



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

MAYARA MASAE KUBOTA

**CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA E ESTRUTURAL DAS  
BLENDAS ENTRE POLI(3-HEXILTIOFENO) E A  
POLIDIFENILAMINA SINTETIZADOS SOBRE DIFERENTES  
SUBSTRATOS CONDUTORES**

---

Londrina  
2021

MAYARA MASAE KUBOTA

**CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA E ESTRUTURAL DAS  
BLENDAS ENTRE POLI(3-HEXILTIOFENO) E A  
POLIDIFENILAMINA SINTETIZADOS SOBRE DIFERENTES  
SUBSTRATOS CONDUTORES**

Defesa de Dissertação de Mestrado  
apresentado ao Departamento de Química da  
Universidade Estadual de Londrina - UEL,  
como requisito para a obtenção do título de  
Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Henrique de Santana

Londrina  
2021

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

M467 Kubota, Mayara Masae.  
Caracterização elétrica e estrutural das blendas poli(3-hexiltiofeno) e a polidifenilamina sintetizados sobre diferentes substratos condutores / Mayara Masae Kubota. - Londrina, 2021.  
78 f. : il.

Orientador: Henrique de Santana.  
Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2021.  
Inclui bibliografia.

1. polidifenilamina - Tese. 2. poli(3-alquiltiofenos) - Tese. 3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica - Tese. 4. Raman - Tese. I. de Santana, Henrique. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 54

MAYARA MASAE KUBOTA

**CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA E ESTRUTURAL DAS  
BLENDAS ENTRE POLI(3-HEXILTIOFENO) E A  
POLIDIFENILAMINA SINTETIZADOS SOBRE DIFERENTES  
SUBSTRATOS CONDUTORES**

Defesa de Dissertação de Mestrado  
apresentado ao Departamento de Química da  
Universidade Estadual de Londrina - UEL,  
como requisito para a obtenção do título de  
Mestre em Química.

**BANCA EXAMINADORA**

---

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

---

Prof. Edson Laureto  
Universidade Estadual de Londrina – UEL

---

Prof. Marco Aurélio  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná –  
UTFPR

Londrina, 26 de maio de 2021.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Prof. Henrique de Santana, meu orientador e amigo de todas as horas, que acompanhou meu trabalho desde a graduação e pela paciência que teve ao me orientar.

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

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

Às amigas Aline D. Batista e Natália Romero pela ajuda em análises, constante amizade, companheirismo e compreensão desde o início até a conclusão desse trabalho.

Aos professores Edson Laureto e Marco Aurélio por terem aceitado participar da banca.

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

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

KUBOTA, Mayara Masae. **Caracterização elétrica e estrutural das blendas entre poli(3-hexiltiofeno) e a polidifenilamina sintetizados sobre diferentes substratos condutores.** 2021. 82 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2021.

## RESUMO

Com o objetivo de avaliar a capacidade de uso da polidifenilamina (PDFA) como uma camada indutora para a estabilidade do radical cátion na matriz polimérica de poli(3-hexiltiofeno) (P3HT), considerando o uso do P3HT em dispositivos orgânicos avançados, neste trabalho foram preparadas eletroquimicamente as interfaces entre filmes de P3HT e PDFA sob o eletrodo de Platina (Pt), ITO e Ouro (Au) em solução de LiClO<sub>4</sub>-ACN. Esses sistemas foram denominados de Pt/PDFA/P3HT, ITO/PDFA/P3HT e Au/PDFA/P3HT. Para a caracterização das interfaces depositadas sobre os diferentes eletrodos condutores, a espectroscopia Raman foi utilizada para monitorar o comportamento dos segmentos presentes na matriz da blenda em relação aos filmes dos homopolímeros depositados sobre os diferentes eletrodos condutores, visando o estudo da estabilidade dos segmentos quinônicos e semiquinônicos da PDFA e P3HT, considerando as variáveis experimentais utilizadas. Foi também utilizada a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), a partir dos diagramas de Bode-Fase, para verificar os sistemas preparados em função do tempo após o preparo. Foi verificado que a estrutura polarônica (segmentos radical cátion oxidados do anel tiofênico) permaneceu estável por 97 h, proporcionado pela síntese da blenda em condições de temperatura controlada (22 °C) e no potencial constante de síntese de 1,70 V aplicado durante 60 s, na superfície do eletrodo de Pt. Para a síntese realizado sobre ITO e Au houve uma maior estabilização da estrutura bipolarônica (segmentos dicátion) nessas condições. Esses resultados demonstraram o efeito de indução da PDFA sobre a camada de P3HT para a estabilização das formas semi e quinônicas, comparado com as interfaces formadas apenas pelos homopolímeros em contato com diferentes eletrodos.

**Palavras-chave:** poli(3-hexiltiofeno); polidifenilamina; células orgânicas avançadas; raman. espectroscopia de impedância eletroquímica.

KUBOTA, Mayara Masae. **Caracterização elétrica e estrutural das blendas entre poli(3-hexiltiofeno) e a polidifenilamina sintetizados sobre diferentes substratos condutores.** 2021. 82 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2021

## ABSTRACT

In order to evaluate the ability to use polydiphenylamine (PDFA) as an inducing layer for the stability of the cation radical in the polymeric matrix of poly (3-hexylthiophene) (P3HT), considering the use of P3HT in advanced organic devices, in this work the interphases between P3HT and PDFA films were electrochemically prepared under the Platinum (Pt), ITO and Gold (Au) electrode in LiClO<sub>4</sub>-ACN solution. These systems were called Pt/PDFA/P3HT, ITO/PDFA/P3HT and Au/PDFA/P3HT. For the characterization of the interphases deposited on the different conductive electrodes, Raman spectroscopy was used to monitor the behavior of the segments present in the blend matrix in relation to the homopolymer films deposited on the different conductive electrodes, aiming at studying the stability of the quinonic segments and semi-kinetic of PDFA and P3HT, considering the experimental variables used. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIE) was also used, based on the Bode-Phase diagrams, to verify the systems prepared as a function of time after preparation. It was verified that the polaronic structure (oxidized cation radical segments of the thiophene ring) remained stable for 97 h, provided by the synthesis of the blend in controlled temperature conditions (22 °C) and in the constant potential of 1.70 V synthesis applied during 60 s, on the surface of the Pt electrode. For the synthesis performed on ITO and Au there was a greater stabilization of the bipolar structure (dication segments) in these conditions. These results demonstrated the effect of induction of PDFA on the P3HT layer for the stabilization of semi and quinonic forms, compared with the interfaces formed only by homopolymers in contact with different electrodes.

**Keywords:** poly(3-alkylthiophenes); PDPA; electrochemical impedance spectroscopy; advanced organic devices.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b>	Representação de um diagrama de energias de um material a) condutor, b) semicondutor e c) isolante. ....	20
<b>Figura 2</b>	Níveis de energia de orbitais moleculares (HOMO: orbital molecular ocupado de mais alta energia; LUMO: orbital molecular desocupado de mais baixa energia) .....	21
<b>Figura 3</b>	Formação do éxciton.....	23
<b>Figura 4</b>	Estrutura do P3HT.....	24
<b>Figura 5</b>	Mecanismo de polimerização do tiofeno. ....	26
<b>Figura 6</b>	Estruturas (a) aromática, (b) radical cátion (pólaron) e (c) dicátion (bipólaron).....	28
<b>Figura 7</b>	Espectro SERS do P3HT depositado em a) Au e b) Ag.....	30
<b>Figura 8</b>	Representação do circuito de Randles.....	30
<b>Figura 9</b>	Diagramas de Bode: (a) Impedância Total vs Frequência; (b) Ângulo de Fase vs variação da frequência para Circuitos de Randles.....	33
<b>Figura 10</b>	Imagem obtida através do MEV do filme P3HT .....	34
<b>Figura 11</b>	Micrografia do a) P3HT e b) CP3(MT-HT), sintetizados em LiClO <sub>4</sub> /ACN .....	34
<b>Figura 12</b>	Imagem topográfica de AFM 3D para a deposição dos filmes em: a) Au/P3HT e b) Au/PEDOT:PSS/P3HT .....	35
<b>Figura 13</b>	Esquema estrutural do mecanismo de polimerização do monômero (DFA) e formação do dímero, N, N'- difenilbenzidina (DFB).....	36
<b>Figura 14</b>	Esquema estrutural da formação de: (a) radical cátion (DFB <sup>+</sup> ) e (b) dicátion (DFB <sup>2+</sup> ) da espécie N, N'-difenilbenzidina .....	37
<b>Figura 15</b>	Estrutura esquemática do monômero, dímero, radical cátion e dicátion.....	38
<b>Figura 16</b>	Espectro de refletância in situ do filme de PDFA em 0,1 mol L <sup>-1</sup> de Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> /ACN em diferentes potenciais.....	39
<b>Figura 17</b>	Espectro Raman ex situ: (a) filme polimérico A; (b) filme polimérico B. $\lambda_{ext.} = 514,5$ nm.....	40
<b>Figura 18</b>	Diagrama Bode-Fase do sistema Pt/PDFA/P3HT. Foi variado o	

	potencial em (círculo aberto) 1,45 V, (círculo fechado) 1,70 V e (triângulo aberto) 1,8 V, em temperatura ambiente.....	44
<b>Figura 19</b>	Diagrama Bode-Fase do sistema Pt/PDFA/P3HT. Foi variado o tempo de análise após (círculo aberto) 0 h, (círculo fechado) 1 h, (triângulo fechado) 48 h e (triângulo aberto) 97 h, em temperatura ambiente e potencial de 1,7 V.....	45
<b>Figura 20</b>	Esquema do diagram de energia para os homo e copolímeros sintetizados a temperatura de 5°C (—) e 18°C (•••).....	49
<b>Figura 21</b>	Espectros Raman dos sistemas A) Pt/PDFA, B) ITO/PDFA e C) Au/PDFA. Foi variado o tempo de análise após a) 0 h, b) 1 h, c) 5 h, d) 48 h e e) 97 h, na radiação excitante de 532 nm. Insert 1. Espectros Raman deconvoluídos do sistema Pt/PDFA, após a) 0 h e) 97 h.....	53
<b>Figura 22</b>	Diagramas de Bode-Fase gerados em potencial de circuito aberto do sistema A) Pt/PDFA, B) ITO/PDFA e C) Au/PDFA. Foi variado o tempo de análise após (círculo aberto) 0 h, (círculo fechado) 1 h, (quadrado aberto) 5 h, (quadrado fechado) 48 h e (triângulo aberto) 97 h, após a síntese eletroquímica.....	55
<b>Figura 23</b>	Espectros Raman do sistema da A) Pt/P3HT, B) ITO/P3HT e C) Au/P3HT. Foi variado o tempo de análise após a) 0 h, b) 1 h, c) 5 h, d) 48 h e e) 97 h, na radiação excitante de 532 nm. Insert 3. Espectros Raman deconvoluídos do sistema Pt/P3HT, após a) 0 h, b) 97 h do sistema Pt/P3HT; em c) 0 h, d) 97h do sistema ITO/P3HT e em d) 0h, e) 97h do sistema Au/P3HT.....	58
<b>Figura 24</b>	Diagramas de Bode-Fase gerados em potencial de circuito aberto do sistema A) Pt/P3HT, B) ITO/P3HT e C) Au/P3HT. Foi variado o tempo de análise após (círculo aberto) 0 h, (círculo fechado) 1 h, (quadrado aberto) 5 h, (quadrado fechado) 48 h e (triângulo aberto) 97 h, após a síntese eletroquímica.....	60
<b>Figura 25</b>	Espectros Raman do sistema da A) Pt/PDFA/P3HT, B) ITO/PDFA/P3HT e C) Au/PDFA/P3HT. Foi variado o tempo de análise após a) 0 h, b) 1 h, c) 5 h, d) 48 h e e) 97 h, na radiação excitante de 532 nm.....	63

**Figura 26** Diagramas de Bode-Fase gerados em potencial de circuito aberto do sistema A) Pt/PDFA/P3HT, B) ITO/PDFA/P3HT e C) Au/PDFA/P3HT. Foi variado o tempo de análise após (círculo aberto) 0 h, (círculo fechado) 1 h, (quadrado aberto) 5 h, (quadrado fechado) 48 h e (triângulo aberto) 97 h, após a síntese eletroquímica .....66

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b>	Atribuições dos modos vibracionais da Figura 7 .....	26
<b>Tabela 2</b>	Atribuições das bandas encontradas no espectro Raman da Figura 17. ....	36
<b>Tabela 3</b>	Atribuições das bandas encontradas no espectro Raman da Figura 20 .....	50
<b>Tabela 4</b>	Atribuições das bandas encontradas no espectro Raman da Figura 22 .....	55

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

~	Aproximadamente
3HT	3-hexiltiofeno
ACN	Acetonitrila
Ag/AgCl	Prata/Cloreto de Prata
Ag	Prata
Au	Ouro
Au/P3HT	Polímero em camada em interface com Au e poli(3-hexiltiofeno)
Au/PDFA	Polímero em camada em interface com Au e polidifenilamina
Au/PDFA/P3HT	Polímero em camada em interface com Au, polidifenilamina e poli(3-hexiltiofeno)
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
CA	Cronoamperometria
Cdc	Capacitância da dupla camada elétrica
CFOs	Células Fotovoltaicas Orgânicas
Cm	Centímetro
CP	Cronopotenciometria
CP3(HT-MT)	Blenda formada a partir dos monômeros 3-hexiltiofeno e 3-metiltiofeno
DFA	Difenilamina
DFB	N,N' – Difenilbenzidina
DFB+	N,N' – Difenilbenzidina radical cátion
DFB2+	N,N' – Difenilbenzidina dicátion
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
Eg	Energia de gap
Et4NBF4	Tetrafluorborato de Tetraetilamônio
eV	Elétron-Volt
h	Hora
H+	Próton
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
Hz	Unidade de frequência (Hertz)
ITO	Indium Tin Oxide (óxido de estanho dopado com índio)

ITO/P3HT	Polímero em camada em interface com ITO e poli(3-hexiltiofeno)
ITO/PDFA	Polímero em camada em interface com ITO e polidifenilamina
ITO/PDFA:P3HT	Polímero em camada em interface com ITO, polidifenilamina e poli(3-hexiltiofeno)
J	Densidade de corrente
LiClO <sub>4</sub>	Perclorato de Lítio
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Mol.L-1	Mol multiplicado por Litro elevado a menos um
mV.s-1	Milivolt multiplicado por Segundo elevado a menos um
nm	Nanômetro
OCP	Potencial de Circuito Aberto
OLED	Organic Light-Emitting Diode
P3ATs	Poli(3-alquiltiofenos)
P3HT	Poli(3-hexiltiofeno)
P3MT	Poli(3-metiltiofeno)
P3OT	Poli(3-octiltiofeno)
PDFA	Polidifenilamina
PEDOT:PSS	Poli(3,4-etilenodioxítiofeno) dopado com Poli(4-estirenosulfonato)
PL	Espectroscopia de fotoluminescência
Pt	Platina
Pt/P3HT	Polímero em camada em interface com a platina e poli(3-hexiltiofeno)
Pt/PDFA	Polímero em camada em interface com a platina e polidifenilamina
Pt/PDFA/P3HT	Polímero em camada em interface com a platina, polidifenilamina e poli(3-hexiltiofeno)
RMS	Rugosidade quadrada média
RTC	Resistência de transferência de carga
Ru	Resistência da solução
UEL	Universidade Estadual de Londrina
UV-Vis	Ultravioleta-Visível

V	Volts
VC	Voltametria Cíclica
Z	Impedância
Z'	Impedância Real
Z''	Impedância Imaginária
Mm	Micrometro
$\Omega$	Frequência

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	15
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	18
2.1	OBJETIVO GERAL .....	18
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	18
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	19
3.1	POLÍMEROS SEMICONDUTORES E SUAS PROPRIEDADES CONDUTORAS .....	19
3.2	POLI(3-HEXILTIOFENO) (P3HT) .....	23
3.2.1	Síntese Eletroquímica .....	24
3.2.2	Processo De Dopagem E Desdopagem Do P3HT .....	27
3.2.3	Espectroscopia Raman Do P3HT .....	29
3.2.4	Espectroscopia De Impedância Eletroquímica (EIE) .....	31
3.2.5	Espessura Dos Filmes Gerados Eletroquimicamente .....	33
3.3	POLIDIFENILAMINA (PDFA) .....	35
3.3.1	Espectroscopia De Refletância Da PDFA.....	38
3.3.2	Espectroscopia Raman Da PDFA.....	39
<b>4</b>	<b>ESTUDO DE COPOLÍMEROS ENTRE A POLIDIFENILAMINA E POLI(3-HEXILTIOFENO) EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE SÍNTESE</b> .....	41
4.1	INTRODUÇÃO .....	41
4.2	MATERIAIS E MÉTODOS .....	42
4.2.1	Reagentes .....	42
4.2.2	Síntese Eletroquímica .....	42
4.2.3	Espectroscopia De Impedância Eletroquímica (EIE) .....	43
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	43
4.4	CONCLUSÃO PARCIAL.....	45
<b>5</b>	<b>SÍNTESE ELETROQUÍMICA E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE P3HT, PDFA E P3HT COM PDFA EM DIFERENTES SUBSTRATOS</b> .....	47

5.1	INTRODUÇÃO .....	47
5.2	MATERIAIS E MÉTODOS .....	49
5.2.1	Reagentes .....	49
5.2.2	Síntese Eletroquímica .....	49
5.2.3	Espectroscopia Raman.....	50
5.2.4	Espectroscopia De Impedância Eletroquímica (EIE) .....	50
5.3	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	50
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>68</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>70</b>
	<b>ANEXO.....</b>	<b>78</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Os polímeros semicondutores têm a habilidade de passar de isolantes a condutores pela adição de agentes de transferência de cargas (dopantes), que através da oxidação ou redução do sistema conjugado, caracterizam a mudança nas propriedades finais do polímero (FAEZ, et al., 2000). Este tipo de processo induz uma transição de uma forma aromática para uma forma quinônica, permitindo assim a formação de radicais cátion e dicátion na cadeia polimérica (De SANTANA, TEMPERINI, RUBIM, 1993). Nessa classe de polímeros, as reações redox são responsáveis pela condutividade elétrica, propriedades eletroquímicas e eletrocromicas (CHEN, LIU, ZHAO, 2012; HOU, LIU, ZHANG, 2012; KULESZA et al., 2005; LEE, TSAI, CHEN, 2009; MACDIARMID, 2001; PALANIAPPAN, MANISANKAR, 2011).

A utilização dos poli(3-alquiltiofenos) (P3ATs) em dispositivos orgânicos avançados destacam-se devido a sua boa estabilidade térmica e química, termocromismo, luminescência e pelo fato de serem solúveis, o que confere interfaces estáveis com eletrodos metálicos utilizados em eletrônica. Esses materiais podem ser facilmente depositados como filmes poliméricos em diferentes substratos condutores, caracterizando outra propriedade marcante e possibilitando que os mesmos possam sofrer alterações reversíveis entre os estados eletronicamente isolante e o semicondutor (BOU et al., 2014; CHEN et al., 2009; MIKROYANNIDI et al., 2011; VANLAEKE et al., 2006).

Além disso, os P3ATs são reconhecidos por serem altamente fotossensíveis, o que é uma propriedade excelente para serem utilizados em dispositivos de fotovoltaicos, uma vez que apresentam alta absorção de luz na região do visível. Quando este semicondutor é modificado por um tratamento químico, dopagem química ou eletroquímica, pode adquirir propriedades singulares na interface substrato/polímero, que por sua vez interfere no comportamento de um dispositivo optoeletrônico orgânico. Assim, a caracterização da estrutura destes materiais se torna necessária para entender o que ocorreu durante o processo eletroquímico, principalmente considerando as condições em que a síntese eletroquímica foi realizada (BENTO et al., 2013; De LIMA et al., 2018).

Em trabalho realizado por Batista et al., 2017, os autores utilizaram o PEDOT:PSS, para compor a camada ativa na interface para aplicação em células

fotovoltaicas orgânicas (CFOs). Nesse trabalho os autores mostram a estabilidade do radical cátion com o tempo em sistemas ITO/PEDOT:PSS/P3MT, configurando um fato importante para a melhoria das propriedades elétricas e ópticas das células fotovoltaicas.

Com o intuito de estudar uma alternativa eficiente para a camada ativa em CFOs e que possibilite uma estabilidade dos segmentos radical cátion melhor que com PEDOT:PSS, a PDFA foi escolhida para inserção na interface com os P3ATs. Essa escolha se deve pelo fato de a PDFA possuir boa propriedade redox e estabilidade ambiental, uma vez que, a estabilidade da forma semiquinônica da PDFA pode proporcionar uma camada indutora para os segmentos da P3AT, colaborando para uma melhoria das propriedades elétricas e ópticas das CFOs (Do NASCIMENTO et. Al., 2002).

Com esse objetivo, o emprego dos P3ATs juntamente com a PDFA tem possibilitado a verificação de propriedades melhoradas nesses materiais. Bento et al. (BENTO et al., 2012), no estudo da síntese eletroquímica das blendas entre a PDFA e poli(3-octiltiofeno) ou poli(3-metiltiofeno), sobre o eletrodo de platina, observou variações nas propriedades ópticas e elétricas desses em relação aos seus respectivos homopolímeros e por espectroscopia Raman caracterizou essas variações como sendo resultado da estabilização das espécies radical cátion e dicátion na cadeia polimérica. Em outras pesquisas foram observadas modificações ópticas e elétricas na copolimerização entre os P3ATs (P3MT, P3HT e P3OT) quando foram variados os parâmetros da síntese eletroquímica, como o eletrólito suporte, substrato e temperatura de síntese. Nesses trabalhos as técnicas de espectroscopias Raman in situ e ex situ e de Impedância Eletroquímica colaboraram significativamente para a caracterização do material formado (BENTO et al., 2012; BENTO et al., 2013; BENTO, LOUARN, De SANTANA, 2016).

Para melhor compreender se a interface entre a PDFA e P3HT depositada sobre diferentes substratos condutores estabiliza os segmentos radical cátion na matriz polimérica do P3HT e se a estrutura da PDFA pode favorecer essa estabilização, foi sintetizada eletroquimicamente uma camada de filme de PDFA, entre o P3HT e sobre eletrodo de platina, ITO e Au em solução de  $\text{LiClO}_4$  em acetonitrila. Nesse processo de estudo das variáveis experimentais, os resultados demonstraram que ocorre uma maior estabilidade dos segmentos radical cátion se durante a síntese for mantida a temperatura controlada em 22 °C, uma vez que, em

temperatura ambiente os segmentos semiquinônicos sofrem um processo espontâneo de conversão para os segmentos quinônicos (KOIZUMI, DOUGAUCHI, ICHIKAWA, 2005), demonstrando assim a instabilidade estrutural presente na matriz polimérica.

Dessa maneira, foram obtidas eletroquimicamente as interfases Pt/PDFA/P3HT, ITO/PDFA/P3HT e Au/PDFA/P3HT e sua performance foram comparadas com os sistemas formados apenas com os homopolímeros depositados sobre os eletrodos condutores. Para isso foi realizado o estudo através dos diagramas de Bode-fase, obtidos pela técnica EIE, em função do tempo após gerar os sistemas, visando determinar as fases em diferentes constantes de tempo. Esse estudo foi complementado por espectroscopia Raman *ex situ*, em que foram caracterizados os segmentos aromáticos, radical cátion e dicátion nas interfases como preparadas.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar a estabilidade estrutural do P3HT, induzida pela camada de PDFA no sistema PDFA:P3HT depositado sobre os diferentes eletrodos condutores (Au, ITO e Pt), como alternativa de camada ativa viável para uso em dispositivos orgânicos avançados.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Estudar a melhor condição de síntese eletroquímica para o sistema PDFA:P3HT gerado eletroquimicamente sobre os diferentes eletrodos de trabalho.

Caracterizar as camadas de P3HT, PDFA e PDFA/P3HT sobre os eletrodos de trabalho em função do tempo, visando verificar a influência do substrato na estabilização das espécies aromática, radical cátion e dicátion dos sistemas formados.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

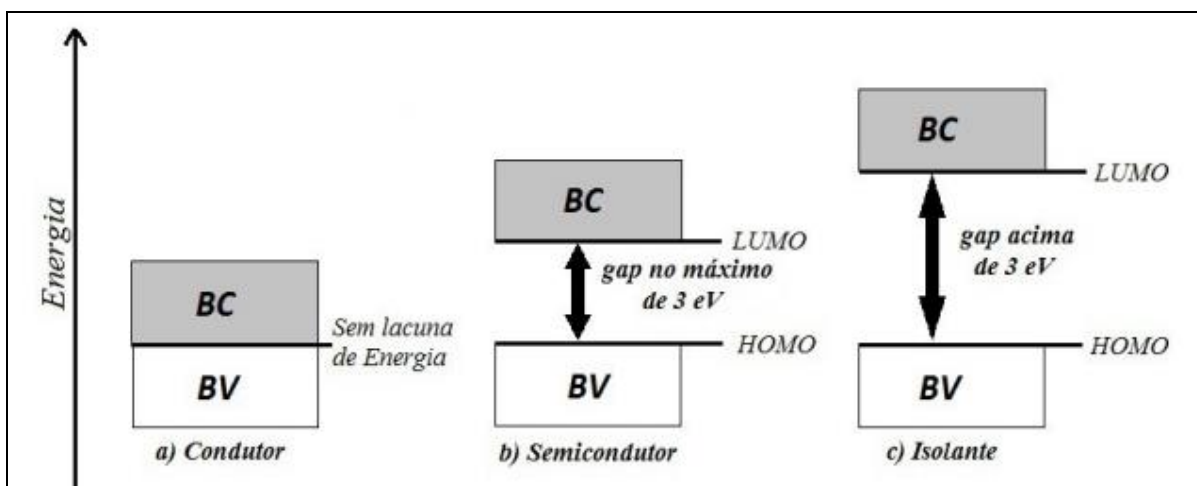
#### 3.1 POLÍMEROS SEMICONDUTORES E SUAS PROPRIEDADES CONDUTORAS

Os polímeros semicondutores ou conjugados, também conhecidos como “metais sintéticos” possuem propriedades elétricas, magnéticas e ópticas de metais e semicondutores e, possuem ao longo de sua cadeia polimérica alternância entre ligações simples e duplas através da sobreposição de elétrons  $\pi$ . Esta conjugação permite que seja criado um fluxo de elétrons em condições específicas e o aumento da condutividade por meio do processo de dopagem que pode ocorrer de duas formas, pela dopagem do tipo-n (redução) ou pela dopagem do tipo-p (oxidação), por isso, a compreensão desse processo é de extrema importância para entender os fatores que influenciam as suas propriedades eletrônicas e aplicações. (FAEZ et al., 2000; FERREIRA, 2009; FORNAZIER, 2009; NASCIMENTO, 2004; MICARONI et al., 2002; MACDIARMID, 2001).

As reações de oxidação e redução nos polímeros semicondutores são responsáveis pela propriedade de condutividade elétrica, eletrocromáticas e eletroquímicas desses materiais. Esses polímeros possuem uma ampla faixa de variáveis modificáveis e de propriedades controláveis que podemos explorar a fim de, desenvolver dispositivos energéticos e optoeletrônicos. Por exemplo, podemos explorar a heterojunção p-n em emissores de luz e dispositivos fotovoltaicos, no caso de dispositivos fotovoltaicos o polímero conjugado do tipo-n pode atuar como um receptor de elétrons e o polímero do tipo-p como um condutor de buracos (PEI et al., 1997; ONODA et al., 1998; MICARONI et al., 2002).

Os materiais isolantes e semicondutores de polímeros inorgânicos possuem um intervalo de energia proibido chamado de energia de gap ( $E_g$ ), Figura 1, cuja largura determina as propriedades elétricas intrínsecas do material. Essa  $E_g$  consiste em um mínimo de energia necessária para promover um elétron da banda de valência (BV) que é o nível eletrônico ocupado de mais alta energia para a banda de condução (BC) que é o nível eletrônico vazio de mais baixa energia. Um material isolante possui a energia de *gap* maior que 3 eV, um semicondutor possui energia de *gap* menor que 3 eV e um material condutor possui energia de *gap* semelhante aos dos metais (DOS REIS, 2009; FAEZ et al., 2000; FORNAZIER, 2009; MEDEIROS et al., 2012; ZOPPI; DE PAOLI, 1993).

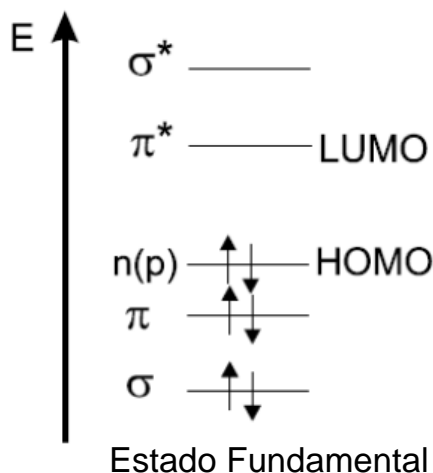
**Figura 1** – Representação de um diagrama de energias de um material a) condutor, b) semicondutor e c) isolante.



Fonte: Adaptado de Dos Reis (2009).

Um dos modelos mais utilizados para descrever a condutividade elétrica dos polímeros orgânicos foi o “modelo de bandas”, semelhante aos semicondutores inorgânicos, onde as ligações  $\pi$  são responsáveis pelas propriedades do aumento da condutividade, pois em um polímero conjugado de cadeia bastante longa, os orbitais  $\pi'$  (ligante) e  $\pi^*$  (anti-ligante) dão origem às bandas de energia, sendo que, no estado fundamental, o orbital ligante é ocupado por dois elétrons, e o orbital antiligante permanece vazio. Esses orbitais são chamados de HOMO (*highest occupied molecular orbital*) e LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) e são análogos a BV e BC, Figura 2 (BIANCHI, 2002; CASTILHO, 1989; DOS REIS, 2009; FAEZ et al., 2000; HÜMMELGEN; ROMAN; LIMA, 1998; MEDEIROS et al., 2012).

**Figura 2** - Níveis de energia de orbitais moleculares (HOMO: orbital molecular ocupado de mais alta energia; LUMO: orbital molecular desocupado de mais baixa energia).



**Fonte:** Guevara (2010).

Em uma cadeia polimérica infinita, os vários orbitais  $\pi$  levam a uma deslocalização dos elétrons na cadeia polimérica. Dessa forma, os níveis de energia aparecem em uma distribuição quase contínua de estados resultando em um diagrama de bandas. As interações entre os orbitais  $\pi$  ligantes (ocupados) correspondem à banda de valência (HOMO) e as interações entre os orbitais  $\pi^*$  antiligantes (desocupados) correspondem à banda de condução (LUMO) (DA COSTA et al., 1990; DA SILVA, 2006).

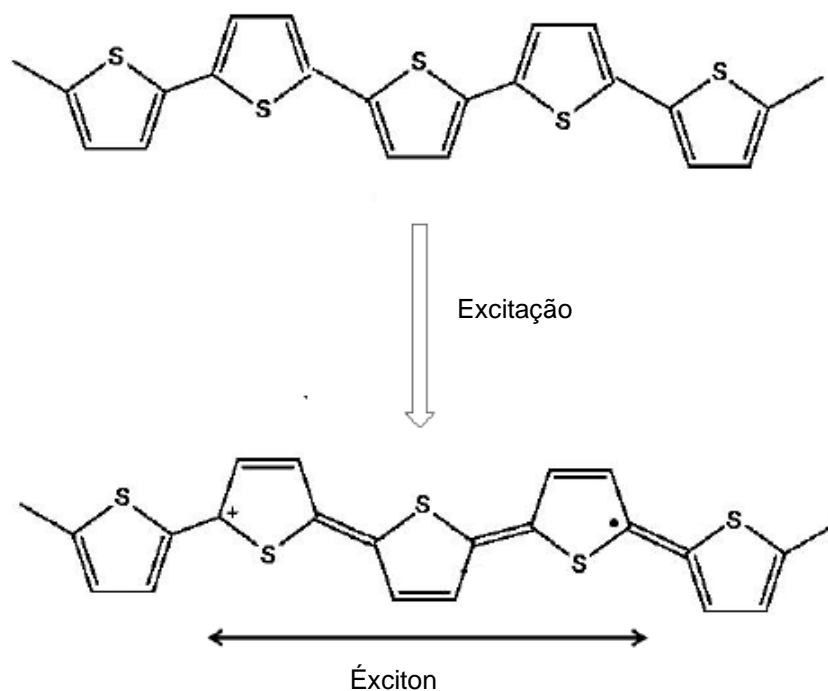
O caráter semiconductor dos polímeros conjugados pode ser compreendido por meio do *gap* de energia, porém o comportamento dos portadores de carga dentro dos polímeros só pode ser explicado em termos de defeitos que ocorrem na estrutura polimérica. Esses defeitos também são chamados de sólitons e são causados devido à retirada de um elétron (oxidação) que leva a formação de um buraco, também chamado de vacância, na banda de valência (BIANCHI, 2002) e a formação de um estado eletrônico denominado polaron (também conhecido como radical cátion) que é definido como sendo um radical de spin  $\frac{1}{2}$  e que está associado a uma distorção da cadeia da forma aromática para a forma quinônica (dopagem do tipo-*p*), resultando em novos estados dentro do *gap* devido a uma variação energética  $\Delta E$  dos níveis HOMO e LUMO. Ao remover um segundo elétron da

cadeia polimérica, ocorre a formação de um bipolaron (dicátion) que é definido como um par de cargas associado com uma forte distorção local da rede. Quando a excitação não resulta em deformação da rede ou até variação nos níveis HOMO e LUMO, ocorre a formação de sólitons (DA COSTA, et al., 1990; DA SILVA et al., 2006).

O sóliton possui mobilidade ao longo da cadeia devido à reorganização dos elétrons  $\pi$  dos átomos de carbono próximos aos defeitos favorecida pela mudança de conformação (HEEGER et al., 1998; SU et al., 1979). O sóliton também faz surgir um novo estado de transição localizado no meio do *gap* que pode ser do tipo positivo (quando não está ocupado), neutro (quando está ocupado com um elétron) ou negativo (quando está ocupado por dois elétrons). O sóliton positivo se forma após a oxidação de um sóliton neutro e o sóliton negativo se forma após a redução de um sóliton neutro (POPE et al., 1999).

Quando ocorre a excitação de uma molécula, um elétron do HOMO é promovido ao LUMO gerando uma vacância no HOMO e, por meio de uma força de interação coulombiana, o par elétron-buraco forma uma estrutura chamada de éxciton (Figura 3) que nada mais é do que uma espécie neutra que pode ser formado por dois polarons de sinais opostos. As cargas do éxciton podem se manter ligadas por interações Coulombianas e estão situadas em um mesmo segmento conjugado ou em segmentos conjugados distintos. 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 (BIANCHI, 2002; DA COSTA, et al., 1990; DA SILVA et al., 2006; SILVA, 2009).

**Figura 3** – Formação do éxciton.



**Fonte:** Pope et al. (1999).

Para se obter dispositivos que possuam boas propriedades ópticas e elétricas dos polímeros conjugados, é necessário levar em consideração a posição dos níveis de energia do HOMO e LUMO assim como a energia do *gap*, pois influenciam grandemente no desempenho final desses dispositivos. Logo, a energia do *gap*, deve ser pequena para que ocorra a absorção de luz na região do visível pelo material fotoativo. Vale ressaltar também que os segmentos quinônicos presentes na cadeia polimérica são energeticamente menos estável que os segmentos aromáticos, portanto, possuem uma energia de *gap* menor, assim, com o aumento da forma quinônica ocorrerá a diminuição da energia de *gap* (CHENG et al., 2009).

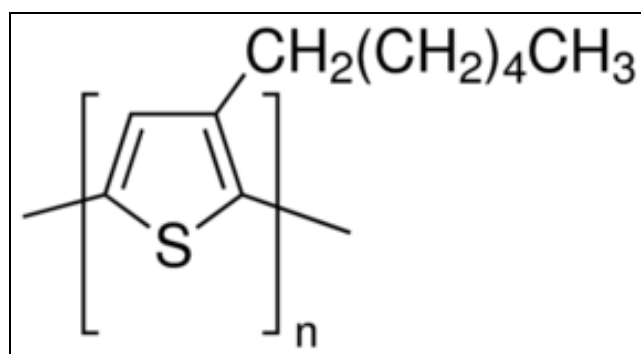
### 3.2 POLI(3-HEXILTIOFENO) (P3HT)

Os poli(3-alkiltiofenos), P3ATs, são polímeros orgânicos derivados dos politiofenos, com um grupo alquil ligado na posição 3 do anel tiofênico; possui estrutura conjugada o que lhes confere características de condução, luminescência e cromismo (ZARGOSCA et al., 1999; ALVES, 2009).

Esses materiais possuem alta estabilidade térmica e química e podem ser aplicados como 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), devido a essas propriedades, vem sendo desenvolvidos estudos que envolvem modificações nos P3ATs e em 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 derivados do P3ATs, o P3HT (Figura 4) pode ser sintetizado a partir do monômero 3-hexiltiofeno e é caracterizado pela presença de um tiofeno com um radical hexil no carbono de número 3, possui alta mobilidade de buracos, é um bom doador de elétrons e é bastante usado nas camadas fotossensíveis de células solares por possuir propriedades de absorção de luz em uma ampla faixa do espectro solar. Geralmente apresenta valores de energia de *gap* próximos de 2 eV (SILVA, 2016; MICARONI et al., 2002; WU, et al., 2013).

**Figura 4** – Estrutura do P3HT.



Fonte: Silva (2016, p.10).

### 3.2.1 Síntese Eletroquímica

Os polímeros semicondutores podem ser obtidos através da síntese química ou eletroquímica, sendo este último método o mais vantajoso em relação à síntese química, pois nesse método dá para se obter um filme uniforme depositado sobre a superfície do eletrodo de trabalho, tanto no estado dopado quanto no não-dopado; a propriedade elétrica do polímero pode ser controlada pela dopagem eletroquímica sendo caracterizada pela presença de cargas positivas associadas a

íons ou contra-íons e possui maior velocidade de síntese (ALVES, et al., 2010; LATONEN et al., 2006; PANG et al., 2007; ZOPPI & DE PAOLI, 1993).

Dentre as diversas técnicas para a obtenção dos polímeros na forma oxidada diretamente sobre o eletrodo de trabalho, as mais utilizadas são a Cronoamperometria (CA) que consiste na aplicação de um potencial constante igual ou superior ao potencial de oxidação do monômero por um determinado tempo é denominada cronoamperometria, a Cronopotenciometria (CP) que é quando se aplica uma corrente constante e a Voltametria Cíclica (VC) que consiste em varrer, a uma velocidade constante, uma faixa de potencial na qual o potencial máximo de oxidação do monômero esteja incluído, sendo que esta diferença de potencial aplicada é a responsável pela reação química que resulta na formação do polímero (ALVES, et al., 2010; MAIA et al., 2000; SKOTHEIM, 1986).

A síntese eletroquímica consiste em aplicar uma diferença de potencial externa entre dois eletrodos mergulhados em uma solução eletrolítica apropriada contendo o monômero. Esta diferença de potencial aplicada é responsável pela reação química que resulta na formação do polímero (DOS REIS, 2009).

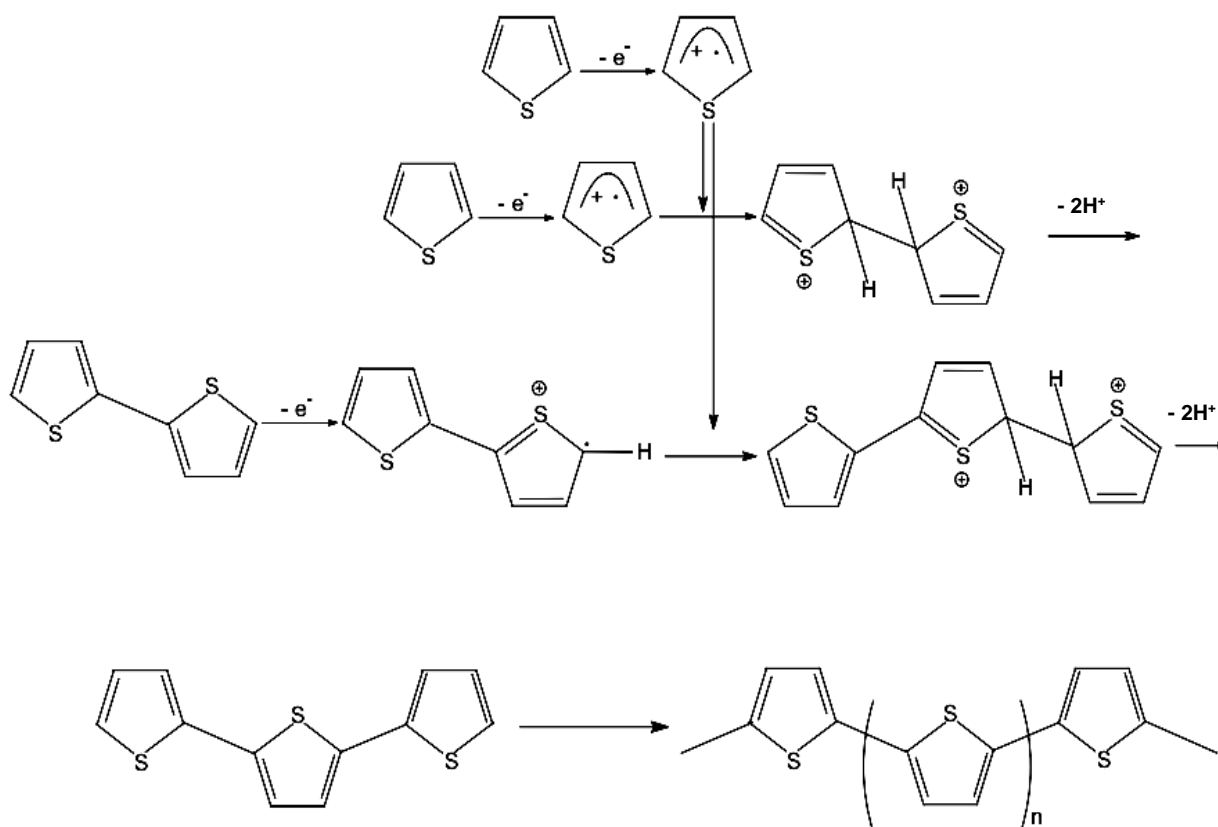
O elevado grau de conjugação do polímero formado depende da estabilidade do cátion radical do monômero. Um cátion radical muito estável pode difundir do eletrodo dando origem a oligômeros solúveis, enquanto um cátion radical muito reativo pode sofrer reações colaterais (ALVES, et al., 2010; MAIA et al., 2000; SKOTHEIM, 1986). Desse modo, para que se possam obter materiais com propriedades eletroquímicas e físico-químicas ideais é muito importante controlar as condições em que estes materiais são eletropolimerizados, pois a concentração do monômero, juntamente com a temperatura e a natureza do meio eletrolítico, são parâmetros que devem ser analisados e estudados para que se possam obter polímeros tecnologicamente ativos.

Em trabalhos realizados por Tolstopyatova et al. (2005) foi observado que em diferentes condições de síntese o P3AT não se comporta eletroquimicamente da mesma forma, além da influência da concentração do eletrólito e espessura do filme, eles afirmaram que o comprimento da conjugação da cadeia polimérica também influi no comportamento do polímero formado. O solvente utilizado na solução eletrolítica também exerce um forte efeito na estrutura e nas propriedades eletroquímicas dos filmes de poli(3-alkiltiofenos), portanto, ele deve

apresentar constante dielétrica alta o suficiente para dissociar o eletrólito, atuando assim na condução iônica da solução eletrolítica (THERÉZIO et al., 2011). 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). Os politiofenos e seus derivados são geralmente sintetizados na presença de ânions pouco nucleofílicos derivados de ácidos fortes, tais como  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  associados a cátions lítio ou tetra-alkilamônio, uma vez que a natureza do ânion influencia fortemente a morfologia, a estrutura e as propriedades eletroquímicas do polímero (MICARONI, 1997; MAIA et al., 2000; NODARI et al., 2010; OLIVEIRA et al., 2000; RIOS, 2007.).

A Figura 5 representa o mecanismo de síntese eletroquímica para os politiofenos.

**Figura 5** – Mecanismo de polimerização do tiofeno.



Fonte: adaptado de Alves (2010, p. 2172)

Inicialmente a diferença de potencial aplicada entre os eletrodos mergulhados na solução eletrolítica contendo o monômero 3HT retira um elétron

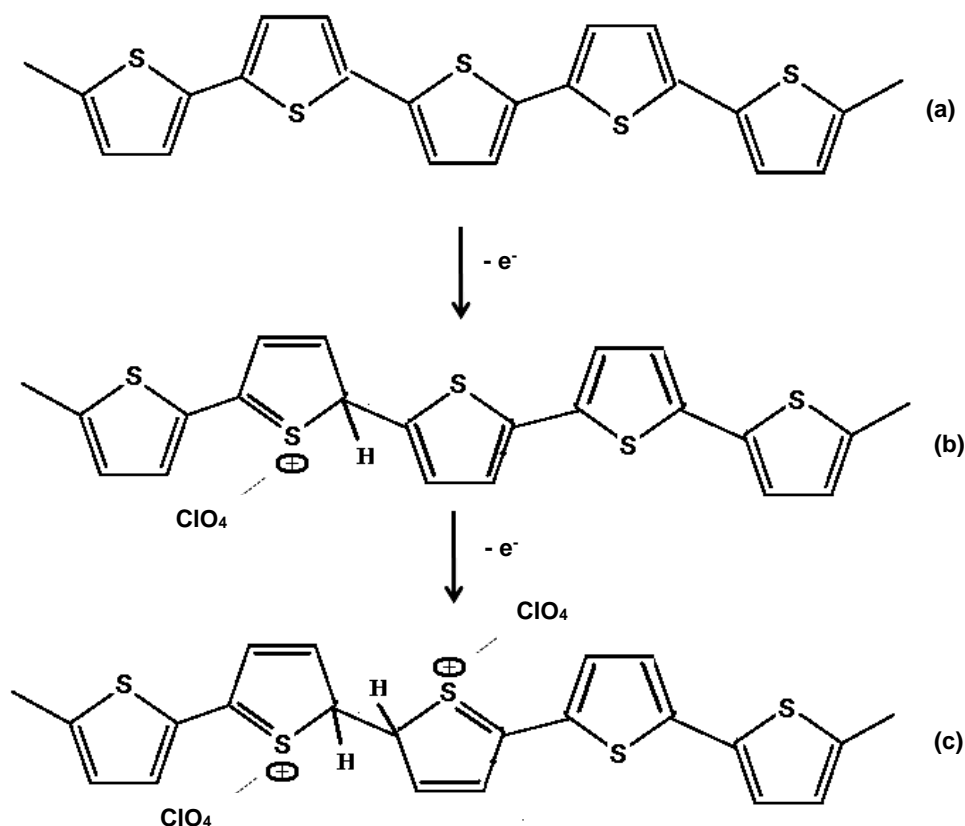
formando o cátion radical. Em seguida ocorre a formação do dímero devido à paridade de spin de dois cátions radicais e a liberação de dois prótons ( $2H^+$ ). O acoplamento dos cátions radicais ocorre com maior probabilidade nas posições 2 e 5, por conterem maior densidade de elétrons- $\pi$  desemparelhados.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

### 3.2.2 Processo De Dopagem E Desdopagem Do P3HT

O processo de dopagem do P3HT ocorre durante a polimerização, à medida que os ânions da solução acoplam-se às cargas positivas (monômeros, dímeros e oligômeros) resultantes da oxidação. Quando os monômeros perdem elétrons, eles se tornam estruturas positivas (pólarons) e os ânions da solução associam-se a elas por atração coulombiana. Através desse processo a forma benzênica passa para a forma semiquinônica e quinônica, ou seja, se dá a formação do radical cátion (pólaron) e dicátion (bipólaron) (DUNG, 2005).

A Figura 6 representa a formação do pólaron (cátion radical) e bipólaron (dicátion) ocorrendo devido à oxidação do monômero próximo ao eletrodo de trabalho (ânodo).

**Figura 6** – Estruturas (a) aromática, (b) radical cátion (pólaron) e (c) dicátion (bipólaron).



Fonte: Therézio (2009)

Com o decorrer da oxidação há formação da estrutura dicátion com carga  $2^+$ , que também se associa aos ânions por atração coulombiana. Com a dopagem, a cadeia polimérica passa a apresentar diferentes estruturas tais como, a forma pristina, formada somente por segmentos aromáticos, e não pristina, formada por segmentos aromáticos, radical cátion e dicátion podendo chamar esse processo de dopagem do tipo-p, receptores de elétrons, gerando buracos extras na banda de valência em analogia aos semicondutores inorgânicos (DUNG, 2005; MAIA et al., 2012).

No processo de desdopagem, ao qual se deve à reação de redução em que se é adicionado elétrons dá-se o nome de dopagem tipo-n e nesse processo ocorre a retirada do dopante (ânion), em analogia aos semicondutores inorgânicos. A redução também pode ser obtida mergulhando a amostra em uma solução básica 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

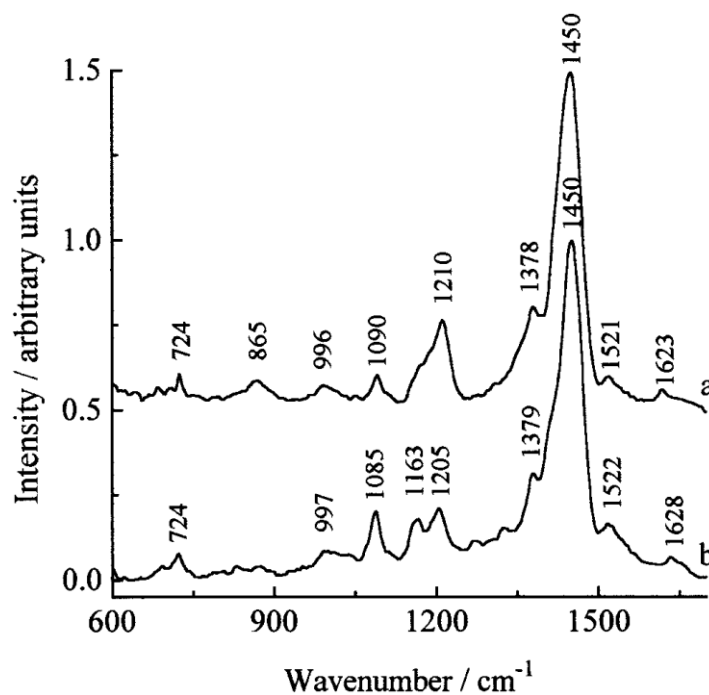
por somente estruturas prístina após a desdopagem do polímero.

### 3.2.3 Espectroscopia Raman do P3HT

Na espectroscopia de espalhamento Raman ocorre o fenômeno físico que envolve o espalhamento de luz, este efeito consiste em uma alteração ocorrida na frequência de oscilação de onda eletromagnética luminosa quando esta é espalhada ao atingir um objeto, gerando luz de mesma energia (espalhamento elástico) ou de energia diferente da incidente (espalhamento inelástico). Quando há o espalhamento inelástico de dispersão da luz, é possível obter muitas informações importantes sobre a composição química do objeto a partir dessa diferença de energia além de permitir o estudo de rotações e vibrações moleculares, uma vez que, as colisões inelásticas entre fótons de luz incidente e moléculas da substância irradiada aumentam ou diminuem as energias dos fótons espalhados em relação aos fótons incidentes por valores quantizados que correspondem a diferenças de energia nos níveis vibracionais e rotacionais da molécula (ARÊAS et. al., 1991; DE FARIA; SANTOS, 1997).

Portanto, a técnica Raman fornece informações referentes às transições entre os níveis vibracionais da molécula, contribuindo para a caracterização e compreensão das possíveis espécies presentes na cadeia polimérica. Na Figura 7 podemos observar os espectros obtidos em Baibarac *et al.* (1998) para o P3HT depositados em Au e Ag.

**Figura 7** – Espectro SERS do P3HT depositado em a) Au e b) Ag.



Fonte: Baibarac *et al.* (1998, p. 827)

A Tabela 1 apresenta a caracterização dos modos vibracionais característicos do P3HT observadas no espectro Raman da Figura 7.

**Tabela 1** – Atribuições dos modos vibracionais da Figura 7.

Deslocamento Raman ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuições
1624	Estrutura quinônica
1521	Estiramento $\text{C}_{\alpha'} = \text{C}_{\beta'}$
1450	Estiramento $\text{C}_{\alpha} = \text{C}_{\beta}$
1378	Estiramento $\text{C}_{\beta} - \text{C}_{\beta'}$
1210	Estiramento $\text{C}_{\alpha} - \text{C}_{\alpha'}$ + deformação angular $\text{C}_{\beta} - \text{H}$
1090	deformação angular $\text{C}_{\beta} - \text{H}$
997	Estiramento $\text{C}_{\beta} - \text{C}_{\text{alquil}}$
724	Deformação angular $\text{C}_{\alpha} - \text{S} - \text{C}_{\alpha'}$

Fonte: Baibarac *et al.* (1998, p. 827)

### 3.2.4 Espectroscopia De Impedância Eletroquímica (EIE)

A EIE é uma técnica de análise eletroquímica de grande importância e muito utilizada entre as técnicas eletroquímicas. Com ela podem ser analisados vários sistemas, como por exemplo, eletrodos cobertos com filmes poliméricos eletroativos, soluções contendo líquidos imiscíveis, eletrodos íon-seletivos, eletrodos cobertos com filmes finos de óxidos inorgânicos, etc. Ela também fornece informações sobre as diferentes constantes de tempo associadas aos processos eletroquímicos que ocorrem nas interfaces do eletrodo. O princípio da técnica consiste em aplicar uma perturbação senoidal de tensão ao sistema, de pequena amplitude e de frequência ( $\omega$ ), gerando assim uma corrente provocada por um potencial que, de acordo com a Lei de Ohm, origina a impedância (GIROTTI; PAOLI, 1999; MACDONALD et al., 1992).

A EIE tem sido eficiente em extrair informações sobre as características de um sistema eletroquímico, capacitância, dupla camada, transferência e transporte de cargas, e resistividade (ATES et al., 2013). A compreensão de processos de transferência de carga dos materiais poliméricos semicondutores é de extrema importância, tanto para o entendimento dos fatores que influenciam suas propriedades eletrônicas quanto para suas aplicações (MACDIARMID et al., 2001).

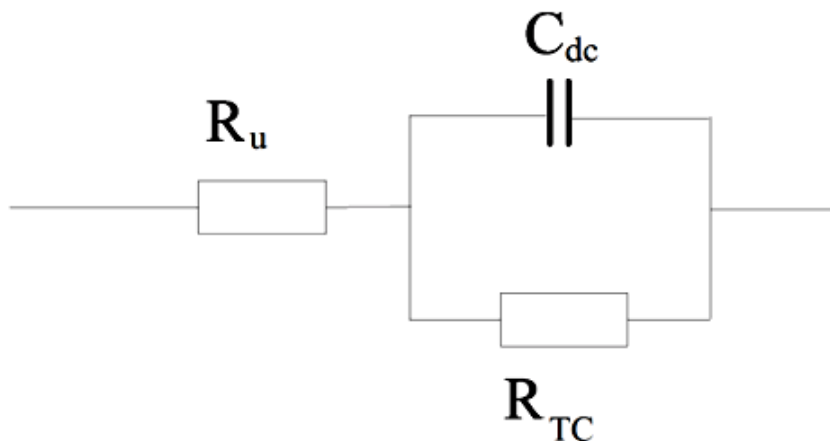
A EIE surge como resposta para a caracterização desses polímeros semicondutores, bem como para a determinação e compreensão das propriedades elétricas em uma ampla faixa de frequência (BARSOUKOV et al., 2005) proporcionando informações sobre as diferentes constantes de tempo associadas aos processos eletroquímicos que ocorrem nas interfaces de um eletrodo (BENTO et al., 2013; GIROTTI; PAOLI, 1999). Se os experimentos forem executados em uma ampla faixa de frequência, pode ser possível a separação de diferentes eventos ocorridos no sistema, distinguindo-se os processos controlados pela cinética das reações redox, na região de altas frequências ( $\geq 10^4$ Hz), dos processos controlados pelo transporte de massa, visualizados na região de baixas frequências ( $< 10^{-1}$ Hz) (GIROTTI; PAOLI, 1999).

A interpretação das medidas de EIE geralmente é feita pela correlação dos dados de impedância com um circuito elétrico equivalente que representa os processos físicos que estão ocorrendo no sistema por meio de

gráficos. O gráfico  $Z = Z' + jZ''$ , parte real e parte imaginária, respectivamente, medido a diferentes frequências é chamado de diagrama de "Nyquist", a outra representação é chamada de diagrama de Bode-Fase, que apresenta o logaritmo do módulo da impedância ( $\log|Z|$ ) e o deslocamento de fase como função do logaritmo da frequência, ambos utilizados para avaliar a estabilidade dos segmentos presentes nas matrizes em estudo (DOMÉNECH-CARBÓ, 2009; BARD; FAULKNER, 2000).

É importante ressaltar dois tipos de processos que influenciam a impedância do sistema para entender como funciona a aplicação do potencial alternado em um sistema eletroquímico. Um deles é o efeito da dupla camada elétrica, e o outro envolve o processo de transferência eletrônica, disposto na interfase eletrólito/eletrodo. Para representar essa situação pode ser utilizado o Circuito de Randles, Figura 8, onde consideraremos a Resistência da solução ( $R_u$ ), a capacitância da dupla camada elétrica ( $C_{dc}$ ) e a Resistência de transferência de carga ( $R_{TC}$ ) (DOMÉNECH-CARBÓ, 2009).

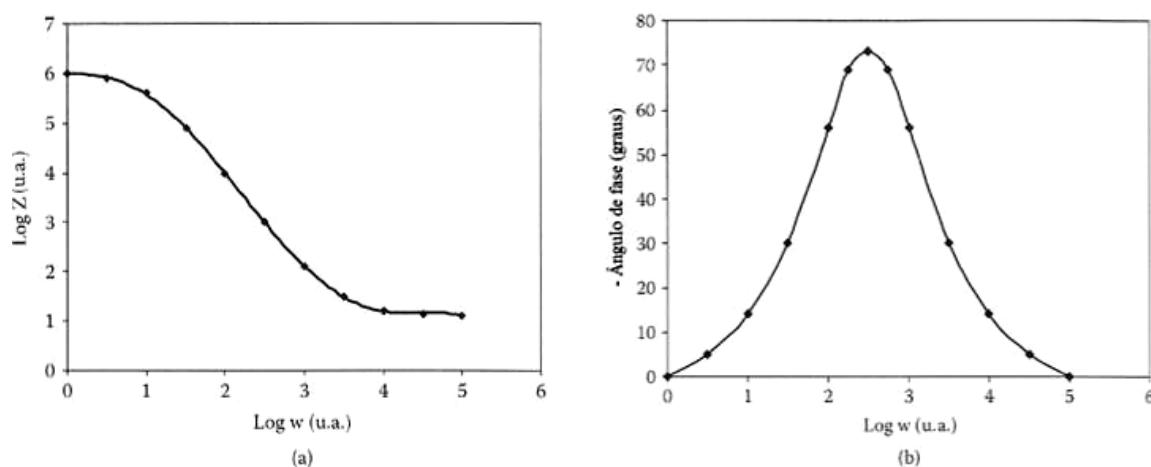
**Figura 8** – Representação do circuito de Randles.



**Fonte:** Domenéch-Carbó (2009)

Neste caso, a  $R_u$  poderia ser uma outra resistência ôhmica ou uma resistência não compensada do eletrólito, a  $C_{dc}$  deve consistir na separação e migração das cargas na interfase do eletrodo/eletrólito e a  $R_{TC}$  pode representar a queda ôhmica para o processo de transferência eletrônica (DOMÉNECH-CARBÓ, 2009). Na Figura 9 são apresentados os Diagramas de Bode para dois tipos de sistemas.

**Figura 9** – Diagramas de Bode: (a) Impedância Total vs Frequência; (b) Ângulo de Fase vs variação da frequência para Circuitos de Randles.



**Fonte:** Domenéch-Carbó (2009)

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

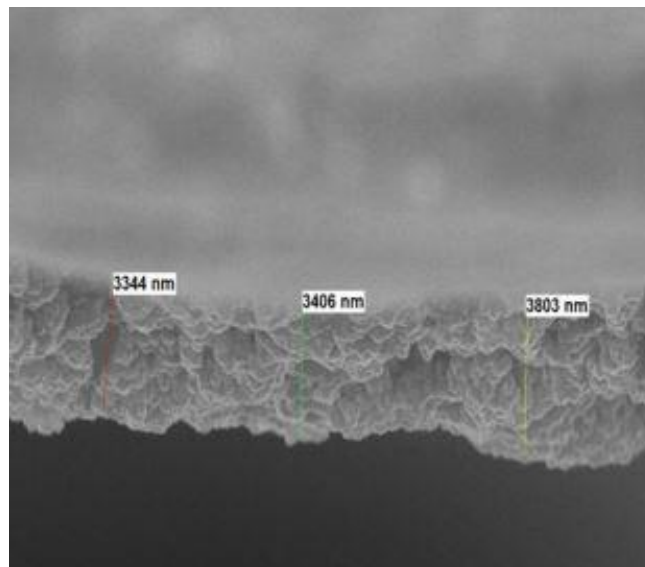
Neste trabalho foi utilizado o diagrama de Bode-Fase para a caracterização das frequências dos polímeros formados. Nesse tipo de representação, a presença da(s) constante(s) de tempo é evidenciada de uma forma direta através da presença dos máximos de ângulo de fase. Isso facilita a identificação das diversas etapas das reações eletroquímicas da interface. Paralelamente, o módulo da impedância pode também ser plotado contra o logaritmo da frequência, evidenciando os fenômenos que ocorrem na região de alta frequência (SILVA, 2016).

### 3.2.5 Espessura Dos Filmes Gerados Eletroquimicamente

Em trabalhos anteriores (CERVANTES et al., 2012; CERVANTES et al., 2014), os autores estudaram a espessura e as diferenças morfológicas dos filmes contendo o polímero P3HT gerados eletroquimicamente. A Figura 10 mostra a imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do filme P3HT com uma

indicação de espessura, em camadas poliméricas, que variou de 3,344 a 3,803  $\mu\text{m}$ .

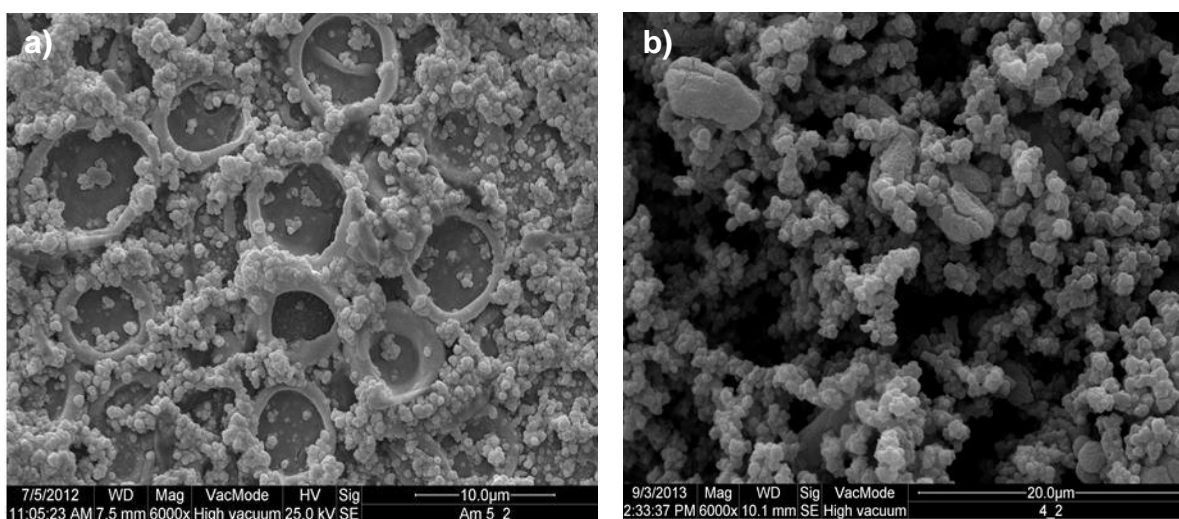
**Figura 10** – Imagem obtida através do MEV do filme P3HT.



**Fonte:** Cervantes et al. (2012, p. 1920)

A Figura 11 mostra as imagens dos filmes P3HT (Figura 11a) e a mistura entre os homopolímeros metiltiofeno e hexiltiofeno, caracterizado como CP3(MT-HT), Figura 11b. Essas ilustram o crescimento tridimensional dos polímeros como estruturas de grãos empacotados, consistindo em áreas de alta concentração de material contendo espaços vazios, resultando em superfícies heterogêneas de menor área ativa.

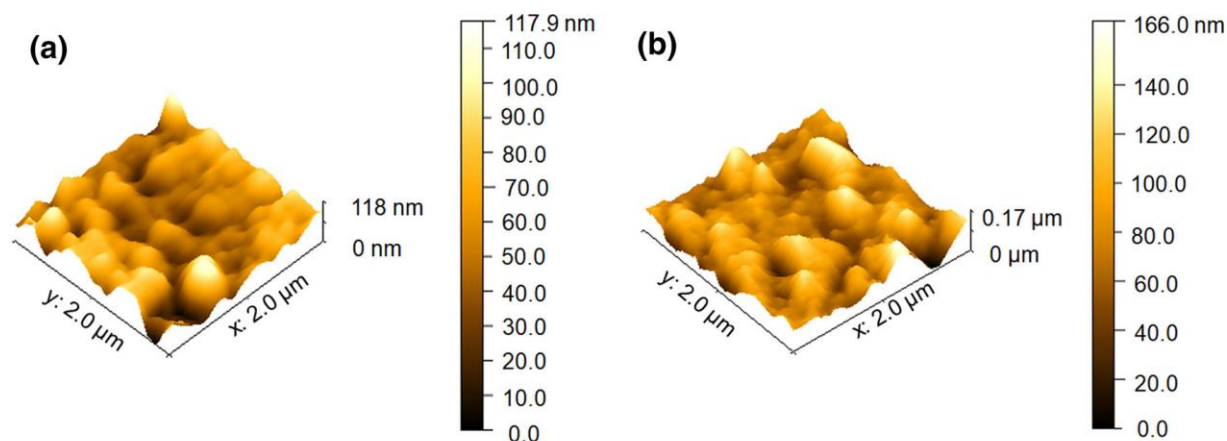
**Figura 11** – Micrografia do a) P3HT e b) CP3(MT-HT), sintetizados em  $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ .



**Fonte:** Cervantes et al. (2014, p. 1712-1713).

A Figura 12 mostra as imagens topográficas AFM 3D das alterações na espessura, com a deposição do P3HT em ouro (Figura 12a) e a deposição do PEDOT:PSS/P3HT em ouro. A deposição feita com apenas o P3HT na superfície do ouro apresenta uma rugosidade quadrada média (RMS) de 11,63 nm, porém a deposição feita com o PEDOT:PSS depositado previamente, mostra o aumento da RMS por mais 6,37 nm, causado pela pouca influência na rugosidade do PEDOT:PSS. Esse resultado demonstra uma deposição bastante homogênea de PEDOT:PSS sobre o substrato (BATISTA et al., 2019).

**Figura 12** – Imagem topográfica de AFM 3D para a deposição dos filmes em: a) Au/P3HT e b) Au/PEDOT:PSS/P3HT.



**Fonte:** Batista et al. (2019, p. 6013)

### 3.3 POLIDIFENILAMINA (PDFA)

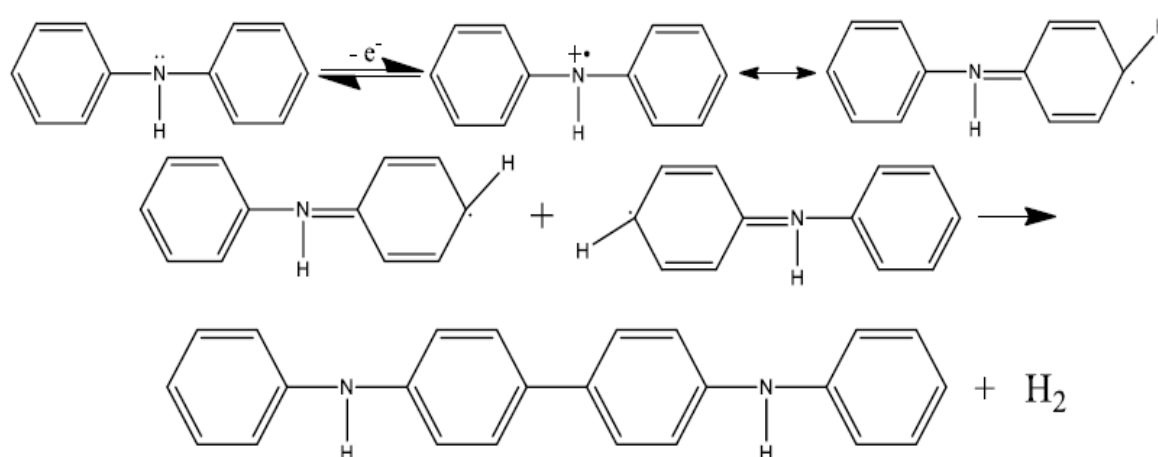
Um polímero conjugado pode ser modificado por dopagem química ou eletroquímica adquirindo propriedades diferentes do material de partida original. Dentre esses polímeros a polidifenilamina (uma das diversas classes da polianilina) tem gerado grande interesse, devido às propriedades eletroquímica, condutividade, luminescência, e eletrocromismo que podem ser obtidas realizando diferentes sínteses. Usualmente, as sínteses da polidifenilamina são realizadas por meio de técnicas eletroquímicas em que os filmes poliméricos são gerados sobre substratos condutores (DE SANTANA; DIAS, 2003; DE SANTANA; MATOS; TEMPERINI, 1998; DO NASCIMENTO et al., 2002), no entanto, podem ser sintetizadas também via

química e fotoeletroquimicamente a partir da polianilina e outros polímeros derivados da anilina N-substituída (SANTHOSH et al., 2006).

A polidifenilamina sintetizada eletroquimicamente é formada após a oxidação do monômero de um intermediário de radical cátion ou de espécies dicátion. Estas espécies devem ser estabilizadas para favorecer as reações de acoplamento de polimerização, uma vez que, essas espécies podem reagir de forma indiscriminada com os solventes e outros nucleófilos que estejam contidos na camada dupla do eletrodo o que seria desfavorável para a formação de polímeros (DE SANTANA; DIAS, 2003).

O mecanismo de polimerização da polidifenilamina (Figura 13) consiste na oxidação da DFA, que neste caso, é o monômero da polidifenilamina, pela perda de um elétron proveniente do átomo de nitrogênio e a formação de uma espécie cátion radical da difenilamina. Após um rearranjo estrutural da molécula oxidada, via ressonância, o grupo fenil fica com um elétron livre, favorecendo o acoplamento deste com outra molécula oxidada da difenilamina, com a saída do átomo de hidrogênio da molécula ocorre a ligação entre as duas estruturas formando um dímero, a N, N'-difenilbenzidina (ATHAWALE; DEORE; CHABUKSWAR, 1999).

**Figura 13** – Esquema estrutural do mecanismo de polimerização do monômero (DFA) e formação do dímero, N, N'- difenilbenzidina (DFB).

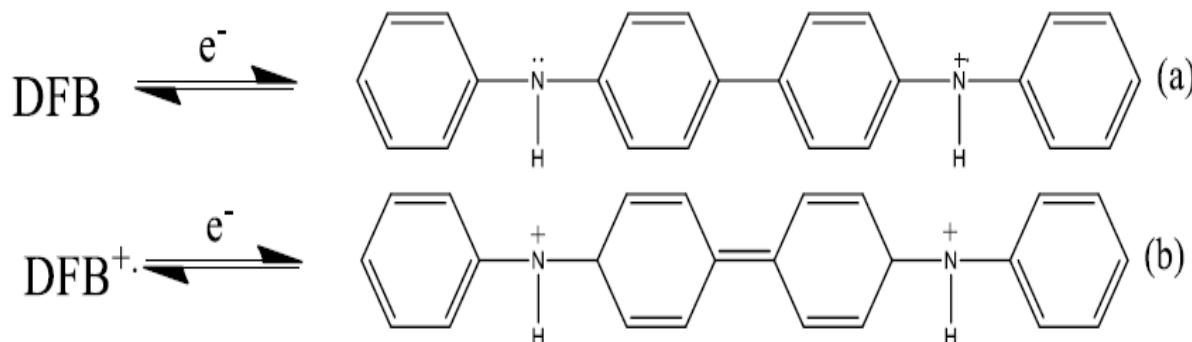


**Fonte:** De Santana e Dias (2003).

A oxidação subsequente de um elétron da N, N'-difenilbenzidina resulta em um radical cátion da difenilbenzidina (DFB<sup>+</sup>), que ao perder um elétron

forma o dicátion da difenilbenzidina ( $\text{DFB}^{2+}$ ), como mostrado na Figura 14 (ATHAWALE; DEORE; CHABUKSWAR, 1999).

**Figura 14** – Esquema estrutural da formação de: (a) radical cátion ( $\text{DFB}^+$ ) e (b) dicátion ( $\text{DFB}^{2+}$ ) da espécie N, N'-difenilbenzidina.

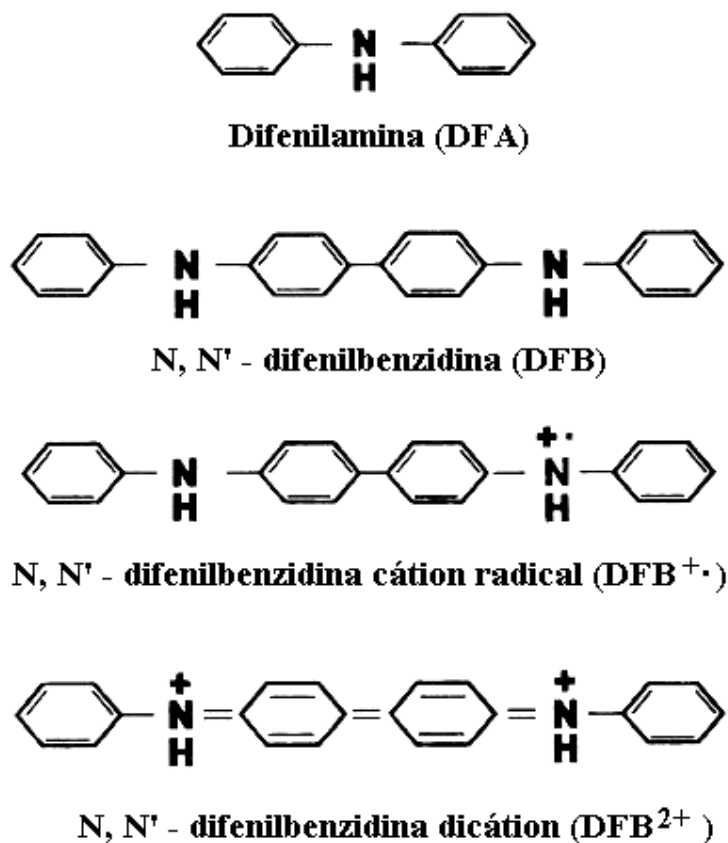


Fonte: De Santana e Dias (2003).

Assim, a partir do esquema estrutural do mecanismo de polimerização da PDFA, é possível observar na estrutura o dímero (DFB), o radical cátion ( $\text{DFB}^+$ ) e a espécie dicátion ( $\text{DFB}^{2+}$ ), sendo o cátion radical responsável pela condução eletrônica da PDFA.

Nos subitens a seguir, serão apresentados alguns dados de espectroscopia Raman e refletância encontrados na literatura, para uma melhor compreensão da copolimerização entre os homopolímeros P3HT e PDFA. Os dados espectroscópicos de refletância e Raman descritos são importantes e muito utilizados para a compreensão da estabilidade das espécies N,N' – difenilbenzidina (DFB), radical cátion ( $\text{DFB}^+$ ) e dicátion ( $\text{DFB}^{2+}$ ) presentes na cadeia polimérica (DE SANTANA et al., 1993). A Figura 15 mostra as interações entre a DFA e o dopante.

**Figura 15** – Estrutura esquemática do monômero, dímero, radical cátion e dicátion.



**Fonte:** De Santana et al. (1998)

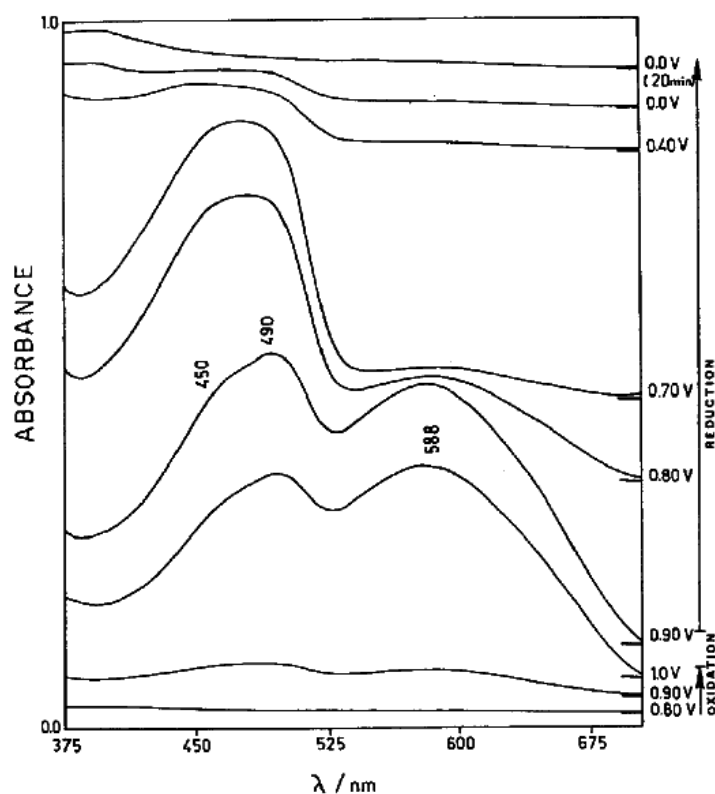
### 3.3.1 Espectroscopia De Refletância Da PDFA

No trabalho de Santana et al. (1993) foram obtidos espectros de refletância in situ do filme de PDFA sintetizada eletroquimicamente em solvente 0,1 mol L<sup>-1</sup> de Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> / ACN sobre eletrodo de platina. Na Figura 16 são observados espectros de refletância à medida que se variou os potenciais de 0,80 - 0,00 V, onde na primeira varredura em potenciais mais positivos são observadas bandas em 588 e 475 nm e estruturas pouco definidas próximas a 450 e 490 nm, porém 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 16

em 475 e 588 nm são atribuídas a presença das espécies cátion radical (DFB<sup>+</sup>) e dicátion (DFB<sup>2+</sup>) respectivamente (DE SANTANA et al., 1993).

**Figura 16** – Espectro de absorvância in situ do filme de PDFA em 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/ACN em diferentes potenciais.



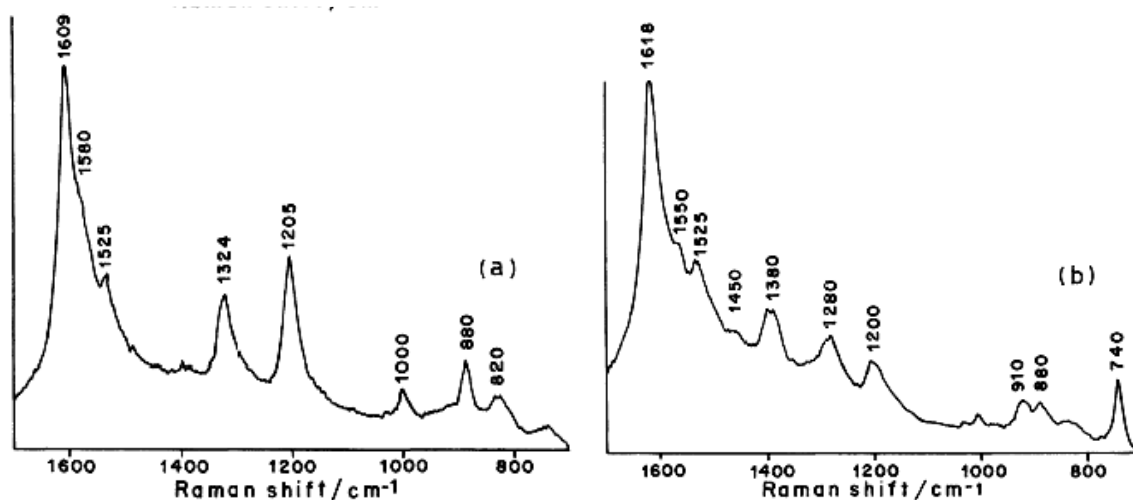
Fonte: De Santana et al. (1993)

### 3.3.2 Espectroscopia Raman Da PDFA

No trabalho de Santana et al. (1998) foram obtidos espectros Raman do filme de PDFA sintetizados em solução 0,100 mol.L<sup>-1</sup> de Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/ACN sobre eletrodo de platina (Pt) com aplicação de potenciais cíclicos de 0,00 a 1,50 V. Após a síntese, os filmes passaram por dois diferentes processos: A) aplicação de um potencial de 1,00 V por 30 min e B) aplicação de um potencial de 0,00 V por 30 min, como mostrado na Figura 17.

**Figura 17** – Espectro Raman ex situ: (a) filme polimérico A; (b) filme polimérico B.

$\lambda_{\text{ext.}} = 514,5 \text{ nm.}$



Fonte: De Santana et al., (1998)

Na Tabela 2 é apresentada as atribuições das bandas encontradas nos espectros da Figura 17.

**Tabela 2** – Atribuições das bandas encontradas no espectro Raman da Figura 17.

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

Fonte: De Santana et al. (1998)

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

## 4 ESTUDO DE COPOLÍMEROS ENTRE A POLIDIFENILAMINA E POLI(3-HEXILTIOFENO) EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE SÍNTESE

### 4.1 INTRODUÇÃO

A obtenção de polímeros condutores, com exceção do poliacetileno, é simples, sendo o método eletroquímico o mais utilizado (SKOTHEIM, 1986). A eletropolimerização oferece vantagens em relação à síntese química como maior velocidade de síntese, maior pureza do produto obtido e deposição direta do polímero sobre a superfície do eletrodo de trabalho. 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). Porém, a eficiência desses dispositivos não tem alcançado resultados esperados devido à baixa emissão observada para os materiais poliméricos aplicados como OLEDs e para os CSPs ocorre a perda de fótons absorvidos, para superar essas dificuldades algumas modificações químicas nos polímeros conjugados têm sido investigadas, como por exemplo, a síntese dos P3ATs com outros polímeros conjugados (CHENG et al., 2009; LEE et al., 2012; OLIVEIRA et al., 2006; ZHOU et al., 2007).

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).

Com o objetivo de adicionar um polímero como material doador ou acceptor ao dispositivo, buscou-se neste Capítulo caracterizar e avaliar a influência da estabilização dos segmentos radical cátion (semiquinônica), dicátion (quinônica) e aromático presentes na matriz dos polímeros formados. Para esse fim, foram

estudadas as diferentes condições de síntese, dos polímeros gerados a partir dos homopolímeros P3HT e PDFA e estes foram caracterizados por EIE.

## 4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.2.1 Reagentes

O monômero, 3-hexiltiofeno ( $C_{10}H_{16}S$ ) foi obtido da Sigma-Aldrich e utilizada como recebido; a difenilamina  $[(C_6H_5)_2NH]$  foi adquirida na Sigma-Aldrich e utilizada como recebida. Como eletrólito de suporte foi utilizado perclorato de lítio ( $LiClO_4$ ) com 99% de pureza, da marca AcrosOrganics e como solvente acetonitrila (ACN), obtida da JT Baker com pureza de 99,5 %, grau HPLC.

### 4.2.2 Síntese Eletroquímica

A PDFA foi sintetizada por voltametria cíclica variando o potencial entre 0,60 a 1,20 V por  $100 \text{ mVs}^{-1}$ , aplicado em uma solução de DFA  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  em  $LiClO_4$ -ACN sobre Pt, Au ou ITO, durante 60 ciclos, em temperatura ambiente. O eletrodo contendo o filme de PDFA foi retirado no potencial de 1,2 V e mantido em temperatura ambiente.

Os filmes de P3HT foram sintetizados eletroquimicamente por cronoamperometria, com variação do potencial de 1,45; 1,70 e 1,80 V, em platina durante 65 segundos em uma solução do monômero 3-hexiltiofeno, com concentração de  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$  em  $LiClO_4$ -ACN e mantido, em temperatura ambiente. Os eletrodos contendo os filmes de P3HT foram retirados da solução e mantidos em temperatura ambiente.

Para o preparo da camada de P3HT sobre a interface substrato/PDFA, inicialmente foi sintetizada a PDFA sobre o substrato e em seguida foi sintetizado sobre este material o filme de P3HT, nas mesmas condições de síntese mencionadas anteriormente. Os filmes após serem depositados sobre os eletrodos, foram mantidos em temperatura ambiente, para posterior caracterização

nos tempos estabelecidos nesse estudo.

Tanto a cronoamperometria quanto a voltametria cíclica foram realizadas utilizando o equipamento potenciostato/galvanostato, modelo Autolab PGSTAT 302 N, acoplado ao microcomputador com software NOVA 1.8. Como eletrodo auxiliar foi utilizada uma placa de platina com área  $0,50 \text{ cm}^2$ . Os potenciais foram determinados com referência ao Ag/AgCl disposto em um capilar de Luggin em solução  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  de perclorato de lítio em acetonitrila ( $\text{LiClO}_4\text{-ACN}$ ).

#### 4.2.3 Espectroscopia De Impedância Eletroquímica

Os diagramas de impedância foram obtidos utilizando um potenciostato AutoLab PGSTAT 302 N com módulo de impedância FRAM32, variando a frequência de 100 kHz a 0,01 Hz. Os potenciais de circuito aberto (OCP) foram atingidos quando o OCP permaneceu constante  $\pm 5 \text{ mV}$  durante 30 min, tempo esse necessário para se atingir o estado estacionário em que a corrente permaneceu constante.

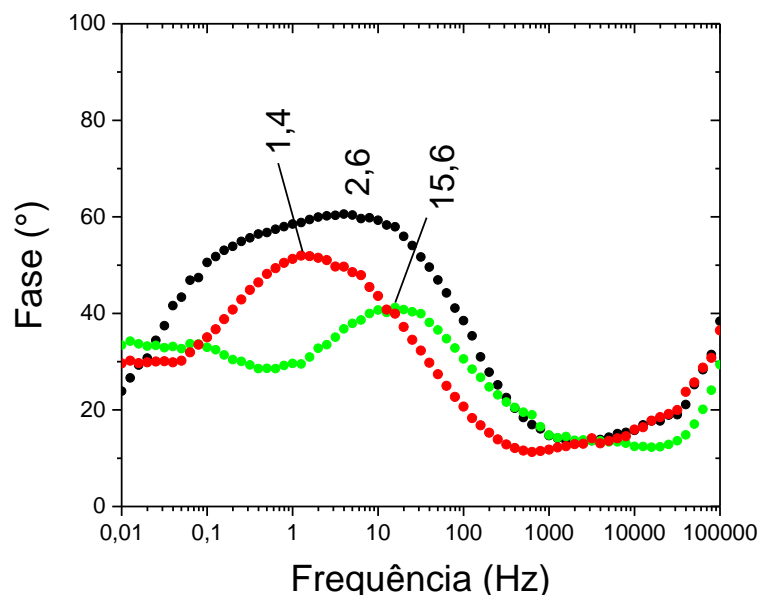
#### 4.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Compostos poliméricos com diferentes estágios de oxidação podem ser gerados através da síntese eletroquímica (DE SANTANA et al., 2006), portanto, é de grande interesse que as condições para obtenção desses materiais sejam estudadas, uma vez que, 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). Assim, com o objetivo principal de avaliar a melhor condição de síntese do sistema PDFA/P3HT, foi feita a caracterização da variação do potencial e da temperatura desse sistema por EIE.

Na Figura 18 foi apresentado o diagrama de Bode-Fase, construído através dos dados obtidos por EIE para o sistema Pt/PDFA/P3HT em  $0,100 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{LiClO}_4\text{-ACN}$ . As medidas de EIE foram realizadas em OCP em temperatura ambiente e com a variação de potencial (1,45; 1,70 e 1,80V) após o preparo do filme sobre o eletrodo de Pt.

No diagrama da Figura 18, foram observadas três fases alargadas (~ 1,4; ~ 2,6 e ~ 15,6 Hz) referentes ao processo de transferência de carga da condução bipolarônica (De LIMA et al., 2018), sendo em ~ 1,4 Hz relativo ao potencial de 1,70 V, o melhor potencial obtido em relação aos outros estudados, uma vez que, ele apresenta a menor frequência obtida dentre os três potenciais, indicando que a quantidade dos segmentos dicátion deve ser menor neste potencial.

**Figura 18** – Diagrama Bode-Fase do sistema Pt/PDFA/P3HT. Foi variado o potencial em (preto) 1,45 V, (vermelho) 1,70 V e (verde) 1,8 V, em temperatura ambiente.



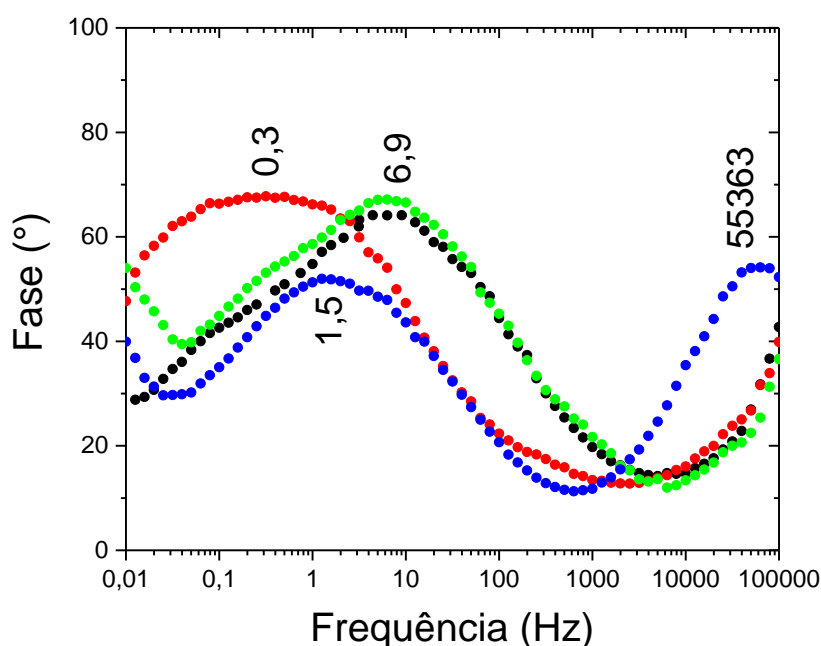
Fonte: O próprio autor.

Uma vez escolhido o potencial de 1,70 V, foi necessário estudar a temperatura de síntese desse sistema, pois como já foi observado em trabalhos anteriores, a temperatura de síntese influencia na estabilização do radical cátion da PDFA (MAIA et al., 2012; BENTO et al., 2012). Primeiramente foi verificado a estabilidade do sistema formado em temperatura ambiente, a fim de, caracterizar os segmentos formados nessa temperatura de síntese. Na Figura 19 foi apresentado o diagrama Bode-Fase construído através dos dados obtidos por EIE, do sistema Pt/PDFA/P3HT em 0,100 mol L<sup>-1</sup> LiClO<sub>4</sub>-ACN. As medidas de EIE foram realizadas em OCP e em temperatura ambiente com a variação do tempo (0, 1, 48 e 97 h) após o preparo do filme sobre o eletrodo de Pt, o estudo do diagrama Bode-Fase com

temperatura controlada de 22°C é apresentado no capítulo 5.

Foram observados nos diagramas da Figura 19, uma única fase alargada em aproximadamente ~ 1,5 Hz no tempo de 0 h, que desloca após 1 h para ~ 6,9 Hz e permanece constante até o tempo de 48 h. Essas fases se referem ao processo de transferência de carga da condução bipolarônica (LILLIE, PAYNE, VADGAMA, 2001), indicando que os segmentos dicátion do sistema PDFA:P3HT na interface com a platina ficaram estáveis até o tempo de 48 h, devido à grande quantidade desses segmentos presentes na matriz polimérica. Após 97 h o sistema apresenta duas fases, uma fase alargada em ~ 0,3 Hz referente tanto ao processo de transferência de carga da condução bipolarônica quanto à polarônica, e outra mais estreita em ~ 55363 Hz referente ao processo de transferência de carga da condução bipolarônica. Na fase em ~ 0,3 Hz pode estar havendo uma mistura do radical cátion com o dicátion no sistema estudado, indicando o aparecimento do radical cátion após um período de 97 h.

**Figura 19** - Diagrama Bode-Fase do sistema Pt/PDFA/P3HT. Foi variado o tempo de análise após (azul) 0 h, (preto) 1 h, (verde) 48 h e (vermelho) 97 h, em temperatura ambiente e potencial de 1,7 V.



**Fonte:** O próprio autor.

#### 4.4 CONCLUSÃO PARCIAL

Por meio da caracterização por EIE foi possível observar que o potencial de 1,70 V foi o melhor obtido em relação aos potenciais de 1,45 e 1,80 V, já que obteve uma menor quantidade do segmento dicátion na matriz polimérica.

A síntese do sistema em temperatura ambiente se mostrou totalmente insatisfatória, uma vez que há a predominância do dicátion até um período de 48 h. Após 97 h foi observado uma pequena quantidade de radical cátion na matriz polimérica, porém, a predominância do dicátion é maior que a do radical cátion, demonstrando assim, que essa temperatura de síntese não é adequada para o sistema PDFA/P3HT.

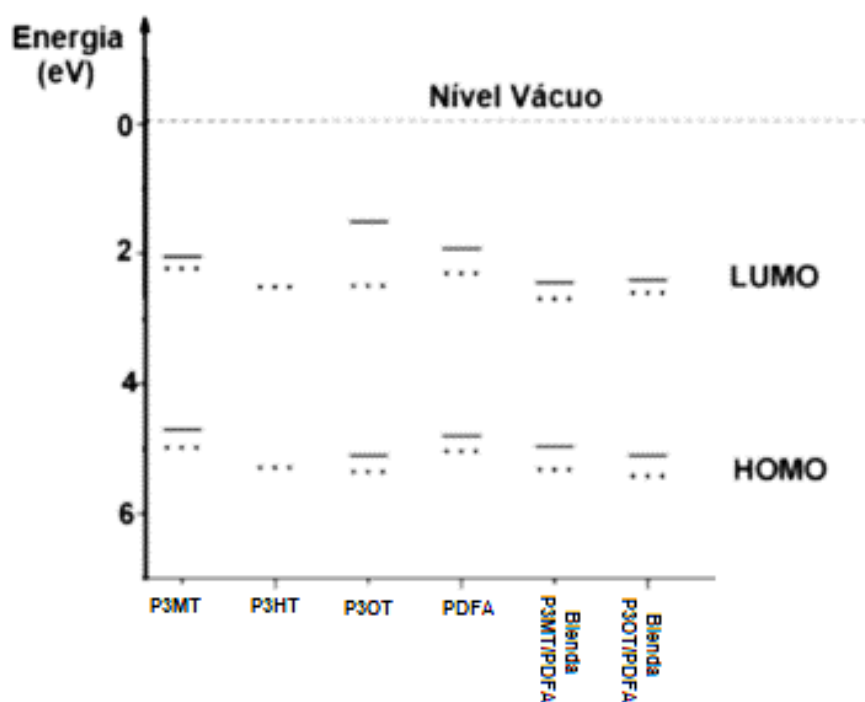
## 5 SÍNTESE ELETROQUÍMICA E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE P3HT, PDFA E P3HT COM PDFA EM DIFERENTES SUBSTRATOS

### 5.1 INTRODUÇÃO

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. 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. 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).

No trabalho de BENTO et al., 2012, os autores mostram um diagrama de energia, Figura 20, para o P3HT e PDFA em duas temperaturas de síntese diferentes, neste trabalho eles mostram que a diminuição da temperatura causa uma diminuição da energia de gap dos polímeros estudados.

**Figura 20** – Esquema do diagram de energia para os homo e copolímeros sintetizados a temperatura de 5°C (—) e 18°C (•••).



**Fonte:** Adaptada de Bento et al., (2012).

Para estudar as propriedades eletroquímicas de filmes poliméricos modificados, a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) tem sido uma ferramenta importante na compreensão do transporte eletrônico em sistemas semicondutores, como capacitância de dupla camada, impedância de difusão, velocidade de transferência, processos de transferência de carga e resistência da solução, ou seja, processos que devem estar presentes para que as células fotovoltaicas funcionem. Alguns estudos têm sido desenvolvidos usando EIS em diferentes sobrepotenciais e potencial de circuito aberto (OCP) com o auxílio da voltametria cíclica (CV) para determinar a transferência de carga em filmes de poli (3-metiltiofeno) (P3MT) e poli (3-octiltiofeno) (P3OT) e seus copolímeros com poli difenilamina (PDFA) sintetizados em condições semelhantes na platina. A variação na resistência de transferência de carga conforme o aumento do sobrepotencial foi vista nos diagramas de Nyquist, e o comportamento eletroquímico diferente no OCP devido às mudanças estruturais que ocorreram na cadeia do polímero (BENTO et al., 2015).

Com o objetivo de adicionar um polímero como material doador ou

acceptor ao dispositivo, buscou-se neste Capítulo caracterizar e avaliar a influência da estabilização dos segmentos radical cátion (semiquinônica), dicátion (quinônica) e aromático presentes na matriz dos polímeros formados. Para esse fim, foram estudadas as sínteses em diferentes substratos, dos polímeros gerados a partir dos homopolímeros P3HT e PDFA e estes foram caracterizados por EIE e Raman.

## 5.2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.2.1 Reagentes

O monômero, 3-hexiltiofeno ( $C_{10}H_{16}S$ ) adquirida na Sigma-Aldrich e utilizada como recebido; a difenilamina  $[(C_6H_5)_2NH]$  adquirida na Sigma-Aldrich e utilizada como recebida. Como eletrólito de suporte foi utilizado perclorato de lítio ( $LiClO_4$ ) com 99% de pureza, adquirida da AcrosOrganics e como solvente acetonitrila (ACN), adquirida na JT Baker com pureza de 99,5 %, grau HPLC.

### 5.2.2 Síntese Eletroquímica

A PDFA foi sintetizada por voltametria cíclica variando o potencial entre 0,60 a 1,20 V por  $100\text{ mVs}^{-1}$ , aplicado em uma solução de DFA  $0,10\text{ mol L}^{-1}$  em  $LiClO_4$ -ACN sobre Pt, Au ou ITO, durante 60 ciclos, em  $22\text{ }^\circ\text{C}$ . O eletrodo contendo o filme de PDFA foi retirado no potencial de 1,2 V e mantido em temperatura ambiente.

Os filmes de P3HT foram sintetizados eletroquimicamente por cronoamperometria, com a aplicação do potencial de 1,70 e 1,80 V, em platina ou ouro e ITO, respectivamente, durante 65 segundos em uma solução do monômero 3-hexiltiofeno, com concentração de  $0,04\text{ mol L}^{-1}$  em  $LiClO_4$ -ACN. A temperatura foi mantida constante em  $22\text{ }^\circ\text{C}$  durante a síntese. Os eletrodos contendo os filmes de P3HT foram retirados da solução no potencial de 1,70 ou 1,80 V e mantidos em temperatura ambiente.

Para o preparo da camada de P3HT sobre a interface substrato/PDFA, inicialmente foi sintetizada a PDFA sobre o substrato e em seguida foi sintetizado sobre este material o filme de P3HT, nas mesmas condições de síntese mencionadas anteriormente. Os filmes após serem depositados sobre os eletrodos, foram mantidos em temperatura ambiente, para posterior caracterização nos tempos estabelecidos nesse estudo.

Tanto a cronoamperometria quanto a voltametria cíclica foram obtidas utilizando o equipamento potenciostato/galvanostato, modelo Autolab PGSTAT 302 N, acoplado ao microcomputador com software NOVA 1.8. Como eletrodo auxiliar foi utilizada uma placa de platina com área  $0,50 \text{ cm}^2$ . Os potenciais foram determinados com referência ao Ag/AgCl disposto em um capilar de Luggin em solução  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  de perclorato de lítio em acetonitrila ( $\text{LiClO}_4\text{-ACN}$ ).

### 5.2.3 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman ex situ foram obtidos por meio do Espectrômetro Raman portátil Advantage532® da DeltaNu, excitado em 532 nm com resolução de  $8 \text{ cm}^{-1}$ . Foi utilizado o software NuSpec da DeltaNu, usando recursos de linha de base, para remover a fluorescência de fundo.

### 5.2.4 Espectroscopia De Impedância Eletroquímica (EIE)

Os diagramas de impedância foram obtidos utilizando um potenciostato AutoLab PGSTAT 302 N com módulo de impedância FRAM32, variando a frequência de 100 kHz a 0,01 Hz. Os potenciais de circuito aberto (OCP) foram atingidos quando o OCP permaneceu constante  $\pm 5 \text{ mV}$  durante 30 min, tempo esse necessário para se atingir o estado estacionário em que a corrente permaneceu constante.

## 5.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados experimentais preliminares mostraram que o controle

da temperatura durante a síntese eletroquímica dos homopolímeros e da blenda em substratos condutores, teve que ser definido primeiramente. Assim, em termos das variáveis experimentais, os resultados mostraram que a estabilidade dos segmentos catiônicos do radical P3HT era inicialmente maior se, durante a síntese, a temperatura fosse mantida a 22 °C, pois à temperatura ambiente os segmentos do radical cátion sofrem conversão espontânea para segmentos do dicátion, revelando a instabilidade estrutural da matriz polimérica (BENTO et al., 2012). Em experimentos em que a temperatura de síntese não foi controlada, observou-se maior presença de segmentos do dicátion nos diversos sistemas estudados logo após a síntese. Considerando essa condição experimental fixa, este trabalho teve como objetivo principal avaliar a capacidade da PDFA como camada indutora para estabilizar o radical cátion na matriz polimérica do P3HT e sobre qual substrato condutor seria mais eficaz. Desta forma, estudos sobre a caracterização de sistemas com homopolímeros em diferentes substratos foram apresentados inicialmente e após os sistemas substrato condutor/PDFA:P3HT, gerados em camadas.

Com o objetivo de caracterizar a estabilidade das estruturas quinônicas da PDFA, ou seja, os segmentos cátion radical e dicátion presentes nas interfaces formadas pelos sistemas Pt/PDFA, ITO/PDFA e Au/PDFA, foram obtidos os espectros Raman desses em diferentes tempos após as preparações.

Na Figura 21A foram apresentados os espectros Raman do sistema Pt/PDFA, obtidos em diferentes tempos. Após a síntese, ocorre a predominância das bandas características do radical cátion da PDFA, em 1203, 1322 e 1530  $\text{cm}^{-1}$ . Estas foram atribuídas à deformação angular C-H, estiramento C-C entre anéis, estiramento C-N, respectivamente. Esses segmentos apresentam uma banda de absorção alargada entre 450-490 nm no espectro UV-Vis do composto, o que permite que o espectro excitado na radiação 532 nm sofra o efeito de intensificação Raman ressonante (De SANTANA, TEMPERINI, RUBIM, 1993).

Mas, independentemente da predominância das bandas intensas relativas aos segmentos radical cátion no espectro Raman ressonante, pode ser utilizado o recurso da deconvolução para verificar os outros segmentos presentes na matriz polimérica. Através dos componentes presentes na banda alargada centrada em 1608  $\text{cm}^{-1}$ , relacionada ao estiramento C-C do anel aromático da PDFA (QUILLARD et al., 1992), como indicado no insert 21a e b, pode ser observado a ocorrência desse modo de estiramento relativo aos segmentos dicátion, aromático e

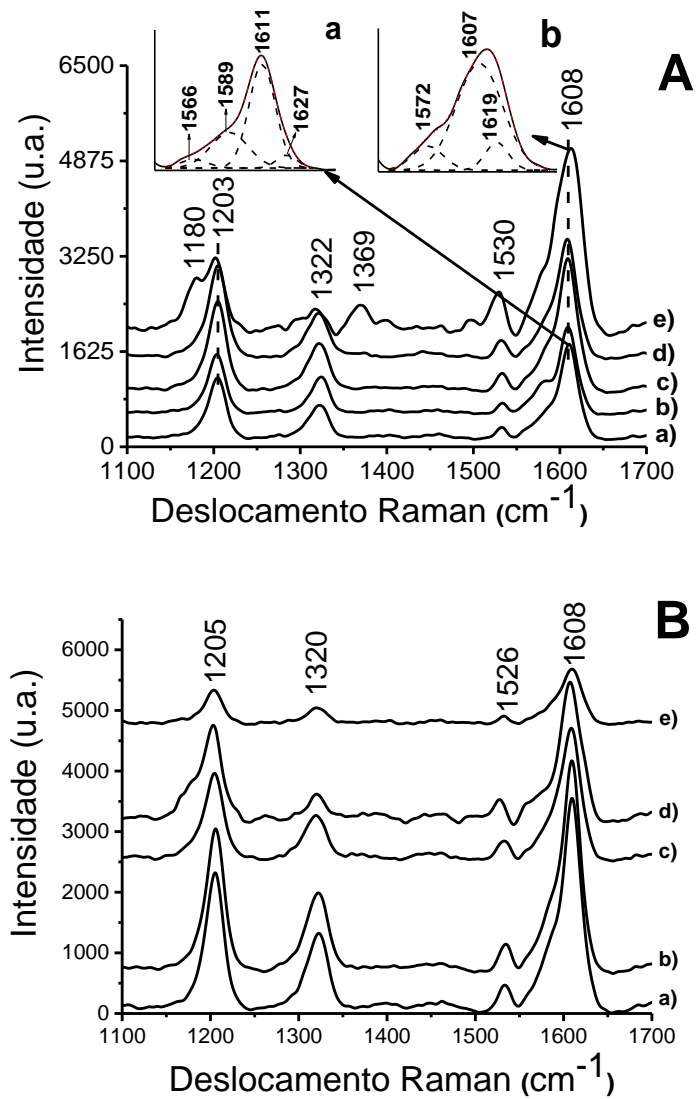
radical cátion, representado pelas frequências em 1566-1589/1572, 1611/1607 e 1627/1619  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, como visto na Tabela 3 (KUBOTA et al., 2015).

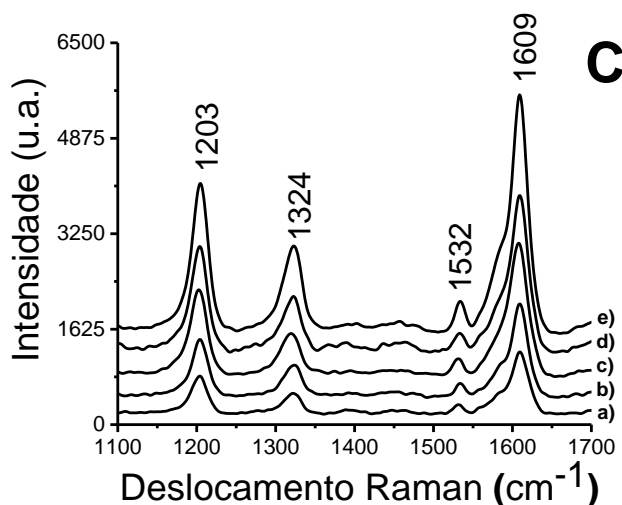
De forma geral, nos outros tempos após a síntese, foram observados nos espectros Raman do sistema Pt/PDFA que há perda de intensidade da banda em 1322  $\text{cm}^{-1}$  relacionada aos segmentos radical cátion. Além disso, no espectro após 97 h da síntese foi verificado a presença da banda intensa em 1369  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento C-C entre anéis do segmento dicátion e a banda em 1180  $\text{cm}^{-1}$  relacionadas à deformação angular C-H do segmento dicátion (De SANTANA, TEMPERINI, RUBIM, 1993).

Com a comprovada diminuição dos segmentos radical cátion na matriz polimérica com o tempo, as bandas relativas aos segmentos dicátion passam a estar também presentes com uma boa intensidade nos espectros. Esse fato pode ser explicado considerando que os segmentos dicátion apresentam uma banda de absorção alargada e centrada em 588 nm, causando o efeito Raman pré-ressonante no espectro ao ser excitado em 532 nm. Esse resultado pode indicar que esteja ocorrendo na interface com a platina, a reação de desproporcionamento de forma espontânea dos segmentos radical cátion para formar os segmentos dicátion e aromático da PDFA (De SANTANA, TEMPERINI, RUBIM, 1993).

Nas Figuras 21B e 21C foram apresentados os espectros Raman dos sistemas ITO/PDFA e Au/PDFA, respectivamente, obtidos em diferentes intervalos de tempo. Após a síntese foram observadas as bandas predominantes dos segmentos radical cátion e após não foram observadas variações significativas nos espectros até o tempo de 97 h. Foi considerado assim uma alta estabilidade dos segmentos radical cátion, pela formação dessas interfaces com os eletrodos de ITO e Au.

**Figura 21** – Espectros Raman dos sistemas A) Pt/PDFA, B) ITO/PDFA e C) Au/PDFA. Foi variado o tempo de análise após a) 0 h, b) 1 h, c) 5 h, d) 48 h e e) 97 h, na radiação excitante de 532 nm. Insert 1. Espectros Raman deconvoluídos do sistema Pt/PDFA, após a) 0 h e) 97 h.





Fonte: o próprio autor.

**Tabela 3** - Atribuições das bandas encontradas no espectro Raman da Figura 21.

Deslocamento Raman (cm <sup>-1</sup> )		Atribuições
Radical cátion	Dicátion	
-	1180	βC-H
1203	-	vC-H
1322	1369	vC-C entre anéis
1530	-	vC-N
1608	-	vC-C do anel aromático

Fonte: o próprio autor.

Na Figura 22 foram apresentados os diagramas de Bode-Fase, construídos através dos dados obtidos por EIE, dos sistemas Pt/PDFA, ITO/PDFA e Au/PDFA em 0,100 mol L<sup>-1</sup> LiClO<sub>4</sub>-ACN. As medidas de EIE foram realizadas em OCP e na temperatura constante de 22 °C com a variação do tempo (0, 1, 5, 48 e 97 h) após o preparo do filme sobre o eletrodo de Pt, ITO e Au.

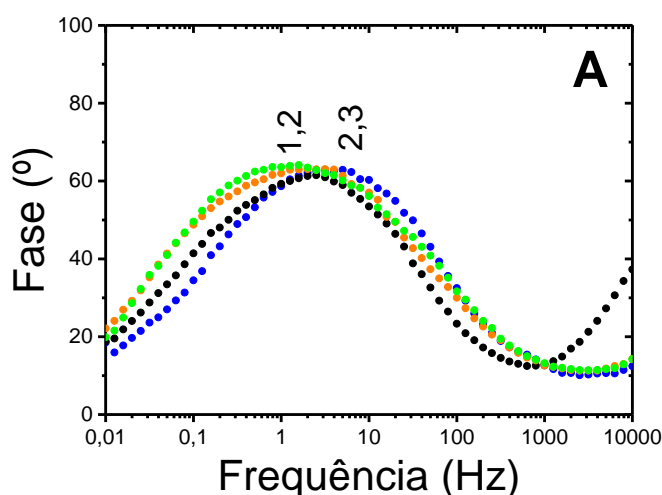
Foram observados nos diagramas da Figura 22A, para o sistema Pt/PDFA, uma única fase alargada em aproximadamente ~ 2,3 Hz no tempo de 0 h, que desloca após 48 h para ~ 1,2 Hz. Essa fase se refere ao processo de transferência de carga da condução bipolarônica (LILLIE, PAYNE, VADGAMA, 2001), indicando que os segmentos dicátion da PDFA na interface com a platina ficaram estáveis pelo tempo avaliado, devido à grande quantidade desses segmentos presentes na matriz polimérica. Por outro lado, esse resultado pode confirmar que na matriz polimérica os segmentos radical cátion da PDFA devem

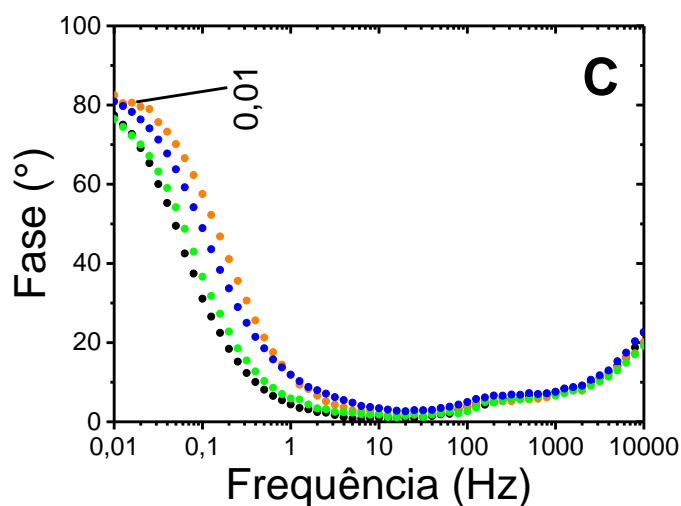
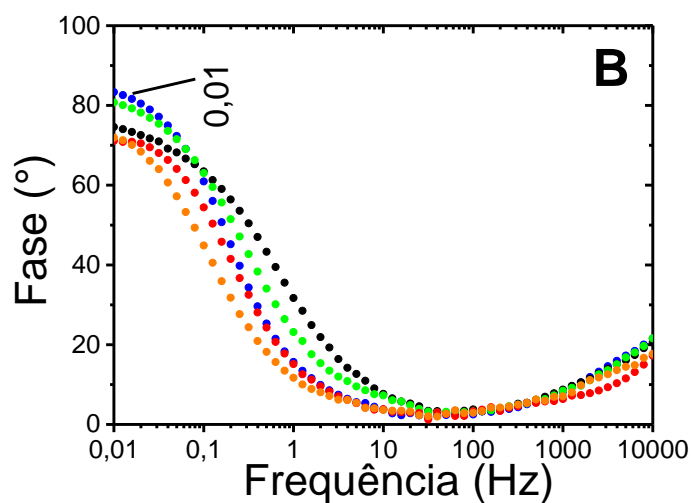
estar presentes em bem menor quantidade, pois não foi observado no diagrama obtido pela técnica EIE, indicações da fase característica destes segmentos, apesar do espectro Raman ressonante comprovar a presença desses segmentos na matriz polimérica.

Não foi possível obter as medidas por EIE do sistema Pt/PDFA após 97 h, pois a filme polimérico apresentou-se completamente solúvel em  $0,100 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{LiClO}_4\text{-ACN}$ , talvez pelo aumento da hidratação do filme pelo aumento na quantidade de segmentos dicátion na matriz do filme de PDFA, conforme os resultados verificados por espectroscopia Raman.

Nas Figuras 22B e 22C, foram observados nos diagramas de Bode-Fase os resultados para os sistemas ITO/PDFA e Au/PDFA, respectivamente. Em todos os tempos analisados para os sistemas, foi verificado uma única fase em  $\sim 0,01 \text{ Hz}$  referente aos processos de transferência de carga da condução polarônica (BENTO et al., 2013), indicando que o segmento do radical cátion ficou estável pelo tempo avaliado, diferente do sistema com a platina.

**Figura 22** – Diagramas de Bode-Fase gerados em potencial de circuito aberto do sistema A) Pt/PDFA, B) ITO/PDFA e C) Au/PDFA. Foi variado o tempo de análise após (azul) 0 h, (preto) 1 h, (laranja) 5 h, (verde) 48 h e (vermelho) 97 h, após a síntese eletroquímica.





**Fonte:** o próprio autor.

Com o objetivo de caracterizar as estruturas quinônicas do P3HT, ou seja, os segmentos radical cátion e dicátion presentes nas interfaces formadas pelos sistemas Pt/P3HT, ITO/P3HT e Au/P3HT, foram obtidos os espectros Raman desses em diferentes tempos após as sínteses eletroquímicas.

Na Figura 23A foram apresentados os espectros Raman do sistema Pt/P3HT, obtidos em intervalos de tempo diferentes. Após a síntese foram observadas as bandas em  $1376\text{ cm}^{-1}$  característica do estiramento C-C do anel e a banda em  $1453\text{ cm}^{-1}$  característica do estiramento simétrico C=C do anel tiofênico, sendo que esta última desloca para  $1457\text{ cm}^{-1}$  com o passar do tempo, demonstrando que ocorre uma alteração na estabilidade dos segmentos quinônicos (CERVANTES et al., 2012).

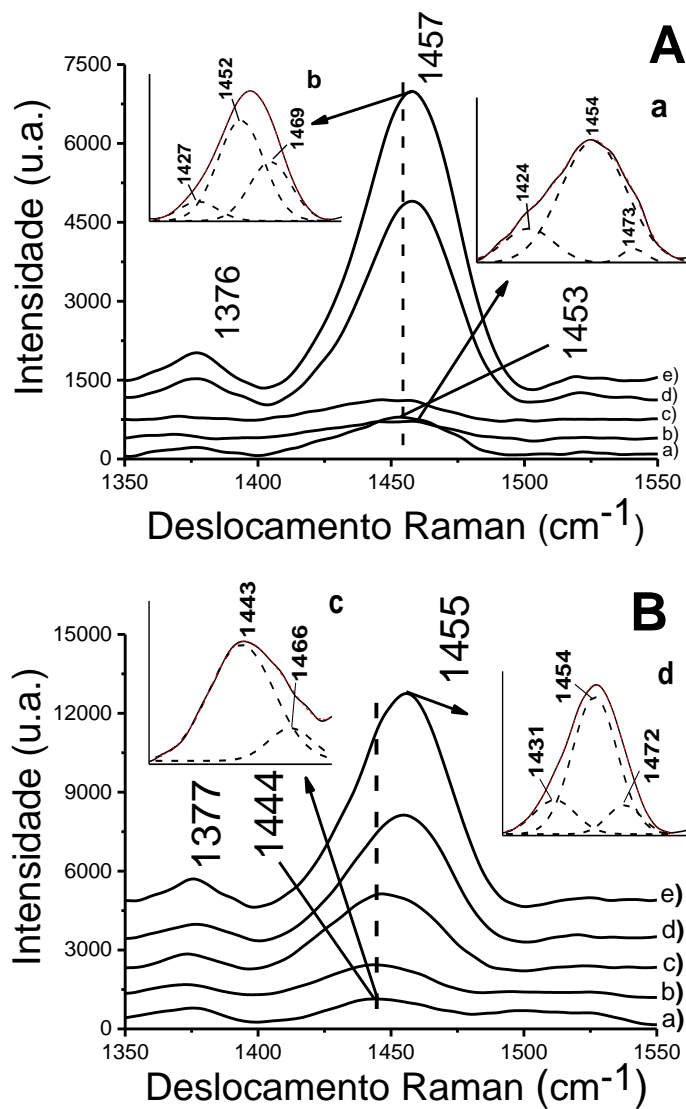
A banda em  $1457\text{ cm}^{-1}$  é associada à contribuição dos segmentos radical cátion, dicátion e aromático do anel tiofênico, que coexistem na matriz polimérica do P3HT; portanto, foi feita uma deconvolução para esta banda a fim de observar o comportamento desses segmentos. Como indicado no insert 23a e 23b, esta mesma banda, após a deconvolução, apresenta a ocorrência dos segmentos do anel tiofênico, dicátion e radical cátion, representado pelas frequências em  $1424$ ,  $1454$  e  $1473\text{ cm}^{-1}$  e  $1427$ ,  $1452$ ,  $1469\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente (BENTO, et al., 2015; CERVANTES et al., 2012).

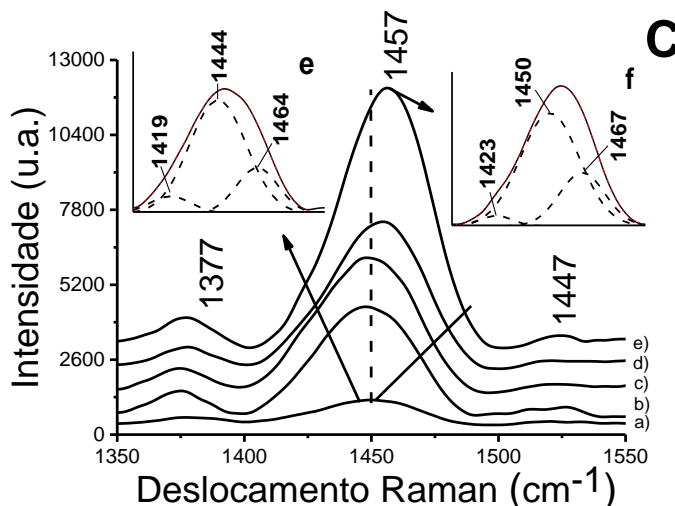
Apesar dos deslocamentos nas frequências observados em função do tempo, devido às alterações constantes nos segmentos presentes na matriz polimérica, foi observado também um aumento na intensidade relativa da banda em  $1469\text{ cm}^{-1}$  no espectro deconvoluído obtido em 97 h, em relação a banda em  $1473\text{ cm}^{-1}$ , no espectro do filme como preparado. Esse resultado pode estar indicando que os segmentos radical cátion devem alcançar um melhor equilíbrio com os segmentos dicátion na matriz polimérica, favorecendo uma maior quantidade desse com o tempo avaliado.

Nas Figuras 23B e 23C foram apresentados os espectros Raman dos sistemas ITO/P3HT e Au/P3HT, respectivamente, obtidos em intervalos de tempo diferentes. Percebe-se que em ambos os sistemas há o aparecimento das mesmas bandas já observadas e que a banda em  $1444$ - $1453\text{ cm}^{-1}$  se desloca para  $1455$ - $1457\text{ cm}^{-1}$  com o passar do tempo, favorecendo assim, a predominância dos segmentos quinônicos nestas interfaces.

Como indicado nos insert 23c, 23d, 23e e 23f, esta mesma banda após a deconvolução, apresentou a ocorrência de bandas um pouco deslocadas em relação ao verificado para a interface com a platina. Foram observadas as frequências em  $1443$  e  $1466\text{ cm}^{-1}$ ;  $1454$  e  $1472\text{ cm}^{-1}$ ;  $1444$  e  $1464\text{ cm}^{-1}$ ;  $1450$  e  $1467\text{ cm}^{-1}$ , relativas aos segmentos dicátion e radical cátion do anel tiofênico, respectivamente (BENTO, et al., 2015; CERVANTES et al., 2012). Esse resultado indicou que o segmento radical cátion alcançou um melhor equilíbrio com os segmentos dicátion na matriz polimérica em intervalo de tempo maior após a síntese, principalmente na interface com o eletrodo de ITO.

**Figura 23** – Espectros Raman do sistema da A) Pt/P3HT, B) ITO/P3HT e C) Au/P3HT. Foi variado o tempo de análise após a) 0 h, b) 1 h, c) 5 h, d) 48 h e e) 97 h, na radiação excitante de 532 nm. Insert 3. Espectros Raman deconvoluídos do sistema Pt/P3HT, após a) 0 h, b) 97 h do sistema Pt/P3HT; em c) 0 h, d) 97h do sistema ITO/P3HT e em d) 0h, e) 97h do sistema Au/P3HT.





Fonte: o próprio autor.

**Tabela 4** - Atribuições das bandas encontradas no espectro Raman da Figura 23.

Deslocamento Raman (cm <sup>-1</sup> )			Atribuições
Radical cátion	Dicátion	Anel Tiofênico	
-	-	1376	vC-C do anel
-	-	1424-1427	$\nu_{\text{sim}}\text{C}=\text{C}$
-	1452-1454	-	$\nu_{\text{sim}}\text{C}=\text{C}$
1469-1473	-	-	$\nu_{\text{sim}}\text{C}=\text{C}$

Fonte: o próprio autor.

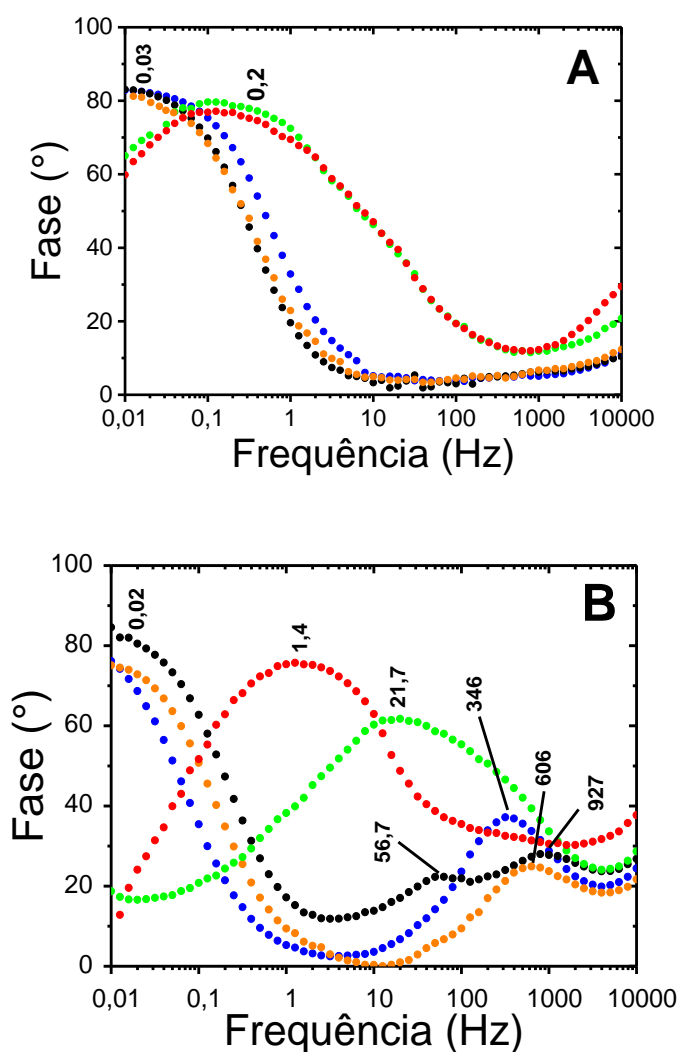
Na Figura 24 foram apresentados os diagramas de Bode-Fase, construídos através dos dados obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica EIE, dos sistemas Pt/P3HT, ITO/P3HT e Au/P3HT.

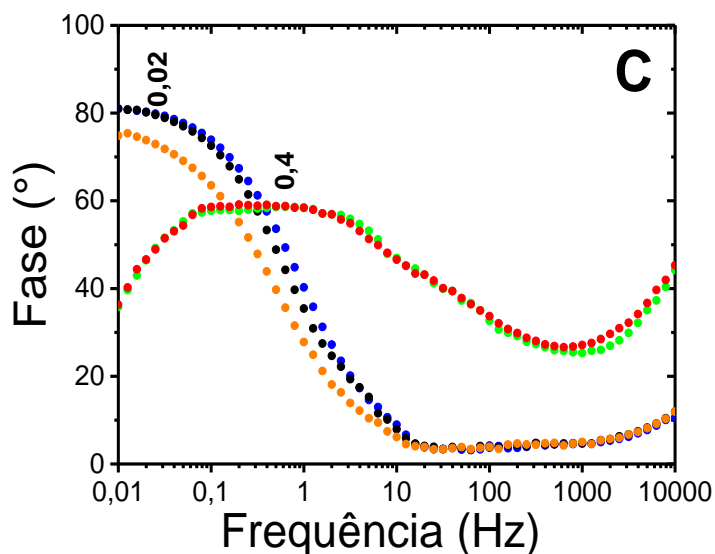
Na Figura 24A e 24C, para os diagramas nos tempos de 0 a 5 h foram observadas uma fase, referente ao processo de transferência de carga da condução polarônica em frequências baixas ( $\sim 0,03$  e  $\sim 0,02$  Hz). Já para os tempos de 48 a 97 h, foi verificado uma fase alargada ( $\sim 0,2$  e  $\sim 0,4$  Hz), compreendendo os processos de transferência de carga da condução polarônica e bipolarônica, respectivamente (De LIMA et al., 2018). Estes resultados conferem com os resultados obtidos pelo espectro Raman que também pode ser verificado as bandas do radical cátion e dicátion através da deconvolução da banda em  $1457\text{ cm}^{-1}$ .

Na Figura 24B foi observada duas fases nos tempos de 0 a 5h em aproximadamente  $0,02$  Hz referente ao processo de transferência de carga da condução polarônica e em altas frequências, referentes ao processo de

transferência de carga da condução bipolarônica. Foi verificado que após o tempo de 5h o sistema apresentou uma instabilidade, sendo predominante a fase alargada em altas frequências, que indicou a predominância do segmento dicátion a partir do tempo de 48h (BENTO, et al., 2014).

**Figura 24** – Diagramas de Bode-Fase gerados em potencial de circuito aberto do sistema A) Pt/P3HT, B) ITO/P3HT e C) Au/P3HT. Foi variado o tempo de análise após (azul) 0 h, (preto) 1 h, (laranja) 5 h, (verde) 48 h e (vermelho) 97 h, após a síntese eletroquímica.





**Fonte:** o próprio autor.

Com o objetivo de estudar se a presença da PDFA na interface com os metais condutores pode influenciar como uma fase indutora e favorecer a estabilização do segmento radical cátion na matriz polimérica do P3HT após a síntese e durante o tempo avaliado, foram realizados os experimentos para os sistemas estudados. Na Figura 25 foram apresentados os espectros Raman em diferentes tempos, após a síntese eletroquímica dos sistemas Pt/PDFA/P3HT, ITO/PDFA/P3HT e Au/PDFA/P3HT, preparados em camadas.

Na Figura 25A foram apresentados os espectros Raman obtidos para o sistema Pt/PDFA/P3HT nos diferentes intervalos de tempo. Foi verificado que no espectro após a síntese (Fig. 25A(a)), as bandas relacionadas ao radical cátion ( $1204$  e  $1325\text{ cm}^{-1}$ ), o ombro associado ao segmento dicátion em  $1585\text{ cm}^{-1}$  e a banda em  $1608\text{ cm}^{-1}$  do anel aromático da PDFA foram observadas; porém, 5 h após a preparação do filme essas bandas não foram mais observadas. Por sua vez, a banda em  $1459\text{ cm}^{-1}$ , característica do estiramento simétrico C=C do anel tiofênico do P3HT, apresentou algumas variações de frequência e intensidade nos tempos em que foram registrados os espectros e após 97 h esta banda prevaleceu sobre as demais. Essa variação pode ser devido a intensificação do sinal Raman dos segmentos presentes no P3HT, provavelmente associada as formas semiquinônicas. O segmento radical cátion tem absorção máxima em  $677\text{ nm}$  no espectro UV-vis do homopolímero (BENTO, et al., 2015). Essa banda alargada pode estar próxima do comprimento de onda de excitação do espectro Raman em  $532\text{ nm}$ , sendo assim

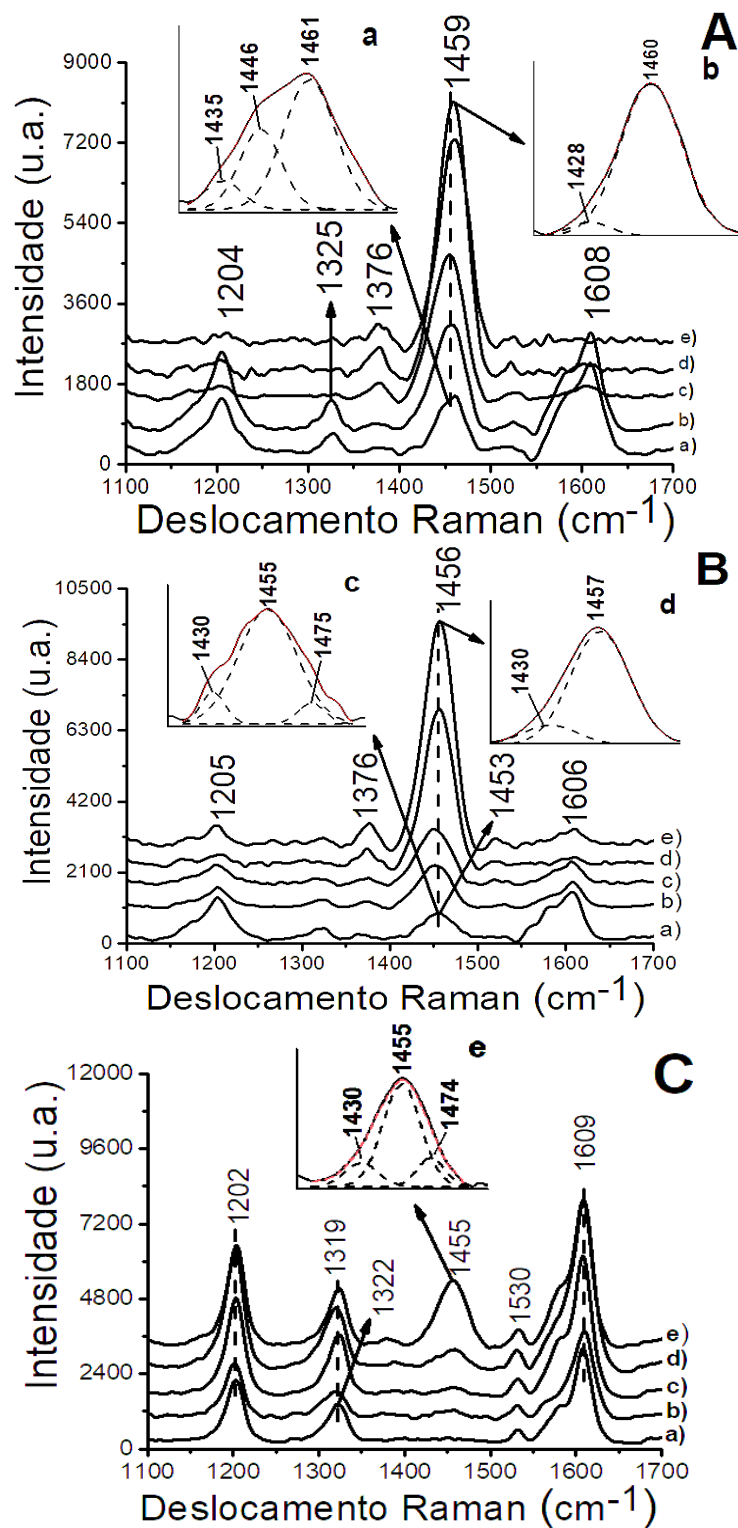
deve sofrer a intensificação pelo efeito Raman pré-ressonante quando as espécies estão em maior quantidade na matriz polimérica.

Através da deconvolução do espectro no intervalo de 1420 a 1490  $\text{cm}^{-1}$  (insert 25a), foram observadas as frequências em 1435, 1446 e 1461  $\text{cm}^{-1}$ . Foram consideradas que as mesmas podem ser referidas aos segmentos do anel tiofênico, dicátion e radical cátion do P3HT, respectivamente, apesar das frequências estarem deslocadas como observado anteriormente para o sistema Pt/P3HT (Fig. 23A). Mas, para o espectro deconvoluído após 97 h, insert 25b no intervalo de 1400 a 1510  $\text{cm}^{-1}$ , nota-se que ocorreu a predominância da banda em 1460  $\text{cm}^{-1}$ , comprovando a estabilização do segmento radical cátion com o passar do tempo. Este deslocamento provavelmente se deve as interações fortes entre as camadas carregadas da PDFA e P3HT.

Na Figura 25B foi observado um comportamento similar dos espectros do sistema ITO/PDFA/P3HT, aos comentados anteriormente na Fig. 25A, em diferentes intervalos de tempo. Pela deconvolução da banda do P3HT (insert 25c) como preparado, observou-se as frequências relacionadas aos segmentos aromático, dicátion e radical cátion do anel tiofênico em 1430, 1455 e 1475  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Após o tempo de 97 h foi observada que a banda em 1456  $\text{cm}^{-1}$  continua a mais intensa e na deconvolução da mesma (insert 25d) foram observadas somente as bandas em 1430 e 1457  $\text{cm}^{-1}$  relacionadas ao aromático e dicátion do P3HT, respectivamente, comprovando que com o passar do tempo ocorre a estabilização do dicátion e aromático nesse sistema.

Na Figura 25C foram apresentados os espectros Raman do sistema Au/PDFA/P3HT obtidos em diferentes intervalos de tempos. Nesses espectros ocorreu a predominância das bandas da PDFA em 1202, 1319, 1530 e 1609  $\text{cm}^{-1}$ , relacionadas aos segmentos radical cátion e aromático, respectivamente. Somente após 97h foi observada a banda em 1455  $\text{cm}^{-1}$ , relacionada ao P3HT. Pela deconvolução dessa banda pode ser observados os segmentos relacionados ao aromático, dicátion e radical cátion do anel tiofênico em 1430, 1455 e 1475  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, indicando a maior contribuição do segmento dicátion na matriz polimérica.

**Figura 25** – Espectros Raman do sistema da A) Pt/PDFA/P3HT, B) ITO/PDFA/P3HT e C) Au/PDFA/P3HT . Foi variado o tempo de análise após a) 0 h, b) 1 h, c) 5 h, d) 48 h e e) 97 h, na radiação excitante de 532 nm.



Fonte: o próprio autor.

Foi considerado que esses últimos resultados obtidos pela técnica Raman são passíveis de erros, principalmente na deconvolução da banda do P3HT, devido à instabilidade apresentada para obtenção do espectro, mesmo com baixa intensidade do laser. Esse comportamento pode ser entendido em termos do calor induzido pelo aumento da potência do laser, conforme observado por Bento et al., 2014 em um estudo sobre fotodegradação do P3OT. Através das espectroscopias de fotoluminescência (PL) e Raman foi demonstrado que os segmentos radical cátion foram alterados para as estruturas quinona em função do tempo de exposição ao laser.

Em vista dessa limitação nas condições de obtenção do espectro Raman desse sistema, considerou-se necessário o uso de EIE para monitorar a presença de segmentos radical cátion na matriz polimérica. Desta forma, os resultados obtidos pela técnica Raman complementaram os dados obtidos por EIE.

Na Figura 26 foram apresentados os diagramas de Bode-Fase, construídos através dos dados obtidos por EIE para os sistemas Pt/PDFA/P3HT, ITO/PDFA/P3HT e Au/PDFA/P3HT em  $0,100 \text{ mol L}^{-1}$  LiClO<sub>4</sub>-ACN. As medidas de EIE foram realizadas em OCP e na temperatura constante de 22 °C com a variação do tempo (0, 1, 5, 48 e 97 h) após o preparo do filme sobre o eletrodo de Pt, ITO e Au.

Na Figura 26A foi observada a definição de uma única fase em baixa frequência ( $\sim 0,02 \text{ Hz}$ ), referente ao processo de transferência de carga da condução polarônica em todos os tempos avaliados, indicando assim a estabilização dos segmentos radical cátion na interface do sistema PDFA/P3HT com a platina. Esse comportamento foi diferente do obtido por Bento et al. (BENTO et al., 2013), onde pode ser observado que para os sistemas contendo P3MT e P3OT há duas fases bem definidas características do radical cátion e dicátion.

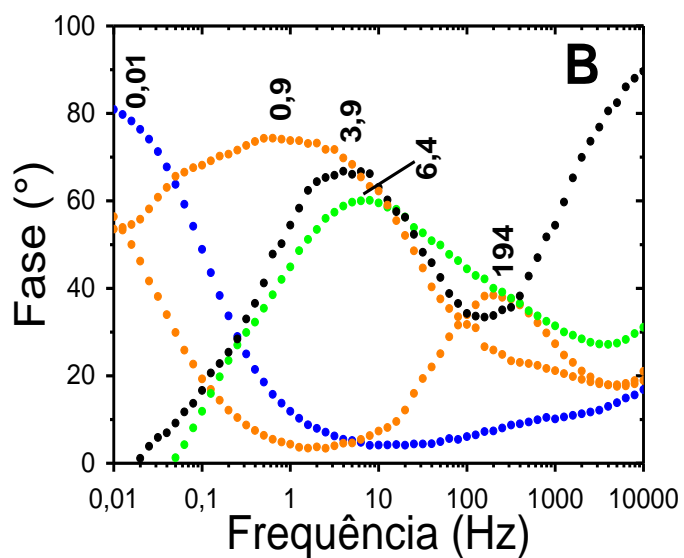
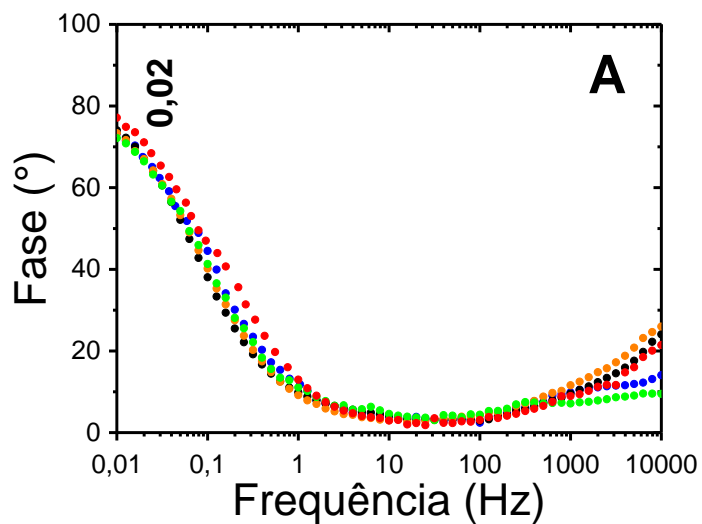
Desta forma, esses resultados podem ser utilizados para embasar os resultados obtidos pela técnica Raman, onde ocorreu a predominância da banda em  $1460 \text{ cm}^{-1}$  após 97 h. A estabilização do segmento radical cátion com o passar do tempo pode estar indicando as fortes interações formadas entre as camadas carregadas da PDFA e P3HT, diferente do comportamento observado para o segmento radical cátion na interface Pt/P3HT.

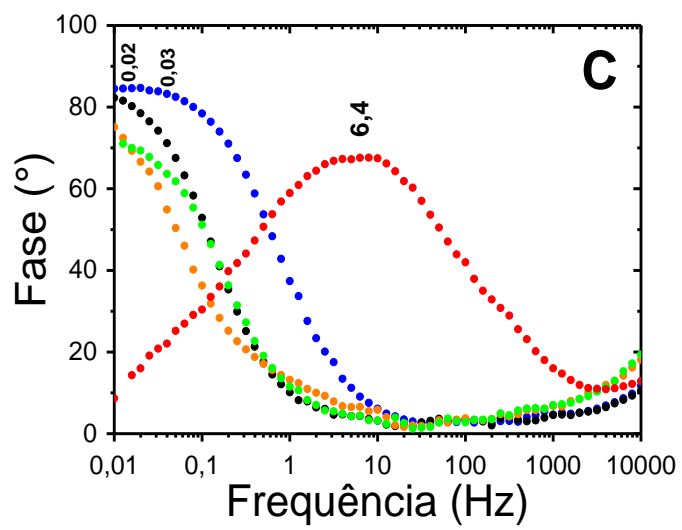
Na Figura 26B foram observadas várias fases no decorrer do tempo avaliado, mostrando uma grande instabilidade dessa interface formada com o

eletrodo de ITO, pois inicialmente foi observado uma fase em baixa frequência em  $\sim 0,01$  Hz, referente ao processo de transferência de carga da condução polarônica e para o tempo de 1h ocorreu a fase em  $\sim 3,9$  Hz referente ao processo de transferência de carga da condução bipolarônica. Porém, no tempo de 5h ocorreram duas fases, uma em baixa frequência em  $\sim 0,02$  Hz e outra em alta frequência em  $\sim 194$  Hz, indicando que há a formação tanto do radical cátion quanto do dicátion. No tempo de 48h o polímero gerado nesta interface tem apenas a estabilização do dicátion novamente, em  $\sim 6,4$  Hz e no tempo de 97h o sistema apresenta apenas uma fase alargada em  $\sim 0,9$  Hz, indicando uma mistura entre os segmentos radical cátion e dicátion. Nos resultados obtidos por De Lima et al., 2018, com o P3MT verificou-se um resultado diferente, sendo que as análises mostram uma estabilidade do segmento radical cátion até um período de 20h, e após 24h há o aparecimento de outra fase em alta frequência, relacionada ao segmento dicátion, mas em baixa intensidade.

Na Figura 26C observou-se duas fases em baixa frequência em  $\sim 0,02$  e  $\sim 0,03$  Hz até o tempo de 48h referentes aos processos de condução de carga polarônicos indicando que até esse tempo há uma certa estabilidade do radical cátion, porém após 97h há o aparecimento de uma fase em alta frequência em  $\sim 6,4$  Hz, indicando a formação do dicátion e confirmando os resultados obtidos pela espectroscopia Raman, que já havia indicado o processo de troca entre os segmentos cátion radical e dicátion na matriz do sistema estudado.

**Figura 26** – Diagramas de Bode-Fase gerados em potencial de circuito aberto do sistema A) Pt/PDFA/P3HT, B) ITO/PDFA/P3HT e C) Au/PDFA/P3HT. Foi variado o tempo de análise após (azul) 0 h, (círculo fehcado) 1 h, (laranja) 5 h, (verde) 48 h e (vermelho) 97 h, após a síntese eletroquímica.





Fonte: o próprio autor.

## 6 CONCLUSÃO

Com o estudo das variáveis experimentais no preparo das blendas foi possível determinar as melhores condições de síntese para os sistemas gerados. A temperatura ideal foi de 22° C e o potencial foi de 1,70 V para a platina e ouro e 1,80 V para o ITO, uma vez que, foram nessas condições de síntese que o radical cátion se mostrou mais estável.

Com os resultados das medidas de EIE e Raman para os sistemas estudados foi possível monitorar os processos de transferência de carga envolvidos nesses sistemas depositados nos diferentes substratos condutores.

Nos sistemas contendo apenas o monômero PDFA foi observado que, no sistema que usou a interface Pt, houve um decaimento do segmento do radical cátion com o passar do tempo e um aumento na quantidade do segmento dicátion, indicando uma reação de desproporcionamento de forma espontânea dos segmentos radical cátion. Já nas interfaces ITO e Au o sistema se apresentou estável à estabilização do segmento radical cátion em todos os tempos estudados.

Nos sistemas contendo apenas o monômero P3HT e a interface Pt e Au, foi observado que o segmento radical cátion tenta alcançar um melhor equilíbrio com o segmento dicátion ao longo do tempo estudado e que até o período de 97h há ambos os segmentos presentes na matriz polimérica desses sistemas. Já o sistema que usa a interface ITO e o monômero P3HT, observou-se um melhor equilíbrio com o segmento dicátion na matriz polimérica, apresentando certa instabilidade após 5h, porém uma predominância da fase em alta frequência referente ao segmento dicátion.

O sistema que mais se apresentou favorável à estabilização do segmento radical cátion foi formado pela interface do sistema Pt/PDFA/P3HT, pois foi efetivo por até 97 h. Nos outros sistemas Au e ITO/ PDFA/P3HT foi verificado que a estabilização de segmentos dicátion foi mais favorável.

Esperava-se que o sistema formado pela interface ITO/PDFA/P3HT fosse o mais favorável, uma vez que, a função trabalho para o ITO é de 4,5 eV, para a platina é de 6,4 eV e para o ouro é de 5,1 eV. Entretanto, os resultados mostram que a função trabalho dos eletrodos não tiveram influência nos resultados obtidos, pois considerando as interfaces como preparadas, o arranjo de cargas favoreceu a estabilização do radical cátion do P3HT sobre a platina recoberta com o filme de

PDFA.

Dessa forma, considera-se que a interface do P3HT com PDFA sobre o eletrodo de Pt foi favorecida pelo efeito indutor de cargas presente da PDFA, comparado principalmente com o comportamento do sistema Pt/P3HT.

Assim sendo, pode ser considerado como aplicação desse estudo em dispositivos orgânicos, a preparação de camadas de PDFA em eletrodos de ITO contendo nanopartículas de platina, visando a estabilização do radical cátion do P3HT, como portador de cargas positivas para o dispositivo.

## 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.
- ALVES, M. R. DE A.; CALADO, H.D.R.; MATENCIO, T.; DONNICI, C. L. Oligômeros e polímeros derivados do tiofeno: síntese e aplicações. **Quím. Nova**. v. 33, n. 10, p. 2165-2175, 2010.
- ARÊAS, E. P. G.; KAWANO Y. Aplicações de Técnicas Espectroscópicas Vibracionais ao Estudo Conformacional de Proteínas. **Quím. Nova**. v. 14, p. 31 - 43, 1991.
- ATES, M.; KARAZEHIR, T.; ARICAN, F.; EREN, N. Comparison of electrolyte effects for poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and poly(3-octylthiophene) by electrochemical impedance spectroscopy and polymerization parameters with morphological analyses on coated films J. **Coat. Technol. Res**. v. 10, n. 3, p. 317-330, 2013.
- ATHAWALE, A. A.; DEORE, B. A.; CHABUKSWAR, V. V. Studies on poly(diphenylamine) synthesized electrochemically in nonaqueous media. **Materials Chemistry and Physics**, India, v. 1, n. 58, p. 94-100, February 1999.
- BAIBARAC, M.; LAPKOWSKI, M.; PRON, A.; LEFRANT, S.; BALTOG, I. SERS spectra of poly(3-hexylthiophene) in oxidized and unoxidized states. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 29, n. 9, p. 825 – 832, 1998.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. 2. Ed. New York: John Wiley & Sons, Inc, 2000. 850 p.
- BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy: theory, experiment, and applications**. 2nd. (John Wiley e Sons, New Jersey, 2005).
- BATISTA, A. D.; BENTO, D. C.; De SANTANA, H. Structural stability of poly(3-methylthiophene) and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) in the ITO/PEDOT:PSS/P3MT system. **J. Mater Sci: Mater Electron.**, v. 28, p. 1514-1521, 2017.
- BATISTA, A. D.; RENZI, W.; FERNANDES. R. V.; LAURETO, E.; DUARTE, J.L.; DE SANTANA. H. Effects of Au/PEDOT:PSS/P3HT Interfase Morphology on the Electrical and Optical Properties of Poly(3-Hexylthiophene). **J. Electron. Mater.**, v. 48, p. 6008-6017, 2019.
- BENTO, D. C.; CERVANTES, T. N. M.; MAIA, E. C. R.; FERNANDES, R. V., Di MAURO, E.; LAURETO, E.; Da SILVA, M. A. T.; DUARTE, J. L.; DIAS, I. F. L.; De SANTANA, H. Optical and electrical characteristics of poly(3-alkylthiophene) and polydiphenylamine copolymers: Applications in light-emitting devices. **Synthetic Metals**, v. 162, p. 2433-2442, 2012.
- BENTO, D. C.; DE SANTANA, H; MAIA E. C. R.; RODRIGUES, P. R. P.; LOUARN,

G.. Poly(3-alkylthiophenes) and polydiphenylamine copolymers: a comparative study using electrochemical impedance spectroscopy. **J. Mater. Sci.: Mater. Electron.**, v. 24, p. 4732-4738, 2013.

BENTO, D. C.; FERNANDES, R. V.; MAIA, E. C. R.; LAURETO, E.; LOUARN, G.; De SANTANA, H. Photoluminescence and Raman spectroscopy studies of the photodegradation of poly(3-octylthiophene). **J. Mater Sci: Mater Electron.**, v. 25, P. 185-189, 2014.

BENTO, D. C.; LOUARN, G.; De SANTANA, H. Structural stability and improved properties of poly(3-alkylthiophenes) synthesized in an acid medium. **J. Mater Sci: Mater Electron.**, v. 27, p. 5371-5382, 2016.

BENTO, D. C.; LOUARN, G.; OLIVATI, C. A.; CERVANTES, T. N. M.; MAIA, E. C. R.; De SANTANA, H. Complementary study on the electrical and structural properties of poly(3-alkylthiophene) and its copolymers synthesized on ITO by electrochemical impedance and Raman spectroscopy. **J. Mater Sci: Mater Electron.**, v. 26, p. 149-161, 2015.

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.

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

CASTILHO, M. D. **Síntese e caracterização das propriedades elétricas do poli(p-fenileno-CO-2,5-pirazina)**. 1989. 88 f. Tese (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1989.

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

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

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

CHEN, F.; LIU, P.; ZHAO, Q. Well-defined graphene/polyaniline flake composites for high performance supercapacitors. **Eletrochimica Acta**, v. 76, p. 62-68, Agosto 2012.

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

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.

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

DA SILVA, D. K. **Comportamento eletroquímico das interfaces Cobre-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na ausência e presença de triazóis, surfactantes e misturas compostos triazólico-surfactante**. 2006. 140 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

DE FARIA, A. L. D.; SANTOS, C. G. L. Uma demonstração sobre o espalhamento inelástico de luz: repetindo o experimento de raman. **Química Nova**, São Paulo, v. 20, n. 3, p. 319-323, Maio/Junho. 1997.

DE LIMA, J. H. C.; VALEZI, D. F.; BATISTA A. D.; BENTO, D. C.; De SANTANA, H. Structural stability of poly(3-methylthiophene) and polydiphenylamine blend as an interface applied to hole injector. **J. Matwe Sci: Mater Electron.**, v. 29, p. 6511-6518, 2018.

DE SANTANA, H.; DIAS, C. F. Characterization and properties of polydiphenylamine electrochemically modified by iodide species. **Materials Chemistry and Physics**, Lausanne, v. 82, n. 3, p. 882-886, Jul. 2003.

DE SANTANA, H; MATOS, R. J.; TEMPERINI, A. L. M. Characterization of Polydiphenylamine Electrochemically Synthesized by Spectroscopic and Thermal Techniques. **Polymer J.**, Tokio, v. 30, n. 4, p 315-321, Apr. 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.

DE SANTANA, H.; TEMPERINI, M. L. A.; RUBIM, J. C. in situ resonance Raman and reflectance spectroscopic study of the electrochemical oxidation of diphenylamine. **J. Electroanal. Chem**, v. 356, p. 145-155, 1993.

DO NASCIMENTO, G. M.; SILVA, J. E. P.; TORRESI, S. I. C.; TEMPERINI, M. L. A. Comparison of Secondary Doping and Thermal Treatment in Poly(diphenylamine) and Polyaniline Monitored by Resonance Raman Spectroscopy. **Macromolecules**, v. 35, p. 121-125, 2002.

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

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.

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

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.

FAEZ, R.; REIS, C.; FREITAS, P. S.; KOSIMA, O. K.; RUGGERI, G.; PAOLI M. D. Polímeros condutores. **Química Nova na Escola**. n. 11, p. 13-18, maio 2000.

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.

FERREIRA, J. **Sensor de pH baseado em filmes de polímero conjugado e sensor biológico baseado em filmes de ouro nanoestruturado**. 2009. 169f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2009.

FORNAZIER FILHO, Y. **Síntese, dopagem e caracterização da polianilina com sais de Fe (II) e Fe (III)**. 2009. 84f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2009.

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

GUEVARA, E. A. C. **Fotodegradação de fenotiazinas e seus efeitos estruturais sobre a Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>-ATPase: Estudo através de fluorescência**. 2010. 150f. Tese de Doutorado (Doutor em Física) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

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.

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.

HOU, J.; LIU, Z.; ZHANG, J. A new method for fabrication of graphene/polyaniline nanocomplex modified microbial fuel cell anodes. **Journal of Powers Sources**, v. 224, p. 139-144, fevereiro 2012.

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

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

KUBOTA, M. M.; DE SANTANA, H.; BENTO, C. D.; SACCO, L. B. Synthesis and spectroscopic analysis of polydiphenylamine via oxidation with bentonite clay in the solid state. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, Amsterdam**, v. 151, p. 80-88, Dezembro 2015.

KULESZA, P. J.; KARNICKA, K.; MIECZNIKOWSKI, K.; CHOJAK, M.; KOLARY, A.; BARCZUR, P. J.; TSIRLINA, G.; CZERWINSKI, W. Network electrocatalytic films of conducting polymer-linked polyoxometallate-stabilized platinum nanoparticles. **Eletochim. Acta**, v. 50, p. 5155-5162, 2005.

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.

LEE, Y. L.; TSAI, H. J.; CHEN, L. H. Extension of poly(diphenylamine) monolayer at the air/liquid interface promoted by incorporation of gold nanoparticles. **J. Mater. Chem.**, v. 19, p. 5778-5784, 2009.

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.

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.

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

MACDIARMID, A. G. "Synthetic Metals": A novel role for organic polymers (Nobel Lecture). **Angew. Chem. Int. Ed**, v. 40, p. 2581-2590, 2001.

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

MAIA, D. J.; ALVES, O. L.; DE PAOLI, M.; 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.

MEDEIROS, S. E.; OLIVEIRA, J. E.; CONSOLIN-FILHO, N.; PATERNO, L. G.; MATTOSO, L. H. C. Uso de polímeros condutores em sensores. Parte 1: Introdução aos polímeros condutores. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, Campina Grande, v. 7, n. 2, p. 67-77, 2012.

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

MICARONI, L.; NART, F. C.; HUMMELGEN, I. A. Considerations about the electrochemical estimation of the ionization potential of conducting polymers. **J. Solid State Electrochem.**, v. 7, p. 55 - 59, 2002.

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

NASCIMENTO, G. M. **Síntese e caracterização de nanocompósitos condutores com argilas**. 2004. 137 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade de São Paulo, São Paulo. 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.

OLIVEIRA, H.P.M.; COSSIELLO R.F.; ATVARIS, 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. 79-82, 2000.

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.

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

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

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.

QUILLARD, S.; LOUARN, G.; BUISSON, P. J.; LEFRANT, S.; MASTERS, J.; MACDIARMID, G. A. Vibrational analysis of the reduced form of polyaniline: the leucoemeraldine base. **Synthetic Metals, Nantes**, v. 50, n. 1-3, p. 525-530, Agosto 1992.

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

SANTHOSH, P.; GOPALAN, A.; VASUDEVAN, T.; LEE, K-P. Preparation and characterization of conducting poly(diphenylamine) entrapped polyurethane network electrolyte. **Journal of Applied Polymer Science**, Belo Horizonte, v. 101, p. 611-617, Sept. 2006.

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.

SILVA, P. P. DE B. **Célula fotovoltaica orgânica de heterojunção de poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) e P(NDI20D-T2) (N2200): preparação e caracterização**. 2016. Dissertação (Mestrado em Física), Universidade de Brasília. Brasília.

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

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

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

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, 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.

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

Wu, J.; Yue, G.; Xiao, Y.; Lin, J.; Huang, M.; Lan, Z.; Tang, Q.; Huang, Y.; Fan, L.; Yin, S.; Sato, T. An ultraviolet responsive hybrid solar cell based on titania/poly(3-hexylthiophene). **Scientific Reports**, v. 3, n. 1283, p. 1-6, 2013.

ZAGORSKA, M. et al. Polythiophenes functionalized with dispersed 1 chromophore. **Synth. Metal.**, v. 102, n.1-3, p. 1141-1142. 1999.

ZHOU, E.; TAN, Z.; HE, Y.; YANG, C.; LI, Y. Synthesis, hole mobility, and photovoltaic properties of two alternating poly[3-(hex-1-enyl)thiophene-co-thiophene]s. **J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.**, v. 45, p. 629-628, 2007.

ZOPPI, R. A.; DE PAOLI, M. A. Aplicações tecnológicas de polímeros condutores: perspectivas atuais. **Química Nova**, São Paulo, v. 16, n. 6, p. 560-569, 1993.


**ANEXOS**

Artigo publicado durante o mestrado




Original Research Article | Published: 03 January 2021


## Electrical and Structural Characterization of Poly(3-hexylthiophene)–Polydiphenylamine Blends Synthesized on Various Conductive Substrates

Mayara Masae Kubota & Henrique de Santana 

*Journal of Electronic Materials* **50**, 1167–1176(2021) | [Cite this article](#)

163 Accesses | [Metrics](#)

 A [Correction](#) to this article was published on 21 April 2021

 This article has been [updated](#)

### Abstract

With the aim of assessing whether polydiphenylamine (PDPA) can be used as an inductor layer for stabilizing the radical cation in the polymer matrix of poly(3-hexylthiophene) (P<sub>3</sub>HT), as used in photovoltaic devices, interphases between P<sub>3</sub>HT and PDPA films were prepared electrochemically on platinum (Pt), tin-doped indium oxide (ITO), and gold (Au) electrodes in lithium perchlorate-acetonitrile (LiClO<sub>4</sub>-ACN) solution, being denoted as Pt/PDPA:P<sub>3</sub>HT, ITO/PDPA:P<sub>3</sub>HT, and Au/PDPA:P<sub>3</sub>HT, respectively. To characterize the interphases deposited on the different electrodes, Raman spectroscopy was used to monitor the behavior of the segments in the blend matrix compared with homopolymer films deposited on the different conducting electrodes, to study the stability of the quinone and semiquinone segments of PDPA and P<sub>3</sub>HT. Bode phase diagrams obtained by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were used to verify the prepared systems as a function of time since preparation. It was found that the polaron structure (oxidized thiophene ring radical cation segments) was stable for 97 h when the blend was synthesized under controlled temperature (22°C) conditions at constant potential of 1.70 V applied for 60 s to the surface of the Pt electrode. For the blends synthesized on ITO and Au, these conditions resulted in greater stabilization of the bipolaron structure (dication segments). These findings reveal the effect of PDPA induction over the P<sub>3</sub>HT layer in stabilizing the semiquinone and quinone forms, compared with interfaces formed solely by homopolymers in contact with the different electrodes.

## **Currículo Vitae**

### **Mayara Masae Kubota**

31/07/1992, 28 anos

Jardim Sabará I - Londrina-PR

**Telefone para contato:** (43) 99603-3407

**E-mail:** mayara.kubota@gmail.com

#### **OBJETIVO**

---

Atuar na área química

#### **FORMAÇÃO ACADÊMICA**

---

**Mestrado em Química** – Área: Físico-Química, Universidade Estadual de Londrina – 2021

Graduação em **Química com habilitação em tecnológica e habilitação em Licenciatura**, Universidade Estadual de Londrina – 2019

Curso Técnico em Logística - ETEC Diadema - Diadema-SP – 2010

#### **EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL**

---

##### **LABESPEC – 10/2012 – 07/2013**

Cargo: Estagiária em Química/Bolsista de Iniciação Científica

- Realizar atividades relativas à pesquisa no projeto intitulado: "Caracterização vibracional de copolímeros semicondutores", atuando no subprojeto de pesquisa intitulado: "Síntese química em estado sólido da polidifenilamina e dopagem em diferentes condições experimentais".

##### **LABESPEC – 08/2013 – 07/2014**

Cargo: Estagiária em Química/Bolsista de Iniciação Científica

- Realizar atividades relativas à pesquisa no projeto intitulado: "Caracterização vibracional de copolímeros semicondutores", atuando no subprojeto de pesquisa intitulado: "Síntese química da polidifenilamina em estado sólido utilizando diferentes argilas".

##### **LABESPEC – 08/2014 – 07/2015**

Cargo: Estagiária em Química/Bolsista de Iniciação Científica

- Realizar atividades relativas à pesquisa no projeto intitulado: "Caracterização vibracional de copolímeros semicondutores", atuando no subprojeto de pesquisa intitulado: "Síntese e análise espectroscópica da polidifenilamina via oxidação com bentonita e persulfato de potássio em estado sólido"

#### **LABESPEC – 10/2015 – 07/2016**

Cargo: Estagiária em Química/Bolsista de Iniciação Científica

- Realizar atividades relativas à pesquisa no projeto intitulado: "Caracterização das propriedades elétricas e ópticas de homo e copolímeros orgânicos modificados por nanoestruturas plasmônicas visando à aplicação em dispositivos fotovoltaicos", atuando no subprojeto de pesquisa intitulado: "Caracterização raman de homo e copolímeros da polidifenilamina gerada em estado sólido utilizando bentonita e persulfato de potássio em meio ácido".

#### **LABESPEC – 08/2016 – 07/2017**

Cargo: Estagiária em Química/Bolsista de Iniciação Científica

- Realizar atividades relativas à pesquisa no projeto intitulado: "Caracterização das propriedades elétricas e ópticas de homo e copolímeros orgânicos modificados por nanoestruturas plasmônicas visando à aplicação em dispositivos fotovoltaicos", atuando no subprojeto de pesquisa intitulado: "Estudo da incorporação de nanopartículas de prata na polidifenilamina gerada em estado sólido utilizando bentonita em meio ácido".

### **CURSOS E QUALIFICAÇÕES**

---

- Testes rápidos – Análises laboratoriais em dispositivos portáteis – 2020;
- Energia limpa: técnicas de caracterização de materiais para células fotovoltaicas – 2020;
- Biossensores – 2013;
- Microscopia – 2013;
- RMN Aplicado a Materiais – UEL – Londrina-PR – 2012.

### **INFORMAÇÕES ADICIONAIS**

---

- Inglês: Conversação – Básico / Leitura – Intermediário;
- Espanhol: Conversação e leitura – Básico;
- Trabalho voluntário  
Colaboradora e Membro da comissão organizadora da VI Feira das Profissões: Conhecendo a UEL, 2017
- Conhecimento do Software Origin;

- Conhecimento do Sistema 5S;