatura ambiente. As características da curva corrente-tempo podem ser observadas em trabalho prévio [MAIA et al., 2013]. Os resultados foram reproduzíveis, considerando que as condições de síntese foram monitoradas e os resultados foram apresentados após análise em triplicata.

Para os homopolímeros P3MT e P3OT e os filmes em camadas Pt/P3MT/P3OT e Pt/P3OT/P3MT foram aplicados o potencial de 1,70 V por 120 s e para o copolímero o potencial de 1,70 V por 240 s, utilizando uma solução de $LiClO_4$ 0,100 mol L⁻¹ em ACN contendo os monômeros nas concentrações de 0,035 mol.L⁻¹ para o 3-MT e 0,040 mol L⁻¹ para o 3-OT. Após o preparo das interfaces, nas diferentes condições, estes foram deixados em condições ambientes para posterior análise nos tempos determinados.

4.2.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

As análises de EIE foram realizadas em potenciostato AutoLab PGSTAT 302 N com módulo de impedância FRAM32, variando a frequência de 100 kHz a 0,01 Hz. Os potenciais de estabilização em circuito aberto (E_{oc}) foram

atingidos quando o E_{oc} permaneceu constante ± 5 mV durante 30 min, tempo esse necessário para se atingir o estado estacionário em que a corrente permaneceu constante.

4.2.4 Espectroscopia de Fotoluminescência e Tempo de Decaimento da Fotoluminescência

Os filmes foram caracterizados opticamente usando um laser de diodo de 457 nm para excitação de fotoluminescência (PL). Os resultados foram gravados usando um espectrômetro Ocean Optics USB2000+. O tempo de decaimento de fotoluminescência foi medido em FluoTime 200 (PicoQuant), que realiza a contagem de fótons individuais correlacionada ao tempo (TCSPC). O equipamento incorpora um detector de microcanais (MCP) e um laser de 440 nm pulsado a 10 MHz foi utilizado para detecção. A resolução de tempo do sistema foi de 50 ps, com faixa de detecção de 500 nm a 700 nm.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.3.1 Caracterização das interfaces por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Na Figura 16 foram apresentados os Diagramas de Bode-Fase referentes ao homopolímero Pt/P3MT e Pt/P3OT em 0.100 mol L^{-1} $\text{LiClO}_4\text{-ACN}$ em função do tempo após a síntese e realizado em potencial de circuito aberto (OCP) a 18°C .

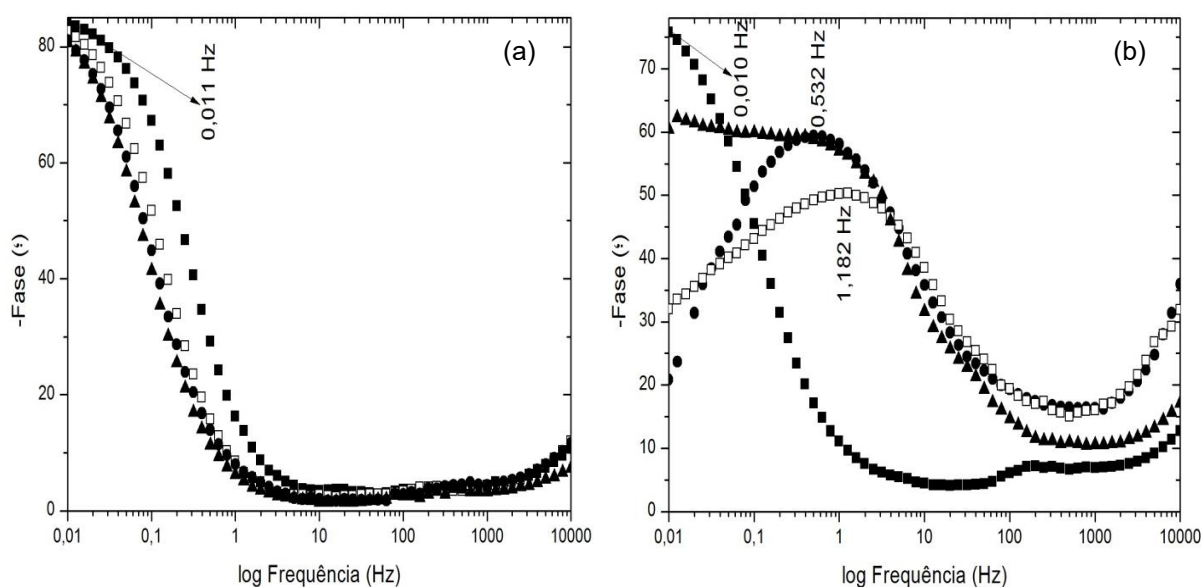


Figura 16. Diagramas de Bode-Fase em OCP obtidos para o sistema (a) Pt/P3MT e (b) Pt/P3OT nos tempos: (■) como preparado, (□) após 24h, (●) após 48h e (▲) após 96 h sintetizados a 18°C .

Para a discussão desses resultados, foram considerados os resultados publicados por Bento *et al.* (2015), conforme descrito no item 3.3.

Foi observado nos diagramas apresentados na Figura 16a que o homopolímero Pt/P3MT apresentou estabilização da fase de condução polarônica, referente ao segmento radical cátion durante todos os tempos avaliados, com ângulo de fase observada em regiões de mais baixa frequência (0,011 Hz).

Por outro lado, para o sistema Pt/P3OT ocorreram variações com o tempo. Na Figura 16b pode ser verificado no diagrama que o filme como preparado favorece a estabilização do segmento radical cátion, com fase em torno de 0,010 Hz. Para os demais tempos, foi possível observar o deslocamento do ângulo de fase para a região de mais alta frequência (0,532 e 1,182 Hz), atribuídos à estabilização da fase

de condução bipolarônica, referente aos segmentos dicátion formados pelo efeito de desdopagem natural [KOIZUMI et al., 2005].

Considerando os mesmos argumentos utilizados anteriormente, foram estudados os efeitos de diferentes formas de deposição e da temperatura na estabilização dos segmentos radical cátion nos filmes formados pelas interfaces na forma de copolímero (Pt/P3MT:P3OT) e em camadas (Pt/P3MT/P3OT e Pt/P3OT/P3MT), após a síntese em função do tempo.

Nas Figuras 17 a e b foram apresentados os diagramas de Bode-Fases do sistema Pt/P3MT:P3OT em 0,100 mol L⁻¹ LiClO₄-ACN sem e com o controle de temperatura na síntese, respectivamente, em função do tempo após a síntese da copolímero e em OCP.

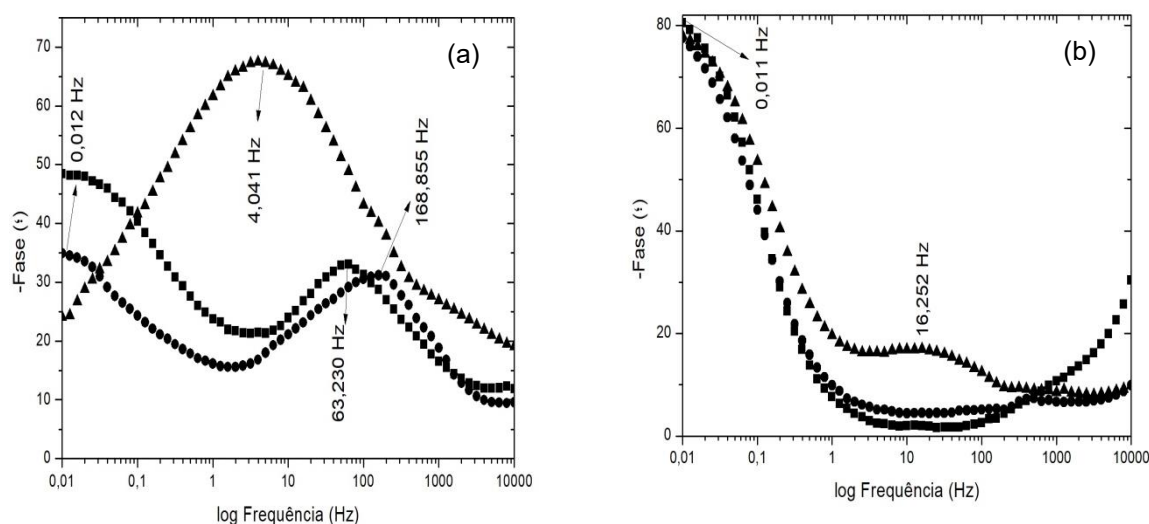


Figura 17. Diagramas de Bode-Fase em OCP obtidos para o sistema Pt/P3MT:P3OT (a) sem controle de temperatura na síntese e (b) síntese realizada em 18 °C, nos tempos: (■) como preparado, (●) após 48h e (▲) após 96h.

Na Figura 17a foi observado nos diagramas de Bode-Fase do sistema como preparado Pt/P3MT:P3OT, mas sintetizado sem controle de temperatura, a coexistência de ângulos de fase em região de mais baixa e mais alta frequência (0,012 e 63,230 Hz, respectivamente), indicando a presença das conduções polarônica e bipolarônica, referente aos segmentos radical cátion e dicátion respectivamente. Este comportamento se repete 48h após a síntese, com a diminuição do ângulo de fase referente aos segmentos radical cátion em virtude do deslocamento natural do equilíbrio de radical cátion para dicátion. Após 96h da

síntese, observa-se a estabilização da condução bipolarônica, com ângulo de fase em 4,041 Hz.

Nos Diagramas de Bode-Fase do copolímero Pt/P3MT:P3OT sintetizada em 18 °C, Figura 17b, foi possível observar desde como preparado até 96 h, a predominância da fase referente a condução polarônica, em região de baixa frequência (0,011 Hz), indicando estabilização do segmento radical cátion neste sistema. Foi verificado também após 96 h, a presença de uma segunda fase em região de mais alta frequência (16,252 Hz), indicando a presença da condução bipolarônica, justificada pelo início de um deslocamento do equilíbrio dos segmentos radical cátion para dicátion.

Nas Figuras 18a e 8b foram apresentados os diagramas de Bode-Fase referentes à interface em camadas, para o sistema Pt/P3MT/P3OT sem e com controle de temperatura na síntese respectivamente, gerados previamente em 0,100 mol L⁻¹ LiClO₄-ACN. Esses foram acompanhados em função do tempo após a síntese e em OCP.

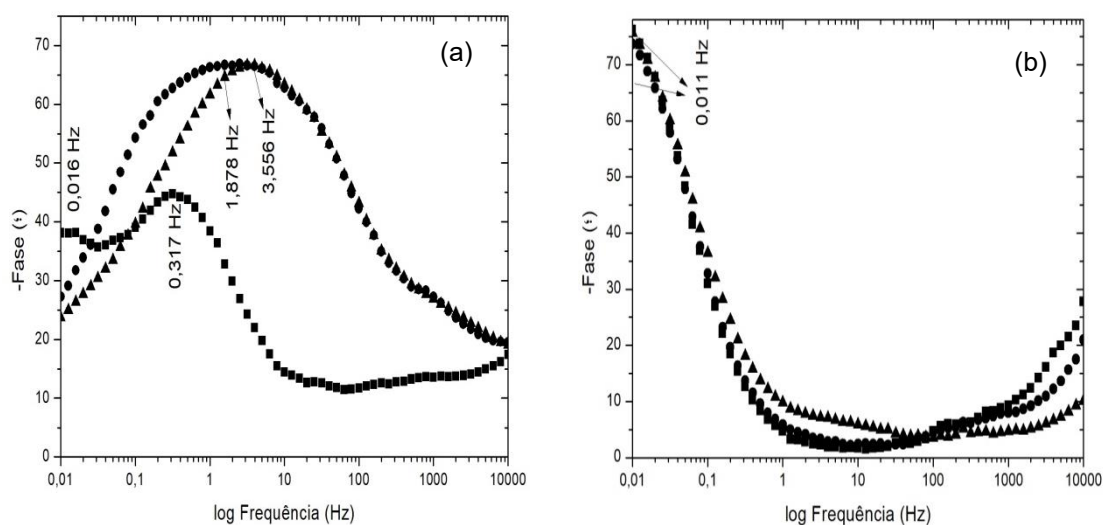


Figura 18. Diagramas de Bode-Fase em OCP obtidos para o sistema Pt/P3MT/P3OT (a) sem controle de temperatura na síntese (b) síntese em 18 °C, nos tempos: (■) como preparado, (●) após 48h e (▲) após 96h.

Nos diagramas de Bode-Fase apresentado na Figura 18a, referentes ao sistema em camadas Pt/P3MT/P3OT sintetizado sem controle de temperatura, foi possível observar após o preparado, a coexistência de ângulos de fase em 0,016 e 0,317 Hz, referentes às conduções polarônica e bipolarônica, respectivamente,

indicando que logo após a síntese o sistema em camadas estabiliza ambos os segmentos radical cátion e dicátion. Após 48 e 96h da síntese, o ângulo de fase foi deslocado para 1,878 e 3,556 Hz respectivamente, indicando a maior estabilização dos segmentos dicátion com o tempo devido à desestabilização natural dos segmentos radical cátion.

Na Figura 18b, com o sistema Pt/P3MT/P3OT sintetizado com temperatura controlada de 18 °C, foi possível verificar a estabilização dos ângulos de fase em região de baixa frequência (0,011 Hz) referentes à condução polarônica desde como preparado até 96 h após a síntese, devido a estabilização dos segmentos radical cátion durante todo o período de análise.

Na sequência desse estudo, foram alteradas as posições de preparo das camadas, com o objetivo de conhecer melhor as interfaces formadas por estes polímeros.

Nas Figuras 19 a e b foram representados os Diagramas de Bode-Fase referentes ao sistema Pt/P3OT/P3MT, sem e com controle de temperatura na síntese respectivamente, em 0,100 mol L⁻¹ LiClO₄-ACN em função do tempo após a síntese e realizado em OCP.

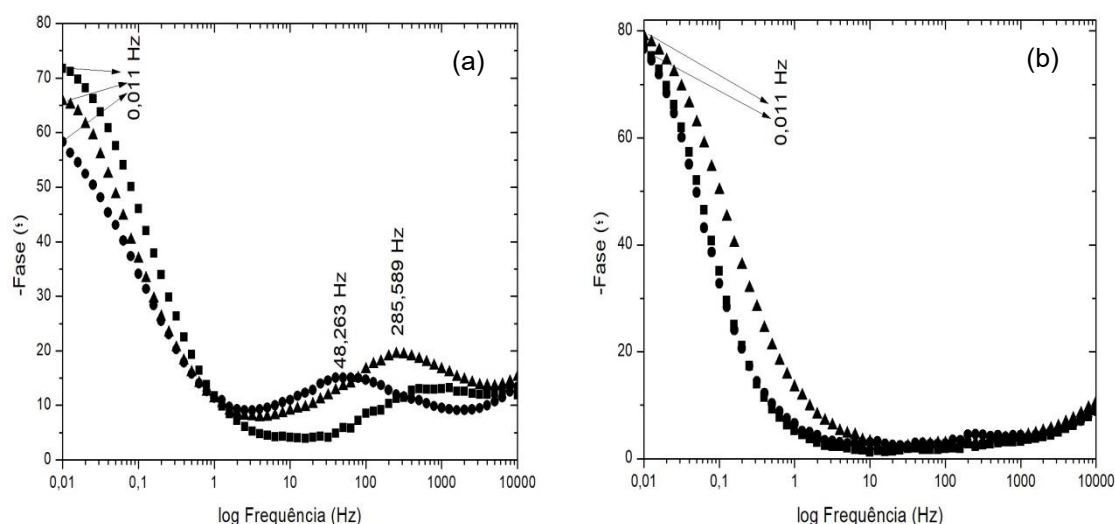


Figura 19. Diagramas de Bode-Fase em OCP obtidos para o sistema Pt/P3OT/P3MT (a) sem controle de temperatura na síntese e (b) síntese em 18 °C, nos tempos: (■) como preparado, (●) após 48h e (▲) após 96h.

Na Figura 19a, foi verificado que após a síntese no sistema como preparado ocorreu a estabilização dos segmentos radical cátion para o sistema Pt/P3OT/P3MT

sem controle de temperatura e que após 48 e 96h da síntese, a presença do ângulo de fase em região de mais alta frequência (48,263 e 285,589 Hz, respectivamente) indicaram o início do deslocamento do equilíbrio dos segmentos radical cátion para dicátion.

Já para o sistema Pt/P3OT/P3MT com temperatura da sala a 18 °C na síntese, apresentado na Figura 19b, foi observada a estabilização do ângulo de fase em região de mais baixa frequência (0,011 Hz) desde como preparado até 96 h após a síntese, comprovando que essa condição de síntese foi favorável a estabilização dos segmentos radical cátion ao longo período analisado.

Desta forma, foi possível verificar em todos os sistemas Pt/P3MT:P3OT, Pt/P3MT/P3OT e Pt/P3OT/P3MT o efeito da temperatura na estabilização das estrutura dos segmentos quinônicos nos filmes, em que os filmes sintetizados com temperatura controlada de 18 °C estabilizaram os segmentos radical cátion por maiores períodos de tempo, enquanto que os filmes sintetizados sem o controle de temperatura apresentaram rápida desestabilização destes segmentos.

Foram verificados também que alguns filmes como Pt/P3MT:P3OT e Pt/P3MT/P3OT apresentaram coexistência dos segmentos radical cátion e dicátion, já nos filmes como preparados e os sistemas com temperatura controlada apresentaram estabilização dos segmentos radical cátion por 48 h no copolímero e por 96 h nos sistemas em camadas, indicando que o controle da temperatura na síntese é uma variável importante na estabilidade dos segmentos radical cátion na matriz polimérica dos P3ATs.

Além do efeito da temperatura, a forma de deposição dos filmes influenciou na estabilização dos segmentos radical cátion, em que os filmes sintetizados em camadas estabilizaram estes segmentos por mais tempo, visto que a camada mais próxima ao eletrodo de platina atua como camada indutora, favorecendo a permanência dos segmentos radical cátion na camada mais externa ao eletrodo de platina; deste modo, foi possível observar a maior estabilização dos segmentos radical cátion por maiores períodos de tempo nos filmes em camadas do que nos homopolímeros e nos copolímeros, tanto com quanto sem o controle de temperatura.

4.3.2 Caracterização óptica das interfaces por Espectroscopia de Fotoluminescência (PL) e tempo de decaimento da Fotoluminescência

Após a caracterização elétrica das interfaces estudadas, foram realizadas medidas da fotoluminescência (PL) e fotoluminescência resolvida no tempo, a fim de realizar a caracterização óptica dos sistemas. Desta forma, buscou-se verificar a potencialidade da incorporação dessas interfaces em dispositivos, que podem intensificar a emissão de radiação mesmo para filmes finos, geralmente empregados nesses sistemas.

Na Figura 20 foi apresentado o espectro de PL para o filme de Pt/P3MT:P3OT.

Intensidade (U.A.)

Comprimento de onda (nm)

Figura 20 - Espectro de PL para o filme de Pt/P3MT:P3OT.

Para os resultados do espectro de PL para o filme de Pt/P3MT:P3OT (Figura 20), foram verificadas emissões alargadas e pouco intensas, possivelmente formadas com as contribuições de três segmentos na matriz do P3AT: a quinônica, de maior energia, em torno de 550 nm, a aromática, em torno de 570 nm e a semiquinônica, de menor energia, que se estende de 595 nm até 700 nm [BENTO et al., 2012; BATISTA et al., 2019].

Foram realizadas as medidas de fotoluminescência resolvida no tempo, avaliando o tempo de decaimento de emissão dos filmes compostos pelos homopolímeros (Pt/P3MT, Pt/P3OT), para os filmes em camadas contendo os dois polímeros em estudo (Pt/P3OT/P3MT, Pt/P3MT/P3OT) e para os filmes preparados

como copolímeros (Pt/P3MT:P3OT) sintetizados com o controle da temperatura da sala em 18 °C. O estudo dos tempos de decaimento considera, além das estruturas e suas emissões, os mecanismos das emissões. Os resultados dos tempos de decaimento (τ) e de suas contribuições (%) são apresentados nas Tabelas I a V.

Os dados foram tratados considerando os resultados obtidos anteriormente, onde foi observado que o aumento na quantidade das cadeias de maior energia presente no material deve conduzir a uma diminuição nos tempos de emissão, tanto no caso das cadeias mais isoladas (τ_1) (mais lento), quanto para os aglomerados, onde a transferência de energia é facilitada (τ_2) [DOS REIS et al., 2011; RENZI et al., 2017].

Na Tabela I são apresentados os tempos de decaimentos e as % de contribuição para os filmes de Pt/P3MT e Pt/P3OT, caracterizados logo após o preparo.

Tabela I - Tempos de decaimento de emissão e % de contribuição dos decaimentos para os filmes Pt/P3MT, Pt/P3OT como preparados.

Pt/P3MT	τ_1 (ns)	%τ_1	τ_2 (ns)	%τ_2	τMédio (ns)
550 nm	2,77 ± 0,08	84%	0,439 ± 0,043	16%	2,387
570 nm	2,54 ± 0,11	84%	0,328 ± 0,043	16%	2,182
595 nm	2,63 ± 0,21	81%	0,422 ± 0,078	19%	2,220
Pt/P3OT	τ_1 (ns)	%τ_1	τ_2 (ns)	%τ_2	τMédio (ns)
550 nm	1,17 ± 0,06	50%	0,189 ± 0,011	50%	0,679
570 nm	1,69 ± 0,04	54%	0,310 ± 0,011	46%	1,062
595 nm	1,97 ± 0,03	58%	0,387 ± 0,011	42%	1,306

Dos resultados obtidos para os filmes Pt/P3MT e Pt/P3OT, de forma geral, considerando as emissões relativas aos segmentos quinônicos (550 nm), aromáticos (570 nm) e semiquinônicos (595 nm), foi verificado para o filme Pt/P3MT uma maior contribuição dos decaimentos relativos aos tempos mais lentos (τ_1), de 84% e 81%, característico de cadeias bem isoladas entre si, onde o transporte de energia é desfavorecido [Renzi et al., 2017]. Para o filme de Pt/P3OT, os segmentos presentes apresentaram contribuições mais próximas para os decaimentos relativos aos

tempos lento (τ_1) e rápido (τ_2) (entre 42 e 58%). Sendo assim, foi observada uma emissão mais rápida através das estruturas de P3OT, tanto em relação aos tempos obtidos das componentes, como em termos de contribuições para emissão total, indicando que no filme de P3OT as cadeias não se apresentam tão isoladas entre si no tempo como preparado. Esses resultados justificam os tempos médios obtidos em função da intensidade de emissão, tendo o P3OT um decaimento médio aproximadamente 2 vezes mais rápido do que o P3MT.

Na Tabela II são apresentados os tempos de decaimentos e as % de contribuição para os filmes de Pt/P3MT e Pt/P3OT, caracterizados 96 h após o preparo.

Tabela II - Tempos de decaimento de emissão e % de contribuição dos decaimentos para os filmes Pt/P3MT, Pt/P3OT 96 h após o preparo.

Pt/P3MT 96 h	τ_1 (ns)	%τ_1	τ_2 (ns)	%τ_2	τMédio (ns)
550 nm	1,37 ± 0,12	35%	0,210 ± 0,008	65%	0,621
570 nm	1,22 ± 0,09	46%	0,177 ± 0,007	54%	0,661
595 nm	1,20 ± 0,04	51%	0,236 ± 0,007	49%	0,726
Pt/P3OT 96 h	τ_1 (ns)	%τ_1	τ_2 (ns)	%τ_2	τMédio (ns)
550 nm	1,66 ± 0,04	61%	0,241 ± 0,012	39%	1,102
570 nm	1,55 ± 0,05	60%	0,221 ± 0,011	40%	1,020
595 nm	1,21 ± 0,06	47%	0,182 ± 0,009	53%	0,663

No caso do P3OT fica evidente a desdopagem dos segmentos semiquinônicos e a posterior formação das estruturas quinônicas. Tal processo se evidencia com a diminuição das componentes mais rápidas (τ_2) da estrutura como um todo, com as contribuições rápidas dos segmentos semiquinônicos indo de 0,387 ns (42%) para 0,182 ns (53%), que agora passam a existir em menor quantidade no material. Da mesma forma, os segmentos quinônicos demonstram um aumento bem característico em seu τ médio o qual passa de 0,679 para 1,102 ns, indicando, como anteriormente reportado, uma diminuição na transferência de energia entre estas estruturas, que agora passam a existir em maior quantidade no material. Para o

P3MT, embora tenhamos obtido uma boa estabilidade de fase (Fig. 16a), temos um comportamento bem distinto no que se refere ao comportamento de emissão desta estrutura. O comportamento geral dela se evidencia com uma diminuição global em torno de três vezes no $\tau_{\text{Médio}}$ para todos os picos de emissão, demonstrando a existência de um ou mais mecanismos que estejam favorecendo a transferência de energia entre as cadeias deste composto. Neste caso o desestrangulamento dos segmentos semiquinônicos pode ser o responsável ao menos por uma parte deste processo. Isso porque anteriormente, com o filme como preparado (0h) havia uma descontinuidade tão grande para os segmentos semiquinônicos, que estes acabam se isolando uns dos outros, mesmo existindo em grande quantidade na estrutura. Com a desdopagem destas estruturas e a consequente formação dos segmentos quinônicos, passamos a ter uma interação facilitada entre todas as estruturas.

Nas Tabelas III e IV são apresentados os tempos de decaimentos e as % de contribuição para os filmes de Pt/P3OT/P3MT e Pt/P3MT/P3OT, caracterizados logo após o preparo.

Tabela III - Tempos de decaimento de emissão e % de contribuição dos decaimentos para os filmes Pt/P3OT/P3MT e Pt/P3MT/P3OT

Pt/P3OT/P3MT Camadas	τ_1 (ns)	%τ_1	τ_2 (ns)	%τ_2	$\tau_{\text{Médio}}$ (ns)
550 nm	1,11 ± 1,00	2%	0,255 ± 0,037	98%	0,273
570 nm	0,85 ± 1,96	15%	0,228 ± 0,059	85%	0,323
595 nm	1,74 ± 2,96	25%	0,285 ± 0,074	75%	0,640
Pt/P3MT/P3OT Camadas	τ_1 (ns)	%τ_1	τ_2 (ns)	%τ_2	$\tau_{\text{Médio}}$ (ns)
550 nm	-	-	0,166 ± 0,007	100%	0,166
570 nm	0,703 ± 0,120	19%	0,127 ± 0,006	81%	0,236
595 nm	0,877 ± 0,006	47%	0,153 ± 0,006	53%	0,493

Tabela IV - Tempos de decaimento de emissão e % de contribuição dos decaimentos para os filmes Pt/P3OT/P3MT e Pt/P3MT/P3OT 96 h após o preparo.

Pt/P3OT/P3MT Camadas	τ_1 (ns)	%τ_1	τ_2 (ns)	%τ_2	τMédio (ns)
550 nm	1,66 ± 0,06	56%	0,299 ± 0,017	44%	1,068
570 nm	2,10 ± 0,04	61%	0,428 ± 0,017	39%	1,453
595 nm	2,28 ± 0,04	62%	0,487 ± 0,016	38%	1,592
Pt/P3MT/P3OT Camadas	τ_1 (ns)	%τ_1	τ_2 (ns)	%τ_2	τMédio (ns)
550 nm	1,99 ± 0,06	66%	0,384 ± 0,023	34%	1,438
570 nm	1,83 ± 0,06	67%	0,349 ± 0,023	33%	1,375
595 nm	1,39 ± 0,07	71%	0,293 ± 0,023	29%	1,063

Nota-se, a partir dos resultados apresentados na Tabela III, que ambas as configurações de camadas provocaram mudanças drásticas no que se refere às emissões dos filmes depositados sobre a Pt. Os tempos de decaimento obtidos para os filmes como preparados (0 h) ficaram muito abaixo daqueles apresentados pelos homopolímeros, tanto após o preparo, como também com o passar do tempo (Tabelas I e II). Apesar de observarmos componentes mais lentas, evidencia-se neste caso a emissão rápida, principalmente no que se refere à emissão dos seguimentos quinônicos (98 – 100%). Tal fato pode ser explicado pela grande quantidade destas estruturas no filme, porém, diferentemente do que havíamos observado anteriormente, no caso das multicamadas temos uma maior quantidade de segmentos semiquinônicos, além de uma transferência de energia facilitada entre estas estruturas, possivelmente em decorrência da deposição em camadas. Além disso, pode ser observado que a velocidade de emissão sofreu alterações quanto ao polímero depositado na superfície do material, sendo a resposta muito maior no caso da camada de P3OT mais externa.

Analisando esses resultados, pode-se dizer que, assim como no caso dos polímeros isolados dos filmes como preparados, quando temos a camada de P3OT na superfície (Pt/P3MT/P3OT), observamos um tempo de emissão menor, como esperado, diante a resposta do material isolado. O diferencial neste caso é que quando há a presença da camada inferior de P3MT, temos um favorecimento das emissões rápidas das estruturas presentes no filme, o que demonstra uma melhor

migração de energia no sistema e conseqüentemente uma diminuição do τ .

Em relação ao comportamento com o passar do tempo, novamente podemos observar mudanças nas características do filme. Como esperado, e assim como discutido anteriormente, ocorre a desdopagem dos segmentos semiquinônicos e a conseqüente formação dos quinônicos. Tal comportamento se evidencia com o aumento no tempo de emissão das estruturas quinônicas $\tau_{\text{Médio}}$ influenciado pelo drástico aumento nas contribuições longas, relativas ao desfavorecimento no transporte de energia ocasionado por estas estruturas. Neste caso em especial, como temos uma maior interação entre as duas camadas poliméricas, não temos uma situação muito bem caracterizada para os tempos dos segmentos semiquinônicos.

Por fim, foram analisadas os copolímeros Pt/P3MT:P3OT, os resultados foram apresentados na Tabela V, com os tempos de decaimento e as % de contribuição para os filmes de Pt/P3MT:P3OT como preparados e 96h após preparo.

Tabela V - Tempos de decaimento de emissão e % de contribuição dos decaimentos para os filmes Pt/P3MT:P3OT como preparados e 96 h após preparo.

Pt/P3MT : P3OT 0 h	τ_1 (ns)	%τ_1	τ_2 (ns)	%τ_2	$\tau_{\text{Médio}}$ (ns)
550 nm	0,193 ± 0,006	93%	0,024 ± 0,008	7%	0,182
570 nm	0,189 ± 0,006	92%	0,023 ± 0,006	8%	0,176
595 nm	0,228 ± 0,007	90%	0,034 ± 0,007	10%	0,208
Pt/P3MT : P3OT 96 h	τ_1 (ns)	%τ_1	τ_2 (ns)	%τ_2	$\tau_{\text{Médio}}$ (ns)
550 nm	1,44 ± 0,06	57%	0,175 ± 0,009	43%	0,896
570 nm	1,41 ± 0,06	55%	0,160 ± 0,009	45%	0,850
595 nm	1,30 ± 0,06	53%	0,152 ± 0,008	47%	0,763

Para os resultados da interface Pt/P3MT:P3OT, podemos observar que houve diferenças expressivas em relação aos diferentes tempos de decaimento. Para o filme como preparado, temos duas componentes no decaimento, porém agora, não mais falamos sobre uma componente mais lenta (> 800 ps) e uma rápida (~ 200 ps). Neste caso observamos somente a componente rápida, com a presença de uma segunda componente muito rápida, além da capacidade de avaliação do equipamento (< 40 ps). Desta forma, o que observamos é a emissão rápida de todos os segmentos do copolímero, caracterizando uma facilitada transferência de energia estes. Neste caso novamente podemos observar que o passar do tempo acarreta mudanças estruturais dos segmentos que compõe a copolímero em virtude da desdopagem natural dos segmentos semiquinônicos em virtude da formação dos segmentos quinônicos e aromáticos, evidenciados pelo aumento no $T_{\text{médio}}$, caracterizado em especial pelo surgimento das componentes mais lentas nos filmes após 96 h do preparo. A maior contribuição da componente de emissão lenta (τ_1) (53 a 57%) indica que o início da formação dos segmentos quinônicos na matriz polimérica desfavorece o transporte de energia nestes sistemas, inclusive para o segmentos semiquinônicos remanescentes na matriz polimérica.

5 CONCLUSÕES

Considerando que a deposição da camada de P3MT sobre o P3OT, previamente depositado sobre a Pt, ou vice-versa, que ocorre no potencial de +1.70 V, pode indicar que a presença dos segmentos radical cátion estejam compondo preferencialmente a matriz polimérica em ambos os filmes preparados em camadas. E mais, em função do tempo, a estabilidade desses segmentos na camada próxima ao eletrodo de platina, favorece a permanência do radical cátion na camada externa ao eletrodo.

No caso do copolímero Pt/P3MT:P3OT, ocorre uma desestabilização dos segmentos radical cátion para dicátion após longo período, devido a ausência de uma camada indutora para a permanência dos segmentos radical cátion. Assim, as interfaces assim construídas em camadas podem ser uma alternativa para a substituição do poli(3,4-etilenodioxitiofeno)-poli(estirenosulfonato), PEDOT:PSS em OPCs.

Avaliando o efeito da temperatura na síntese, observou-se que os filmes sintetizados em temperatura controlada de 18 °C estabilizaram os segmentos radical cátion por longos períodos de tempo enquanto que os filmes sintetizados sem o controle de temperatura apresentaram desestabilização destes segmentos com o tempo, indicando que o controle de temperatura na síntese é um fator de extrema importância na estabilização dos segmentos radical cátion.

A partir do tempo de decaimento da emissão foi verificado que com o passar do tempo pode-se observar a diminuição da contribuição dos segmentos semiquinônicos e o aumento da contribuição dos segmentos quinônicos nos filmes, exceto no P3MT que apresenta isolamento entre as estruturas como preparadas, que com a desdopagem natural, as estruturas ficam menos isoladas e isto favorece o transporte de energia entre todos os segmentos, inclusive os semiquinônicos ainda presentes na matriz polimérica, como verificado na diminuição no tempo de decaimento da emissão, condizendo com os resultados observados na EIE. Os copolímeros apresentaram maior facilidade no transporte de energia visto que os tempos de decaimento são muito menores que os demais sistemas e, também apresentaram aumento no tempo de emissão 96 h após a síntese, indicando as mudanças estruturais ocorridas devido à desdopagem natural dos segmentos semiquinônicos para quinônicos que implicam no aumento do tempo médio de

decaimento da emissão. Nos sistemas em camadas foi verificado tempo de decaimento muito inferior aos homopolímeros em todos os tempos de análise indicando melhor transporte de energia nos sistemas em camadas com relação aos homopolímeros e, ainda, a ordem de deposição favorece o transporte de energia entre as estruturas, sendo melhor no sistema Pt/P3MT/P3OT, validando os resultados da EIE. Já 96 h após a síntese, observou-se a desdopagem natural dos segmentos semiquinônicos para quinônicos, porém não foi possível realizar a caracterização devido à grande interação entre as duas camadas.

REFERÊNCIAS

ALVES, M. R. A. Estudo físico-químico e eletroquímico de polímeros e copolímeros derivados do tiofeno beta-substituído. 2009. Dissertação (Mestrado em Química), **Universidade Federal de Minas Gerais**, Belo Horizonte.

BAIBARAC, M.; LAPKOWSKI, M.; PRON, A.; LEFRANT, S.; BALTOG, I. J. **Raman Spectrosc.** 29 (1998). [https://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4555\(199809\)29:9%3C825::AID-JRS309%3E3.0.CO;2-2](https://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1097-4555(199809)29:9%3C825::AID-JRS309%3E3.0.CO;2-2).

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R.; *Electrochemical Methods: Fundamentals And Applications*, **Wiley**, New York, 226 (1981).

BATISTA, A. D.; RENZI, W.; DUARTE, J. L.; DE SANTANA, H. J. **Electron. Mater.** 47 (2018). <https://dx.doi.org/10.1007/s11664-018-6550-9>.

BATISTA, A. D.; RENZI, W.; FERNANDES, R. V.; LAURETO, E.; DUARTE, J. L.; DE SANTANA, H. J. **Electron. Mater.** 48 (2019). <https://dx.doi.org/10.1007/s11664-019-07268-6>.

BENTO, D. C. Correlação entre estrutura e propriedades dos homo e copolímeros dos poli(3-alkiltiofenos) para aplicação em dispositivos orgânicos. 2017. Tese (Doutorado em Química). **Universidade Estadual de Londrina**, Londrina.

BENTO, D. C. Estudo por técnicas espectroscópicas de copolímeros semicondutores sintetizados eletroquimicamente. 2013. Dissertação (Mestrado em Química), **Universidade Estadual de Londrina**, Londrina.

BENTO, D. C.; DA SILVA, E. A.; OLIVATI, C. A.; LOUARN, G.; DE SANTANA, H. J. **Mater. Sci.: Mater. Electron.** 26 (2015). <https://dx.doi.org/10.1007/s10854-015-3434-0>.

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. **Synth. Met.** 162, 2433 (2012).

BENTO, D. C.; MAIA, E. C. R.; FERNANDES, R. V.; LAURETO, E.; LOUARN, G.; DE SANTANA, H. **J. Mater. Sci.: Mater. Electron.** 25 (2014). <https://dx.doi.org/10.1007/s10854-013-1571-x>.

BENTO, D. C.; MAIA, E. C. R.; RODRIGUES, P. R. P.; LOUARN, G.; DE SANTANA, H. **J. Mater. Sci.: Mater. Electron.** 24 (2013). <https://dx.doi.org/10.1007/s10854-013-1467-9>.

BIANCHI, R. F. Estudo das propriedades eletrônicas e ópticas de filmes e dispositivos poliméricos. 2002. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – **Universidade de São Paulo**, São Paulo.

BIN, H.; XINYI, Z.; XURONG, X.; WENBIN, Z.; SHAOJUN, D. Doping Effects on the polymer-chain structure of poly(3-methylthiophene). **Journal of Luminescence**, 53, 546, (1992).

BREDAS, J. L.; STREET, G. B. **Acc. Chem. Res.** 18, 309 (1985).

CARTER, S. A.; ANGELOPOULOS, M.; KARG, S.; BROCK, P.J.; SCOTT, J. C. **Appl. Phys. Lett.** 70, 2067 (1997).

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

CERVANTES, T.N.M.; BENTO, D.C.; MAIA, E.C.R.; ZAIA, D.A.M.; LAURETO, E.; SILVA, M.A.T.; MOORE, G.J.; DE SANTANA, H. In situ and ex situ spectroscopic study of poly(3-hexylthiophene) electrochemically synthesized. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 23, 10, 1916 (2012).

CHENG, Y.J.; YANG, S.H.; HSU, C.S. **Chem. Rev.** 109, 5868 (2009).

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

DA SILVA, D. K. Comportamento eletroquímico das interfaces cobreH₂SO₄ na ausência e presença de triazóis, surfactantes e misturas composto triazólico-surfactante. 2006. Dissertação (Mestrado em Química). **Universidade de São Paulo**, São Paulo.

DE JONG, M. P.; VAN IJZENDOORN, L. J.; DE VOIGT, M. J. A. **Appl. Phys. Lett.** 77, 2255 (2000). <https://dx.doi.org/10.1063/1.1315344>.

DE SANTANA, H.; MAIA, E. C. R.; BENTO, D. C.; CERVANTES, T. N. M.; MOORE, G. J. **J. Mater. Sci.: Mater. Electron.** 24 (2013). <https://dx.doi.org/10.1007/s10854-013-1254-7>.

DOS REIS, G. A. Análise das propriedades ópticas do poli(3-metiltiofeno) sintetizado eletroquimicamente. 2009. Dissertação (Mestrado em Física), **Universidade Estadual de Londrina**, Londrina.

DOS REIS, G.A.; DIAS, I.F.L.; SANTANA, H. de; DUARTE, J.L.; LAURETO, E.; DI MAURO, E.; DA SILVA, M.A.T.. Analysis of optical properties of poly(3-methylthiophene) (P3MT) electrochemically synthesized. **Synthetic Metals**, 161, 3-4, 340 (2011). <http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2010.11.052>.

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

Alemanha.

FENG, W.D.; QI Z.J.; SUN Y.M.; **Eur. Polym. J.** 43, 3638 (2007).
<https://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.05.002>.

GREENHAM, N.C., FRIEND, R.H., **Sol. Stat. Phys.** 49, 1, (1995).

GÜNES, S.; NEUGEBAUER, H.; SARICIFTCI, N. S. Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells. **Chemical Reviews**, 107, 1324 (2007).

HEEGER, A. J. **Solid State Commun**, 107, 11, 673 (1998).

KIM, H.; NAM, S.; JEONG, j.; LEE, S.; SEO, J.; HAN, H.; KIM, Y. **Korean J. Chem. Eng.**, 31, 7, 1095 (2014).

KOIZUMI, H.; DOUGAUCHI, H.; ICHIKAWA, T. **J. Phys. Chem. B.** 109 (2005).
<https://dx.doi.org/10.1021/jp051989k>.

LI, G.; ZHU, R.; YANG, Y., Polymer solar cells. **Nature Photonics**, 6, 153 (2012).

MAIA, D. J.; DE PAOLI, M.; ALVES, O. L.; ZARBIN, A. J. & NEVES, S. Síntese de polímeros condutores em matriz sólida hospedeira. *Quim. Nova*, 23, 2, 204 (2000).

MAIA, E. C. R.; BENTO, D. C.; de LIMA, B. F.; LAURETO, E.; ZAIA, D. A. M.; THERÉZIO, E. M.; de SANTANA; MOORE, G. J. Spectroscopic analysis of the structure and stability of two electrochemically synthesized poly(3-alkylthiophene)s. **Journal of the Serbian Chemical Society**, 78, 4, 507 (2013).

MATTOSO, L. H. C. Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades. **Química Nova**. São Carlos, 19, 4 (1996).

MICARONI, L. Fotoeletroquímica do Poli(3-octiltiofeno). 1997. Tese (doutorado em Química) - **Universidade Estadual de Campinas**, Campinas.

NGUYEN, L. H.; HOPPE, H.; ERB, T.; GÜNES, S.; GOBSCH, G.; SARICIFTCI, N. S. Effects of Annealing on the Nanomorphology and Performance of Poly(alkylthiophene):Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells. **Adv. Funct. Mater.** 17, 1071 (2007).

NODARI, F. M. Propriedades opto-elétricas de dispositivos fotovoltaicos orgânicos em bicamadas. 2005. Tese (Mestrado em Engenharia) - **Universidade Federal do Paraná**, Curitiba.

OHMORI, Y. Visible-Light electroluminescent diodes utilizing poly(3-alkylthiophene). **Japanese Journal of Applied Physics**, 30, 1938 (1991).

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.*, 118, 19, 8905 (2003).

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

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

RENZI, W.; FRANCHELLO, F.; CORDEIRO, N. J. A.; PELEGATI, V. B.; CESAR, C. L.; LAURETO, E.; DUARTE, J. L. **J. Mater. Sci.: Mater. Electron.** 28 (2017). <https://dx.doi.org/10.1007/s10854-017-7714-8>.

RINALDI, A. W. Desenvolvimento de blendas e sensores utilizando polímeros condutores eletrônicos e iônicos. 2005. 177 p. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, **Universidade Estadual de Maringá**, Maringá.

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

RONCALI, J. Conjugated Poly(thiophenes): Synthesis, Functionalization, and Applications. **Chemical Reviews**, 92, 711 (1992).

SCOTT, J. C.; KAUFMAN, J. H.; BROCK, P. J.; DIPIETRO, R.; SALEM, J.; GOITIA, J. A. **J. Appl. Phys.** 79 (1996).

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

SKOMPESKA, M. Hybrid conjugated polymer/semiconductor photovoltaic cells. **Synth. Met.**, 160, 1 (2010).

SKOOG, Douglas A.; WEST, Donald M.; HOLLER, F. James. Fundamentos da Química Analítica. **Thomson** 8, São Paulo (2006).

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

SU, W. P.; SCHERIEFFER, J. R.; HEEGER, A. J. Solitons in polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.*, 42, 25, 1698 (1979).

TAN, K. L.; TAN, B. T. G.; KHOR, S. H.; NEOH, K. G.; KANG, E. T.; **J. Phys. Chem. Solids**, 52 (1991).

THERÉZIO, E. M. Síntese Eletroquímica, Caracterização e Análise das Propriedades Óticas do Poli(3-octiltiofeno) (P3OT). 2009. Dissertação (Mestrado em Física), **Universidade Estadual de Londrina**, Londrina.

THERÉZIO, E. M.; PIOVESAN, E.; ANNI, M.; SILVA, R.A.; OLIVEIRA, O.N.; MARLETTA, A. **J. Appl. Phys.**, 110 (2011). 044504.
<https://dx.doi.org/10.1063/1.3622143>.

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. **Electrochimica Acta**, 50, 7-8, 1565 (2005).

TOLSTOPYATOVA, E.G.; SAZONOVA, S. N.; MALEV, V. V.; KONDRATIEV, V. V. Electrochemical impedance spectra of poly(3-octylthiophene) films. **Russian Journal of Electrochemistry**, 40, 9, 930 (2004).

TROSHIN, P. A.; LYUBOYSKAYA, R. N.; RAZUMOV, V. F. **Nanotechnologies in Russia**. 3, 5-6 (2008).

VANLAEKE, P.; SWINNEN, A.; HAELDERMANS, I.; VANHOYLAND, G.; AERNOUTS, T.; CHEYNS, D.; DEIBEL, C.; D'HAEN, J.; HEREMANS, P.; POORTMAN, J.S.; MANCA, J. V. **J. Sol. Energy Mater. Sol. Cells**. 90, 2150 (2006).

WAN, M.; **Synth. Met.**, 31, 51 (1989).

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 Communications**, 69, 143 (1989).

ZHANG, F.; VOLLMER, A.; ZHANG, J.; XI, Z.; RABE, J. P.; KOCH, N. **Org. Electron**. 8 (2007). <https://dx.doi.org/10.1016/j.orgel.2007.04.010>.

ZOPPI, R. A.; de PAOLI, M. A.. **Química Nova**. Campinas, 16, 6, 560 (1993).

ANEXOS

ANEXO A

Artigo Publicado Durante o Mestrado

Heliyon 8 (2022) e09515



Research article

Effects on the emission of different interfaces formed between poly(3-methylthiophene) and poly(3-octylthiophene): electrochemical impedance and photoluminescence spectroscopy studies



Leandro Rodrigues Koenig ^a, Aline Domingues Batista ^a, Wesley Renzi ^b, Henrique de Santana ^{a,*}

^a Departamento de Química, CCE, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, PR 86051-990, Brazil
^b Instituto Federal do Paraná, Piraquã, PR 85200-000, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:
 Poly(3-alkylthiophenes)
 Photoluminescence spectroscopy
 Electrochemical impedance spectroscopy
 Organic photovoltaic cells

ABSTRACT

With the aim of verifying the optical properties of the systems formed by poly(3-methylthiophene) (P3MT) and poly(3-octylthiophene) (P3OT) on platinum (Pt) for use in organic photovoltaic device applications, electrochemical preparations of different interfaces with poly(3-alkylthiophenes) (P3ATs), synthesized both with 18 °C and without temperature control, were compared. These interfaces were prepared both as blends (Pt/P3MT-P3OT) and as layered films (Pt/P3MT/P3OT and Pt/P3OT/P3MT). Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was used to characterize the systems, and based on Bode-Phase diagrams, it was possible to monitor the stabilization of radical cation and dication segments of the thiophene ring. The findings corroborated previous studies by electrochemical spectroscopy and using *in situ* Raman spectroscopy under the same experimental conditions. We were able to verify the effects of experimental variables, such as synthesis temperature and different kinds of deposition. Temperature was found to be an extremely important factor in synthesis, since films synthesized at 18 °C favored the stabilization of radical cation segments in the polymer matrix, and layered deposition also favored the stabilization of these segments, since the layer closest to the electrode can act as an induction layer for the stability of radical cation segments in the system. Photoluminescence spectroscopy was used to verify the optical properties of the interfaces, in which occur the contributions of three segments in the P3ATs matrix. Thus, it has been demonstrated through photoluminescence decay time that the relative amount of radical cation and dication segments in the polymer matrix affects the lifetime of these segments in the different materials prepared, due to emission effects for these systems.