

Caracterização estrutural e ótica do Poli(3-metiltiofeno) (P3MT) sintetizado eletroquimicamente

Optical and Structural Characterization of Poly(3-methylthiophene) (P3MT) Electrochemically Synthesized

Gisele A. dos Reis¹; Ivan F. L. Dias²; Henrique de Santana³; José L. Duarte⁴; Edson Laureto⁵; Eduardo DiMauro⁶; Marco A. T. da Silva⁷

Resumo

Neste trabalho o poli(3-metiltiofeno) (P3MT) foi sintetizado eletroquimicamente sobre substratos condutores transparentes de óxido de estanho dopado com flúor (FTO), utilizando como eletrólito de suporte Et_4NBF_4 ou LiClO_4 em acetonitrila. Para desdopagem do material, as amostras foram reduzidas eletroquimicamente e quimicamente (em solução de NH_4OH). Os filmes foram caracterizados por ressonância paramagnética eletrônica (EPR) e espectroscopia no infravermelho (FTIR) e suas propriedades óticas analisadas pela espectroscopia de absorção por refletância no ultravioleta-visível (UV-Vis) e espectroscopia de fotoluminescência (PL). Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das primeiras amostras sintetizadas foram realizadas para verificarmos o nível de homogeneidade das mesmas. Os espectros de FTIR apresentaram as frequências características do P3MT e, juntamente com os resultados de EPR, possibilitaram avaliar os portadores de carga e identificar estruturas benzóides e quinóides na formação das cadeias. Os espectros de absorção UV-Vis possibilitaram a obtenção do “gap” de energia médio do P3MT apresentando a banda de transição $\pi\text{-}\pi^*$ e uma banda de bipólaron. Nos espectros de PL, com variação da potência de excitação, foram obtidos ajustes com duas gaussianas, considerando duas contribuições distintas de emissão. Estas duas contribuições foram atribuídas à emissão das cadeias mistas (maior energia) e a emissão das cadeias benzóides (menor energia) presentes no material polimérico formado.

Palavras-chave: Síntese eletroquímica. Fotoluminescência. Poli(3-metiltiofeno). FTIR. EPR.

Abstract

In this work was synthesized electrochemically the poly(3-methylthiophene) (P3MT) on transparent conductive substrates of F-doped tin oxide (FTO), using as supporting electrolyte Et_4NBF_4 or LiClO_4 in acetonitrile. To dedope the material, the samples were reduced electrochemically and chemically (in NH_4OH solution). The films were characterized by electron paramagnetic resonance spectroscopy (EPR) and infrared spectroscopy (FTIR) and their optical properties examined by ultraviolet-visible absorption spectroscopy (UV-Vis) and photoluminescence (PL). Scanning electron microscopy (SEM) images of the first synthesized samples were performed to verify the degree of homogeneity of them. The FTIR spectra show the characteristic features of P3MT and, together with the results of EPR, allowed to evaluate the charge carriers and to identify benzoid and quinoid structures in the formation of chains. The UV-Vis absorption spectra helped to obtain the average gap energy of P3MT presenting the $\pi\text{-}\pi^*$ transition band and a bipolaron band. In the PL spectra, with variation of excitation power, studies

¹ Mestre em Física, Universidade Estadual de Londrina; giselephysicist@gmail.com

² Docente do Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina - CCE-UUEL; idias@uel.br

³ Docente do Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina - CCE-UUEL; hensan@uel.br

⁴ Docente do Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina - CCE-UUEL; jlduarte@uel.br

⁵ Docente do Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina - CCE-UUEL; laureto@uel.br

⁶ Docente do Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina - CCE-UUEL; dimauro@uel.br

⁷ Doutor em Física, Universidade Estadual de Londrina; seaquinhos@uel.br

were performed through the fit with Gaussian functions, given the strong probability of the existence of two distinct contributions in the formation of the emission spectra. These two contributions were assigned to the emission of mixed chains (Gaussian centered at higher energy) and emission of benzoid chains (Gaussian of lower energy) in the formed polymeric material.

Keywords: Electrochemical Synthesis. Photoluminescence. Poly(3-methylthiophene). FTIR. EPR.

Introdução

Os semicondutores orgânicos possuem características físicas semelhantes aos semicondutores inorgânicos, podendo ser utilizados na fabricação de OLEDs (GUSTAFSSON et al., 1992; LI et al., 1999; QIU et al., 2003; XU et al., 2003), células fotovoltaicas (GRANSTRÖN et al., 1998; BRABEC; SARICIFTCI; HUMMELEN, 2001), lasers (TESSLER; DENTON; FRIEND, 1966; HIDE et al., 1996) e transistores (GARNIER et al., 1994) (YANG; HEEGER, 1994; BAO; DODABALAPUR; LOVINGER, 1996). Os polímeros semicondutores apresentam vantagens quando comparados aos semicondutores inorgânicos, como: (a) maior flexibilidade e maleabilidade; (b) possibilidade e facilidade de realizar pequenas mudanças estruturais no monômero do polímero de

forma a alterar suas propriedades físicas e químicas; (c) simplicidade das técnicas de fabricação e (d) baixo custo de produção.

Os poli(3-alkiltiofenos) (P3ATs) são derivados do politiofeno, diferenciando-se por um grupo alquil ligado ao carbono 3 (ou 4) (Figura 1). Os P3ATs, devido à presença do grupo alquil, apresentam um aumento significativo da solubilidade, da fusibilidade e da luminescência em comparação ao politiofeno; e, como o tiofeno, possuem propriedades de electrocromismo, termocromismo e solvatocromismo. Estas propriedades variam em função da quantidade de átomos de carbono que compõem os grupos alquil. A dopagem pode trazer alterações nestas propriedades, bem como no comportamento do “gap” de energia

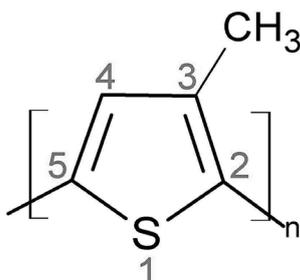


Figura 1. Estrutura do poli(3-metiltiofeno).

Amostras sintetizadas através das técnicas eletroquímicas possibilitam obter amostras oxidadas e reduzidas. A amostra oxidada é considerada dopada em analogia aos semicondutores inorgânicos. A dopagem ocorre devido à adsorção de ânions (também chamados de contra-íons) à cadeia polimérica. A interação com estes dopantes estabiliza a estrutura do P3MT na forma oxidada. Os íons da solução provêm dos eletrólitos utilizados.

A técnica de síntese eletroquímica consiste em aplicar uma diferença de potencial externa

entre dois eletrodos mergulhados em uma solução eletrolítica contendo o monômero. Esta diferença de potencial gera uma reação de acoplamento entre espécies radical cátion que leva à formação do polímero e este processo é chamado de síntese eletroquímica. As diferentes etapas deste processo são apresentadas na Figura 2. A polimerização de heterocíclicos de 5 membros proposta é baseada em mecanismos análogos aos das reações de acoplamento de compostos aromáticos conhecidas (RONCALI, 1992).

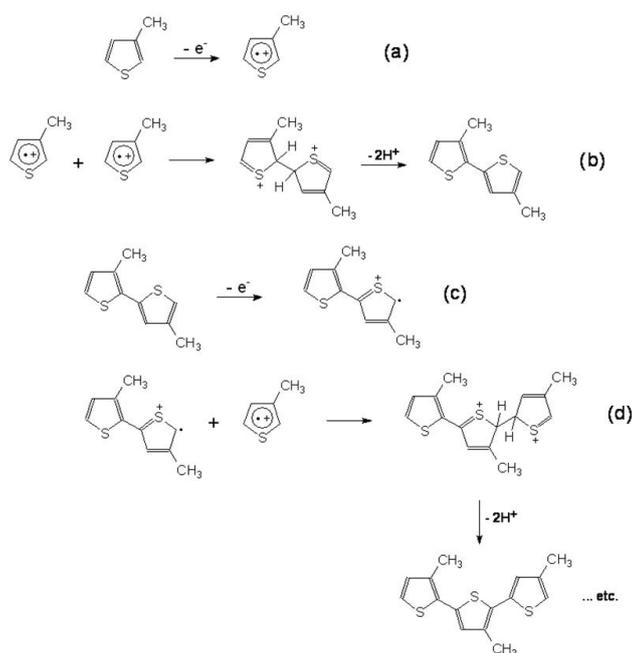


Figura 2. Mecanismo da síntese de poli(3-metil tiofeno) (P3MT)

Inicialmente aplica-se uma diferença de potencial entre os eletrodos mergulhados na solução contendo o monômero de 3MT. Esta diferença de potencial retira um elétron do monômero formando um radical cátion (a). Uma alta concentração dessas espécies se mantém sobre a superfície do ânodo (eletrodo de trabalho) devido à taxa de transferência de elétrons exceder a taxa de difusão dos monômeros da solução para a superfície do eletrodo. O processo seguinte se dá por reação química, onde a paridade de spin de dois radicais cátion age na formação de um dímero, liberando dois prótons ($2H^+$) (b). A tendência à aromatização é o que leva a esta reação química. O acoplamento dos radicais cátion ocorre de forma aleatória, mas a probabilidade é maior para os carbonos 2 e 5 devido à alta densidade de elétrons- π desemparelhados nestas posições (ALHAKASAH, 2007). Consecutivamente um elétron é retirado do dímero (c), já que este é mais facilmente oxidado que o monômero e mais suscetível às reações de acoplamento de radicais cátion (d) (RONCALI, 1992; MICARONI, 1997). Este mecanismo de polimerização continua até o oligômero atingir um comprimento crítico e se tornar insolúvel no meio

eletrolítico. Atendida esta condição, o oligômero precipita sobre a superfície do eletrodo de trabalho. Este processo de polimerização descrito, entretanto, é muito simplificado no que diz respeito à natureza desse limite para precipitação e o papel exato dos oligômeros no início da deposição sobre o eletrodo de trabalho.

Durante a polimerização, os ânions da solução eletrolítica acoplam aleatoriamente às cargas positivas – de monômeros, dímeros, oligômeros, etc. – decorrentes da oxidação. Este processo é equivalente à dopagem do material. Na Figura 3 é mostrado o acoplamento dos ânions na cadeia polimérica juntamente com a formação do pólaron e do bipolaron. Este acoplamento torna estável a deformação local da rede de benzóide (aromática) para quinóide.

O filme polimérico gerado sobre o substrato de FTO pode ser manipulado pela redução ou oxidação eletroquímica. Para obter amostras reduzidas desta forma, o ciclo voltamétrico é finalizado no potencial onde se observa o pico catódico num primeiro ciclo de verificação. Outro processo de desdopagem pode

ser a desprotonação química, onde a amostra após sintetizada eletroquimicamente é imersa em uma solução básica (NH_4OH). Estes dois processos resultam na redução da estrutura química das amostras. O primeiro processo é chamado de redução eletroquímica (red-elqui) e o segundo de redução química (red-qui). Nos dois processos é verificada uma mudança da coloração dos filmes.

Trabalhos realizados com o P3OT (SINGH et al., 2005; WANG et al., 1996) mostram espectros de fotoluminescência geralmente com pico centrado em 1,94 eV, no entanto um pico menos intenso em 2,16 eV também foi observado (SINGH et al., 2005). Therézio et al. (2010), analisando espectros de PL do P3OT com grande largura de linha à meia altura, propõem a existência de dois mecanismos de recombinação diferentes obtendo um bom ajuste da forma de linha com duas gaussianas. As gaussianas obtidas apresentam valores próximos aos dos picos de PL encontrados anteriormente (SINGH et al., 2005; WANG et al., 1996). Os espectros de PL do P3MT possuem grande largura de linha à meia altura e são assimétricos assim como os espectros do P3OT (THERÉZIO et al., 2010), o que impossibilita o ajuste com uma única gaussiana, indicando mais de um canal na emissão de luz.

Neste trabalho foram obtidas amostras de P3MT por síntese eletroquímica utilizando dois eletrólitos em solvente aprótico e realizadas as reduções eletroquímica e química deste material. O material foi caracterizado utilizando as técnicas de MEV, EPR, FTIR, Absorção UV-Vis e PL.

Detalhes Experimentais

A síntese das amostras de P3MT foi realizada utilizando a acetonitrila como solvente e a solução eletrolítica constituída de acetonitrila + eletrólito + monômero (3-metiltiofeno). Os eletrólitos utilizados foram o tetrafluorborato de tetraetilamônio $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ ou $\text{Et}_4\text{NBF}_4]$ e o perclorato de lítio (LiClO_4). O 3-metiltiofeno ($\text{C}_5\text{H}_7\text{S}$), o tetrafluorborato de tetraetilamônio e o

perclorato de lítio foram adquiridos da ACROS-ORGANICS, com 99% ou mais de pureza e foram usados sem qualquer processo purificação. A acetonitrila (CH_3CN) foi obtida da VETEC com 99,5 % de pureza e também usada como fornecida.

Para a síntese pela técnica de voltametria cíclica (VC) foi empregada uma célula eletroquímica com três eletrodos. Foi utilizado um potenciostato modelo MQPG-01 da Microquímica. A célula foi montada em um becker de vidro de 50ml com tampa de teflon manufaturada especialmente para o acoplamento dos eletrodos. O eletrodo de trabalho foi um substrato de vidro com uma fina camada de óxido de estanho dopado com flúor (FTO). O substrato foi limpo mantendo-o imerso em acetona durante vinte minutos em ultra-som (UNIQUE USC-1800a), depois em álcool isopropílico também por vinte minutos no ultra-som, lavado com água deionizada e seco ao ar. O eletrodo auxiliar foi uma placa de platina e o eletrodo de referência um fio de Ag/AgCl dentro de um capilar de Luggin-Haber.

A concentração do eletrólito foi de $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ e a concentração do monômero variou de acordo com a quantidade de amostra necessária para que as medidas fossem realizadas. Para as medidas de EPR e FTIR as amostras foram feitas com concentração de $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ de monômero e com 10 ciclos entre os potenciais de 0,5V a 2,9 V para a síntese com Et_4NBF_4 e de -0,3V a 2,0V para a síntese com o LiClO_4 . Para as medidas de absorção UV-Vis e PL foram utilizadas amostras preparadas com 10% ($0,01 \text{ mol.L}^{-1}$) da concentração original de 3MT para o Et_4NBF_4 , e 30% ($0,03 \text{ mol.L}^{-1}$) para o LiClO_4 , mantendo-se a concentração dos eletrólitos e realizando-se de 3 a 5 ciclos nos mesmos intervalos de potenciais.

Medidas de EPR foram realizadas à temperatura ambiente empregando um espectrômetro de EPR JEOL (JES-PE-3X), operando em banda-X (9,56 GHz). Os espectros foram obtidos sob campo central em 3400 Gauss, com varredura de ~100 Gauss, tempo de varredura de 2 minutos, constante

de tempo de 0,03 s, potência de micro-ondas de 40 mW, frequência de modulação 9,58 GHz e usando a quarta linha do espectro do MgO:Mn^{2+} ($g = 1,981$) como marcador de campo.

Para as medidas de FTIR, o P3MT foi dissolvido em brometo de potássio (KBr), formando uma solução sólida com o P3MT. A solução foi prensada em forma de pastilha cilíndrica por uma prensa hidráulica à 4 toneladas/cm² por 2 minutos. Os espectros foram obtidos na região do infravermelho médio e o espectro analisado ocupa o intervalo entre 900 e 1550 cm⁻¹.

Para medidas de absorção por refletância no UV-Vis foi utilizado um espectrômetro de fibra óptica da “OceanOptics”. Os dados foram obtidos a partir da reflexão de um feixe de luz policromático de uma lâmpada de tungstênio operando na faixa de 390 a 980 nm.

As medidas de fotoluminescência (PL) foram realizadas utilizando como fonte de excitação um laser de Ar⁺, emitindo na linha de 458 nm. O laser foi refrigerado por água e modulado mecanicamente por um “chopper” na frequência de 200 Hz. O “spot” de luz sobre a amostra foi de aproximadamente 121 mm a uma corrente de 19 A. A emissão da amostra foi coletada e focalizada para a fenda de entrada do espectrômetro Jarrell-Ash (de 0,5 m)

por uma lente convergente. A abertura da fenda foi de aproximadamente 400 mm. Foram realizadas medidas com variação da potência de excitação à temperatura ambiente.

Detalhes das Amostras

As concentrações do eletrólito e do monômero sugeridas na literatura (0,1 mol.L⁻¹ de eletrólito e 0,1 mol.L⁻¹ de 3MT em acetonitrila) para a síntese do P3MT com os eletrólitos que utilizamos não formaram filmes finos. As primeiras amostras produzidas formaram filmes espessos, nucleados e pouco uniformes, favoráveis apenas a medidas de EPR e FTIR. As amostras não cresceram uniformemente, permanecendo em aglomerados em vez de formarem filmes. Foram então utilizadas diferentes concentrações molares do monômero, e menores concentrações permitiram a maior difusão do monômero próximo ao substrato de FTO. Isto nos permitiu obter filmes poliméricos uniformes sobre o FTO ao utilizamos o Et₄NBF₄ como eletrólito. Com o LiClO₄, apesar de conseguirmos amostras menos nucleadas, não foi possível obtermos filmes poliméricos e a síntese ocorreu de forma reversível, o que fez com que a amostra reduzida eletroquimicamente não ficasse sobre o substrato. O filme se desfez durante a redução.

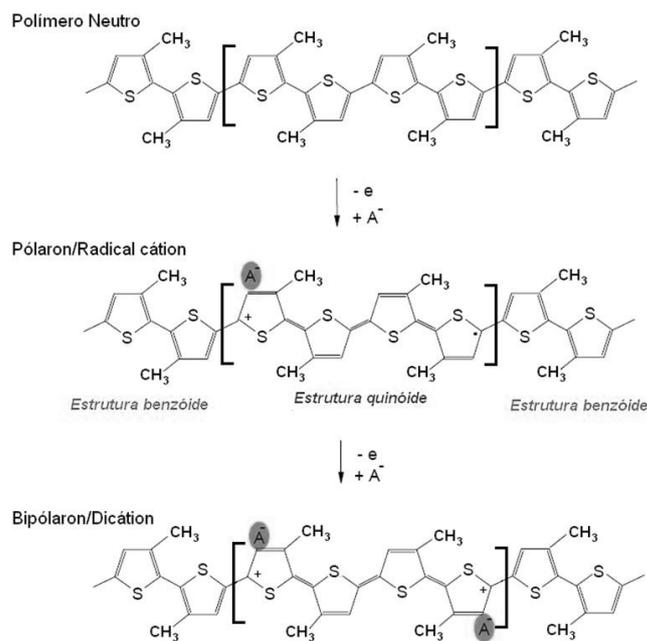


Figura 3. Estruturas poliméricas do P3MT associadas aos ânions A⁻ (DUNG, 2005).

Na Figura 4 são apresentadas as amostras de filmes de P3MT e suas condições de dopagem

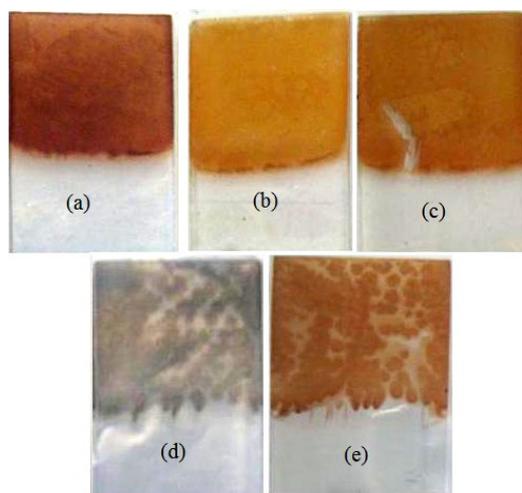


Figura 4. Fotografias dos filmes de P3MT: (a) Amostra sintetizada Et₄NBF₄ no estado oxidado; (b) amostra sintetizada com Et₄NBF₄ no estado reduzido eletroquimicamente; (c) amostra sintetizada com Et₄NBF₄ no estado reduzido quimicamente; (d) amostra sintetizada com LiClO₄ no estado oxidado; (e) amostra sintetizada com LiClO₄ no estado reduzido quimicamente.

As amostras (a), (b) e (c) foram sintetizadas com Et₄NBF₄ sob as mesmas concentrações de eletrólito e de monômero, aplicando-se os mesmos ciclos e a mesma quantidade de ciclos nas três amostras. Apenas as condições de dopagem são diferentes. A amostra (a) é dopada (oxidada) enquanto as amostras (b) e (c) foram desdopadas (reduzidas)

eletroquímica e quimicamente respectivamente. Podemos observar que na amostra (c) um pouco do filme se desprende do substrato devido à mudança estrutural que o filme sofreu ao ser mergulhado na base para a desdopagem química. As amostras (d) e (e) foram sintetizadas com LiClO₄ e formaram filmes pouco homogêneos. Isto foi observado em

todas as amostras feitas com este eletrólito.

A amostra (d), após ser deixada em condições ambiente por 4 meses, apresentou uma coloração diferente da registrada logo após a síntese, como

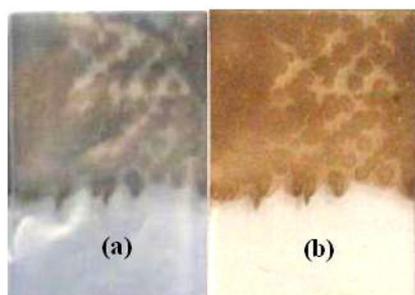


Figura 5. Fotografias dos filmes de P3MT: (a) amostra sintetizada com LiClO_4 no estado oxidado; (b) mesma amostra 4 meses depois.

Algumas amostras sintetizadas com LiClO_4 mudaram de coloração imediatamente após a síntese, de azulada para avermelhada. Esta mudança, assim como a observada na figura 5, indica que há uma redução natural da amostra nas condições ambiente.

Nas amostras sintetizadas com Et_4NBF_4 a mudança de cor após a síntese foi tênue, de um tom avermelhado mais escuro para um mais claro, sem mostrar alteração visível após 5 meses da preparação.

pode ser visto na figura 5. Logo após sintetizada a amostra apresentava coloração acinzentada e depois de 4 meses a coloração se tornou marrom avermelhada.

Na Figura 6 são mostradas imagens de microscopia eletrônica de varredura das primeiras amostras sintetizadas. O material preparado com Et_4NBF_4 aparece com alguns aglomerados sobre uma superfície mais lisa. Com o LiClO_4 observa-se uma superfície mais rugosa com uma grande quantidade de aglomerados grandes superpostos em aglomerados pequenos. Observamos também a formação de cristais externos à estrutura polimérica na amostra sintetizada com LiClO_4 .

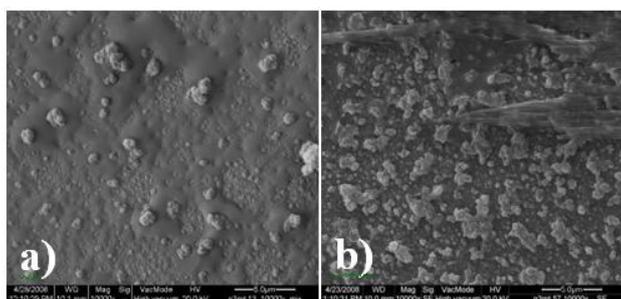


Figura 6. Imagens de microscopia eletrônica com aumento de 10000x de amostras sintetizadas com (a) Et_4NBF_4 e (b) LiClO_4 .

Resultados e Discussão

Nas figuras 7a e 7b são apresentados os voltamogramas cíclicos das amostras sintetizadas em solução $0,1\text{mol.L}^{-1}$ de 3MT em $0,1\text{mol.L}^{-1}$ de $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$ e em solução $0,1\text{mol.L}^{-1}$ de 3MT em $0,1\text{mol.L}^{-1}$ de $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ respectivamente.

As duas curvas apresentam máximos de corrente em potenciais semelhantes. O potencial aplicado variou de $-0,5\text{V}$ a $1,8\text{V}$ para a síntese da amostra com Et_4NBF_4 e de $-0,5\text{V}$ a $2,0\text{V}$ para a síntese da amostra com LiClO_4 . Nos gráficos da figura 7, também são indicados o eletrocromismo observado com a variação do potencial.

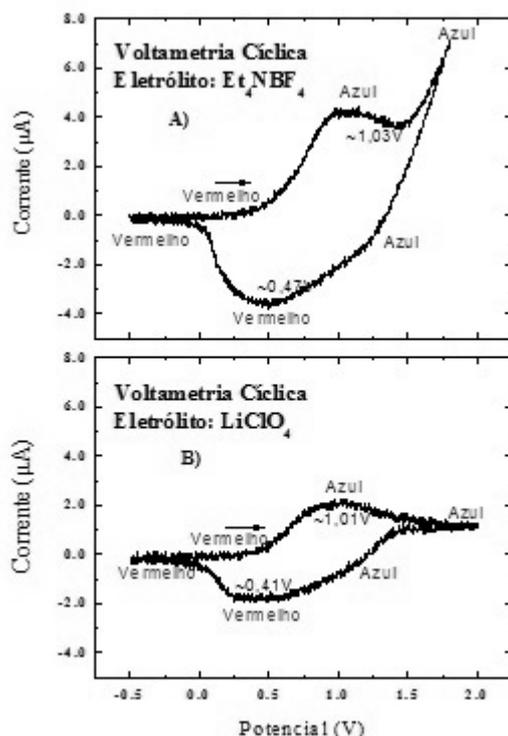


Figura 7. Voltamograma cíclico do eletrodo de trabalho (FTO) em solução com $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de 3MT (a) em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$ com potencial aplicado variando de $-0,5 \text{ V}$ a $1,8 \text{ V}$ e (b) em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ com potencial aplicado variando de $-0,5 \text{ V}$ a $2,0 \text{ V}$.

Os picos de oxidação e redução são largos e aparecem em aproximadamente $1,03 \text{ V}$ e $0,47 \text{ V}$, respectivamente, para a amostra sintetizada com Et_4NBF_4 e em aproximadamente $1,01 \text{ V}$ e $0,41 \text{ V}$ para a amostra sintetizada com LiClO_4 . As intensidades de corrente das curvas de voltametria são diferentes para os diferentes eletrólitos. De modo geral as duas curvas de voltametria e o eletrocromismo têm uma boa concordância com outros trabalhos encontrados na literatura (NICO et al., 2004; MICARONI; NART; HUMMELGEN, 2002).

Na figura 8 são mostrados os espectros de EPR das amostras oxidadas sintetizadas com Et_4NBF_4 e LiClO_4 . O sinal com maior intensidade no centro do espectro corresponde ao radical livre da amostra. Todas as amostras apresentaram sinais de EPR semelhantes com variação de intensidade entre

elas. Devido à presença de sinal correspondente ao radical livre, foi possível concluir que as amostras possuem estruturas oxidadas, do tipo quinóide, além das formas reduzidas benzóides em sua constituição molecular, formando cadeias mistas. O valor do fator g encontrado para todas as amostras foi o mesmo: $2,003$. Este valor foi muito próximo do valor do g efetivo para o radical livre ($g = 2,0033$) (KRINICHNYI; DEMIANETS; MIRONOVA, 2008; KRINICHNYI; ROTH; KONKIN, 2004) indicando serem pólarons as espécies paramagnéticas detectadas. O valor do fator g de um spin sobre o núcleo de enxofre ficaria na faixa de $2,014$ a $2,020$, o que nos leva a concluir que os radicais estão próximos dos átomos de carbono entre segmentos conjugados.

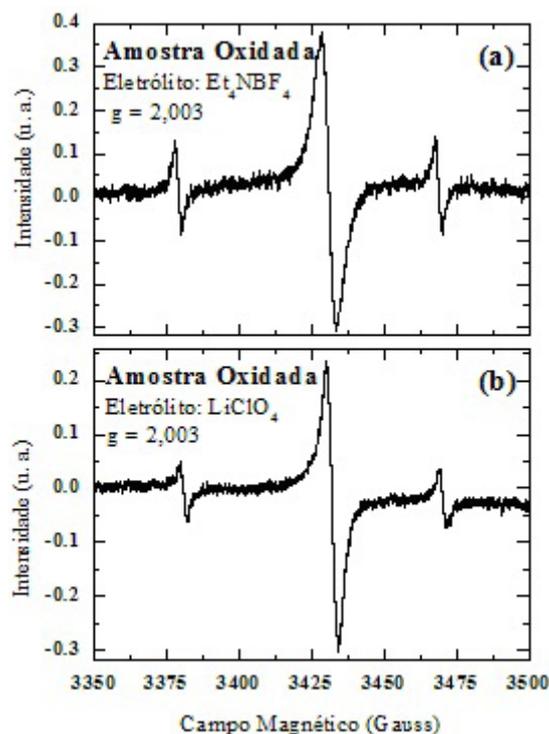


Figura 8. Espectros de EPR das amostras oxidadas sintetizadas com (a) Et_4NBF_4 e (b) LiClO_4 .

Na Figura 9 é apresentado um esquema do radical cátion do P3MT formando uma cadeia mista (parte benzóide e parte quinóide) que sugere uma explicação do que foi detectado nos espectros de EPR. O mesmo sinal de EPR observado em

amostras com diferentes dopagens (oxidada, reduzida eletroquimicamente ou quimicamente) indica que estes níveis de dopagem não influenciam na identidade nem na posição do portador de carga nas cadeias do P3MT

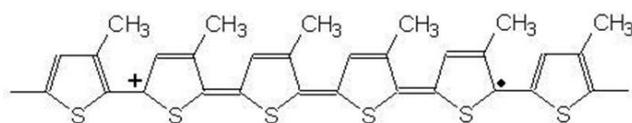


Figura 9. Representação de um radical cátion com fator $g = 2,003$ num segmento de cadeia de P3MT

Na Figura 10 são mostrados os espectros FTIR das amostras de P3MT (a) oxidada, (b) reduzida eletroquimicamente e (c) reduzida quimicamente

sintetizados com Et_4NBF_4 no intervalo de 900 a 1550 cm^{-1} , destacando as absorções a serem caracterizadas.

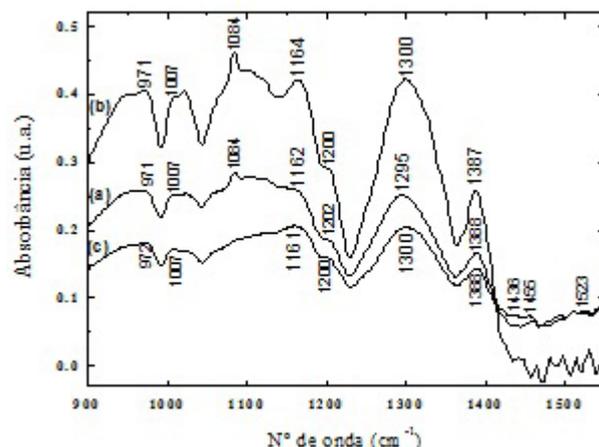


Figura 10. Espectros de FTIR da amostra de P3MT sintetizada com Et_4NBF_4 (a) oxidada; (b) reduzida eletroquimicamente; e (c) reduzida quimicamente no intervalo de 900 a 1550 cm^{-1} .

Na Figura 11 são mostrados os espectros FTIR das amostras de P3MT (a) oxidada, (b) reduzida eletroquimicamente e (c) reduzida quimicamente sintetizado com LiClO_4 no intervalo de 900 a 1550 cm^{-1} , destacando as absorções a serem caracterizadas

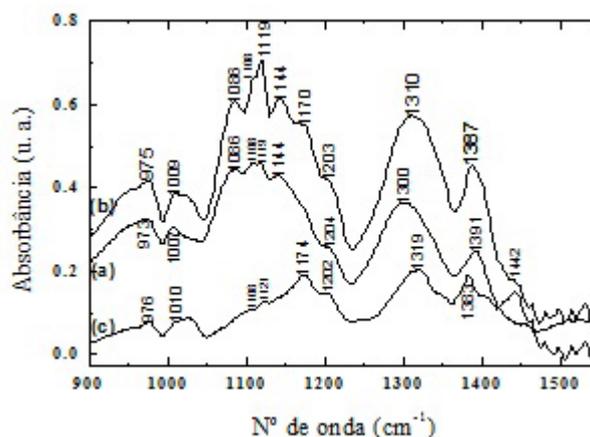


Figura 11. Espectros de FTIR da amostra de P3MT sintetizada com LiClO_4 (a) oxidada; (b) reduzida eletroquimicamente; e (c) reduzida quimicamente no intervalo de 900 a 1550 cm^{-1} .

Na Tabela 1 estão relacionadas as frequências características no intervalo de 900 a 1550 cm^{-1} em comparação aos resultados de Sun e Franck (1991) que também analisam o P3MT sintetizado eletroquimicamente com os dopantes Et_4NBF_4 e LiClO_4 .

Tabela 1 - Frequências características de FTIR (cm^{-1}) atribuídas ao P3MT sintetizado com Et_4NBF_4 e LiClO_4 no intervalo de 900 a 1550cm^{-1} em comparação com os resultados de Sun e Franck (1991).

P3MT sintetizado com Et_4NBF_4			P3MT sintetizado com LiClO_4			Não-dopado (0%) (SUN; FRANCK, 1991)*	Dopado (25%) (SUN; FRANCK, 1991)*	Atribuições
Oxidada	Reduzida Eletroquimicamente	Reduzida Quimicamente	Oxidada	Reduzida Eletroquimicamente	Reduzida Quimicamente			
971	971	972	973	975	976	970(w)	970(s)	β do anel
1007	1007	1007	1007	1009	1010	1005(w)	1005(w)	β ($\text{C}_3\text{-H}$) no plano
1084	1084	-	-	-	-	-	1100(s)	Eletrólito
-	-	-	1108	1108	1108	-	-	Eletrólito
-	-	-	1119	1119	1121	-	-	Eletrólito
-	-	-	1141	1144	-	-	-	Eletrólito
1162	1164	1161	-	1170	1174	1160(s)	1160(xs)	β do anel
1202	1200	1200	1204	1203	1202	1200(w)	1200(s)	v (C-C)
-	-	-	-	-	-	1310(s)	-	v (C=C)
1295	1300	1300	1300	1310	1319	-	1300(vs)	v do anel quinônico
-	-	-	-	-	-	1380(m)	-	β (CH_3) em fase
1388	1387	1388	1391	1387	1383	-	1390(vs)	v do anel quinônico
1435	-	1436	-	1440	1442	1440(s)	-	v do anel aromático
1456	-	1455	-	-	-	1455(s)	-	v do anel aromático
1523	-	1523	-	-	-	1520(w)	-	v do anel aromático

* Intensidade dos picos: (vs) muito forte; (s) forte; (m) médio; (w) fraco; (vw) muito fraco.

β : Deformação angular; v: Estiramento.

Para as amostras sintetizadas com Et_4NBF_4 a banda em 1084cm^{-1} foi atribuída ao eletrólito por comparação dos os espectros de nossas amostras com o do eletrólito. Estas bandas são observadas na amostra dopada com o mesmo material obtida por Sun e Franck (1991) e em nossas amostras oxidada e reduzida eletroquimicamente, mas não aparecem na amostra reduzida quimicamente, assim como na não-dopada obtida por Sun e Franck (1991). Isto indica que o processo mais efetivo de desdopagem foi o da redução química.

No espectro do P3MT não-dopado obtido por Sun e Franck (1991), as bandas em 1440, 1455 e 1520cm^{-1} aparecem intensas e evidentes. Entretanto na amostra dopada obtida por este autor estas bandas não aparecem. As bandas em 1310 e 1380cm^{-1} no material não-dopado deslocam para 1300 e 1390cm^{-1} no material dopado (SUN; FRANCK, 1991) (além de aumentar muito a intensidade) evidenciando uma mudança na estrutura do material devido à dopagem nas amostras. Estas evidências indicam que as bandas em 1300 e 1390cm^{-1} estão associadas a cadeias quinóides. Entretanto Sun e Franck (1991) atribuem estas bandas à vibração

C=C e à deformação CH_3 respectivamente. Estas bandas aparecem com grande intensidade e com pequeno deslocamento da banda em 1300cm^{-1} para 1295cm^{-1} na amostra oxidada (Figura 10a) e da banda em 1390cm^{-1} para 1388cm^{-1} na amostra oxidada (Figura 10a) e reduzida quimicamente (Figura 10c) e para 1387cm^{-1} na amostra reduzida eletroquimicamente (Figura 10b). A diferença de intensidade entre as bandas associadas às estruturas quinóides (1300 e 1388cm^{-1}) e aos estiramentos do anel aromático (1440 , 1455 e 1523cm^{-1}) em nossos espectros indicam que nossas amostras sintetizadas com Et_4NBF_4 apresentam um maior número de formações quinóides do que benzóides.

As formações quinóides podem estar associadas à maior concentração de dopantes, visto que a amostra que apresenta bandas mais intensas correspondentes ao eletrólito (amostra reduzida eletroquimicamente) também possui as bandas em 1300 e 1387cm^{-1} mais intensas. A amostra reduzida quimicamente apresenta estas bandas com intensidade menor, além de apresentar menor concentração de dopantes. A absorção em 1007cm^{-1} , correspondente à deformação C-H no plano

associada à posição β do anel presente em todas as amostras, indica que houve formação do polímero através de acoplamentos nas posições 2 e 5.

Nas amostras sintetizadas com LiClO_4 , a série de bandas observadas de 1086 a 1144 cm^{-1} é devida ao eletrólito. Estas bandas são observadas nos três estados de dopagem, com exceção apenas das bandas em 1086 e 1144 cm^{-1} na amostra reduzida quimicamente, indicando novamente que o processo mais efetivo de desdopagem foi o da redução química.

Semelhantemente às amostras sintetizadas com Et_4NBF_4 , as bandas em 1300 e 1390 cm^{-1} aparecem com grande intensidade e com deslocamento da banda em 1300 cm^{-1} para 1310 cm^{-1} na amostra reduzida eletroquimicamente e para 1319 cm^{-1} na reduzida quimicamente em comparação ao material dopado obtido por Sun e Franck (1991). Observamos apenas uma das bandas correspondentes às estruturas benzóides em nossas amostras preparadas com LiClO_4 . A banda em 1440 cm^{-1} apresenta-se com pouca intensidade e apenas nas amostras reduzidas. A diferença de intensidade entre as bandas associadas às estruturas quinóides (1300 e

1390 cm^{-1}) e ao estiramento do anel aromático (1440 cm^{-1}) nos indicam que nossas amostras sintetizadas com LiClO_4 também apresentam um maior número de formações quinóides do que benzóides.

A amostra reduzida quimicamente, além de apresentar menor concentração de dopantes, apresenta a banda em 1440 cm^{-1} , correspondente às cadeias benzóides, quase tão intensa quanto às correspondentes a formações quinóides.

Foram realizadas medidas de absorção por refletância em três posições das amostras: no centro (posição 1), na borda externa do substrato (posição 2) e na borda interna da formação polimérica (posição 3), no intervalo de $1,3$ a $3,0\text{ eV}$.

No intervalo considerado surgem dois máximos locais: um na região próxima a $1,5\text{ eV}$ e outro, mais intenso, na região próxima a $2,6\text{ eV}$. De acordo com Sun e Franck (1991) e Nicho et al. (2004), estes picos são correspondentes à uma banda de bipólaron e à transição $\pi-\pi^*$ respectivamente.

Na Figura 12 são mostrados os espectros obtidos da amostra sintetizada com Et_4NBF_4 nos três diferentes pontos

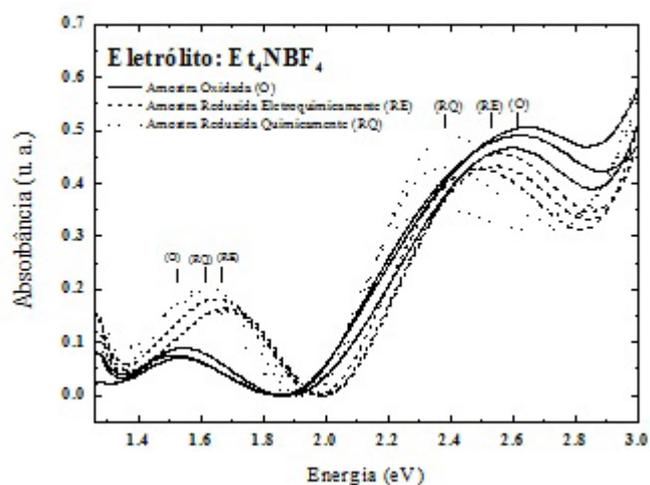


Figura 12. Espectros de absorção UV-Vis das amostras sintetizadas com Et_4NBF_4 em diferentes pontos e em diferentes níveis de dopagem.

A banda de bipólaron se desloca com os diferentes níveis de dopagem. Segundo Sun e Franck (1991) a energia deste pico independe da concentração de dopantes, portanto, eles deveriam estar na mesma posição em energia. O pico da transição $\pi-\pi^*$ da amostra reduzida eletroquimicamente apresenta um pequeno deslocamento para menores energias com relação ao da amostra oxidada. O mesmo pico na amostra reduzida quimicamente se desloca ainda mais para menores energias com relação às demais, o que indica um “gap” menor. No trabalho de Sun e Franck (1991) observamos que um menor “gap” de energia ocorre devido à presença de bandas de bipólaron menores, o que é diretamente relacionado a uma menor concentração de dopantes. Uma síntese com o controle sistemático da concentração

de dopantes poderia nos mostrar resultados ainda mais conclusivos com relação ao comportamento das bandas de bipólaron.

Na Figura 13 são mostrados os espectros da amostra sintetizada com LiClO_4 nos três diferentes pontos. Há um pequeno deslocamento da banda de bipólaron do pico correspondente à transição $\pi-\pi^*$, indicando que a amostra reduzida está menos dopada. As variações na forma dos picos podem ser devido à falta de homogeneidade das amostras, especialmente na amostra oxidada, dando origem a diferentes morfologias do material na mesma amostra. Lembramos que a amostra reduzida eletroquimicamente sintetizada com este eletrólito mostrou um comportamento reversível e não permaneceu sobre o substrato.

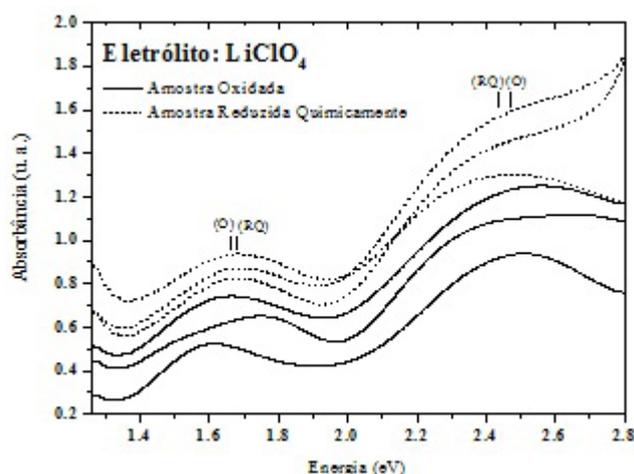


Figura 13. Espectros de absorção UV-Vis das amostras sintetizadas com LiClO_4 em diferentes pontos e em diferentes níveis de dopagem

O “gap” de energia foi obtido tomando o ponto médio entre a energia do topo da banda da transição $\pi-\pi^*$ e a energia do mínimo entre esta banda e a banda de bipólaron. Os valores do “gap” de energia para as amostras sintetizadas com Et_4NBF_4 , em média com relação aos três pontos, são 2,23 eV na amostra oxidada; 2,25 eV na reduzida eletroquimicamente e 2,14 eV na reduzida quimicamente. Os valores do “gap” de energia para as amostras sintetizadas com

LiClO_4 , em média com relação aos três pontos, são 2,20 eV na amostra oxidada e 2,18 eV na reduzida quimicamente.

Na Figura 14 são mostrados os espectros de PL obtidos do centro da amostra (posição 1) sintetizada com Et_4NBF_4 com variação de potência de excitação. Os espectros foram obtidos com excitação em 458 nm, à temperatura ambiente, com

potência de excitação variando de 5 a 25 mW. Os picos praticamente não sofrem deslocamento em energia e a intensidade do sinal de PL aumenta com o aumento da potência de excitação.

As medidas de PL com as amostras sintetizadas com LiClO_4 não apresentaram sinal devido ao seu

padrão nucleado conforme apresentamos na Figura 4. As medidas de PL com variação da potência de excitação mostraram a amostra reduzida eletroquimicamente com maior intensidade de emissão quando comparamos às amostras oxidada e reduzida quimicamente que apresentam intensidades semelhantes.

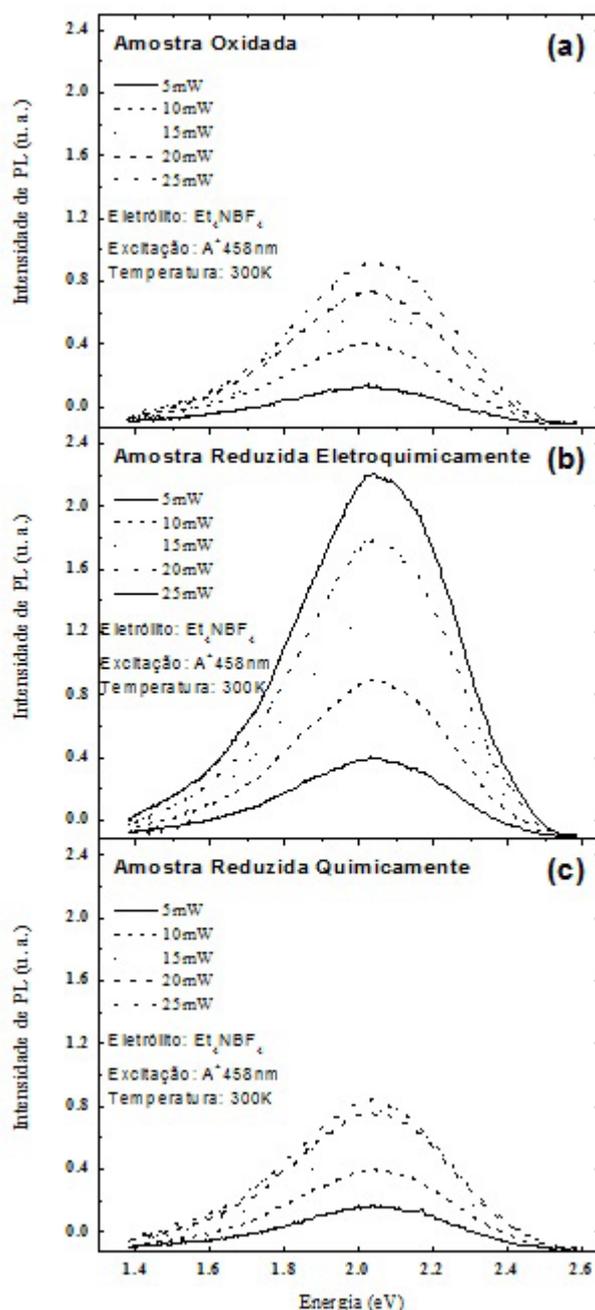


Figura 14. Espectros de PL com variação de potência de excitação num intervalo de 5 a 25 mW das amostras (a) oxidada, (b) reduzida eletroquimicamente e (c) reduzida quimicamente, sintetizadas com Et_4NBF_4 .

Na Figura 15 é mostrada a deconvolução dos espectros de PL com variação da potência de excitação, considerando dois canais de contribuição. Os espectros são os mesmos apresentados na Figura 14a, porém estão normalizados.

Obteve-se um bom ajuste considerando dois diferentes mecanismos de recombinação ajustados por gaussianas. A primeira gaussiana, centrada em menor energia, está associada à emissão de cadeias exclusivamente benzóides, pois estas apresentam estruturas mais estáveis e cadeias poliméricas mais longas (THERÉZIO et al., 2010; SINGH et al., 2005). A segunda gaussiana, centrada em maior energia, está associada à emissão de cadeias mistas formadas por estruturas quinóides e benzóides, pois cadeias quinóides são menos estáveis e emitem em maiores energias. Além disso, estas estruturas são estabilizadas pela presença do íon dopante (BF_4^-) e a dopagem também faz com que o “gap” de energia associada a essa estrutura seja maior (BIN et al., 1992; SUN; FRANCK, 1991). A hipótese do duplo canal de emissão associado às cadeias benzóides e mistas foi sustentada também pelo surgimento destas estruturas nas medidas de EPR e FTIR.

Deconvoluindo os espectros, verifica-se que

as gaussianas associadas às emissões das cadeias benzóides estão centradas em média em 1,80eV na amostra oxidada, em 1,85eV na amostra reduzida eletroquimicamente, e em 1,82eV na amostra reduzida quimicamente. As gaussianas associadas à emissão das cadeias mistas estão localizadas em média em 2,06eV na amostra oxidada, em 2,08eV na amostra reduzida eletroquimicamente, e em 2,08eV na amostra reduzida quimicamente. As posições em energia das gaussianas das cadeias mistas são muito próximas às dos picos principais em todas as amostras. Esta proximidade indica que a contribuição das cadeias benzóides interfere pouco na intensidade do sinal e contribui pouco para a variação da posição do espectro.

Na Figura 16 é mostrado o comportamento da intensidade integrada de PL com relação à potência de excitação. As intensidades integradas das amostras oxidada e da reduzida eletroquimicamente apresentam um comportamento próximo ao linear em relação à potência de excitação em todo o intervalo. Já a amostra reduzida quimicamente apresenta sinais de saturação a partir de 20 mW de potência.

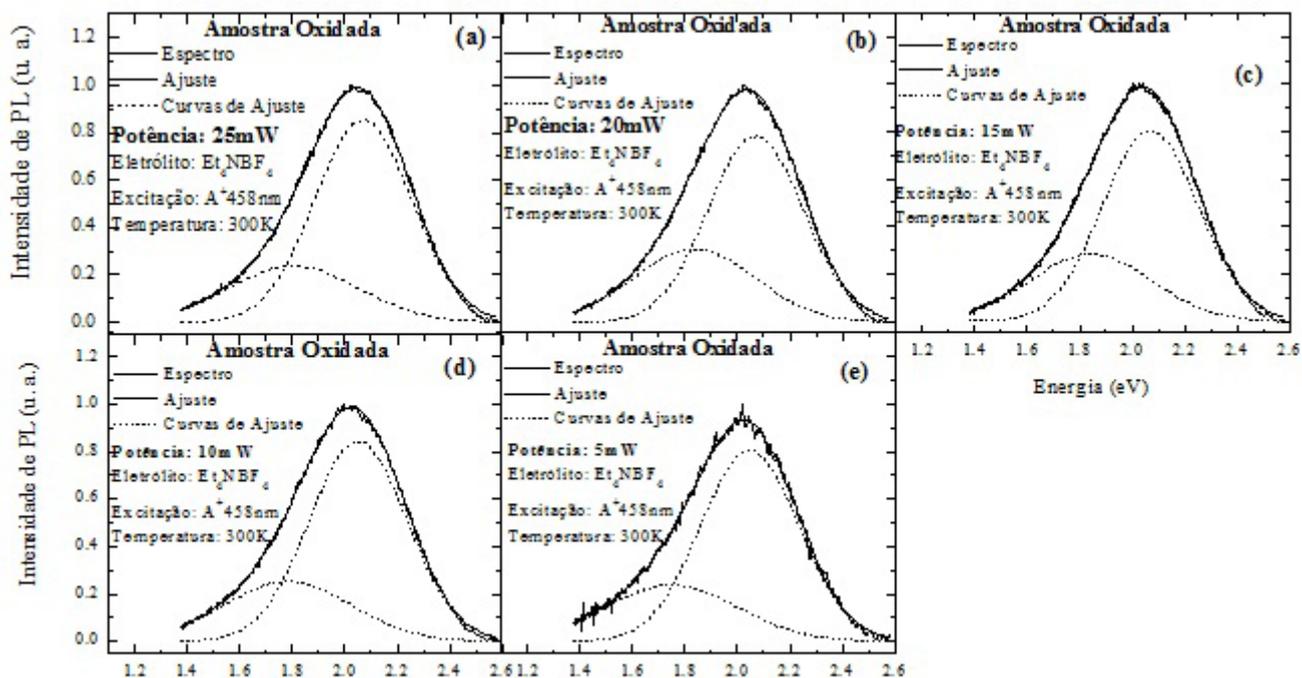


Figura 15. Espectros normalizados de PL com variação da potência de excitação sobre a amostra oxidada sintetizada com Et_4NBF_4 com deconvolução em duas gaussianas, (a) com potência de excitação 25 mW, (b) com potência de excitação 20 mW, (c) com potência de excitação 15 mW, (d) com potência de excitação 10 mW, (e) com potência de excitação 5 mW.

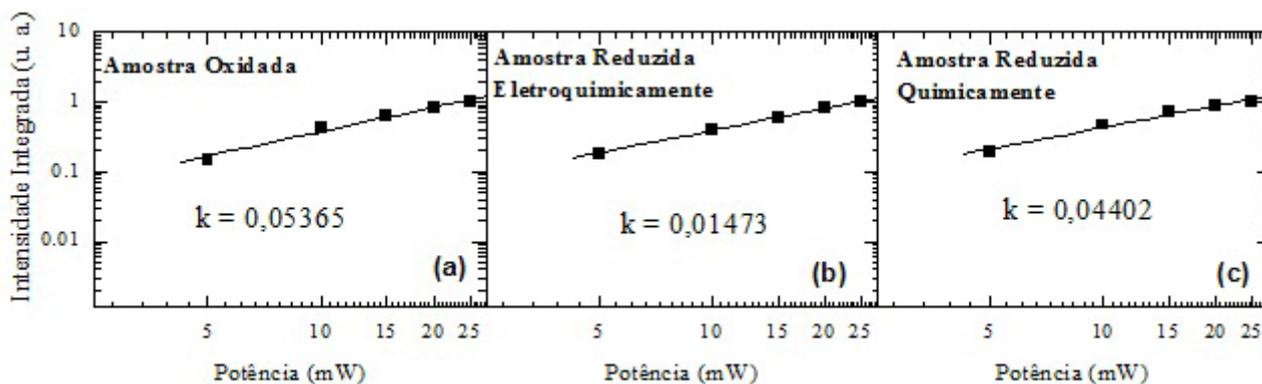


Figura 16. Variação da intensidade integrada de PL, normalizada, dos espectros com a variação da potência de excitação na (a) amostra oxidada, (b) amostra reduzida eletroquimicamente, (c) amostra reduzida quimicamente.

Nos semicondutores inorgânicos a intensidade integrada de PL varia com a potência de excitação de acordo com a relação (FENG; MASCARENHAS; CHOYKE, 1986):

$$I \propto P^k \quad (1)$$

onde I é a intensidade integrada de PL e P é a potência de excitação. Assim, em um gráfico do tipo $\log I \times \log P$, k representa a inclinação da reta que ajusta os pontos experimentais. Valores de $k < 1$ (comportamento sublinear) estão associados a transições envolvendo impurezas e valores no intervalo $1 < k < 2$ (comportamento superlinear) são obtidos quando se trata de transições envolvendo éxcitons (FENG; MASCARENHAS; CHOYKE, 1986). Aplicando o mesmo procedimento nas amostras de P3MT, obtiveram-se valores de k menores que 1 para as três amostras, o que parece indicar que as transições estariam sendo geradas por impurezas (entre elas dopantes). Esta correlação, entretanto, pode não ser muito adequada devido às diferentes características dos materiais orgânicos em comparação aos inorgânicos.

Conclusões

As concentrações do eletrólito e do monômero sugeridas na literatura para a síntese do P3MT com os eletrólitos utilizados não formaram filmes finos. Muitas amostras não cresceram uniformemente, permanecendo em aglomerados em vez de formarem filmes. Menores concentrações do monômero possibilitaram a maior difusão do mesmo próximo ao substrato de FTO e permitiram a obtenção filmes poliméricos uniformes utilizando o Et_4NBF_4 como eletrólito. Com o LiClO_4 não foi possível obter filmes poliméricos e a síntese ocorreu de forma reversível, o que fez com que a amostra reduzida eletroquimicamente não ficasse sobre o substrato, se desfazendo durante a redução.

A forma da curva de VC foi diferente para os diferentes eletrólitos. O eletrocromismo do material foi verificado durante a síntese com boa concordância com outros trabalhos encontrados na literatura.

As medidas de EPR mostraram que todas as amostras medidas possuem sinal de radicais livres. O valor do fator g encontrado (2,003) é muito próximo do valor do g efetivo para o radical livre indicando a identidade das espécies paramagnéticas detectadas como pólarons, o que evidencia estruturas quinóides na constituição das amostras, formando cadeias mistas (parte benzóide e parte quinóide). A análise do sinal de EPR em amostras com diferentes níveis de dopagem mostra que a dopagem não influencia na identidade nem na posição do portador de carga nas cadeias do P3MT.

As medidas FTIR mostram que a redução química foi um processo de desdopagem mais eficiente do que a redução eletroquímica, e que as amostras apresentam um maior número de formações quinóides do que benzóides.

As medidas de absorção UV-Vis permitem observar a banda da transição $\pi-\pi^*$ e uma banda de bipólaron. A banda de bipólaron apresenta variações da posição em energia com a dopagem. O “gap” de energia médio das amostras foi obtido a partir destes espectros, com o “gap” de energia da amostra reduzida quimicamente menor do que o da amostra oxidada, e este por sua vez, menor que o “gap” da amostra reduzida eletroquimicamente. De acordo com nosso entendimento, é a primeira vez que se observa este comportamento. A falta de homogeneidade das amostras pode ter ocorrido devido à presença de água no meio eletrolítico. Uma síntese com reagentes secos e destilados (MICARONI; NART; HUMMELGEN, 2002) pode possivelmente nos fornecer amostras finas mais homogêneas usando o LiClO_4 como eletrólito.

As medidas de PL com variação da potência de excitação mostraram a amostra reduzida eletroquimicamente com maior intensidade de

emissão quando comparada às amostras com diferentes níveis de dopagem. O porquê deste efeito ainda não é totalmente esclarecido, visto que diante das medidas de FTIR, esta amostra possui maior quantidade de dopantes e isto reduz a eficiência quântica da emissão (BIN et al.; 1992). A variação da intensidade da emissão em função da potência de excitação da amostra oxidada e da reduzida eletroquimicamente apresenta um comportamento praticamente linear e a amostra reduzida quimicamente apresenta sinais de saturação a partir de 20mW de potência. Baseando-nos em semicondutores inorgânicos, verifica-se uma evidência de que as transições observadas são geradas por impurezas, no entanto a comparação com inorgânicos pode ser inadequada. Diante dos resultados de EPR e FTIR e baseando-nos em trabalhos realizados com o P3OT (THERÉZIO et al., 2010), consideramos que há dois mecanismos de recombinação diferentes na emissão de PL o que nos levou a obter um bom ajuste dos espectros empregando duas gaussianas atribuídas à emissão das cadeias mistas e benzóides. Este ajuste, considerando formações mistas decorrentes da dopagem, permite uma interpretação da natureza das recombinações do P3MT não considerado anteriormente em outros textos da literatura.

Referências

ALHAKASAH, W. *Electrochemical Materials science: calculation vs. experiment as predictive tools in tailoring intrinsically conducting polythiophenes*. 2007. Dissertation – Fakultät für Naturwissenschaften der Technischen Universität Chemnitz, Chemnitz.

BAO, Z.; DODABALAPUR, A.; LOVINGER, A. J. Soluble and processable regioregular poly(3-hexylthiophene) for thin film field-effect transistor applications with high mobility. *Applied Physics Letters*, v. 69, n. 26, p. 4108-4110, 1996.

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

BRABEC, C. J.; SARICIFTCI, N. S.; HUMMELEN, J.

C. Plastic solar cells. *Advanced Functional Materials*, v. 11, n. 1, p. 15-29, 2001.

DUNG, D. X. *Electrosynthesis and characterization of thin copolymer films based on pyrrole and thiophene derivatives*. 2005. Dissertation - Faculty of Mathematics and Natural Science Dresden University of Technology, Dresden.

FENG, Z. C.; MASCARENHAS, A.; CHOYKE, W. J. Low temperature photoluminescence spectra of (001) CdTe films grown by molecular beam epitaxy at different substrate temperatures. *Journal of Luminescence*, v. 35, p. 329, 1986.

GARNIER, F.; HAJLAOUI, R.; YASSAR, A.; SRIVASTAVA, P. All-polymer field-effect transistor realized by printing techniques. *Science*, v. 265, p. 1684-1686, 1994.

GRANSTRÖN, M.; PETRISCH, K.; ARIAS, A. C.; LUX, A.; ANDERSSON, M. R.; FRIEND, R. H. Laminated fabrication of polymeric photovoltaic diodes. *Nature*, v. 395, p. 257-260, 1998.

GUSTAFSSON, G.; CAO, Y.; TREACY, G. M.; KLAVETTER, F.; COLANERI, N.; HEEGER, A. J. Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymers. *Nature*, v. 357, p. 477-479, 1992.

HIDE, F.; DIAZ-GARCIA, M.; SCHWARTZ, B.; ANDERSSON, M.; QIBING, P.; HEEGER, A. J. Semiconducting polymers: a new class of solid-state laser materials. *Science*, v. 273, p. 1833, 1996.

KRINICHNYI, V. I., ROTH, H. K.; KONKIN, A. L. Multifrequency EPR study of charge transfer in poly(3-alkylthiophenes). *Physica B: Condensed Matter*, v. 344, p. 430-435, 2004.

KRINICHNYI, V. I.; DEMIANETS, Y. N.; MIRONOVA, S. A. Charge Transfer in poly(3-octylthiophene) modified by fullerene derivative. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. v. 40, p. 2829-2833, 2008.

LI, Y.; CAO, Y.; GAO, J.; WANG, D.; YU, G.; HEEGER, A. J. Electrochemical properties of luminescent polymers and polymer light-emitting electrochemical cells. *Synthetic Metals*, v. 99, p. 243, 1999.

MICARONI, L. *Fotoeletroquímica do Poli(3-metilthiopheno)*. 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. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 7, p. 55-59, 2002.

NICHO, M. E.; HU, H.; LÓPEZ-MATA, C.; ESCALANTE, J. Synthesis of derivatives of

polythiophene and their application in an electrochromic device. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 82, p. 105-118, 2004.

QIU, C.; CHEN, H.; WONG, M.; KWOK, H. S. Efficient blue-to-violet organic light-emitting diodes. *Synthetic Metals*, v. 140, p. 101-104, 2003.

RONCALI, J. Conjugated Poly(thiophenes): Synthesis, functionalization, and applications. *Chemical Reviews*, v. 92, p. 711-738, 1992.

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

SUN, Z. W.; FRANCK, A. J. Characterization of the intrachain charge-generation mechanism of electronically conductive poly(3-methylthiophene). *Journal of Chemical Physics*, v. 94, p. 4600-4608, 1991.

TESSLER, N.; DENTON, G. J.; FRIEND, R. H. Lasing from conjugated-polymer microcavities. *Nature*, v. 382, p. 695-697, 1966.

THERÉZIO, E. M.; DUARTE, J. L.; LAURETO, E.; DiMAURO, E.; DIAS, I.; MARLETTA, A.; SANTANA, H. Analysis of the optical properties of poly(3-octylthiophene) partially dedoped. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 2010.

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

XU. Q.; OUYANG, J.; YANG, Y.; ITO T.; KIDO, J. Ultrahigh efficiency green polymer light-emitting diodes by nanoscale interface modification. *Applied Physics Letters*, v. 83, p. 4695, 2003.

YANG, Y.; HEEGER, A. J. A new architecture for polymer transistors. *Nature*, v. 372, p. 344-346, 1994.

Recebido em 8 Julho, 2010 - Received on July 8, 2010.

Aceito em 23 Fevereiro, 2011 - Accepted on February 23, 2011.

