

**ELETROSSÍNTESE E PROPRIEDADES ÓPTICAS E MORFOLÓGICAS DE
FILMES DE POLI-P-FENILENO E DERIVADOS**

CARLA EIRAS

Tese apresentada ao Instituto de Física de
São Carlos, Universidade de São Paulo,
como parte dos requisitos para obtenção
do título de Doutor em Ciências "Física
Aplicada"

Orientadora: Profa. Dra. Débora Gonçalves

USP/IFSC/SBI

016



8-2-001678

São Carlos – São Paulo
2004

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA
INFORMAÇÃO

Eiras, Carla

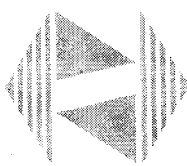
"Eletrossíntese e propriedades ópticas e morfológicas de filmes de poli-*p*-fenileno e derivados"/ Carla Eiras – São Carlos, 2004

Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2004 – páginas: 152

Área: Física Aplicada

Profa. Dra. Débora Gonçalves

1. poli-*p*-fenileno;eletrossíntese;copolímeros



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE CARLA EIRAS, APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 28-06-2004.

COMISSÃO JULGADORA:

Profa. Dra. Débora Gonçalves (Presidente) – IFSC/USP

Profa. Dra. Márcia Laudelina Arruda Temperini – IQ/USP

Profa. Dra. Yara Galvão Gobato – UFSCar

Prof. Dr. Francisco Carlos Nart – IQSC/USP

Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria – IFSC/ USP

A Deus por permitir a conclusão de mais esta etapa.

Ao Sérgio, por partilhar estes momentos ao meu lado.

A Paula Albuquerque, dedicada amiga de infância,

Personal Trainer de extrema competência,

por mostrar-me que qualidade de vida

é resultado de muito esforço e disciplina.

Muito Obrigado Amiga!

Química pela Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, 1996.

Mestre em Química, área de concentração: Físico-Química, pelo Programa de Pós-Graduação do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, 1999.

IESC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA
INFORMAÇÃO

Agradecimentos

Durante estes quatro anos muitos contribuíram, de várias maneiras, para a realização desse trabalho. Gostaria de expressar meus sinceros agradecimentos:

À minha orientadora, Profa. Dra. Débora Gonçalves, pelo apoio, confiança e paciência depositados ao longo destes anos, desde a iniciação científica quando acompanhou meus primeiros passos na carreira científica.

Aos professores Roberto Mendonça Faria e Osvaldo Novais de Oliveira Jr. (Chú) pelos conselhos pessoais, profissionais e todo apoio concedido ao longo destes anos.

Ao Prof. Dr. Rodrigo F. Bianchi pelas valiosas discussões científicas, estudos em grupo, otimismo e motivação, sempre presentes em seu caráter, que muito contribuíram para minha formação profissional.

Ao Dr. Valtencir Zucolotto (Xuxa): não só pelo trabalho em conjunto e discussões científicas, mas por estar sempre pronto a nos auxiliar.

Ao Maurício Foschini pelo trabalho e aprendizado em conjunto.

Ao Dr. Marcelo Assumpção Pereira da Silva pelas imagens de AFM e a Dra. Maria Leticia Vega pela amizade e o auxílio no tratamento das imagens de AFM.

Ao Dr. Carlos José Constantino pelas análises de micro-espectroscopia e mapeamento Raman, realizadas junto ao Departamento de Ciências dos Materiais na Universidade de Windsor, Canadá.

Agradecimentos

Durante estes quatro anos muitos contribuíram, de várias maneiras, para a realização desse trabalho. Gostaria de expressar meus sinceros agradecimentos:

À minha orientadora, Profa. Dra. Débora Gonçalves, pelo apoio, confiança e paciência depositados ao longo destes anos, desde a iniciação científica quando acompanhou meus primeiros passos na carreira científica.

Aos professores Roberto Mendonça Faria e Osvaldo Novais de Oliveira Jr. (Chú) pelos conselhos pessoais, profissionais e todo apoio concedido ao longo destes anos.

Ao Prof. Dr. Rodrigo F. Bianchi pelas valiosas discussões científicas, estudos em grupo, otimismo e motivação, sempre presentes em seu caráter, que muito contribuíram para minha formação profissional.

Ao Dr. Valtencir Zucolotto (Xuxa): não só pelo trabalho em conjunto e discussões científicas, mas por estar sempre pronto a nos auxiliar.

Ao Maurício Foschini pelo trabalho e aprendizado em conjunto.

Ao Dr. Marcelo Assumpção Pereira da Silva pelas imagens de AFM e a Dra. Maria Leticia Vega pela amizade e o auxílio no tratamento das imagens de AFM.

Ao Dr. Carlos José Constantino pelas análises de micro-espectroscopia e mapeamento Raman, realizadas junto ao Departamento de Ciências dos Materiais na Universidade de Windsor, Canadá.

À Rosangela pela competência e ajuda sem igual.

Aos amigos Débora T. Balogh, Berto, Níbio e Ademir pelo apoio técnico e ótimo convívio em grupo.

Agradeço a todos os amigos do grupo de polímeros do IFSC e em especial aos amigos da sala 18: Rodrigo (Guidoval), Letícia, Fábio, Vicente, Edivaldo, Miguel, Juliana, Rafael, Cristina e Felipe. Obrigada pela amizade e companheirismo.

À Wladerez e as queridas amigas da Biblioteca do IFSC: Mara, Neusa, Betânia e Cris, pela competência e paciência demonstradas nestes anos.

Agradeço especialmente aos meus pais, Joel e Maria, que com luta e sacrifício me proporcionaram a oportunidade de chegar até aqui. Igualmente agradeço aos meus sogros: D. Tede e Sr. Valdir, por terem me recebido como uma filha e pelos cuidados que a mim dispensaram para que eu pudesse alcançar meu objetivo.

Ao Sérgio pela oportunidade de vivenciar e amadurecer na vida a dois.

Agradeço sinceramente a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Agradeço ao CNPq pelo apoio financeiro concedido.

Publicações Originadas no Período de Doutoramento

Publicação em Revistas Científicas:

PEREIRA-DA-SILVA M.A., BALOGH D.T., EIRAS C. KLEINKE M.U.,
FARIA R.M. Analysis of Polyaniline Films Using Atomic Force Microscopy,
Mol. Cryst. Liq. Cryst., v. 374, p.191-200, 2002.

EIRAS C., FOSCHINI M., FARIA R.M, GONÇALVES D. *Electrosynthesis and
Optical Properties of Poly(p-phenylene) and Poly(p-phenylene-pyrrole)Films*, *Mol.
Cryst. Liq. Cryst.*, v. 374, p.493-496, 2002.

EIRAS C., ZUCOLOTTO V., CONSTANTINO, C.J.L., FARIA R.M,
OLIVEIRA JR. O.N., GONÇALVES D. *Electrochemical Synthesis of Polypyrrole-
Azo Dyes Composite Films*, *Synthetic Metals*, v. 135-136C, p.161-162, 2003.

FREITAS M.B.J.G., EIRAS C., BULHOES L.O.S. *Breakdown of the niobium oxide
film under galvanostatic polarisation and in acid solutions*, *Corros. Sci.*, v.46 (5),
p.1051-1060, 2004

Trabalhos Publicados em Anais no Período de Doutorado

Trabalhos completos publicados em anais de evento

1- EIRAS C., FOSCHINI M., PEREIRA-DA-SILVA M.A., GONÇALVES, D. *Influência da umidade nas propriedades morfológicas e ópticas de filmes de poli-p-fenileno e derivados sintetizados eletroquimicamente*, 26ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas - MG, 2003.

2- EIRAS C., FOSCHINI M., FARIA R. M., GONÇALVES D. *Síntese Eletroquímica de Polímeros Conjugados Aplicados em Dispositivos Emissores de Luz*, 25ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, 2002.

3- EIRAS C., ZUCOLOTO V., FARIA R.M., OLIVEIRA JR., O.N., GONÇALVES D. *Síntese Eletroquímica de Filmes Modificados de polipirrol na presença de Azocorantes* 25ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, 2002.

Trabalhos resumidos publicados em anais de evento

1- EIRAS C., FOSCHINI M., PEREIRA-DA-SILVA, M.A., CONSTANTINO, C.J.L., GONÇALVES D. *Electrical properties and morphology of poly(p-phenylene)*

films and copolymers , II Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais - SBPMat, Brazil-MRS, Rio de Janeiro, 2003.

2- EIRAS C., ZUCOLOTTO, V., CONSTANTINO C.J.L., OLIVEIRA JR. O.N., GONÇALVES, D. *Influência de Azocorantes comerciais na morfologia de filmes eletrosintetizados de polipirrol*, XIV Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, São Carlos, 2003.

3- EIRAS C., ZUCOLOTTO V., CONSTANTINO C.J.L., GONÇALVES D., OLIVEIRA JR. O.N. *Influência de Azocorantes na morfologia de filmes eletrosintetizados de polipirrol*, XXVI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada -ENFMC, Caxambu-MG, 2003.

4- FOSCHINI M., EIRAS C., GONÇALVES D. *Propriedades elétricas e morfológicas de filmes eletroluminescentes de poli-p-fenileno*, XIV Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, 2003, São Carlos.

5- EIRAS C., PEREIRA-DA-SILVA, M.A., FOSCHINI, M., GONÇALVES D. *Electrochemical and Morphological properties of poly(p-phenylene) (PPP) and poly(p-phenylene-pyrrole) (PPP-Ppy)*, I Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais - SBPMat, Brazil-MRS, Rio de Janeiro, 2002.

- 6- EIRAS C., ZUCOLOTTO V., OLIVEIRA JR. O.N., GONÇALVES D. *Electrochemical synthesis of polypyrrole-azo dyes composite films*, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metal (ICSM), Shanghai, 2002.
- 7 -FOSCHINI M., EIRAS C., FARIA R. M., GONÇALVES D. *Estudo do Potencial de ionização e afinidade eletrônica de copolímeros derivados do PPP através da técnica de voltametria cíclica*, XXV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Caxambu-MG, 2002.
- 8- EIRAS C., FOSCHINI M., GONÇALVES D., *Ionization potential and electronic affinity of p-phenylene copolymer films*, I Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais - SBPMat, Brazil-MRS, Rio de Janeiro, 2002.
- 9- EIRAS C., FOSCHINI M., GONÇALVES D. *Propriedades Eletroquímicas e Morfológicas de Filmes Eletroluminescentes de poli(p-fenileno) (PPP) e derivados*, VI Workshop de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física de São Carlos - IFSC - USP, São Carlos, 2002.
- 10- EIRAS C., ZUCOLOTTO V., FARIA R.M., OLIVEIRA JR. O.N., GONÇALVES D. *Síntese e Caracterização de Filmes Eletroquímicos de polipirrol*

sintetizados na presença de um azo corante comercial, XXV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Caxambu, 2002.

11- EIRAS C., FARIA R.M., BALOGH D.T., PEREIRA-DA-SILVA M.A., KLEINKE M.U. *Analysis of polyaniline films using atomic force microscopy:* Sixth International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials, Jaboatão dos Gararapes- PE, 2001.

12- EIRAS C., PEREIRA-DA-SILVA, M.A., FOSCHINI M., GONÇALVES D., FARIA R.M. *Electrosynthesis and Morphological studies of poly(p-phenylene) and poly(p-phenylene-pyrrole) films for device application,* 5th Ibero - American Workshop on Complex Fluids and Their Applications, Maringá - PR, 2001.

13- EIRAS C., FOSCHINI M., FARIA R.M., GONÇALVES D. *Electrosynthesis and optical properties of poly(p-phenylene) and poly(p-phenylene-pyrrole) films,* VI- International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials - ICFPAM, Jaboatão dos Guararapes - PE, 2001.

14- EIRAS C., FOSCHINI M., GONÇALVES D. *Síntese e aplicação em dispositivos eletroluminescentes de filmes de poli(p-fenileno) e copolímeros,* 23º Encontro Nacional da Física da Matéria Condensada, São Lourenço - MG, 2000.

Sumário

1	Capítulo: Objetivos e Apresentação do Trabalho	1
1.1	Objetivos do Trabalho	2
1.2	Descrição do Trabalho	3
2	Capítulo: Revisão Bibliográfica	4
2.1	Polímeros intrinsecamente condutores	4
2.2	A descoberta das propriedades condutoras em polímeros	5
2.3	Estrutura molecular e propriedades de condução em polímeros conjugados	7
2.3.1	O processo de dopagem	10
2.4	Dispositivos emissores de luz poliméricos (PLEDs)	18
2.5	Poli-p-fenileno (PPP)	20
2.5.1	Síntese Química	22
2.5.2	Síntese Eletroquímica	27
2.5.3	Copolimerização	30
2.6	Referências Bibliográficas	31
3	Capítulo: Materiais e Métodos	37
3.1	Materiais	37
3.2	Síntese eletroquímica de polímeros conjugados	38
3.2.1	Eletropolimerização	39
3.3	Limpeza do substrato	44
3.4	Caracterização dos filmes poliméricos	46
3.4.1	Voltametria cíclica	46
3.4.2	Espectroscopia na região do visível e infravermelho próximo (UV-VIS-NIR)	46
3.4.3	Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)	47
3.4.4	Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)	47
3.4.5	Microscopia de Força Atômica (AFM)	47
3.4.6	Obtenção da espessura média dos filmes usando a técnica de AFM	49
3.4.7	Espalhamento Raman e micro-espectroscopia Raman	49
3.4.8	Fotoluminescência	51
3.5	Referências Bibliográficas	51
4	Capítulo 4: PPP e Derivados Preparados Eletroquimicamente	53
4.1	Resultados e Discussões	53

4.2	Estudo das condições de síntese dos filmes de poli-p-fenileno (PPP)..	54
4.3	Eletrossíntese do copolímero p-fenileno-pirrol (CPPI) a partir da p-terfenila.....	62
4.4	Eletrossíntese do copolímero p-fenileno-pirrol (CPPI) e p-fenileno-3-metiltiofeno (CP3MET) a partir da bifenila.....	65
4.5	Caracterização voltamétrica dos filmes de homopolímeros e copolímeros.....	81
4.6	Espectroscopia na região do visível e do infravermelho próximo (UV-VIS-NIR) para os filmes poliméricos.....	87
4.6.1	Espectros UV-VIS-NIR dos filmes de PPP e CPPI eletrossintetizados a partir da p-terfenila	88
4.6.2	Influência do recuo do potencial final nos espectros de absorção UV-VIS-NIR para filmes de PPP eletrossintetizados a partir da p-terfenila	93
4.6.3	Espectros de UV-VIS-NIR dos filmes de PPP e copolímeros eletrossintetizados a partir da bifenila pelas Rotas I e II.....	95
4.7	Espectrofotoluminescência (PL) dos filmes de PPP e CPPI	109
4.7.1	PL dos filmes de PPP e CPPI eletrossintetizados a partir da p-terfenila	109
4.8	Espectroscopia no infravermelho (FTIR)	110
4.8.1	Filmes de CPPI.....	110
4.8.2	Filmes de CP3MET	112
4.9	Micro-espectroscopia Raman.....	114
4.9.1	Filmes de CPPI	114
4.9.2	Filme de CP3MET	118
4.9.3	Análise morfológica dos filmes poliméricos por microscopia óptica	120
4.10	Caracterização Morfológica dos Filmes Poliméricos.....	124
4.10.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	124
4.10.2	Microscopia de força atômica (AFM).....	127
4.11	Referências Bibliográficas.....	138
5	Capítulo : Conclusões.....	143
6	Considerações Finais	151

Lista de Figuras

Figura 2.1:(a) Formação da ligação σ a partir da sobreposição dos orbitais sp^2 . (b) Formação da ligação π em um plano perpendicular ao plano da cadeia principal constituída pela ligação σ .	8
Figura 2.2: Deslocalização do sistema π -conjugado acima e abaixo da cadeia polimérica.....	9
Figura 2.3: Diagrama de densidade de energia para um sistema sujeito às instabilidades de Peierls ^{12,13} .	10
Figura 2.4: Esquema ilustrativo dos processos de p e n-dopagem.	12
Figura 2.5: Possível cadeia do <i>trans</i> -PAC ¹⁴ .	13
Figura 2.6: Níveis de energia dos sólitons em um estado polimérico degenerado (<i>trans</i> -PAC) ¹⁴ .	14
Figura 2.7: Níveis de energia dos pólarons e do éxciton singleto em um estado polimérico não-degenerado ^{14,15,19} .	15
Figura 2.8: (a) e (b) estruturas não degeneradas do PPP e (c) pólaron positivo.	16
Figura 2.9: Esquema representativo da PL. (a) fotoexcitação, (b) formação do éxciton singleto e (c) emissão ^{14,19} .	17
Figura 2.10: Passos básicos da eletroluminescência: (1) injeção de portadores, (2) transporte dos portadores, (3) formação do éxciton e (4) processo de decaimento radiativo, ϕ_A : função trabalho do ânodo, ϕ_C : função trabalho do cátodo, Δ_e : barreira energética para a injeção de elétrons, Δ_h : barreira energética para a injeção de buracos ¹⁴ .	18
Figura 2.11: Estrutura de um PLED ¹⁵ .	19
Figura 2.12: Estrutura química do poli(9,9-diexilfluoreno).	20
Figura 2.13: Fórmula estrutural do poli- <i>p</i> -fenileno (PPP).	21
Figura 2.14: Reação de Wurtz -Fitting	22
Figura 2.15: Reação de Ullman.....	23
Figura 2.16: Método de Kovacic.....	24
Figura 2.17: Rota do precursor proposta por Ballard ²⁹ .	26
Figura 2.18: Rota do precursor proposta por Kareiyama ³³ .	26
Figura 2.19: Mecanismo de eletrossíntese do PPP.....	29
Figura 3.1: Fórmulas estruturais dos monômeros utilizados na síntese dos filmes de PPP, CPPI e CP3MET.....	38

- Figura 3.2: Perturbação imposta a um sistema como Potencial aplicado pela técnica de VC e resposta do sistema como uma curva de i vs E , voltamograma¹.40
- Figura 3.3: Desenho esquemático de uma célula eletroquímica.41
- Figura 3.4: Arranjo experimental utilizado para a síntese dos filmes de PPP e seus derivados. Dentro da caixa seca (ambiente externo da célula) foi mantido um fluxo de $N_{2(g)}$ e um recipiente com $CaCl_2$ e, dentro da célula, foi mantido um fluxo de $N_{2(g)}$ super-seco, com o objetivo de garantir o controle de umidade durante a síntese.....42
- Figura 3.5: Princípio de funcionamento do AFM. A ponta de prova está fixada a uma mola do tipo cantilever. As forças que atuam na ponta de prova causam deflexões na mola, que são monitoradas pelo sensor. A saída do sensor é conectada com um sistema de retro-alimentação que regula a força entre a ponta de prova e a amostra.....48
- Figura 4.1: (a) Voltamogramas cíclicos do eletrodo de platina em meio de ACN contendo $TBAClO_4$ ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e bifenila ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, a $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ (b) Variação da corrente para um valor fixo de potencial, $E = +2,0 \text{ vs QRE-Ag}$, versus número de ciclo de varredura de potenciais obtida a partir das curvas voltamétricas correspondentes mostradas em (a).57
- Figura 4.2: Voltamogramas cíclicos do eletrodo de platina em meio de ACN contendo $TBAClO_4$ ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e p -terfenila ($0,02 \text{ mol L}^{-1}$) a $80 \text{ }^\circ\text{C}$, a $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$58
- Figura 4.3: Respostas voltamétricas dos filmes de PPP em uma solução de a) ACN/ $TBAClO_4$ e b) ACN/ $NaBF_4$ livres de monômero, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Os filmes foram sintetizados sobre eletrodos de Pt a partir da p -terfenila e em meio de ACN/ $TBAClO_4$ (filme a) e em meio de ACN/ $NaBF_4$ (filme b).60
- Figura 4.4: a) Voltamogramas cíclicos durante a preparação de um filme de CPPI em meio de ACN/ $TBAClO_4$ ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) e monômeros p -terfenila ($0,02 \text{ mol L}^{-1}$) e pirrol ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) sobre um eletrodo de Pt a $80 \text{ }^\circ\text{C}$. b) Resposta voltamétrica do filme de CPPI (obtido em (a)) em uma solução de ACN/ $TBAClO_4$ livre de monômero, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$64
- Figura 4.5: (a) Voltamogramas cíclicos do eletrodo de ITO em meio de ACN, $TBAClO_4$ ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e bifenila ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, síntese realizada pela Rota I. (b) Variações de j_{oxid} e j_{red} a um valor fixo de potencial versus número de ciclo de varredura de potenciais obtidos a partir das curvas voltamétricas correspondentes em $E_1 = +2,0 \text{ V}$, $E_2 = +0,87 \text{ V}$ e em $E_3 = +0,70 \text{ V vs QRE-Ag}$67
- Figura 4.6: (a) Voltamogramas cíclicos do eletrodo de ITO em meio de ACN, $TBAClO_4$ ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e bifenila ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, síntese realizada pela Rota II. (b) Variações de j_{oxid} e j_{red} a um valor fixo

- de potencial versus número de ciclo de varredura de potenciais obtidos a partir das curvas voltamétricas correspondentes em $E_1 = +2,0$ V, $E_2 = +1,0$ V e $E_3 = +0,8$ V vs QRE-Ag.....70
- Figura 4.7: (a) Voltamogramas cíclicos do eletrodo de ITO em meio de ACN, $TBAClO_4$ ($0,1$ mol L^{-1}) e bifenila ($0,01$ mol L^{-1}) e pirrol ($0,01$ mol L^{-1}) a 25 °C e $v = 50$ mV s^{-1} , síntese realizada pela Rota I. (b) Variações de j_{oxid} e j_{red} para um valor fixo de potencial versus número de ciclo de varredura de potenciais obtidos a partir das curvas voltamétricas correspondentes em $E_1 = +1,1$ V, $E_2 = +0,4$ V e $E_3 = +0,0$ V vs QRE-Ag.....72
- Figura 4.8: (a) Voltamogramas cíclicos do eletrodo de ITO em meio de ACN, $TBAClO_4$ ($0,1$ mol L^{-1}) e bifenila ($0,01$ mol L^{-1}) e pirrol ($0,01$ mol L^{-1}) a 25 °C e $v = 50$ mV s^{-1} , síntese realizada pela Rota II. (b) Variações de j_{oxid} e j_{red} para um valor fixo de potencial versus número de ciclo de varredura de potenciais obtidos a partir das curvas voltamétricas correspondentes $E_1 = +1,1$ V, $E_2 = +0,4$ V e $E_3 = +0,0$ V vs QRE-Ag.....75
- Figura 4.9: (a) Voltamogramas cíclicos do eletrodo de ITO em meio de ACN, $TBAClO_4$ ($0,1$ mol L^{-1}) e bifenila ($0,05$ mol L^{-1}) e 3-metil tiofeno ($0,01$ mol L^{-1}) a 25 °C e $v = 50$ mV s^{-1} , síntese realizada pela Rota I. (b) Variações de j_{oxid} e j_{red} para um valor fixo de potencial versus número de ciclo de varredura de potenciais obtidos a partir das curvas voltamétricas correspondentes $E_1 = +1,8$ V, $E_2 = +1,0$ V e $E_3 = +0,51$ V vs QRE-Ag.....77
- Figura 4.10: (a) Voltamogramas cíclicos do eletrodo de ITO em meio de ACN, $TBAClO_4$ ($0,1$ mol L^{-1}) e bifenila ($0,05$ mol L^{-1}) e 3-metil tiofeno ($0,01$ mol L^{-1}) a 25 °C e $v = 50$ mV s^{-1} , síntese realizada pela Rota II. (b) Variações de j_{oxid} e j_{red} para um valor fixo de potencial versus número de ciclo de varredura de potenciais obtidos a partir das curvas voltamétricas correspondentes $E_1 = +1,8$ V, $E_2 = +1,0$ V e $E_3 = +0,51$ V vs QRE-Ag.....78
- Figura 4.11: Fotos dos filmes de homopolímeros e copolímeros eletrossintetizados, com 10 ciclos de varredura sobre eletrodos de ITO.81
- Figura 4.12: Fotos e respostas voltamétricas dos filmes de PPP eletrossintetizados sobre ITO pela Rotas: (a) I e (b) II obtidas em meio de ACN contendo $TBAClO_4$ ($0,01$ mol L^{-1}) (livre de monômero) a $v = 50$ mV s^{-1} . Os dois filmes foram eletrossintetizados com 10 ciclos de varredura de potenciais.83
- Figura 4.13: Respostas voltamétricas dos filmes de PPP, PPI e CPPI eletrossintetizados sobre ITO pela Rotas: (a) I e (b) II em meio de ACN contendo $TBAClO_4$ ($0,01$ mol L^{-1}) (livre de monômero) a $v = 50$ mV s^{-1} . (c) fotos dos filmes de PPI e CPPI eletrossintetizados sobre ITO pela Rota II.85
- Figura 4.14: Respostas voltamétricas dos filmes de PPP, P3MET e CP3MET eletrossintetizados sobre ITO pela Rotas: (a) I e (b) II em meio de ACN contendo $TBAClO_4$ ($0,01$ mol L^{-1}) (livre de monômero) a $v = 50$ mV s^{-1} .

(c) fotos dos filmes de P3MET e CP3MET eletrossintetizados sobre ITO pela Rota II.....	86
Figura 4.15: Espectros de absorção na região do UV-VIS-NIR dos filmes de PPP, PPI e CPPI sintetizados eletroquimicamente sobre eletrodos de vidro condutor, ITO, após dez ciclos de varredura.....	89
Figura 4.16 Esquema do processo de <i>p</i> -dopagem do filme de PPP ²	91
Figura 4.17: Espectros de absorção UV-VIS-NIR para os filmes de PPP eletrossintetizados sem e com recuo do potencial anódico final sobre, ITO, e os seus respectivos voltamogramas obtidos durante a eletrossíntese dos filmes.	93
Figura 4.18: Espectros de UV-VIS-NIR e fotoluminescência para um filme de PPP eletrossintetizado em meio de ACN/TBAClO ₄ (0,01 mol L ⁻¹) a partir de <i>p</i> -terfenila (0,01 mol L ⁻¹) com recurso de recuo do E _{final} . Excitação em 300 nm e filtros em 335 nm.	94
Figura 4.19: Espectros de absorção na região do UV-VIS-NIR para os filmes de PPP sintetizados eletroquimicamente sobre eletrodo de vidro condutor, ITO pelas Rotas: (a) I e: (b) II após atingir diferentes números de ciclo de varredura.....	96
Figura 4.20: Desconvolução dos espectros de absorção dos filmes de PPP eletrossintetizados após 1 ciclo de varredura de potenciais pelas Rotas (a) I e (b) II.....	97
Figura 4.21: Deslocamento da banda de absorção π - π^* em função do número de ciclos dos filmes de PPP eletrossintetizados pelas Rotas I e II.	98
Figura 4.22: Deslocamento das bandas de absorção em função do número de ciclos dos filmes de PPP eletrossintetizados pelas Rotas I e II.	100
Figura 4.23: Espectros de absorção UV-VIS-NIR para os filmes de CPPI eletrossintetizados sobre ITO pelas Rotas: (a) I e: (b) II.	101
Figura 4.24: Desconvolução do espectro de absorção dos filmes de CPPI eletrossintetizados após 1 ciclo de varredura de potenciais pela Rota I.	102
Figura 4.25: Deslocamento da banda de absorção π - π^* em função do número de ciclos dos filmes de CPPI eletrossintetizados pelas Rotas I e II.	103
Figura 4.26: Deslocamento das bandas de absorção em função do número de ciclos dos filmes de CPPI eletrossintetizados pelas Rotas I e II.....	104
Figura 4.27: (a) Espectros de absorção UV-VIS-NIR dos filmes de CP3MET eletrossintetizados ITO pela Rota II. (b) Desconvolução do espectro de absorção do filme de CP3MET eletrossintetizado após 1 ciclo de varredura de potenciais.	107
Figura 4.28: Deslocamento das bandas de absorção em função do número de ciclos dos filmes de CP3MET eletrossintetizados pela Rota II.	108

- Figura 4.29: Espectros de fotoluminescência para os filmes de PPP e CPPI, sintetizados eletroquimicamente sobre eletrodo de ITO. Excitação em 300 nm e filtros em 335 nm para o PPP e 375 nm para o CPPI.....109
- Figura 4.30: Espectros de FTIR dos filmes de PPP, PPI e CPPI.....111
- Figura 4.31: Espectros de FTIR dos filmes de PPP, P3MET e CP3MET.....113
- Figura 4.32: Espectros Raman para os filmes de PPP, PPI e CPPI, sintetizados eletroquimicamente sobre ITO. Laser de excitação em 633 nm.115
- Figura 4.33: Espectros Raman obtidos para filmes de PPP, P3MET e CP3MET, sintetizados eletroquimicamente sobre ITO. Laser de excitação em 633 nm.118
- Figura 4.34: Imagens de microscopia óptica (aumento de 50 x 20 μm) obtidas para filmes de PPP eletrossintetizados com 1, 5 e 10 ciclos de varredura sobre substratos de ITO.120
- Figura 4.35: Filmes de CPPI eletrossintetizados após 10 ciclos de varredura sobre um substrato de ITO. (a) Imagens de microscopia óptica com aumento de 50 x 20 μm , (b) Espectro de espalhamento Raman e (c) Mapeamento Raman obtido com passo de 3 μm ao longo de 42 μm . Laser de excitação em 785 nm.121
- Figura 4.36: Filmes de CP3MET eletrossintetizados após 10 ciclos de varredura sobre substrato de ITO. (a) Imagens de microscopia óptica obtidas com aumento de 50 x (20 μm), (b) espectros de espalhamento Raman e (c) Mapeamento Raman obtidos com passo de 3 μm ao longo de 42 μm . Laser de excitação em 785 nm.....123
- Figura 4.37: Micrografia do filme de PPP sintetizado eletroquimicamente em meio de ACN/TBACIO₄ (0,01 mol L⁻¹) e *p*-terfenila (0,02 mol L⁻¹) a 80 °C e $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, com um aumento de 500 vezes.....125
- Figura 4.38: Micrografias de um filme de PPP sintetizado eletroquimicamente em meio de ACN/TBACIO₄ (0,01 mol L⁻¹) e *p*-terfenila (0,02 mol L⁻¹) a 80 °C e $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ com um aumento de a) 2000 vezes e b) 10.000 vezes.....126
- Figura 4.39: Imagens de AFM dos substratos ITO procedentes de: (a) Delta e (b) Asahi.129
- Figura 4.40: Imagens de AFM de filmes de PPP eletrossintetizados após 20 ciclos de varredura sobre ITO pelas Rotas (a) I e (b) II.133
- Figura 4.41: Imagens de AFM para filmes de CPPI eletrossintetizados com 20 ciclos de varredura sobre ITO pelas Rotas (a) I e (b) II.135
- Figura 4.42: (a) Valores de espessura e (b) de rugosidade relativa em função do número de ciclos para filmes de PPP e CPPI eletrossintetizados pela Rota II.136

Figura 4.43: Imagem de AFM para um filme de CP3MET eletrossintetizado após 10 ciclos de varredura de potenciais sobre de ITO pela Rota II.....137

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA
INFORMAÇÃO

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Polímeros condutivos e suas fórmulas estruturais.....	7
Tabela 4.1: Valores do comprimento de onda das bandas de absorção no UV-VIS-NIR dos filmes de PPP eletrossintetizados sobre ITO pelas Rotas I e II.....	97
Tabela 4.2 : Valores do comprimento de onda das bandas de absorção na região do UV-VIS-NIR dos filmes de CPPI eletrossintetizados sobre ITO pelas Rotas I e II.....	102
Tabela 4.3: Valores das bandas de absorção na região do UV-VIS-NIR para filmes de CP3MET eletrossintetizados sobre ITO pela Rota II.....	106
Tabela 4.4: Atribuição dos picos nos espectros Raman dos filmes de PPI e CPPI eletrossintetizados sobre ITO. Os espectros destes filmes foram mostrados na Figura 4.32.....	116
Tabela 4.5: Atribuição dos picos dos espectros Raman dos filmes de P3MET e CP3MET eletrossintetizados sobre ITO, cujos espectros foram mostrados na Figura 4.33.....	119
Tabela 4.6: Propriedades e procedências do substrato de ITO utilizado na eletrossíntese dos filmes de PPP e CPPI em ACN/TBAClO ₄ pela Rota I.	128
Tabela 4.7: Valores de espessura e de rugosidade (obtidos por AFM conforme sessão 3.4.5) dos filmes de PPP eletrossintetizados sobre substratos de ITO pela Rota I.....	129
Tabela 4.8: Valores de espessura e de rugosidade relativa dos filmes de PPP eletrossintetizados sobre substratos de ITO.....	130
Tabela 4.9: Valores de espessura e de rugosidade em função do número de ciclos de crescimento para filmes de PPP eletrossintetizados pelas Rotas I e II.....	132
Tabela 4.10: Valores de espessura e de rugosidade relativa em função do número de ciclos de crescimento para filmes de CPPI eletrossintetizados pelas Rotas I e II.....	134
Tabela 4.11: Valores de espessura e de rugosidade relativa em função do número de ciclos de crescimento dos filmes de CP3MET eletrossintetizados pela Rota II.....	137

Acrônimos

-	Carga negativa
+	Carga positiva
ACN	Acetonitrila
CPPI	Copolímero de poli(<i>p</i> -fenileno polipirrol)
CP3MET	Copolímero de poli(<i>p</i> -fenileno3-metiltiofeno)
e ⁻	Elétron
E _{oxi} '	Potencial de oxidação inicial
E _{red} '	Potencial de redução inicial
E _f	Potencial final
E _{gap}	Energia de <i>gap</i>
E _{max}	Potencial máximo aplicado
E _{min}	Potencial mínimo aplicado
E _{oxi}	Potencial de oxidação
E _{red}	Potencial de redução
HOMO	<i>Highest occupied molecular orbital</i>
ITO	Eletrodo de vidro condutor: lâmina de vidro coberta com óxido de estanho dopado com índio
ITO-Delta	ITO proveniente do Laboratório Delta (EUA)
ITO-Asahi	ITO proveniente do Asahi Glass Co. (Japão)
LEDs	Dispositivos emissores de luz
LUMO	<i>Lowest unoccupied molecular orbital</i>
P3MET	Poli(3-metiltiofeno)
PLEDs	Dispositivos de polímeros emissores de luz
PPI	Polipirrol
PPP	Poli(<i>p</i> -fenileno)
PPP-BF ₄ ⁻	PPP eletrosintetizado em meio de ânions BF ₄ ⁻
PPP-CIO ₄ ⁻	PPP eletrosintetizado em meio de ânions CIO ₄ ⁻
QRE-Ag	Eletrodo de quase referência de prata
VC	Voltametria cíclica

Resumo

Nesta tese, estudamos a eletrossíntese de polímeros conjugados eletroluminescentes no azul. Filmes de poli(*p*-fenileno) (PPP), co-poli(*p*-fenileno-pirrol) (CPPI) e co-poli(*p*-fenileno-3-metiltiofeno) (CPMET) foram preparados por voltametria cíclica em eletrodos de vidro condutor (ITO) em uma solução não-aquosa de acetonitrila e perclorato de tetrabutílamônio contendo os monômeros e pares de co-monômeros a diferentes concentrações. Durante a síntese dos filmes de PPP, CPPI e CP3MET, a célula eletroquímica foi posicionada dentro de uma caixa seca contendo CaCl_2 como agente secante e em atmosfera de $\text{N}_{2(g)}$ super-seco com o objetivo de reduzir a umidade do ar no meio de síntese. A baixa umidade do ar obtida durante as medidas permitiu o controle de parâmetros de crescimento dos filmes de PPP e de seus derivados (CPPI e CP3MET). A morfologia dos filmes foi correlacionada aos seus valores de espessura e de rugosidade obtidos por microscopia de força atômica (AFM). As propriedades ópticas dos filmes foram também investigadas por espectroscopia no UV-VIS-NIR em função do número de ciclos da varredura obtidos durante a eletrossíntese. As respostas eletroquímicas, dos filmes de PPP, CPPI e CP3MET foram obtidas por voltametria cíclica em uma solução livre de monômero. Estes filmes tiveram ainda a confirmação de suas estruturas químicas por meio de resultados obtidos por espectroscopia no infravermelho (FTIR) e por microespectroscopia e mapeamento Raman.

Abstract

This work describes the electrochemical synthesis of poly(*p*-phenylene) (PPP), *p*-phenylene-pyrrole copolymer (CPPI) and *p*-phenylene-3methylthiophene copolymer (CP3MET). The main interest in studying these materials comes from its blue-electroluminescent properties, which make them suitable for application in electroluminescent devices. The polymerization was carried out using cyclic voltammetry in an acetonitrile non-aqueous medium containing tetrabutylammonium perchlorate and different concentration of each monomer. All the films were synthesized onto indium-tin-oxide covered glass (ITO) electrodes. In order to enhance the film quality, electropolymerization was carried out within a glove box containing CaCl₂, which was added as a drying agent, and under N₂ atmosphere. The low amount humidity during the measurements allowed us to correlate the morphological, electrochemical and optical properties of the films of PPP and derivatives (CPPI and CP3MET). The optical properties of the films were investigated by UV-VIS-NIR spectroscopy after varying the number of cycles reached during the preparation of the films. The electrochemical response of the films was analyzed via cyclic voltammetry using a monomer-free electrolytic solution. The morphology of the films was correlated to their values of thickness and roughness as obtained by using atomic force microscopy (AFM) and the structural characterization of PPP e their derivatives were obtained by micro-Raman spectroscopy and Raman mapping.

1 Capítulo: Objetivos e Apresentação do Trabalho

Em 1990, a revista *Nature* relatou a fabricação do primeiro dispositivo emissor de luz polimérico (*polymer light emitting diodes* - PLEDs) usando o poli(*p*-fenileno) (PPV) como camada emissiva. O grande interesse nos PLEDs deve-se às propriedades mecânicas e de flexibilidade dos polímeros, o que os torna importantes para a aplicação em dispositivos flexíveis. Além disso, para a fabricação de monitores coloridos, um importante uso dos PLEDs, necessita-se de um dispositivo com uma matriz ativa RGB (*Red, Green e Blue*), cores primárias, para se reproduzir imagens coloridas. Enquanto que LEDs azuis são relativamente difíceis de serem obtidos usando semicondutores inorgânicos, um extenso intervalo de emissão pode ser atingido pelo uso de polímeros conjugados e copolímeros.

Dentre os polímeros conjugados, o poli-*p*-fenileno (PPP) é um candidato promissor para a fabricação de PLEDs por ser estável em atmosfera ambiente e altas temperaturas, e por sua emissão de luz na região do azul [$\lambda = 459 \text{ nm}$ (2,7 eV)]. No entanto, o uso do PPP em PLEDs é limitado por sua insolubilidade em solventes orgânicos comuns, se ele for sintetizado quimicamente, pois como o polímero é obtido na forma de pó, isso impossibilita a sua processabilidade em solução e o preparo de filmes. Neste sentido, a síntese eletroquímica do PPP a partir do uso de monômeros como a bifenila e a *p*-terfenila é um método conveniente para se obter o polímero já depositado na forma de um filme sobre a

superfície de um substrato. A copolimerização aponta como uma rota alternativa para se obter derivados do PPP com uma maior facilidade de síntese e uma melhor eficiência de suas propriedades luminescentes. Além disso, deve-se considerar que as propriedades ópticas e morfológicas dos polímeros luminescentes estão diretamente ligadas às condições de síntese e, conseqüentemente, aos mecanismos de condução responsáveis pelo desempenho do dispositivo eletrônico. Dentro deste contexto, para o estudo de injeção e de transporte de cargas em PLEDs, a estrutura morfológica desordenada dos filmes poliméricos usados como camada ativas deve ser levada em consideração.

1.1 Objetivos do Trabalho

Este trabalho teve como objetivo a eletrossíntese de filmes de PPP e de seus copolímeros: co-poli(*p*-fenileno-pirrol) (CPPI) e co-poli(*p*-fenileno-3metiltiofeno) (CP3MET). Buscou-se obter os melhores parâmetros de síntese que, realizada sob condições amenas, fornecessem filmes poliméricos de boa qualidade e com aderência ao substrato. Em uma segunda etapa, foram investigadas as propriedades ópticas e morfológicas dos filmes de PPP, CPPI e CP3MET após variar o número de ciclos de varredura finais na eletrossíntese, ou seja, a espessura do filme sob a influência ou não de água residual no meio de polimerização (Rotas I e II, respectivamente).

1.2 Descrição do Trabalho

No Capítulo 2, apresentamos um breve histórico sobre os polímeros conjugados e as suas propriedades semicondutoras e condutoras. Em especial, destacaremos a aplicabilidade destes materiais em dispositivos emissores de luz (LEDs), com um enfoque no poli-*p*-fenileno, um polímero luminescente com emissão de luz no azul. No Capítulo 3, é apresentada a metodologia de preparação dos filmes de poli-*p*-fenileno (PPP) e de seus derivados - co-poli(*p*-fenileno-pirrol) (CPPI) e co-poli(*p*-fenileno-3-metiltiofeno) (CP3MET). São também abordados os métodos de caracterização dos filmes poliméricos e de limpeza do substrato estudado (ITO), além de ser feita a descrição dos equipamentos utilizados na realização deste trabalho. No Capítulo 4, são apresentados os resultados e a discussão sobre as sínteses eletroquímicas dos filmes de PPP e de seus copolímeros em busca de melhores condições de síntese, do controle da espessura e da umidade do meio de polimerização. Os filmes de PPP, CPPI e CP3MET foram caracterizados por técnicas espectroscópicas (UV-VIS-NIR, PL, FTIR, RAMAN), morfológicas (MEV e AFM) e por voltametria cíclica. Finalmente, o Capítulo 5 finaliza o trabalho, apresentando as principais conclusões a que chegamos, mostrando as vantagens e desvantagens dos métodos de síntese e de caracterização dos filmes de PPP e de seus derivados (CPPI e CP3MET).

2 Capítulo: Revisão Bibliográfica

Neste capítulo, será apresentado um breve histórico a respeito dos polímeros conjugados mais estudados e de suas propriedades semicondutoras e condutoras. Em especial, será dado destaque à aplicabilidade destes materiais em dispositivos emissores de luz (LEDs), com particular enfoque no poli-*p*-fenileno.

2.1 Polímeros intrinsecamente condutores

Inicialmente, os materiais poliméricos eram conhecidos e utilizados na indústria por suas boas propriedades mecânicas e de isolamento elétrica. Por volta dos anos 50, surgiu a idéia de associar as propriedades elétricas dos metais às propriedades mecânicas dos polímeros com a incorporação de cargas condutoras (negro de fumo, fibras metálicas ou fibra de carbono) aos polímeros, produzindo assim os chamados “polímeros extrínsecos”¹. Recentemente, uma outra classe de materiais, os “polímeros condutores intrínsecos”, ou “metais sintéticos”², passaram a ser estudados e as suas propriedades específicas, tais como propriedades elétricas, ópticas e morfológicas, têm contribuído muito para seu uso em diversas aplicações: baterias, sensores, dispositivos eletrocromáticos e eletroluminescentes, etc.^{1,3,4}.

Assim, desde a sua descoberta, os polímeros intrinsecamente condutores tornaram-se uma classe de materiais de interesse em estudos mais básicos nas áreas de Química e Física da Matéria Condensada e com um grande número de oportunidades para aplicabilidade tecnológica.

2.2 A descoberta das propriedades condutoras em polímeros

O poliacetileno (PAC) já havia despertado o interesse da comunidade científica pela sua estrutura altamente conjugada, o que havia motivado alguns estudos teóricos {Bayliss* apud Shirakawa}. Contudo, durante muito tempo, a obtenção do PAC na forma de um pó escuro e de difícil processabilidade {Natta† apud Shirakawa} motivou a realização de estudos por apenas um pequeno grupo de Químicos Orgânicos. Somente mais tarde, com a sua obtenção na forma de um filme, que mudou toda a pesquisa na área de polímeros⁵. No ano de 1967, no laboratório de Hideki Shirakawa do Instituto de Tecnologia de Tóquio, ocorreu de forma acidental a obtenção do PAC na forma de um filme⁶. Na tentativa de sintetizar o PAC, já obtido anteriormente como um pó preto, um estudante de Shirakawa produziu um filme lustroso, prateado e flexível. Após inúmeras tentativas para reproduzir

* BAYLISS N.S. *J. Chem. Soc.*, v.16, p.287, 1948.

† NATTA G., MAZZANI G., CORRADINI P. *Atti Acad. Naz. Lincei Cl. Sci. Fis. Mater. Nat. Rend.*, v.8, p.25, 1958.

este resultado, revendo a metodologia de síntese, este estudante verificou que havia utilizado uma quantidade de catalisador 1000 vezes maior do que a necessária⁵, resultando no PAC na forma de um filme.

Apesar da aparência metálica do filme de PAC, este não exibia qualquer propriedade de condução. Desta forma, o início propriamente dito da “era dos metais sintéticos” ocorreu algum tempo depois, em 1976, quando Shirakawa, trabalhando em colaboração com A.G. MacDiarmid e A.J. Heeger na Universidade da Pensilvânia, EUA, verificou que a exposição do filme de PAC em atmosfera de iodo promovia a oxidação parcial do filme, tornando-o uma folha com um aspecto metálico e com uma coloração dourada, cuja condutividade elétrica era sensivelmente aumentada^{7,8}. Com o decorrer dos anos, MacDiarmid², Shirakawa⁶ e Heeger⁹ estudaram as diversas propriedades desse polímero, resultando em um impacto científico tão grande que, no ano 2000, esses três pesquisadores foram laureados com o prêmio Nobel de Química pelas contribuições dadas aos estudos de polímeros condutores¹⁰.

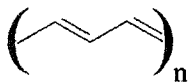
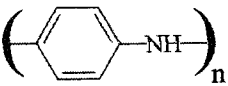
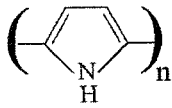
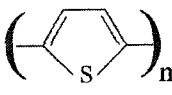
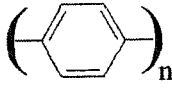
Na década de 80, os pesquisadores Naarmann e Theophilou da BASF AG, em Ludwingshafen, Alemanha, conseguiram aumentar ainda mais a condutividade do PAC. Usando um novo catalisador e orientando o filme por estiramento, eles conseguiram, após este processo de oxidação parcial, uma condutividade semelhante à do cobre metálico em temperatura ambiente (10^6 S cm^{-1})¹¹. A descoberta do PAC condutor mostrou que não havia nenhuma razão para que um polímero orgânico não pudesse ser um bom condutor de eletricidade. A

partir de então, outros polímeros conjugados foram preparados e têm sido extensivamente estudados até hoje.

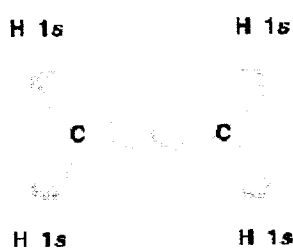
2.3 Estrutura molecular e propriedades de condução em polímeros conjugados

As propriedades semicondutoras ou condutoras dos polímeros orgânicos derivam da existência de orbitais π estendidos ao longo da cadeia principal do polímero constituída pelo esqueleto carbônico com uma estrutura conjugada, com alternância entre as ligações simples (C-C) e duplas (C=C)^{1,2,3,4}. A Tabela 2.1 mostra as estruturas químicas de alguns dos principais polímeros conjugados.

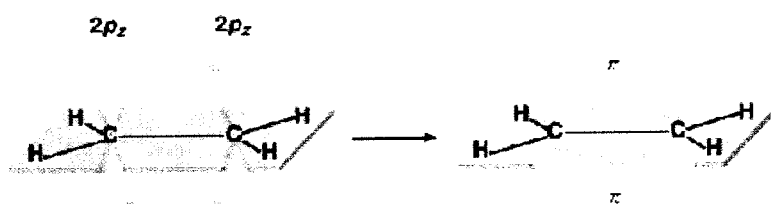
Tabela 2.1: Polímeros condutivos e suas fórmulas estruturais.

Poliacetileno (PAC)	
Polianilina (PANI)	
Polipirrol (PPI)	
Politiofeno (PT)	
Poli- <i>p</i> -fenileno (PPP)	

A estrutura conjugada de um polímero orgânico torna-se possível devido à existência de átomos de carbono hibridizados na forma sp^2+p_z . Neste caso, os átomos de carbono da cadeia polimérica principal estão unidos entre si por ligações sigma (σ) formadas a partir de uma forte interação entre os orbitais sp^2 de cada um dos átomos que participam da ligação, Figura 2.1a. Já as ligações pi (π), são formadas pela sobreposição de orbitais p_z , também conhecidos como “orbitais p puro” sendo os responsáveis pela descrição da estrutura eletrônica destes polímeros^{1,2,3,4}, Figura 2.1b.



(a) Ligações σ : C-C e C-H



(b) Ligações π : C=C

Figura 2.1:(a) Formação da ligação σ a partir da sobreposição dos orbitais sp^2 . (b) Formação da ligação π em um plano perpendicular ao plano da cadeia principal constituída pela ligação σ .

As interações entre os orbitais p_z são mais fracas do que as observadas para os orbitais sp^2 da ligação σ . No entanto, as ligações π se formam em um plano

perpendicular ao plano da cadeia principal, ver Figura 2.1b, e dão origem aos orbitais moleculares π -ligantes, que se encontram ocupados e aos orbitais π -antiligantes, representados por π^* , que se encontram vazios. Estes orbitais encontram-se deslocalizados acima e abaixo de todo esqueleto polimérico¹², como mostra a Figura 2.2.

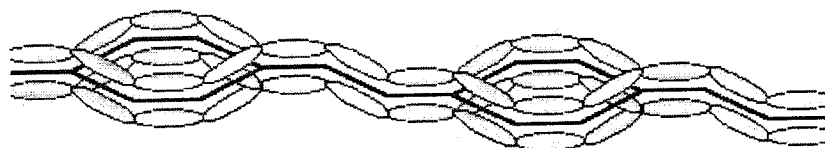


Figura 2.2: Deslocalização do sistema π -conjugado acima e abaixo da cadeia polimérica.

A deslocalização do sistema π -conjugado, acima e abaixo da cadeia polimérica, permite com que haja a mobilidade de cargas em toda a extensão da cadeia polimérica. Contudo, quando se trata de polímeros conjugados, deve-se considerar a diferença entre os comprimentos das ligações simples e duplas entre os átomos de carbono, ou seja, as duplas ligações são cerca de 0,1 Å menores do que as simples ligações, conforme mostra a estrutura dimerizada na Figura 2.3a. Esta diferença no comprimento das ligações faz com que os orbitais ocupados π e os orbitais vazios π^* se abram, obedecendo a instabilidade de Peierls^{13,14}, Figura 2.3b.

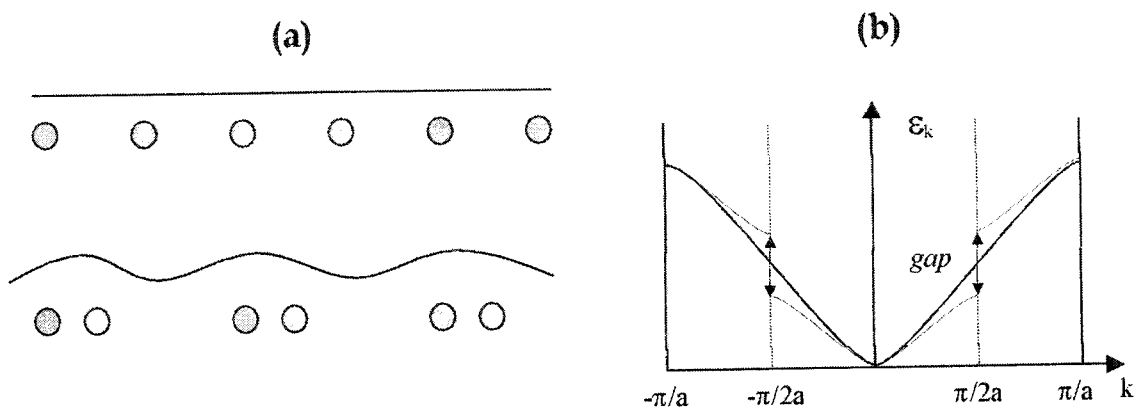


Figura 2.3: Diagrama de densidade de energia para um sistema sujeito às instabilidades de Peierls^{12,13,15}.

A distorção de Peierls, ou seja, a abertura da estrutura de bandas, faz com que os orbitais π ocupados e os orbitais π^* vazios se expandam, originando orbitais moleculares análogos às conhecidas bandas de condução e de valência nos semicondutores inorgânicos e que são também denominados LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) e HOMO (*highest occupied molecular orbital*), respectivamente. A diferença de energia entre o HOMO e o LUMO, denominada de *gap* ou *gap* π - π^* , para a maioria dos polímeros conjugados se situa entre 1,5 e 4,0 eV, o que fornece a esses materiais propriedades eletrônicas importantes^{12,14}.

2.3.1 O processo de dopagem

Em um polímero conjugado, a deslocalização dos elétrons π da ligação C=C permite com que estes elétrons sejam facilmente removidos ou adicionados da cadeia polimérica para formar um íon, neste caso, um íon polimérico. Esse

processo é chamado de “dopagem” em analogia à terminologia usada com os semicondutores inorgânicos¹⁶.

A dopagem é o que fundamentalmente distingue os polímeros condutores dos outros tipos de polímeros². Durante a dopagem, um polímero orgânico, isolante ou semicondutor, e que apresente uma baixa condutividade (de 10^{-10} a 10^{-5} S cm^{-1}), pode ser convertido a um polímero com uma condutividade da ordem de um regime metálico ($\sim 1-10^4$ S cm^{-1}). A adição controlada e de geralmente uma quantidade pequena e não estequiométrica ($\leq 10\%$) de algumas espécies químicas ao polímero pode resultar em variações dramáticas nas suas propriedades eletrônicas, elétricas, magnéticas, ópticas e estruturais².

O processo de dopagem em polímeros conjugados pode ser melhor observado do ponto de vista de uma reação redox¹⁷. Um polímero neutro isolante, por meio de reações de oxidação (ou redução), é convertido em um complexo iônico, que consiste em um cátion polimérico (ou ânion). A neutralização da carga desse complexo iônico é feita pela inserção de um contra-íon, uma carga negativa (ou positiva), chamada de “dopante”. Em analogia à terminologia empregada em Física do Estado Sólido, chama-se *p*-dopagem o processo de oxidação e *n*-dopagem, o processo de redução da cadeia polimérica, Figura 2.4. Os elétrons π podem ser facilmente removidos ou adicionados da cadeia polimérica sem que haja a quebra das ligações σ , que são as responsáveis pela sustentação de toda a cadeia principal do polímero^{2,17}.

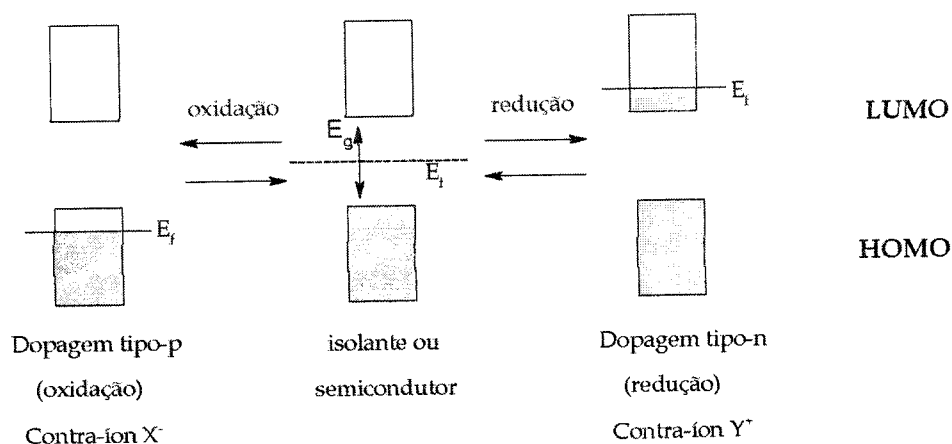


Figura 2.4: Esquema ilustrativo dos processos de p e n-dopagem.

Um outro fator importante é a estabilização das cargas na estrutura polimérica, seja ela uma carga gerada devido a um defeito estrutural, seja ela gerada pelos processos de dopagem. O equilíbrio energético da cadeia polimérica na presença de um "defeito" se dá particularmente pela própria estrutura conjugada do polímero, como apresentado a seguir.

O *trans*-poliacetileno (*trans*-PAC) apresenta uma estrutura química bastante simples e, por esse motivo, tem sido utilizado como um protótipo nos estudos das propriedades eletrônicas de muitos dos polímeros conjugados¹². Em especial, o *trans*-PAC possui uma característica muito importante, que é a de apresentar duas seqüências de ligações C-C e C=C com a mesma energia em seu estado fundamental, ou seja, uma seqüência de ligações simples/dupla (A) e uma outra, de ligações dupla/simples (B)¹⁴, conforme ilustrado na Figura 2.5.

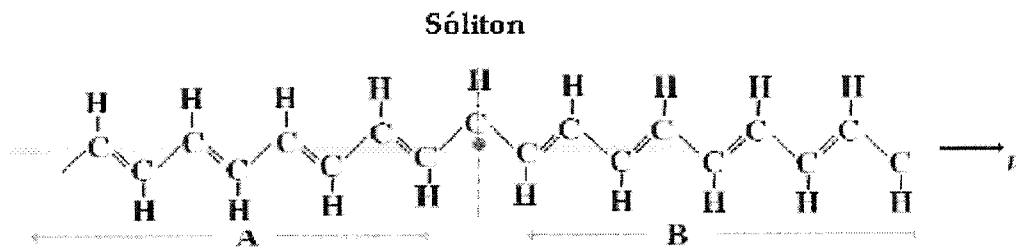


Figura 2.5: Possível cadeia do *trans*-PAC¹⁴.

A cadeia polimérica do *trans*-PAC pode adotar configurações que se alternam entre as duas seqüências de ligações (A e B), mas mantêm a mesma energia. Esta alternância de ligações se deve aos defeitos estruturais da cadeia polimérica, ou ainda, à adição de espécies doadoras ou acceptoras (dopagem). Para o caso do *trans*-PAC, estes defeitos estruturais são denominados de sólitons¹³, por sua localização e translação sem perda energética, cuja presença está ligada à introdução de um nível de energia localizado no meio do *gap* do polímero¹.

O sóliton é um defeito eletricamente neutro e possui spin eletrônico $\frac{1}{2}$ (s^0). Para os casos em que o sóliton é proveniente de espécies doadoras ou acceptoras adicionadas à cadeia, ele não apresenta spin eletrônico, mas torna-se um portador de carga positiva (s^+), quando um elétron é removido (dopagem do tipo-*p*), e negativo (s^-), quando um elétron é adicionado (dopagem do tipo-*n*). A Figura 2.6 mostra, de forma simplificada, a representação dos níveis desses defeitos.

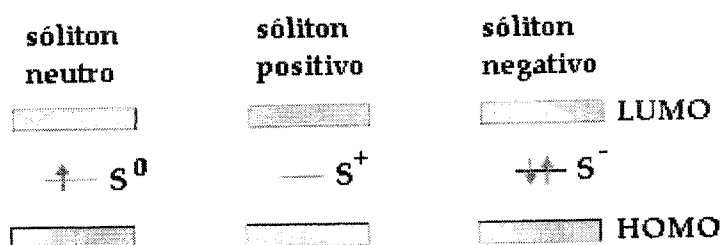


Figura 2.6: Níveis de energia dos sólitons em um estado polimérico degenerado (*trans*-PAC)¹⁴.

O *trans*-PAC é o único polímero que apresenta degenerescência de estados. Para todos os outros polímeros conjugados, inclusive para o *cis*-poliacetileno (*cis*-PAC), as duas regiões da cadeia polimérica, e que são separadas por um defeito estrutural, possuem energias diferentes^{3,12}. Para estabelecer uma condição de equilíbrio, ou uma minimização de energia, os defeitos nesses materiais sempre ocorrem conjuntamente com a presença de um anti-defeito (ou anti-sóliton), de tal forma que a seqüência de energia mais alta esteja disposta entre eles^{1,14,18}. Esse par de sólitons pode decair rapidamente se ambos os defeitos forem neutros, mas pode permanecer na cadeia polimérica se forem carregados positiva ou negativamente. Esses defeitos são denominados de pólarons, sendo a sua criação diretamente ligada à formação de estados ligantes e anti-ligantes dentro do *gap* desses polímeros^{12,14,17}.

Quando carregados positivamente, os pólarons são chamados de pólarons positivos (p^+), e quando carregados negativamente, de pólarons negativos (p^-)¹⁹. Esses pares possuem *spin* eletrônico igual à $\frac{1}{2}$ e quando um polaron positivo encontra com um polaron negativo, eles podem se recombinar emitindo luz. A esse

defeito dá-se o nome de éxciton singleto¹². Finalmente, quando dois pares sólton- (anti-sólton) se encontram, eles dão origem a um outro tipo de defeito, que possui spin eletrônico nulo, e é denominado de bipólaron. Quando os seus estados estão ocupados por 4 elétrons, eles são chamados de bipólarons negativos (bp^{2-}) e quando não são ocupados por elétron algum, de bipólarons positivos (bp^{2+})^{12,14,17,18}. A Figura 2.7 mostra de forma simplificada a representação dos níveis de energias dos estados pólaron e bipólaron.

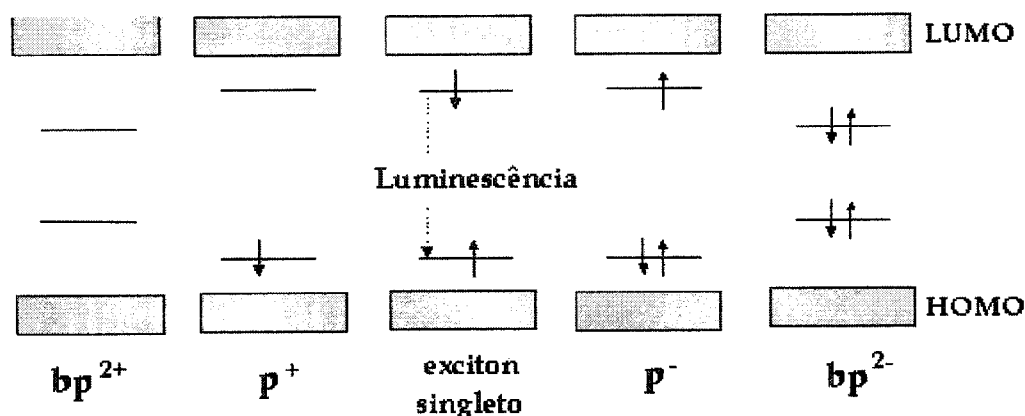


Figura 2.7: Níveis de energia dos pólarons e do éxciton singleto em um estado polimérico não-degenerado^{14,15,19}.

Um exemplo claro da formação de pólarons é observado na cadeia do poli-*p*-fenileno (PPP). Nesse polímero, duas são as possíveis estruturas químicas no estado fundamental: uma de menor energia (seqüência de anéis aromáticos benzenóides), Figura 2.8a, e a outra, de maior energia (seqüência de anéis quinóides), Figura 2.8b. A Figura 2.8c apresenta a estrutura química da cadeia polimérica do PPP contendo um pólaron positivo.

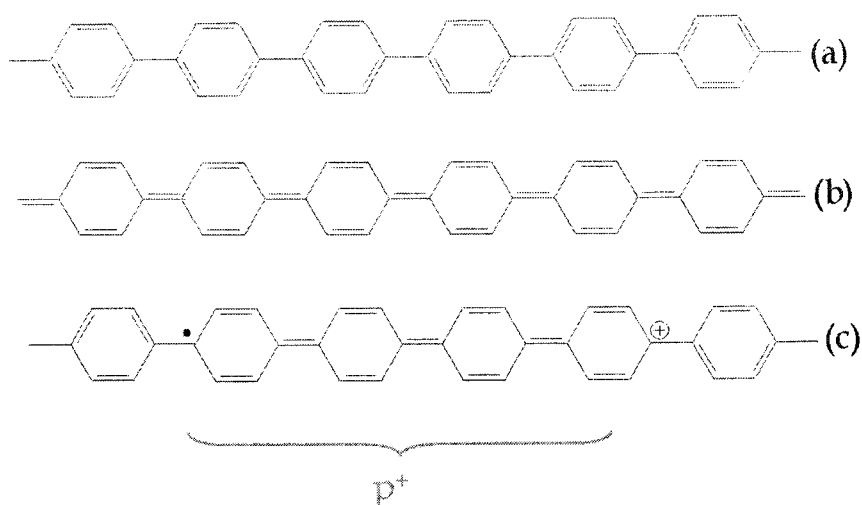


Figura 2.8: (a) e (b) estruturas não degeneradas do PPP e (c) pólaron positivo.

Os éxcitons singletos são os grandes responsáveis pelas propriedades luminescentes dos polímeros conjugados. Nesse caso, a promoção de elétrons do estado fundamental para o estado excitado, que depois podem relaxar e emitir luz, pode ocorrer pela injeção de cargas ou por fotoexcitação^{12,19}. De acordo com o tipo de energia utilizado na excitação, o fenômeno da luminescência recebe diferentes denominações, sendo a foto e a eletroluminescência as técnicas mais empregadas nos estudos de materiais poliméricos.

Na fotoluminescência (*photoluminescence* - PL), a excitação do material é feita utilizando um feixe de luz de energia bem definida. Neste caso, os elétrons do HOMO são fotoexcitados para o LUMO, que depois podem se recombinar em um seguimento da cadeia, formando um éxciton singlete, e decair, emitindo um fóton. A Figura 2.9 exemplifica o mecanismo de PL mostrando: (a) a excitação do polímero, (b) a formação do éxciton singlete e (c) a recombinação do éxciton

singlete emitindo um fóton (emissão)^{14,19}. Os éxcitons podem também decair não radiativamente em estados tripleto, ou ainda, serem capturados por defeitos (armadilhas), o que limita a emissão, ou eficiência desse processo.

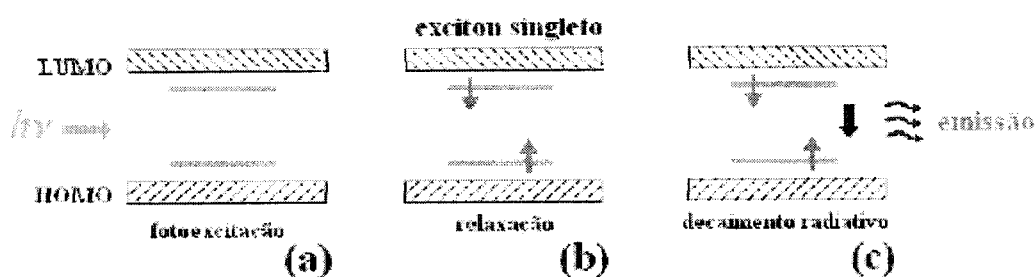


Figura 2.9: Esquema representativo da PL. (a) fotoexcitação, (b) formação do éxciton singlete e (c) emissão^{14,19}.

Outro fenômeno de excitação muito importante é a eletroluminescência (*electroluminescence* –EL)^{12,14,19,20}. Nesse caso, o polímero está posicionado entre dois eletrodos metálicos de naturezas diferentes que de acordo com as funções trabalho dos metais usados como eletrodos e dos processos de injeção e transporte de portadores, o mecanismo de eletroluminescência pode ser explicado seguindo os passos apresentados na Figura 2.10. Nesse esquema, portadores positivos são injetados pelo ânodo e essa injeção depende, em primeira aproximação, da diferença de energia (Δ_h) entre a função trabalho do ânodo (ϕ_A) e a energia do nível HOMO (ϕ_{HOMO}) do polímero. Portadores negativos, por sua vez, são injetados pelo cátodo e dependem da diferença de energia (Δ_e) entre a função trabalho do cátodo (ϕ_C) e da energia do nível LUMO (ϕ_{LUMO}), como mostra o passo (1). Uma vez injetados no material, esses portadores dão origem a pólarons positivos e negativos

nas cadeias desse material que são transportados pelo efeito de campo elétrico até atingirem seu contra-eletródo (2), ou relaxarem em um único segmento formando um éxciton singleto (3), ou ainda serem aprisionados nas diferentes fontes de armadilhas dispostas no volume do polímero. No caso dos éxcitons singletos, esses ainda podem decair (4) emitindo luz.

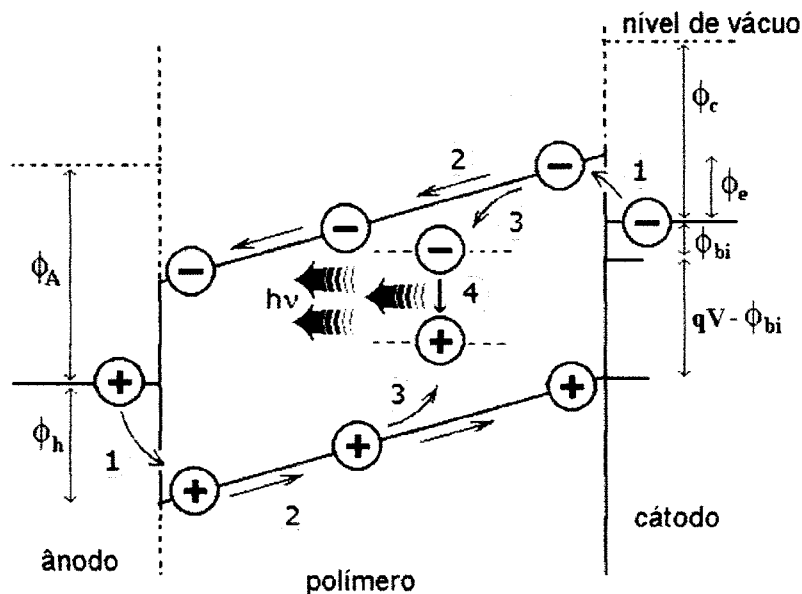


Figura 2.10: Passos básicos da eletroluminescência: (1) injeção de portadores, (2) transporte dos portadores, (3) formação do éxciton e (4) processo de decaimento radiativo, ϕ_A : função trabalho do ânodo, ϕ_c : função trabalho do cátodo, ϕ_e : barreira energética para a injeção de elétrons, ϕ_h : barreira energética para a injeção de buracos¹⁴.

2.4 Dispositivos emissores de luz poliméricos (PLEDs)

A descoberta do uso de polímeros conjugados como camadas ativas em dispositivos emissores de luz (LEDs)²¹, substituindo os tradicionais semicondutores inorgânicos, fez com que o interesse nestes materiais aumentasse

rapidamente. A principal vantagem dos polímeros conjugados em relação aos semicondutores inorgânicos é a de tornar mais fácil e econômica a fabricação de LEDs de grande área, além de possibilitar a produção de dispositivos flexíveis²² com emissão de luz em praticamente todo o espectro visível²³. A Figura 2.11 apresenta a estrutura de um LED polimérico (PLED - *polymer light emitting diodes*).

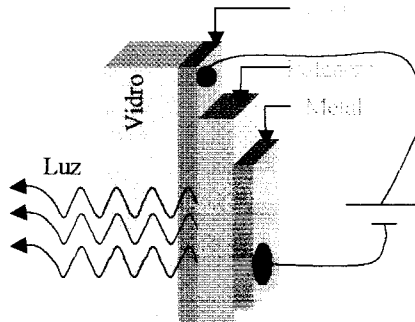


Figura 2.11: Estrutura de um PLED¹⁵.

De um modo geral, os PLEDs são compostos por uma fina camada de um polímero posicionada entre dois eletrodos metálicos que, sob uma tensão aplicada, fornece uma corrente cujo valor em função da tensão aplicada irá depender tanto da escolha das funções trabalho dos metais, quanto das propriedades físico-químicas e estruturais dos polímeros.

Para a fabricação de monitores coloridos, necessita-se de um dispositivo com uma matriz ativa RGB (*Red, Green e Blue*), que são as cores primárias necessárias para se reproduzir imagens coloridas. Contudo, é necessário um polímero com um valor de energia de *gap* (E_{gap}), em torno de 2,8 eV, para que ocorra a emissão de luz no azul. O primeiro PLED com emissão no azul foi

fabricado usando o poli(9,9-diexilfluoreno) como camada emissiva {Ohmori[†] apud Kraft}, Figura 2.12.

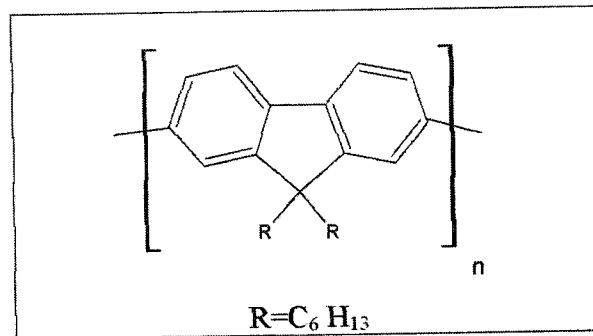


Figura 2.12: Estrutura química do poli(9,9-diexilfluoreno).

Grem e seus colaboradores^{24,25} foram os primeiros a relatar o uso do poli-*p*-fenileno (PPP) como um emissor de luz azul [$\lambda_{max} = 459$ nm (2,7 eV)]. Esta característica o tornou um material de grande interesse para aplicação em LEDs, no entanto, assim como o poli(*p*-fenileno-vinileno) (PPV), o PPP é insolúvel e conseqüentemente, improcessável em solução. Desta forma, diferentes rotas de síntese foram, e ainda têm sido, propostas com o objetivo de melhorar as propriedades do PPP e com isso a sua processabilidade em solução para o preparo de filmes.

2.5 Poli-*p*-fenileno (PPP)

O poli-*p*-fenileno (PPP), Figura 2.13, conhecido por sua estrutura simples e linear, é potencialmente útil em diferentes aplicações por sua alta resistência mecânica e química, além de sua excelente estabilidade térmica²⁶. O PPP também

[†] OHMORI Y., UCHIDA K., MURO K., YOSHINO K. *Jpn. J. Appl. Phys.*, v.30, p.1941-1943, 1991.

apresenta uma extensa faixa de condutividade que pode variar de cerca de 10^{-18} a 10^2 S cm^{-1} , dependendo de seu grau de dopagem. Inicialmente, o interesse pelo PPP estava voltado para a sua potencial aplicação na construção de baterias leves e com alta densidade de energia²⁷ pela possibilidade que ele apresenta de ser submetido a um processo de *p*- ou *n*-dopagem, tanto por via química quanto por eletroquímica. Recentemente, Grem e colaboradores^{24,25} relataram propriedades luminescentes do PPP na região do azul e abriram de certa forma uma nova perspectiva para o seu emprego como camada ativa em PLEDs.

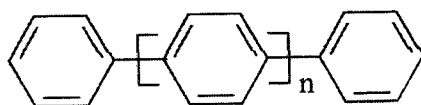


Figura 2.13: Fórmula estrutural do poli-*p*-fenileno (PPP).

A estrutura linear do PPP é responsável pela sua própria rigidez contribuindo para que ele seja insolúvel em solventes orgânicos comuns se obtido na forma de um pó, como um produto resultante da oxidação química direta do benzeno ou de derivados²⁸. A insolubilidade do PPP torna o seu processamento em solução bastante difícil, motivando desta forma a busca por uma melhora de suas condições de síntese e de processabilidade. A microestrutura bem como as propriedades físicas do PPP diferem de acordo com o método e as condições de síntese empregadas^{27,28}.

2.5.1 Síntese Química

Tradicionalmente, o PPP pode ser obtido por diferentes rotas químicas de oxidação ou pela polimerização eletroquímica do benzeno. A primeira síntese química proposta para a obtenção do PPP data de 1949 {Golffinger[§] apud Elsenbaumer} e foi realizada pela condensação de 1,4-dihalobenzenos na presença de metais alcalinos (reação de Wurtz-Fitting), Figura 2.14. Nesta síntese, pretendia-se obter um PPP com uma estrutura química completamente linear, no entanto, o que se chegou foi a um PPP de baixo peso molecular (pequeno comprimento de cadeia).

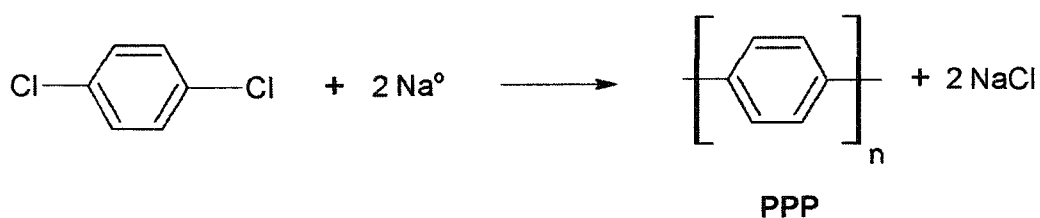


Figura 2.14: Reação de Wurtz -Fitting

Alguns anos depois, em 1955, Hellman e colaboradores {Hellman** apud Gin & Contincello} conduziram a condensação de 1,4-dihalobenzenos na presença de cobre em pó ao invés de metais alcalinos. Esta reação ficou conhecida como reação de Ullman, Figura 2.15, e apesar de também fornecer um PPP de baixo peso

[§] GOLDFINGER G.J. *J. Polym. Sci.*, v.4, p.93, 1949 e EDWARDS G.A., GOLDFINGER G.J., *J. Polym. Sci.*, v.16, p.589, 1955.

** HELLMAN M., BILBO A.J., PUMMER W.J. *J. Am. Chem. Soc.*, v.77, p.3650, 1955.

molecular, tornou-se útil na síntese de derivados de polifenílenos²⁷, mais tarde utilizados na rota do precursor solúvel, como será discutido mais adiante.

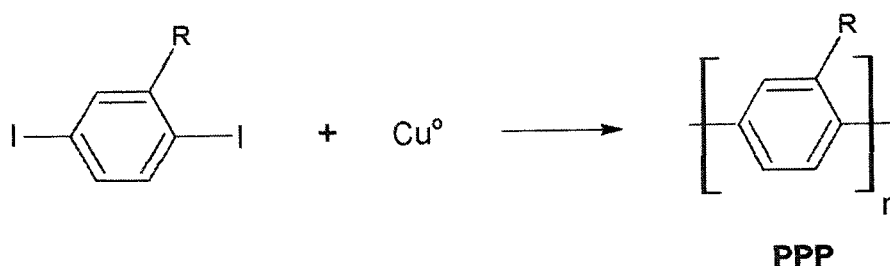


Figura 2.15: Reação de Ullman.

Yamamoto e colaboradores {Yamamoto^{††} apud Gin & Contincello} utilizaram sais de Ni²⁺ em uma tentativa de melhorar a reação de acoplamento de 1,4-dihalobenzenos. Este procedimento mostrou-se eficiente para a obtenção de um PPP altamente cristalino, no entanto, ainda com um pequeno comprimento de cadeia (de 10-15 unidades repetitivas)^{26,27}.

Dentre os principais procedimentos aqui apresentados, bem como de outros propostos na literatura, a reação de acoplamento oxidativo do benzeno proposta por Kovacic e colaboradores {Kovacic^{‡‡} apud Nalwa} se mostrou a mais econômica e a de maior sucesso para a obtenção de um PPP de alto peso molecular (cerca de 30 unidades repetitivas)^{4,27}. Neste caso, o benzeno é polimerizado originando diretamente o PPP pelo uso de um ácido de Lewis, que atua como catalisador (AlCl₃, AlBr₃ ou FeCl₃), e um agente oxidante (CuCl₂, MnO₂, MoCl₅, FeCl₃, etc.).

^{††} YAMAMOTO T., HAYASHI Y., YAMAMOTO A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, v.51, p.2091, 1978

^{‡‡} KOVACIC P., WU C. *J. Polym. Sci.* v.47, p.45, 1960.

A preparação do PPP pelo método de Kovacic pode fornecer um polímero linear ou ramificado, dependendo do sistema catalisador-oxidante escolhido. A polimerização do benzeno em meio de AlCl_3 e CuCl_2 , Figura 2.16, é realizada em condições brandas (37°C , 30 min) e fornece um polímero adequado a atingir altos valores de condutividade, quando dopado, e com menos de 1% de estruturas polinucleares²⁷.

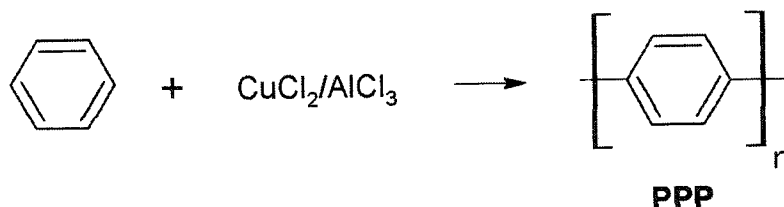


Figura 2.16: Método de Kovacic.

Com o interesse do PPP voltado para o uso em PLEDs, ele necessitava ser obtido na forma de um filme. Desta forma, o método de Kovacic tornou-se inadequado, pois neste caso, o PPP era obtido na forma de pó de difícil processamento em solução.

A primeira estratégia de síntese para o preparo de filmes finos de PPP foi a rota do precursor solúvel. Este método requer a síntese de um polímero intermediário (também chamado de precursor ou polieletrólito) com características ideais à sua aplicação, alta solubilidade e peso molecular controlável, e que possibilite a sua conversão ao PPP em sua forma neutra. Esse polieletrólito solúvel em água é depositado na forma de um filme fino sobre um substrato e, posteriormente, convertido *in situ*, geralmente sob aquecimento e vácuo, ao

polímero conjugado, PPP^{29,30,31,32,33}. Esta rota oferece como vantagem a possibilidade de preparo de filmes sem haver a perda das propriedades do polímero.

A primeira rota do precursor solúvel data de 1959 e foi proposta por Marvel e Hertzell {Marvel⁸⁸ apud Gin & Contincello}. Neste trabalho, o poli(1,3-ciclohexadieno) é o precursor solúvel, obtido a partir do benzeno e que será convertido ao PPP. A conversão é feita pelo tratamento do precursor com Br₂, sendo que subseqüentemente, é feita a retirada do bromo por tratamento térmico. Como desvantagens este método levou a um material pouco processável, a uma baixa conversão do precursor e a uma grande porcentagem de produtos ramificados. No entanto, a considerada como a primeira rota do precursor foi desenvolvida por Ballard e seus colaboradores^{29,30}. Nesta rota, o benzeno é submetido a um processo de fermentação e o produto da oxidação microbiológica, cis-5,6-dihidroxi-1,3-ciclohexadieno, é polimerizado resultando no precursor solúvel e que é convertido termicamente ao PPP, Figura 2.17.

⁸⁸ MARVEL C.S., HERTZELL G.E. *J. Am. Chem. Soc.*, v.81, p.488, 1959.

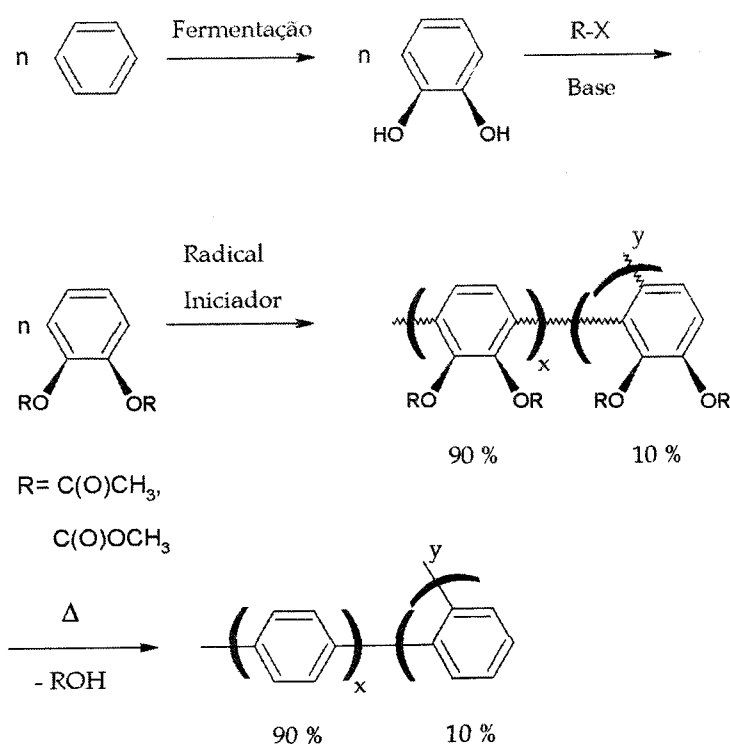


Figura 2.17: Rota do precursor proposta por Ballard²⁹.

Nessa rota, o radical que sofre a polimerização tem uma baixa seletividade, dificultando a formação do polímero precursor. Outras tentativas foram feitas com o objetivo de se conseguir uma maior eficiência na rota do precursor e dez anos depois, em 1993, Kareiyama e colaboradores³³ propuseram uma rota bastante simples, quando foi obtido um PPP de alto peso molecular e estruturalmente regular, Figura 2.18.

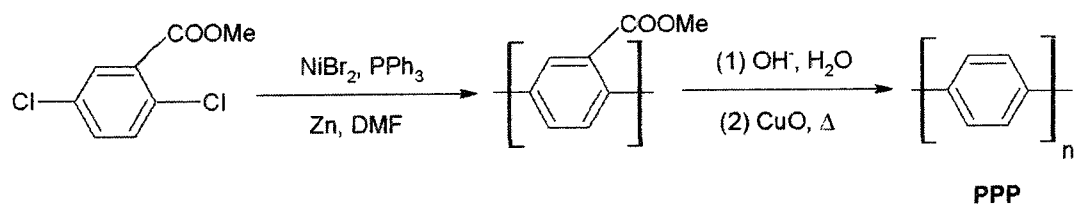


Figura 2.18: Rota do precursor proposta por Kareiyama³³.

Uma outra forma mais recente e muito utilizada para se obter filmes finos de PPP é pela evaporação a vácuo de oligômeros puros sobre um substrato³⁴. Por meio desta técnica, têm sido obtidos filmes de PPP fotoluminescentes com uma morfologia com regiões microcristalinas e amorfas^{35,36}. Dependendo das condições de evaporação, os filmes podem se apresentar mais orientados e assim, com uma melhor eficiência de luminescência³⁷.

2.5.2 Síntese Eletroquímica

Uma outra possibilidade, ainda pouco explorada, é a síntese e deposição simultânea de filmes de PPP sobre um substrato por meio de técnicas eletroquímicas. Neste caso, um filme de PPP com propriedades condutoras e espessura controlável é obtido na superfície de um eletrodo.

A primeira eletrossíntese do PPP foi descrita em 1966 pelo uso da bifenila como monômero em meio de HF {Shepard^{***} A.F. *apud* Goldenberg}, sendo rediscutida alguns anos depois por Rubinstein^{38,39}.

A eletrossíntese do PPP pode ser feita a partir da oxidação do benzeno ou de um derivado, como a bifenila e a terfenila, em várias formas possíveis de se obter um filme diretamente sobre um substrato. Embora o processo de eletrossíntese do PPP pareça simples, a estrutura e as propriedades dos filmes de PPP dependem, de forma bastante significativa, do meio eletrolítico e das condições de eletrólise

^{***} Shepard A.F. and Dannels H.F. *J. Polym. Sci. A-1*, 4, 511, 1966.

utilizadas. Além disso, o eletrólito de suporte e o solvente têm um papel muito importante e devem ser estáveis no intervalo de potencial aplicado ao eletrodo de trabalho. Isto explica porque muitos estudos ainda são direcionados as etapas e aos processos de polimerização do benzeno e de seus derivados.

A oxidação do benzeno, ou de seus derivados, ocorre preferencialmente em meio anidro, com uma baixa nucleofilicidade e uma alta acidez^{28,38,40}. A alta acidez do solvente é importante para a redução do potencial de oxidação do benzeno, o que facilita a sua polimerização pela formação de um complexo- σ ou $-\pi$ entre o benzeno e o ácido forte de Lewis ou Brønsted. A eletropolimerização do benzeno pode ser conduzida em solventes inorgânicos, tais como SO_2 (líquido)^{41,42}, HF ^{39,43} e H_2SO_4 ⁴⁴, HClO_4 ⁴⁵. No entanto, o uso destes ácidos em altas concentrações dificulta o trabalho experimental. Dentro deste contexto, vários solventes orgânicos começaram a ser utilizados^{28,40} objetivando o preparo de filmes de PPP em condições amenas. Dentre estes solventes, podemos citar o diclorometano⁴⁰, dicloroetano^{46,47}, acetonitrila^{28,48}, carbonato de propileno²⁸, dentre outros.

Com respeito ao sal de eletrólito empregado na eletrossíntese do PPP, diferenças marcantes são observadas em meio de sais contendo ânions fluorados (BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- ou AsF_6^-) e ânions de perclorato (ClO_4^-). No primeiro caso, filmes de PPP eletroativos e condutores são formados sobre a superfície do eletrodo de Pt a partir do benzeno ou bifenila, no segundo, em meio de ClO_4^- , os filmes obtidos não apresentam eletroatividade e nem propriedades condutoras^{28,40}.

O mecanismo de eletropolimerização do benzeno, Figura 2.19, envolve etapas eletroquímicas (oxidação) e químicas (acoplamentos). Basicamente, este mecanismo não difere do mecanismo de acoplamento oxidativo proposto pelo método de Kovacic, exceto que a etapa de oxidação química é substituída pela oxidação eletroquímica, no caso da eletrossíntese, Figura 2.18. Durante a etapa eletroquímica, pode ocorrer também a dopagem do filme via inserção de ânion (*p*-dopagem) ou de cátion (*n*-dopagem)⁴⁹ para que haja o balanceamento de cargas.

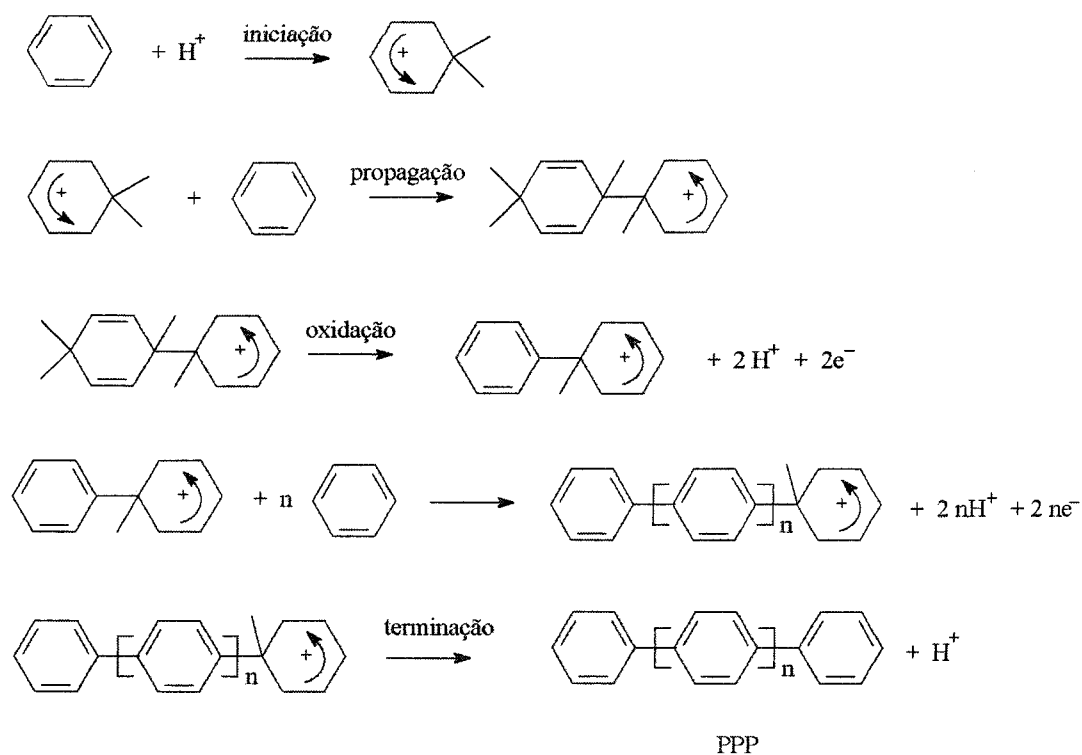


Figura 2.19: Mecanismo de eletrossíntese do PPP.

Ao ser comparada com a síntese química, a síntese eletroquímica do PPP apresenta como vantagens, além da deposição direta do polímero na forma de um filme sobre um substrato, geralmente com boa espessura e aderência, a

possibilidade de se ter um maior controle sobre as etapas de síntese e as propriedades dos filmes, tais como morfologia e espessura apenas com o controle do número de ciclos atingidos durante a eletrossíntese conduzida por voltametria cíclica.

O uso de um monômero com um maior comprimento de conjugação, como a bifenila ou a *p*-terfenila substituindo o benzeno, permite que a polimerização do monômero seja conduzida em um potencial menor do que o necessário para oxidar o benzeno, o que pode influenciar as propriedades finais do polímero formado²⁸.

2.5.3 Copolimerização

A busca constante por novos materiais, assim como pelo melhoramento das propriedades daqueles já existentes, tem permitido o uso da técnica de copolimerização eletroquímica de diferentes co-monômeros como uma alternativa de síntese para facilitar o preparo de filmes⁵⁰, melhorar suas propriedades mecânicas, ópticas e morfológicas, além de aumentar as regiões de emissão⁵¹⁻⁵⁴. A síntese eletroquímica de copolímeros resulta em novos materiais eletricamente ativos e com propriedades que são características dos homopolímeros.

As propriedades dos copolímeros são altamente dependentes da seqüência de unidades de cada monômero utilizado na copolimerização⁵². Em muitos casos, os co-monômeros selecionados devem apresentar potenciais de oxidação relativamente próximos para que a cadeia polimérica do produto final apresente

uma alternância das unidades monoméricas empregadas. Dentre os polímeros que podem ser sintetizados sob as mesmas condições do PPP e com muitas das propriedades já conhecidas¹, estão o polipirrol (PPI)⁵² o poli(tiofeno) (PTIO)⁵³ e os seus derivados⁵⁴, Tabela 2.1. Latonen e seus colaboradores⁵⁴ estudaram a copolimerização eletroquímica do 3-octiltiofeno e da bifenila, bem como as propriedades redox do copolímero formado, e observaram que o número de unidades monoméricas presentes no produto final é altamente dependente da razão e da concentração de monômeros utilizados, assim como do método eletroquímico empregado.

2.6 Referências Bibliográficas

¹ SKOTHEIN T.A., *Handbook of conducting polymers* v. 1 e 2, 1st Ed., New York, Marcel Dekker Inc., 1986.

² MACDIARMID, A.G. *Synthetic metals: a novel role for organic polymers*, Synth. Met., v.125, p.11-22, 2002.

³ POPE M., SWENBERG C.E., *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, Clarendon press, 2nd Ed., Oxford press, 1999.

⁴ NALWA H.S. *Organic conductive molecules and polymers*, v.2 e 4, 1st Ed., New York, John Wiley & Sons, 1997.

⁵ ITO T., SHIRAKAWA H., IKEDA S., *Simultaneous polymerization and formation of polyacetylene film on surface of concentrated soluble Ziegler-type catalyst solution*, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., v.12, n.1, p.11-20, 1974.

⁶ SHIRAKAWA H. *The discovery of polyacetylene film. The dawning of an era of conducting polymers*, Synth Met., v.125, p.3-10, 2002.

⁷ C. K. CHIANG, C. R. FINCHER JR., PARK Y. W., HEEGER A. J., SHIRAKAWA H., LOUIS E.J., GAU S.C., MACDIARMID A.G. *Electrical Conductivity in doped polyacetylene*, Phys. Rev. Lett., v.39, n.17, p.1098-1101, 1977.

⁸ CHIANG C. K., DRUY M.A., GAU S.C., HEEGER A.J., LOUIS E.J., MACDIARMID A.G., PARK Y.W., SHIRAKAWA H. *Synthesis of highly conducting films of derivatives of polyacetylene, (CH)_x* J. Am. Chem. Soc. v.100, n.3, p.1013-1015, 1978.

⁹ HEEGER A.J. *Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials*, Synth. Met., v.125, p.23-42, 2002.

¹⁰ www.kva.se *The nobel prize in chemistry, 2000: Conductive polymers*, acesso em 01/2003

¹¹ NAARMAN H., THEOPHILOU N., *New Process for the production of metal-like, stable polyacetylene*, Synth. Met., v.22, n.10, p.1-8, 1987.

¹² GREENHAM N.C., FRIEND R.H. *Semiconducting device physics of conjugated polymers*, Sol. Stat. Phys., v.49, 1995.

¹³ SU W.P., SCHRIEFFER J.R., HEEGER A.J. *Solitons in polyacetylene* Phys. Rev. Lett., v.42, n.25, p.1698-1701, 1979.

¹⁴ BIANCHI R.F., *Estudos das propriedades eletrônicas e ópticas de filmes e dispositivos poliméricos*. São Carlos, 2002, 141p. Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.

¹⁵ FOSCHINI M., *Síntese e determinação da afinidade eletrônica e potencial de ionização e energia de banda proibida de polímeros luminescentes*. São Carlos, 2004, Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.

¹⁶ REZENDE S.M. *A física de materiais e dispositivos eletrônicos*, Recife, Ed. da Universidade Federal de Pernambuco, 540p., 1996.

¹⁷ BRÉDAS J.L., STREET G.B. *Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers* Acc. Chem. Rev., v.18, p.309-315, 1985.

¹⁸ FRIEND R.H. *Electronic properties of conjugated polymers*, Physics and Chemistry of Electrons and Ions in Condensed Matter, p.625-651, 1984.

¹⁹ HOLMES A.B., BRADLEY D.D.C., BROWN A.R., BURN P.L., BURROUGHES J.H., FRIEND R.H., GREENHAM N.C., GYMER R.W., HALLIDAY D.A., JACKSON R.W., KARFT A., MARTENS J.H.F., PICHLER K., SAMUEL I.D.W.

Photoluminescence and electroluminescence in conjugated polymeric systems, Synth. Met., v.55-57, p.4031, 1993.

²⁰ SHIM H-K., KANG I-N, ZYUNG T. *Light emission from semiconducting polymers*, IN: *Electrical and optical polymer systems: fundamentals, Methods, and applications*, Cambridge Scientific Inc., ch.27, v.45, p.935-982, 1998.

²¹ BURROUGHES J.H., BRADLEY D.D.C., BROWN A.R., MARKS R.N., MACKAY K., FRIEND R.H., BURNS P.L., HOLMES A.B. *Light-emitting diodes based on conjugated polymers*, Nature, v.347, p.539-541, 1990.

²² FRIEND R.H. *Conjugated polymers. New materials for optoelectronic devices*, Pure Appl. Chem., v. 73, p. 425-430, 2001.

²³ KRAFT A., GRIMSDALE A.C., HOLMES A.B. *Electroluminescent conjugated polymers - seeing polymers in a new light*, Angew. Chem. Int. Ed., v.37, p.402-428, 1998.

²⁴ GREM G., LEDITZKY G., ULLRICH B., LEISING G. *Realization of a blue-light-emitting device using poly(p-phenylene)*, Adv. Mat., v.4, n.1, p.36-37, 1992.

²⁵ GREM G., LEDITZKY G., ULLRICH B., LEISING G. *Blue electroluminescent device based on a conjugated polymer*, Synth. Met., v.51, p.383-389, 1992.

²⁶ GIN D.L., CONTINCELLO V.P. *Poly(p-phenylene): New directions in synthesis and application*, Trip., v.4, n.7, p.217-223, 1996.

²⁷ ELSENBÄUMER R.L., SHAKLETTE L.W. *Phenylene-based conducting polymers*, IN: *Handbook of conducting polymers*, v.1, ch.7, p.214-263, New York, Marcel Dekker Inc., 1986.

²⁸ LACAZE P.C., AEIYACH S., LACROIX J.C. *Poly(p-phenylenes): preparation techniques and properties*, IN: *Handbook of organic conductive molecules and polymers. Conductive polymer: synthesis and electrical properties*. v. 2., chp.6, p. 205-270, New York, John Wiley & Sons, 1997.

²⁹ BALLARD, D. G. H.; COURTIS, A.; SHIRLEY, I. M.; TAYLOR, S. C. *A biotech route to polyphenylene*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., p.954-955, 1983.

³⁰ BALLARD, D. G. H.; COURTIS, A.; SHIRLEY, I. M.; TAYLOR, S. C. *Synthesis of polyphenylene from a cis-dihydrocatechol, a biologically produced monomer*, Macromol., v.21, p.294-304, 1988.

- ³¹ LEISING, G.; VERDON, T.; LOUARN, G.; LEFRANT, S. *Electronic properties of polyparaphenylene prepared by a precursor route*, Synth. Met., v.41-43, p.279-282, 1991.
- ³² CHATURVEDI, V.; TANAKA, S.; KAERRIYAMA, K. *Preparation of poly(p-phenylene) via a new precursor route*, Macromol., v.26, p.2607-2611, 1993.
- ³³ KAREIYAMA, K.; MEHTA, M. A.; MASUDA, H. *Preparation of polyphenylenes via a new route and their properties*, Synth. Met., v.69, p.507-508, 1995.
- ³⁴ YAMAMOTO, T.; KANBARA, T.; MORI, C. *Oriented thin-layer crystalline films of poly(1,4-phenylene)*, Chem. Lett., v.7, p.1211-1214, 1990.
- ³⁵ MIYASHITA, K.; KANEKO, M. *Vacuum-deposited poly(p-phenylene) thin film and its structure, morphology and electronic properties*, Synth. Met., v.68, p.161-165, 1995.
- ³⁶ SONG, W.-J.; SEOUL, C.; KANG, G.-W.; LEE, C. *Organic devices based on vacuum-deposited poly(p-phenylene) thin films*, Synth. Met., v.114, p.355-359, 2000.
- ³⁷ KOBRYANSKII V.M., JIDKOVA N.V., DAVYDOVA A.B., VITUKHNOVSKY A.G. *Preparation of vacuum-deposited poly(p-phenylene) films with high optical anisotropy*, Synth. Met., v.84, p.285-286, 1997.
- ³⁸ GOLDENBERG L.M.; LACAZE P.C. *Anodic synthesis of poly(p-phenylene)*; Synth. Met., v.58, p.271-293, 1993.
- ³⁹ RUBINSTEIN, I. *Electrochemistry of polyphenylene films deposited anodically on platinum or glassy carbon electrodes in HF-benzene system*, J. Electrochem. Soc., v.130, p.1506-1509, 1983.
- ⁴⁰ AEIYACH S., LACAZE P.C. *Electropolymerization of benzene and biphenyl in organic media: Influence of different parameters (solvent, ware, acidity, salt) on the formation of polyparaphenylene films (PPP)*, J. Polym. Sci.: Part A: Polymer Chemistry, v.27, p.515-526, 1989.
- ⁴¹ SOUBIRAN P., AEIYACH S., AARON J.J., LACAZE P.C. *Electrosynthesis and spectroscopic characterization of poly-p-phenylene films prepared by oxidation of benzene in liquid sulfur dioxide*, J. Electroanal. Chem., v.251, p.89-102, 1988.
- ⁴² HARA S., AeiYach S., Lacaze P.C. *Transformation of cyclic voltammograms of polyparaphenylene (PPP) films prepared by adding strong acid to SO₂: correlation between redox behavior and microstructure of polymer chains*, J. Electroanal. Chem., v.370, p.197-202, 1994.

-
- ⁴³ GOLDENBERG L. M., AEIYACH S., LACAZE P.C. *Electropolymerization of benzene in a two-phase strong proton acid-benzene system*, Synth. Met., v.51, p.343-348, 1992.
- ⁴⁴ LEVI M.D., PISAREVSKAYA E.Y., MOLODKINA E.B., DANILOV A.I. *A new method for the electrochemical preparation of highly crystalline poly(p-phenylene) films and their structural characterization*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., p.149-150, 1992.
- ⁴⁵ MELLO, R.M.Q., SERBENA J.P.M., BERVENHO A.R.V., HÜMMELGEN I., *Electrochemical preparation of poly(p-phenylene) thin films*, J. Solid State Electrochem., v.7, p.463-467, 2003.
- ⁴⁶ SOUBIRAN P., Aiyach S., LACAZE P.C. *Formation of polyparaphenylene (PPP) films by electrooxidation of biphenyl in CH₂Cl₂. A study of nucleation process at platinum electrode*, J. Electroanal. Chem., v. 303, p. 125-137, 1991.
- ⁴⁷ RAUL-BERTHELOT J., TAHRI-HASSANI J. *Anodic Oxidation of biphenyl and p-terphenyl in dry CH₂Cl₂ +0.2 M Bu₄NBF₄. Towards poly(p-phenylene) possessing stable and reversible p- and n- doping processes*. J. Electroanal. Chem., v.408, p.247-256, 1996.
- ⁴⁸ LEE H.J., Cui S-Y., PARK S-M. *Electrochemistry of conductive polymers. XXV-Electrochemical preparation and characterization of poly(p-phenylenes) from biphenyl and p-terphenyl*, J. of Electrochem. Soc., v.148, p.139-145, 2001.
- ⁴⁹ LEVI, M. D., PISAREVSKAYA E. Y., MOLODKINA E.B, DANILOV A.I. *Electrochemical-behaviour and structural characterization of highly crystalline poly(p-phenylene) films obtained by oxidation of benzene in a concentrated sulfuric-acid emulsion*, Synth. Met, v.54, p.195-201, 1993.
- ⁵⁰ EIRAS C., FOSCHINI M., FARIA R.M., GONÇALVES D. *Electrosynthesis and optical properties of poly(p-phenylene) and poly(p-phenylene-pyrrole) films*, Mol. Cryst. Liq. Cryst., v.374, p.493-496, 2002.
- ⁵¹ LAZZARONI R., LECLÈRE Ph., COUTURIAUX A., PARENTE V., FRANÇOIS B., BRÉDAS J.L. *Microstructure of block copolymers containig a conjugated segment, as studied with atomic force microscopy*, Synth. Met., v.102, p.1279-1282, 1999.
- ⁵² BEGGIATO G., CASALBORE-MICELI G., GERI A., BERLIN A., PAGANI G. *Electrochemical preparaton and lectrochromic characteristics of dithienopyrrole-dithienothiophene, dithienopyrrole-thionaphtheneidole and dithienothiophene - thionaphtheneidole copolymers*, Synht. Met., v.82, p.11-15, 1996.

⁵³ SARKER H., ONG I., SRAKER S., SEARSON P.C., POEHLER. T.O. *Design synthesis of a series of substituted polyphenylene-thiophenes*, Synth. Met., v.108, p.33-38, 2000.

⁵⁴ LATONEN R-M., KVARNSTRÖM C., IVASKA A. *Electrochemical synthesis of a copolymer of poly(3-octylthiophene) and poly(paraphenylene)*, Electrochim. Acta., v.44, p.1933-1943, 1999.

3 Capítulo: Materiais e Métodos

Neste capítulo será apresentada a metodologia de preparação dos filmes de poli-*p*-fenileno (PPP) e de seus derivados - co-poli(*p*-fenileno-pirrol) (CPPI) e co-poli(*p*-fenileno-3-metiltiofeno) (CP3MET). Também serão abordados os métodos de caracterização dos filmes poliméricos, e de limpeza do substrato utilizado - vidro condutor (ITO). Finalmente, será feita uma descrição dos equipamentos utilizados nas etapas de síntese e caracterização destes materiais.

3.1 Materiais

A Figura 3.1 mostra as fórmulas estruturais dos materiais utilizados nessa tese. Os materiais abaixo descritos foram adquiridos comercialmente e utilizados como recebidos:

- Bifenila, monômero, $M_w = 154,22 \text{ g mol}^{-1}$ (Aldrich).
- 3-metiltiofeno (3-MET), monômero, $M_w = 98,17 \text{ g mol}^{-1}$, $\rho = 1,014 \text{ g mL}^{-1}$ (Avocado).
- Perclorato de tetrabutilamônio (TBAClO₄), sal de eletrólito, $M_w = 341,92 \text{ g mol}^{-1}$ (Alfa Aesar).
- Perclorato de lítio (LiClO₄), sal de eletrólito, $M_w = 106,40 \text{ g mol}^{-1}$ (Aldrich).

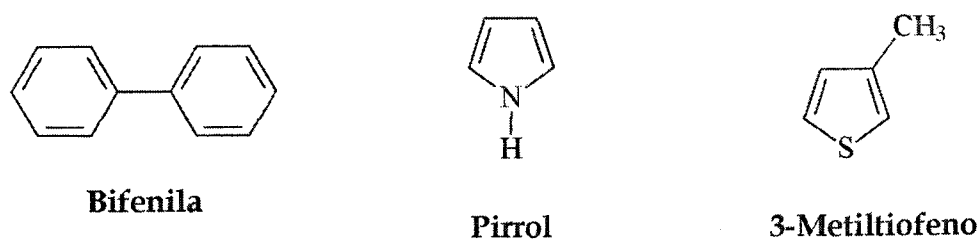


Figura 3.1: Fórmulas estruturais dos monômeros utilizados na síntese dos filmes de PPP, CPPI e CP3MET.

A acetonitrila (ACN) (Aldrich) foi estocada em peneira molecular ativada. A ativação das peneira molecular foi feita a partir da lavagem e do posterior tratamento da mesma a uma temperatura entre 300-400 °C durante 24 h. O sal TBAClO₄ e a bifenila foram mantidos em um dessecador sob vácuo para proteção contra umidade. Estes procedimentos tiveram como objetivo evitar a presença de água tanto no solvente, quanto no monômero e no sal de eletrólito, possibilitando assim um maior controle da morfologia, espessura e rugosidade dos filmes poliméricos.

O pirrol, monômero, $M_w = 72,13 \text{ g mol}^{-1}$, $\rho = 1,039 \text{ g mL}^{-1}$ (Aldrich), foi destilado sob pressão reduzida e armazenado ao abrigo de luz e calor.

3.2 Síntese eletroquímica de polímeros conjugados

Descreveremos a seguir o processo de síntese eletroquímica dos filmes poliméricos. Antes, porém, faremos uma breve descrição a respeito das técnicas mais usuais de eletropolimerização.

3.2.1 Eletropolimerização

Na síntese eletroquímica de polímeros conjugados, como polianilina, politiofeno, polipirrol, etc., o monômero, dissolvido em um solvente apropriado contendo o sal de eletrólito (dopante aniônico), é oxidado na superfície de um eletrodo, ânodo, pela aplicação de um potencial anódico. A escolha adequada do solvente e do eletrólito é de extrema importância em eletroquímica, pois ambos devem ser estáveis na região do potencial de oxidação do monômero e devem constituir um meio ionicamente condutor. Solventes orgânicos, como ACN, são inertes em uma ampla janela de potenciais¹ e apresentam altos valores de constante dielétrica, permitindo assim uma boa dissociação do eletrólito e uma boa condutividade iônica do meio reacional. Devido ao relativamente baixo potencial de oxidação do pirrol², o seu processo de eletropolimerização pode ser conduzido em meio aquoso, o que não é possível para o tiofeno e a bifenila.

O ânodo, deve ser constituído de materiais condutores e para tanto podemos utilizar: Pt, Au, carbono vítreo, grafite, vidro coberto com óxido de estanho dopado com índio (ITO), entre outros³. A eletropolimerização geralmente é realizada através de diferentes técnicas pelos modos potencioestático (potencial constante) ou galvanostático (corrente constante). A voltametria cíclica (VC), como uma técnica potenciodinâmica, consiste na aplicação de uma varredura de potenciais ao eletrodo de trabalho na forma de uma curva triangular repetitiva, Figura 3.2.

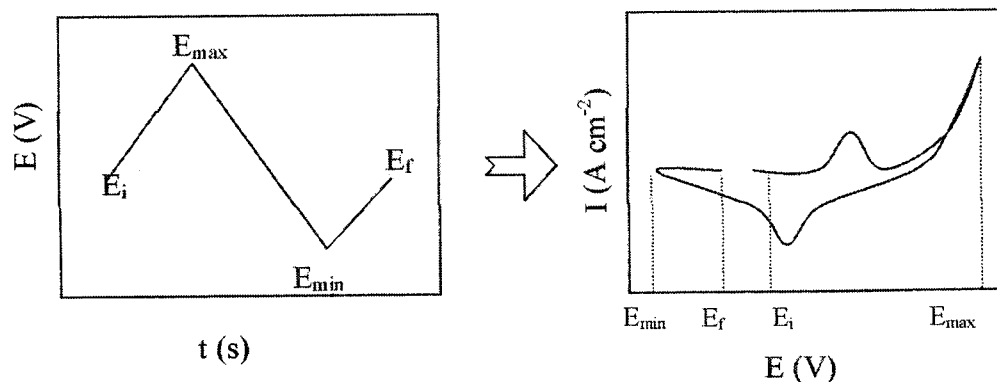


Figura 3.2: Perturbação imposta a um sistema como Potencial aplicado pela técnica de VC e resposta do sistema como uma curva de i vs E , voltamograma¹.

A voltametria cíclica tem sido o método mais usado na literatura e que fornece uma avaliação qualitativa sobre os processos redox já nos primeiros estágios da reação de polimerização. Além disso, é uma ferramenta que é utilizada para se examinar o comportamento eletroquímico em uma solução livre de monômero do filme polimérico depois de sua eletrodeposição³.

Os filmes de PPP, CPPI, bem como de CP3MET, foram obtidos eletroquimicamente sobre eletrodos de trabalho de vidro condutor (ITO), em uma célula eletroquímica de um compartimento com saída para três eletrodos, Figura 3.3. A solução de eletrólito utilizada foi uma solução não-aquosa de ACN contendo TBAClO₄. O eletrodo de referência utilizado foi um de fio de Ag imerso em um tubo de vidro contendo o sal de eletrólito em ACN. Este eletrodo é chamado de eletrodo quase-refêrência (Ag-QRE) o seu potencial medido em uma solução 0,01 mol L⁻¹ TBAClO₄ em ACN foi de aproximadamente 123 mV *vs* ECS (eletrodo de

calomelano saturado). Uma placa de Pt com área de aproximadamente 5 cm² foi utilizada como contra-eletródo. Antes da realização de cada uma das medidas eletroquímicas, a solução de trabalho foi borbulhada com N₂ super seco durante cerca de 10 min.

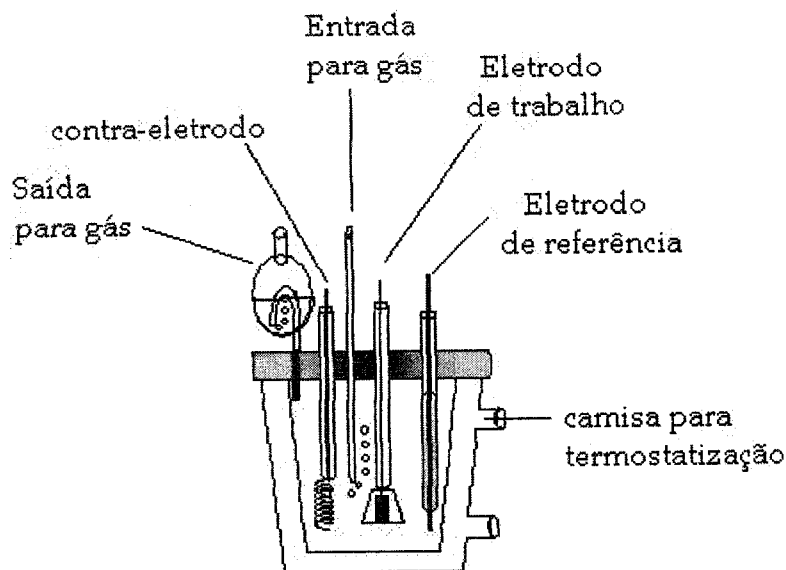


Figura 3.3: Desenho esquemático de uma célula eletroquímica.

Duas rotas de síntese foram propostas para a preparação de filmes de PPP, CPPI e CP3MET após ter sido observado que a variação da umidade atmosférica afeta diretamente a qualidade dos filmes e a reprodutibilidade das medidas. Desta forma, os filmes de PPP, CPPI e CPMET foram eletrosintetizados, sendo a célula eletroquímica posicionada dentro de uma caixa seca, Figura 3.4, com atmosfera e umidades controladas em temperatura ambiente (25 °C). Neste sentido, um recipiente contendo CaCl₂ foi posicionado dentro da caixa seca onde foi mantida circulação de N₂ gasoso, superseco, dentro e fora da célula eletroquímica. Além

disso, o solvente, o monômero e o eletrólito foram armazenados em um dessecador sob vácuo até o momento da síntese com o objetivo de aumentar a eficiência da síntese e melhor controlar os parâmetros experimentais. Para efeito de comparação, os filmes de PPP, CPPI e CP3MET foram eletrosintetizados fora da caixa seca e, portanto, sem o tratamento de secagem, o qual denominamos Rota I, e dentro da caixa seca e, portanto com o tratamento de secagem (Rota II). Após cada uma das medidas eletroquímicas, a célula foi lavada com ACN e as soluções eram renovadas. Este procedimento foi adotado para evitar possíveis contaminações na célula e nas soluções de trabalho.

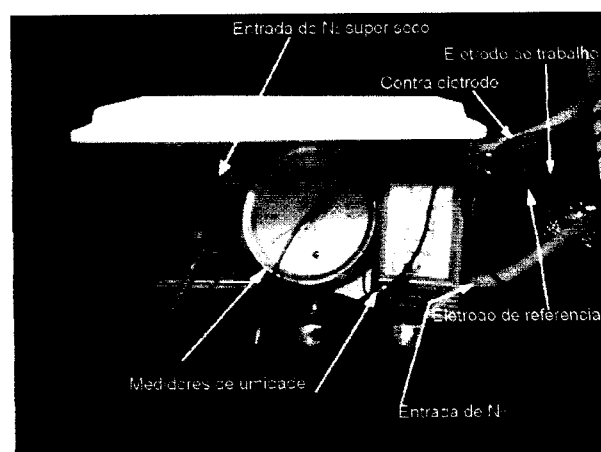


Figura 3.4: Arranjo experimental utilizado para a síntese dos filmes de PPP e seus derivados. Dentro da caixa seca (ambiente externo da célula) foi mantido um fluxo de $N_{2(g)}$ e um recipiente com $CaCl_2$ e, dentro da célula, foi mantido um fluxo de $N_{2(g)}$ super-seco, com o objetivo de garantir o controle de umidade durante a síntese.

3.2.1.1 Síntese do filme de poli-p-fenileno (PPP)

Os filmes de PPP foram preparados eletroquimicamente em uma solução de ACN contendo $TBAClO_4$ e o monômero bifenila. A técnica utilizada foi a

voltametria cíclica entre 0,0 a +2,0 V *vs* QRE-Ag, a 50 mV s⁻¹. Variou-se o número de ciclos de varredura entre 5 e 30 ciclos para verificar mudanças na morfologia dos filmes em função do número de ciclos. Geralmente após 20 ciclos de crescimento obteve-se um filme de PPP espesso, homogêneo, aderente ao eletrodo (ITO) e com coloração marrom. Quando a Rota II foi utilizada, os filmes de PPP e de seus derivados foram obtidos mais facilmente. Nesse caso, após 10 ciclos de varredura, filmes de PPP com boa uniformidade já eram observados sobre a superfície do eletrodo de ITO.

3.2.1.2 Síntese do copolímero de p-fenileno-pirrol (CPPI)

Os filmes de CPPI foram preparados eletroquimicamente em uma solução de ACN em presença de TBAClO₄ contendo os co-monômeros bifênica e pirrol. A razão molar utilizada para os co-monômeros variou entre 1:1 a 10:1 bifênica:pirrol. A voltametria cíclica foi utilizada para a síntese dos filmes e o intervalo de potencial estudado para este caso foi de - 0,3 V a +1,1 V *vs* QRE-Ag a 50 mV s⁻¹. Esta menor janela de potencial foi escolhida ao invés da janela da bifênica (0,0 a +2,0 V *vs* QRE-Ag) para evitar a superoxidação do pirrol e, conseqüentemente, a degradação do copolímero. O número de ciclos de varredura foi variado entre 5 e 25 ciclos para o estudo da morfologia dos filmes em função do número de ciclos. Geralmente após 10 ciclos, um filme de CPPI espesso, homogêneo, aderente ao

eletrodo e com coloração esverdeada, característica do pirrol, era observado sobre a superfície do eletrodo de ITO, nas Rotas I e II.

3.2.1.3 Síntese do copolímero de p-fenileno-3metiltiofeno (CP3MET)

Os filmes de CP3MET foram preparados eletroquimicamente em ACN contendo TBAClO₄ e os co-monômeros bifenila e 3-metiltiofeno. Nesse caso, só foi possível obter filmes de CP3MET a uma razão molar acima de 2:1 bifenila:3-metiltiofeno. A técnica de voltametria cíclica foi utilizada em uma janela de potencial entre 0,0 V a +1,8 V *vs* QRE-Ag a 50 mV s⁻¹, que é uma janela de potenciais característica da bifenila, no entanto, tomou-se o cuidado de utilizar um valor menor de potencial final para se evitar a superoxidação do 3-metiltiofeno e, conseqüentemente, a degradação do copolímero. O número de ciclos foi variado entre 5 e 15 ciclos para o estudo da morfologia dos filmes em função do número de ciclos. Para este caso, 5 ciclos de crescimento já foram suficientes para se obter um filme de CP3MET espesso, homogêneo, aderente ao eletrodo (ITO) e com coloração avermelhada, característica do P3MET quando a Rota II foi empregada.

3.3 Limpeza do substrato

A natureza das interfaces substrato/polímero é de fundamental importância no estudo das propriedades ópticas e/ou elétricas dos polímeros e de seus dispositivos eletrônicos. Desse modo, a limpeza dos substratos deve ser realizada

de modo rigoroso e criterioso antes da deposição dos filmes poliméricos. Para a limpeza dos substratos ITO foi utilizada somente a etapa básica do método RCA de hidrofilição⁴, desenvolvido em 1984 para a limpeza de lâminas de Si e SiO₂. Os substratos de ITO foram imersos em uma solução 1:1:5 em volume de NH₄OH 28 %, de H₂O₂ 30 % e de H₂O ultrapura, respectivamente. Em seguida, a solução com os substratos foi aquecida entre 75-80 °C, permanecendo nesta temperatura por 10 a 15 min. Após esse período de tempo, os substratos foram retirados e lavados em água ultrapura em abundância. Em uma próxima etapa, os substratos foram imersos em acetona aquecida, em álcool isopropílico em ebulição, depois secos com nitrogênio e armazenados individualmente.

Um outro método de limpeza das lâminas de ITO foi proposto por Kim e colaboradores⁵, a partir do uso de uma solução diluída de água-régia (H₂O:HCl:HNO₃ 20:1:1 v/v) mantida em ultra-som por cerca de 15 min. Este método mostrou-se ineficiente para produzir filmes de PPP e derivados, eletrodepositados sobre ITO com boas características de aderência e uniformidade apesar de um estudo mais detalhado⁶ ter mostrado que uma diminuição na espessura do ITO e um aumento de sua rugosidade somente foram observados para lâminas submetidas a este tratamento por um período superior a 20 min.

3.4 Caracterização dos filmes poliméricos

3.4.1 Voltametria cíclica

A voltametria cíclica é uma técnica na qual se impõe uma varredura cíclica de potenciais ao eletrodo de trabalho e este responde a esta perturbação com uma variação de corrente em função do potencial aplicado. A análise da resposta de corrente pode dar informações sobre a termodinâmica e a cinética de transferência de elétrons na interface eletrodo-solução, bem como da cinética e do mecanismo das reações químicas que estão ocorrendo em solução⁷.

Todos os experimentos eletroquímicos foram realizados utilizando um potenciostato-galvanostato EG&G PAR 283 com *software* para aquisição de dados.

3.4.2 Espectroscopia na região do visível e infravermelho próximo (UV-VIS-NIR)

Medidas de espectroscopia na região UV-VIS-NIR foram realizadas para a caracterização dos diferentes filmes poliméricos. No estudo das propriedades ópticas dos filmes de PPP e de seus derivados, CPPI e CP3MET, foram analisadas os espectros UV-VIS-NIR em função do número de ciclos de crescimento para cada um dos filmes. Para a realização destas medidas, foi utilizado um espectrofotômetro Hitachi, modelo U-2001 de feixe duplo pertencente ao Grupo de Polímeros do IFSC-USP.

3.4.3 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

A técnica de FTIR foi utilizada para a confirmação estrutural dos derivados de PPP (CPPI e CP3MET) obtidos a partir de pastilhas de KBr. Todos os espectros de FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) foram registrados em um equipamento Bomem (Hartmann & Braun), modelo MB-102 com Transformada Fourier pertencente ao Grupo de Biofísica do IFSC-USP.

3.4.4 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

As análises morfológicas dos filmes de PPP eletrosintetizados a partir da *p*-terfenila sobre eletrodos de ITO foram realizadas pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os substratos ITO contendo os filmes de PPP eletrodepositados foram afixados em porta-amostras, em seguida, fez-se o contato elétrico entre o ITO e o porta-amostra com tinta de prata. Posteriormente, as amostras foram recobertas com Au e precedeu-se com a obtenção das micrografias com um microscópio eletrônico ZEISS modelo DSM 960.

3.4.5 Microscopia de Força Atômica (AFM)

Nos últimos anos, a técnica de microscopia de força atômica (*Atomic Force Microscopy*), AFM, se tornou umas das principais ferramentas para a análise de superfícies de materiais sólidos, com resoluções que podem atingir escalas

nanométricas. O seu emprego no estudo e caracterização de polímeros se iniciou em 1988⁸, logo após algum tempo da sua invenção. A técnica baseia-se na varredura de uma superfície sólida por uma ponta de prova (*tip*), registrando-se as forças de atração e repulsão da ponta de prova em contato com a superfície (modo contato), Figura 3.5. Ao varrer a ponta em diferentes regiões da amostra, revela-se a morfologia, o relevo e a rugosidade da superfície, assim como a rigidez do material, dentre outros parâmetros. Em nossos estudos, a técnica de AFM foi utilizada para a análise da morfologia e rugosidade dos filmes eletrossintetizados. Estas medidas foram realizadas com o auxílio de um equipamento SPM Multimode - Nanoscope III, da Digital Instruments.

Todas as medidas de AFM foram obtidas com o auxílio do Dr. Marcelo Assumpção Pereira da Silva e os tratamentos de imagem, com o auxílio da Dra. Maria Letícia Vega.

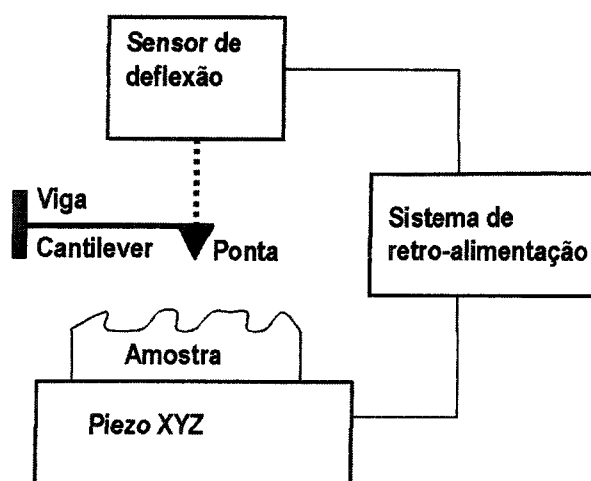


Figura 3.5: Princípio de funcionamento do AFM. A ponta de prova está fixada a uma mola do tipo cantilever. As forças que atuam na ponta de prova causam deflexões na mola, que são monitoradas pelo sensor. A saída do sensor é conectada com um sistema de retro-alimentação que regula a força entre a ponta de prova e a amostra.

3.4.6 Obtenção da espessura média dos filmes usando a técnica de AFM

Nestes últimos tempos, os progressos obtidos no modo de operação do AFM tornaram possível o uso de uma ponta de prova, como uma ponta mecânica, para a medida direta da espessura de filmes finos^{9,10}.

A medida direta da espessura de filmes finos consiste em riscar o filme usando uma agulha de silício no modo contato. O risco é feito varrendo-se uma área de $100 \times 25 \mu\text{m}^2$ a uma frequência de varredura de 0,5 Hz. O contato entre a ponta e a amostra se inicia sob uma voltagem inicial de -7V, um valor pré-determinado pelo operador. A partir do momento em que a ponta inicia a varredura, ocorre um aumento gradual da voltagem de 0,5 V em 0,5 V, até que um potencial de 7 V seja atingido. No total, um potencial de 14 V foi exercido pela ponta sobre a amostra. Ao atingir este valor, deixa-se a ponta varrendo a área de $100 \times 25 \mu\text{m}^2$ até que não seja mais observada modificação na imagem da altura. Em seguida, adquire-se uma imagem do risco em uma área de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ com uma direção de varredura de 45°.

Os valores de espessura média usando a técnica de AFM foram obtidos com o equipamento SPM Multimode - Nanoscope III, da Digital Instruments.

3.4.7 Espalhamento Raman e micro-espectroscopia Raman

A técnica de micro-espectroscopia Raman difere em alguns aspectos da espectroscopia Raman convencional. A principal diferença entre elas é a utilização

de um microscópio para a técnica de micro-espectroscopia Raman, o que permite focalizar o feixe de *laser* incidente em uma área de aproximadamente $1 \mu\text{m}^2$. Esta particularidade é de grande importância, pois permite a obtenção de espectros Raman em regiões bem definidas da amostra. Uma outra ferramenta poderosa para o estudo morfológico dos filmes de PPP e de seus derivados é o mapeamento Raman, que consiste na coleta de vários espectros em determinadas distâncias da amostra ao longo de uma linha imaginária traçada na superfície dessa amostra. Desta maneira, obtém-se um perfil de distribuição de espectros, ou seja, uma imagem química tridimensional da superfície analisada.

Os experimentos de micro-espectroscopia Raman apresentados aqui foram realizados no Grupo de Ciências dos Materiais na Universidade de Windsor, Canadá, pelo Dr. Carlos J. L. Constantino. Foi utilizado um equipamento Renishaw Research Raman Microscope, sistema RM2000, que utiliza uma lente Leica (série DMLM). Três linhas de *laser* foram usadas para excitação do espalhamento de luz, 514, 633 e 780 nm. O mapeamento Raman foi realizado coletando-se os espectros ponto a ponto ao longo de uma linha de $70 \mu\text{m}$, com passo de $2 \mu\text{m}$, com um acúmulo e tempo de coleta de 1 s. Os dados foram adquiridos e analisados usando os softwares WiRE Windows e Galatic Industries GRAMS/32™C software, incluindo pacote 3D.

3.4.8 Fotoluminescência

As medidas de fotoluminescência (PL) foram realizadas para filmes de PPP e CPPI eletrosintetizados a partir da *p*-terfenila sobre eletrodo de ITO em um Fluorímetro ISSK2 (ISS, Fluorescence, Analytical and Biomedical Instrumentation - Illinois/USA), pertencente ao grupo de Biofísica do IFSC/USP. A excitação da amostra foi feita em 300 nm com o auxílio de uma lâmpada de Xenônio.

3.5 Referências Bibliográficas

-
- ¹ BARD A.J., FAULKNER L.R. *Electrochemical methods, fundamentals and applications*, New York, John Wiley & Sons, 1980.
 - ² RODRIGUEZ J., GRANDE H. J.; OTERO T. F. *Polypyrroles: from basic research to technological applications* IN: Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, New York, John Wiley & Sons, ch.10, p.415-468, 1997.
 - ³ LYONS, M.E.G. *Transport and kinetics in electroactive polymers* IN: Advances in chemical physics, polymeric systems, New York, John Wiley & Sons, v. 94, p.297, 1997.
 - ⁴ KERN W. *Purifying Si and SiO₂ surfaces with hydrogen peroxide* Semiconductor International v.94, 1984.
 - ⁵ KIM J.S., GRANATRRÖM M., FRIEND R.H., JOHANSSON N., SALANECK W.R., DAIK R., FEAST J., CACIALLI F., *Indium-tin oxide treatments for single-and double layer polymeric light-emitting diodes: The relation between the anode physical, chemical and morphological properties and the device performance*, J. Appl. Phys., v. 84, n.12, p.6859-6870, 1998.
 - ⁶ BIANCHI R. F. *Estudos das propriedades eletrônicas e ópticas de filmes e dispositivos poliméricos*. São Carlos, 2002, 141p. Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.
 - ⁷ GOSSER JR., D. K. *Cyclic voltammetry: simulation and analysis of reaction mechanisms*, New York, VCH Publishers Inc., 154p., 1994.

⁸ ALBRECHT T. R., DOVEK M. M., LANG C. A., GRÜTTER P., QUATE C.F., KUAN S.N.J., FRANK C.W., PEASE R.F.W. *Imaging and modification of polymer by scanning tunneling and atomic force microscopy*, J. Appl. Phys., v.64, p.1178-1184, 1988.

⁹ HANSMA H., MOTAMEDI F., SMITH P., WITTMAN J.C. *Molecular resolution of thin, highly oriented poly(tetrafluoroethylene) films with the atomic force microscope*, Polymer, v.33, p.647-649, 1992.

¹⁰ LOBO R.F.M., PEREIRA-DA-SILVA M.A., RAPOSO M., FARIA R.M., OLIVEIRA JR O.N. *In situ thickness measurements of ultra-thin multilayer polymer films by atomic force microscopy*, Nanotechnology., v.10, p.389-393, 1999.

4 Capítulo 4: PPP e Derivados Preparados Eletroquimicamente

4.1 Resultados e Discussões

Neste capítulo, estudamos a influência da modificação de parâmetros de síntese na formação de filmes eletroquímicos de poli-*p*-fenileno (PPP). Foram utilizados diferentes solventes, monômeros e sais de eletrólito de suporte. Para a escolha do solvente, foi considerado o seu caráter ácido, a sua nucleofilicidade e a presença de pequenas quantidades (ppm) de água no mesmo. Já para a escolha do monômero, considerou-se o número de anéis benzênicos presentes em sua estrutura, ou seja, o tamanho de sua conjugação. Finalmente, foi analisada a influência do tipo de ânion (ClO_4^- e BF_4^-) do eletrólito de suporte nos processos de formação dos filmes poliméricos. Foram estudados um total de onze sistemas até que conseguíssemos alcançar um maior controle sobre a síntese, que realizada sob condições amenas, nos forneceu filmes de PPP homogêneos e com uma morfologia, espessura e rugosidade que pudessem ser adequadas à aplicação dos filmes como camadas ativas em dispositivos emissores de luz.

Após a otimização das condições de preparo dos filmes de PPP, partimos para o estudo da síntese do copolímero do *p*-fenileno e pirrol (co-poli-*p*-fenileno-pirrol) (CPPI), inicialmente a partir do uso da *p*-terfenila e, posteriormente, da bifenila como monômeros. Investigamos ainda a influência do uso do tipo de substrato de vidro condutor (ITO) na deposição eletroquímica de filmes de PPP e CPPI a partir da bifenila. Neste estudo, foi analisado o efeito dos eletrodos de ITO

de duas procedências: Delta Co. (EUA) e Asahi Glass Co. (Japão) na espessura e rugosidade dos filmes de PPP e de CPPI depositados eletroquimicamente. Definidos o solvente, monômero, eletrólito de suporte e a procedência do ITO, que seriam mais adequados à síntese dos filmes de PPP e CPPI, prosseguimos com a síntese de um outro copolímero, o CP3MET (co-poli-*p*-fenileno-3-metil tiofeno). Os filmes de PPP, CPPI e CP3MET foram caracterizados por técnicas espectroscópicas (UV-VIS-NIR, PL, FTIR, RAMAN), morfológicas (MEV e AFM) e por voltametria cíclica.

A técnica de voltametria cíclica foi também empregada no preparo dos filmes de PPP, CPPI e CP3MET, já que ela possibilita a obtenção de filmes diretamente sobre a superfície do substrato e o controle de parâmetros de síntese. Assim, pela variação de um parâmetro simples como o número de ciclos de varredura, foi possível ter um maior controle morfológico dos filmes poliméricos e, conseqüentemente, correlacionar a morfologia às suas propriedades ópticas.

4.2 Estudo das condições de síntese dos filmes de poli-*p*-fenileno (PPP)

A síntese eletroquímica dos filmes de PPP por voltametria cíclica requer a aplicação de um potencial de oxidação relativamente alto, devido ao monômero utilizado (bifenila ou *p*-terfenila). Neste caso, é necessária a escolha de solventes e sais de eletrólito que sejam estáveis a relativamente altos potenciais de oxidação. Além disso, sabe-se que as etapas de formação e, conseqüentemente, a resposta

redox dos filmes de PPP, são influenciadas pela baixa nucleofilicidade e pelo alto caráter ácido dos solventes usualmente empregados na síntese eletroquímica, como a acetonitrila, o dicloroetano, carbonato de propileno, dentre outros^{1,2,3,4,5,6}. Desta forma, na escolha do solvente mais adequado para a preparação de filmes de PPP, tanto a nucleofilicidade quanto a acidez do solvente foram consideradas.

Para a síntese eletroquímica dos filmes de PPP em meio de bifenila como monômero, foram testados como solventes a acetonitrila (ACN), dicloroetano (DCE), diclorometano (DCM) e uma mistura de DCE e ácido trifluoroacético (CF₃COOH) todos em presença de perclorato de tetrabutilamônio (TBAClO₄). A formação de filmes de PPP sobre a superfície do eletrodo foi observada somente em meio de acetonitrila, no entanto, esses filmes se mostraram com baixa espessura (cerca de 15 nm) e com propriedades eletroinativas quando em um meio livre de monômero.

Dentre os solventes estudados, a acetonitrila se mostrou a mais adequada para a síntese dos filmes de PPP, pois além de ser polar e com uma alta constante dielétrica (37,5 Debye), características que favorecem a ocorrência de reações de oxidação, ela também possui um alto grau de acidez e uma baixa nucleofilicidade (DN = 14,1), características que são adequadas para a formação de filmes de PPP. Na literatura, Aeiych e Lacaze⁶ observaram que os processos de formação de filmes de PPP por eletro-oxidação do benzeno ou bifenila em meio anidro (concentração de água $\leq 10^{-3}$ mol L⁻¹) são altamente dependentes da acidez do solvente, pois o processo de eletropolimerização se inicia por um radical-cátion

fenila, que é mais reativo em meio ácido. Desta forma, o radical-cátion não reage com o solvente, que também é ácido, mas sim com espécies poliméricas, que possuem valores de basicidade semelhantes às do benzeno ($pK_{BH^+} = -9,2$) e maiores do que os do solvente (ACN, $pK_{BH^+} = -10$).

Selecionado o solvente, partimos para a escolha do monômero mais adequado a síntese. Como a *p*-terfenila apresenta uma estrutura com três anéis benzênicos e não dois, como a bifenila, a sua maior conjugação torna mais fácil e efetiva a reação de oxidação, que ocorre a cerca de +1,3 V *vs* Ag/AgCl. A bifenila oxida a +1,5 V *vs* Ag/AgCl e o benzeno, a +1,9 V *vs* Ag/AgCl. Resultados anteriores^{1-3,6} mostraram que, além de serem eletrossintetizados mais facilmente, os filmes preparados a partir da *p*-terfenila são mais reversíveis em suas respostas de dopagem e desdopagem (redox). Motivados por estes resultados, nosso próximo objetivo foi utilizar a *p*-terfenila como monômero para a eletrossíntese de filmes de PPP.

Os voltamogramas cíclicos obtidos durante a preparação do filme de PPP a partir da bifenila são apresentados na Figura 4.1a. No primeiro ciclo de varredura de potenciais da Figura 4.1a, observa-se um alto valor de densidade de corrente anódica com valor máximo de 9,4 mA cm⁻² próximo ao potencial de +2,0 V *vs* QRE-Ag. Este aumento na densidade de corrente com o aumento do potencial aplicado ao eletrodo está relacionado à contínua oxidação das espécies monoméricas na interface eletrodo/solução.

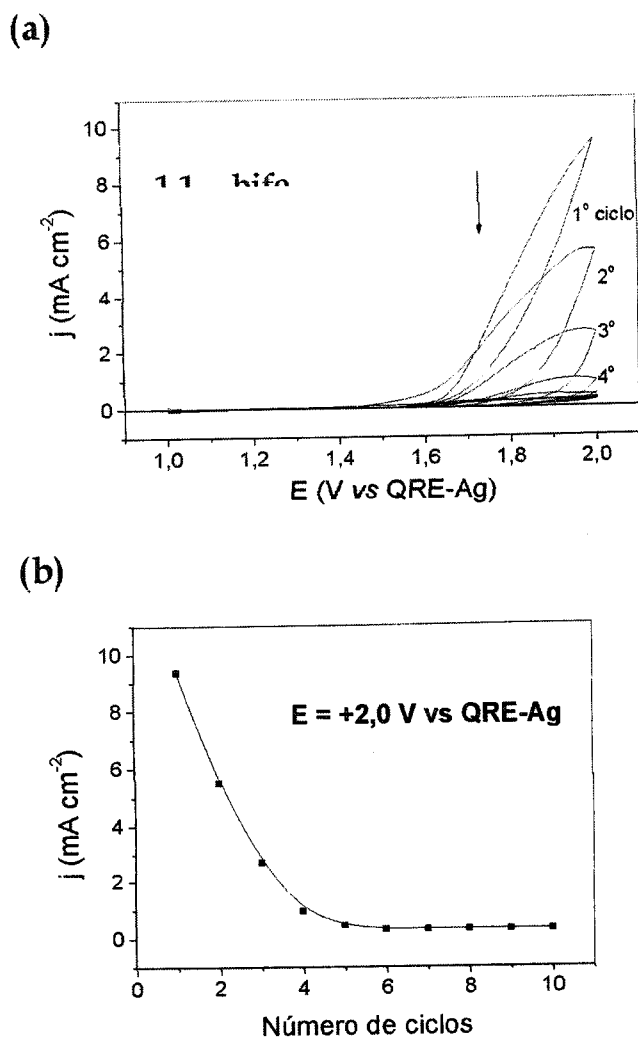


Figura 4.1: (a) Voltamogramas cíclicos do eletrodo de platina em meio de ACN contendo TBAClO₄ (0,1 mol L⁻¹) e bifenila (0,1 mol L⁻¹) a 25 °C, a $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ (b) Variação da corrente para um valor fixo de potencial, $E = +2,0 \text{ vs QRE-Ag}$, versus número de ciclo de varredura de potenciais obtida a partir das curvas voltamétricas correspondentes mostradas em (a).

Com a continuidade das varreduras, a densidade de corrente anódica diminui até o sexto ciclo e assume valores praticamente constantes próximos a 0,33 mA cm⁻², como mostra a Figura 4.1. Este comportamento se deve ao bloqueio da superfície do eletrodo pela formação de um filme de PPP eletroinativo, compacto e de baixa espessura, como já foi observado na literatura⁶ para filmes de PPP

eletrossintetizados a partir da bifenila em meio de nitrometano (NM) contendo um sal de perclorato ($\text{N}(\text{Bu})_4\text{ClO}_4$).

A Figura 4.2 mostra os voltamogramas cíclicos de síntese do PPP a partir do uso da *p*-terfenila onde se observa um par redox com baixa definição na região de +0,4 V vs QRE-Ag.

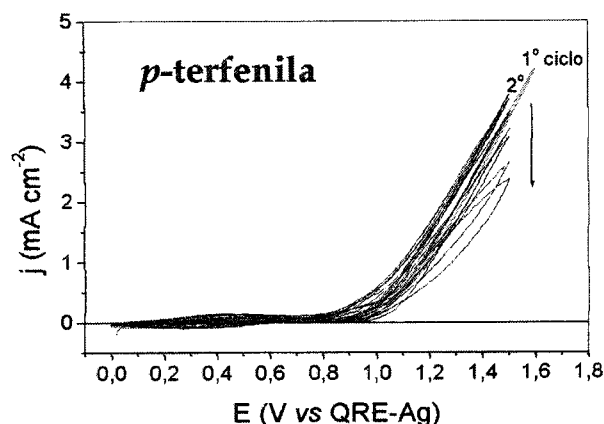


Figura 4.2: Voltamogramas cíclicos do eletrodo de platina em meio de ACN contendo TBAClO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e *p*-terfenila ($0,02 \text{ mol L}^{-1}$) a $80 \text{ }^\circ\text{C}$, a $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Na Figura 4.2 a densidade de corrente na região do par redox aumenta gradualmente com as varreduras sucessivas indicando um aumento na quantidade de espécies eletroativas formadas na interface eletrodo/solução e adsorvidas na superfície do eletrodo. Ao final de dez ciclos de varredura, foi obtido um filme espesso, de coloração marrom clara, uniforme e aderente ao substrato. Para essa síntese, o potencial anódico final foi recuado após o primeiro ciclo de varredura para minimizar a formação de produtos de degradação oxidativa, solúveis ou não

em solução. Para o primeiro ciclo de varredura, foi utilizado o intervalo de potenciais de 0,0 e +1,6 V vs QRE-Ag que foi reduzido para 0,0 e +1,5 V vs QRE-Ag nos ciclos sucessivos.

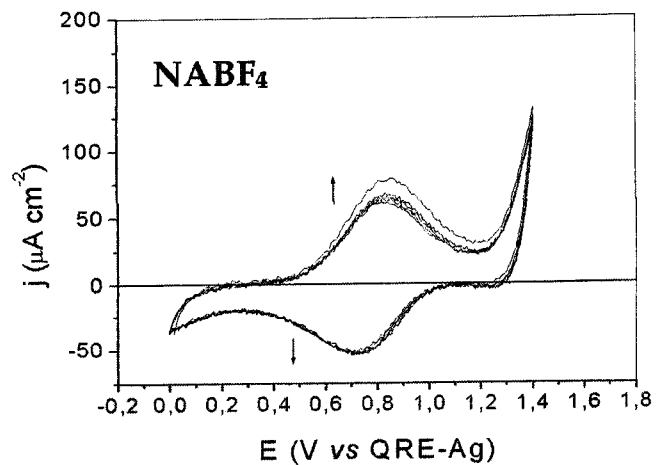
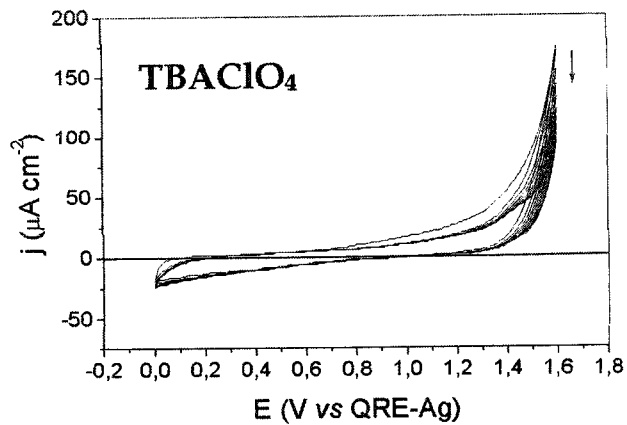
Cabe ressaltar que a *p*-terfenila só pôde ser solubilizada em ACN a 80 °C, em um banho termostatizado. Alguns resultados da literatura^{1,2,3} descreveram que a *p*-terfenila é solúvel em ACN em temperatura ambiente, o que discorda de nossos experimentos.

Nas respostas voltamétricas em uma solução livre de monômero dos filmes de PPP eletrossintetizados a partir da bifenila, Figura 4.1a, e da *p*-terfenila, Figura 4.2, foi evidenciado um comportamento típico de filmes eletroinativos, com nenhum ou baixos valores de densidade de corrente durante as varreduras anódica e catódica.

Um outro parâmetro estudado foi o tipo de ânion do sal de eletrólito, no caso usamos o TBAClO₄ e o tetrafluoroborato de sódio (NaBF₄). O filme de PPP foi facilmente eletrossintetizado no meio contendo NaBF₄. Após os ciclos iniciais, foi possível se observar a presença de um filme de coloração verde escura formado sobre a superfície do substrato. No entanto, com as varreduras sucessivas e, conseqüentemente, com o espessamento do filme, este se despreendeu do substrato, restando somente uma fina camada de filme sobre o substrato. Já no meio contendo TBAClO₄, um filme espesso, com coloração marrom e de melhor aderência ao substrato foi obtido ao final de dez ciclos de varredura.

Filmes de PPP eletrossintetizados sobre eletrodos de Pt a partir da *p*-terfenila em meio de ACN contendo ânions ClO_4^- ou BF_4^- foram obtidos e suas respostas voltamétricas em solução livre de monômero são apresentadas nas Figura 4.3a e b, respectivamente.

(a)



(b)

Figura 4.3: Respostas voltamétricas dos filmes de PPP em uma solução de a) ACN/ TBAClO_4 e b) ACN/ NaBF_4 livres de monômero, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Os filmes foram sintetizados sobre eletrodos de Pt a partir da *p*-terfenila e em meio de ACN/ TBAClO_4 (filme a) e em meio de ACN/ NaBF_4 (filme b).

A Figura 4.3a mostra a resposta voltamétrica de um filme de PPP eletrossintetizado a partir da *p*-terfenila em presença de TBAClO₄ que é tipicamente eletro-inativo. Além disso, a densidade de corrente decaiu com os ciclos sucessivos mostrando a instabilidade do filme no meio estudado.

Um filme de PPP eletroativo foi eletrossintetizado a partir da *p*-terfenila somente em meio de NaBF₄, como mostra a Figura 4.3b. Neste caso, observa-se o aparecimento de um par redox na região de +0,8 e +0,7 V *vs* QRE-Ag, que é característico da resposta redox do filme de PPP em meio de ACN. Esses resultados indicam que o filme de PPP preparado em meio de *p*-terfenila e NaBF₄ pode apresentar uma estrutura química mais conjugada, o que já foi relatado na literatura⁶ para filmes de PPP eletrossintetizados a partir da bifenila (0,1 mol L⁻¹) em meio de nitrometano e um sal de tetrafluorborato (N(Bu)₄BF₄).

Aeiyaç e Lacaze⁶ realizaram a síntese do PPP em presença de um outro sal com ânion flúor, N(Bu)₄PF₆ e também, neste caso, observaram a formação de um filme com uma resposta tipicamente eletroativa. Para filmes de PPP eletrossintetizados em meio de ânions ClO₄⁻ e BF₄⁻ foi observada uma diferença morfológica importante. Os filmes de PPP sintetizados em meio de N(Bu)₄ClO₄ apresentaram-se com uma superfície bastante homogênea e compacta quando analisados por microscopia eletrônica de varredura. Já os filmes de PPP sintetizados em meio de BF₄⁻ ou PF₆⁻ [N(Bu)₄BF₄ ou N(Bu)₄PF₆] apresentaram-se com uma morfologia porosa constituída por agregados de tamanhos de 5-10 µm. Segundo os autores⁶, como o ânion ClO₄⁻ é mais facilmente oxidado do que os

ânions BF_4^- e PF_6^- , esta diferença morfológica dos filmes preparados nesses dois meios deve-se à forte adsorção dos íons ClO_4^- na superfície do eletrodo ao atingir o potencial de oxidação do monômero (próximo a +2,0 V *vs* Ag/AgCl). A monocamada formada pelos íons ClO_4^- pode favorecer o crescimento epitaxial do polímero sobre a superfície do eletrodo, o que origina um filme fino e bastante compacto. Filmes de PPP homogêneos e bastante compactos foram também obtidos quando a eletrossíntese foi realizada em meio de SO_2 líquido em presença de ânions perclorato⁷.

Em nossos estudos preliminares, a ACN, a *p*-terfenila e o TBAClO_4 foram escolhidos como os melhores solventes, monômero e sal de eletrólito para o preparo de filmes de PPP, uma vez que nos possibilitou a síntese de filmes mais espessos, homogêneos e aderentes ao substrato. Desta forma, adotamos o sistema ACN/ TBAClO_4 e *p*-terfenila como uma rotina inicial para a eletrossíntese de filmes de PPP. Posteriormente, usamos a *p*-terfenila na eletrossíntese do copolímero de *p*-fenileno-pirrol. Esses resultados serão descritos a seguir.

4.3 Eletrossíntese do copolímero *p*-fenileno-pirrol (CPPI) a partir da *p*-terfenila

Fixadas as condições de eletrossíntese dos filmes de PPP, partimos em busca das melhores condições de síntese do copolímero *p*-fenileno-pirrol, o qual denominamos CPPI. A copolimerização foi proposta como uma alternativa de se

obter mais facilmente um derivado do PPP, com uma possível melhora de suas propriedades luminescentes em um limite maior de sua típica região espectral de emissão.

Os filmes de CPPI foram sintetizados por via eletroquímica pelas técnicas de cronoamperometria e voltametria cíclica em meio de ACN/TBAClO₄ contendo *p*-terfenila (0,02 mol L⁻¹) e pirrol (0,01 mol L⁻¹) como co-mônômeros. O substrato utilizado inicialmente foi a Pt e a varredura de potenciais foi restrita aos valores de potenciais anódicos finais de +1,0 a + 1,1 V *vs* QRE-Ag, já que o pirrol sofre oxidação em um potencial mais negativo (+1,0 V *vs* QRE-Ag) do que a *p*-terfenila (+2,0 V *vs* QRE-Ag).

A Figura 4.4a mostra os voltamogramas cíclicos obtidos durante a preparação dos filmes de CPPI em meio de ACN/TBAClO₄ a uma razão molar 2:1 *p*-terfenila:pirrol. A presença do pirrol no meio reacional promoveu um aumento na densidade de corrente com as varreduras sucessivas para o processo de oxidação definido em +1,0 V *vs* QRE-Ag, diferentemente do que foi observado nos voltamogramas cíclicos durante a eletrossíntese do PPP, para o processo de oxidação em +1,5 V *vs* QRE-Ag, mostrado previamente na Figura 4.4b.

O filme de CPPI obtido em meio de ACN/TBAClO₄ sobre o substrato de Pt apresentou uma coloração verde escura semelhante à coloração do filme de PPI, no entanto, ele se mostrou mais espesso e homogêneo a olho nu quando comparado aos seus homopolímeros, PPP e PPI. O filme de CPPI foi caracterizado pela técnica de voltametria cíclica na solução livre de monômero sendo que, embora tivesse

apresentado uma resposta tipicamente eletroativa na primeira varredura de potenciais, a densidade de corrente no voltamograma aumentou continuamente com as varreduras sucessivas até ser observada a resposta característica do homopolímero, PPI, conforme

Figura 4.4b. A resposta eletroquímica do filme de CPPI se estabilizou por volta do 37º ciclo de varredura e mostrou-se estável com os ciclos sucessivos.

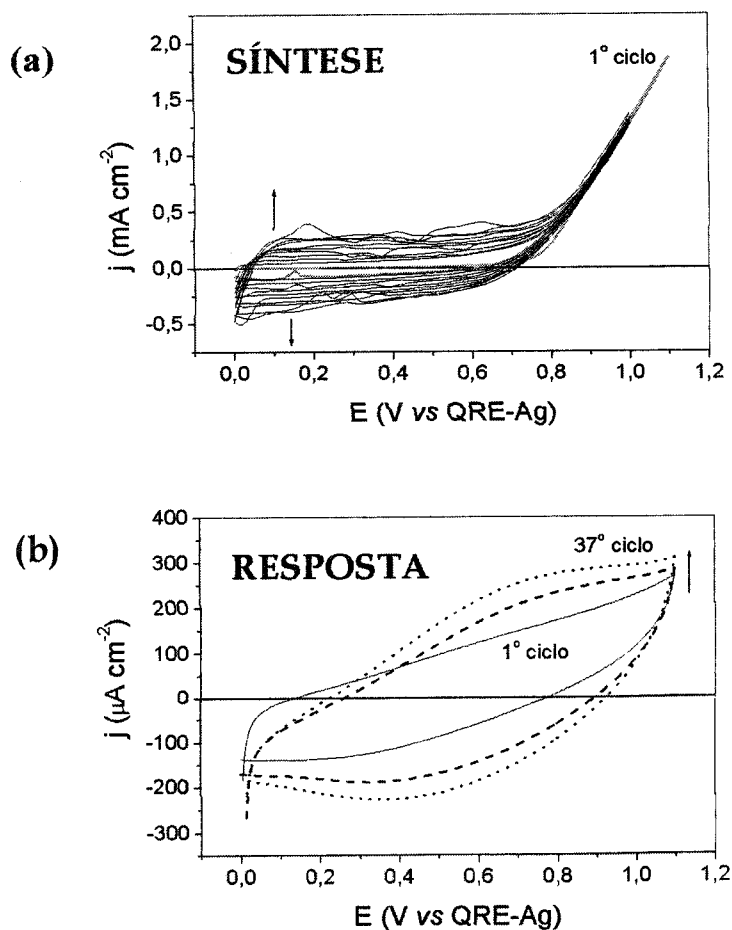


Figura 4.4: a) Voltamogramas cíclicos durante a preparação de um filme de CPPI em meio de ACN/TBAClO_4 ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) e monômeros *p*-terfenila ($0,02 \text{ mol L}^{-1}$) e pirrol ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) sobre um eletrodo de Pt a $80 \text{ }^\circ\text{C}$. b) Resposta voltamétrica do filme de CPPI (obtido em (a)) em uma solução de ACN/TBAClO_4 livre de monômero, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

O filme de CPPI foi também eletrossintetizado pelo uso da técnica de cronoamperometria. Neste caso, ao invés de uma rampa de potenciais, aplica-se ao eletrodo de trabalho um potencial constante sob um determinado tempo. Para o caso do CPPI, aplicou-se um potencial de +1,4 V *vs* QRE-Ag durante 10 minutos. No entanto, ao compararmos as respostas voltamétricas na solução livre de monômero dos filmes de CPPI obtidos pelas técnicas de cronoamperometria e voltametria cíclica, observamos maiores valores de densidade de corrente nas regiões anódica e catódica para o filme obtido por voltametria. Desta forma, também para o caso do filme de CPPI, a técnica de voltametria cíclica de potenciais foi a escolhida para a eletrossíntese.

4.4 Eletrossíntese do copolímero p-fenileno-pirrol (CPPI) e p-fenileno-3-metiltiofeno (CP3MET) a partir da bifenila

Nesta etapa do trabalho, nosso objetivo foi o de encontrar condições adequadas para a obtenção de filmes de PPP e CPPI sintetizados eletroquimicamente em temperatura ambiente. Para isso, voltamos a trabalhar com a bifenila, que solubiliza facilmente em ACN. Novos testes foram feitos para se obter mais facilmente filmes com boa eletroatividade. Após repetidas sínteses, observamos que a variação da umidade atmosférica (em dias úmidos e em dias secos e quentes) afetava diretamente a qualidade dos filmes e a reprodutibilidade das medidas. Desta forma, os filmes de PPP, CPPI e posteriormente, de

copolímeros *p*-fenileno-3-metiltofeno, CP3MET, foram eletrossintetizados, sendo a célula eletroquímica posicionada dentro de uma caixa seca com atmosfera e umidade controladas em temperatura ambiente (25 °C) e sobre eletrodos de ITO. Além disso, o solvente, o monômero e o eletrólito foram secos e armazenados em um dessecador sob vácuo até o momento da síntese para que pudéssemos aumentar a eficiência de síntese e melhor controlar os parâmetros experimentais. Para efeito de comparação, os filmes de PPP, CPPI e CP3MET foram eletrossintetizados fora da caixa seca e, portanto, sem o tratamento de secagem, o qual denominaremos Rota I, e dentro da caixa seca e, portanto, com o tratamento de secagem (Rota II).

Na Figura 4.5a, observa-se nos voltamogramas obtidos durante a polimerização da bifenila pela Rota I uma diminuição da densidade de corrente na região de +2,0 V *vs* QRE-Ag com os ciclos sucessivos. Este efeito pode ser atribuído à presença de água residual no meio de síntese do filme de PPP em ACN. O caráter nucleofílico da água, resultante dos dois pares de elétrons livres presentes no átomo de oxigênio, permite com que a água reaja com o radical-cátion assim que ele é formado. Isso faz com que haja uma diminuição da velocidade de polimerização e de crescimento do filme, resultando em uma queda dos valores de densidade de corrente com os ciclos sucessivos, como mostra o comportamento de E_1 (potencial em +2,0 V *vs* QRE-Ag) na Figura 4.5b.

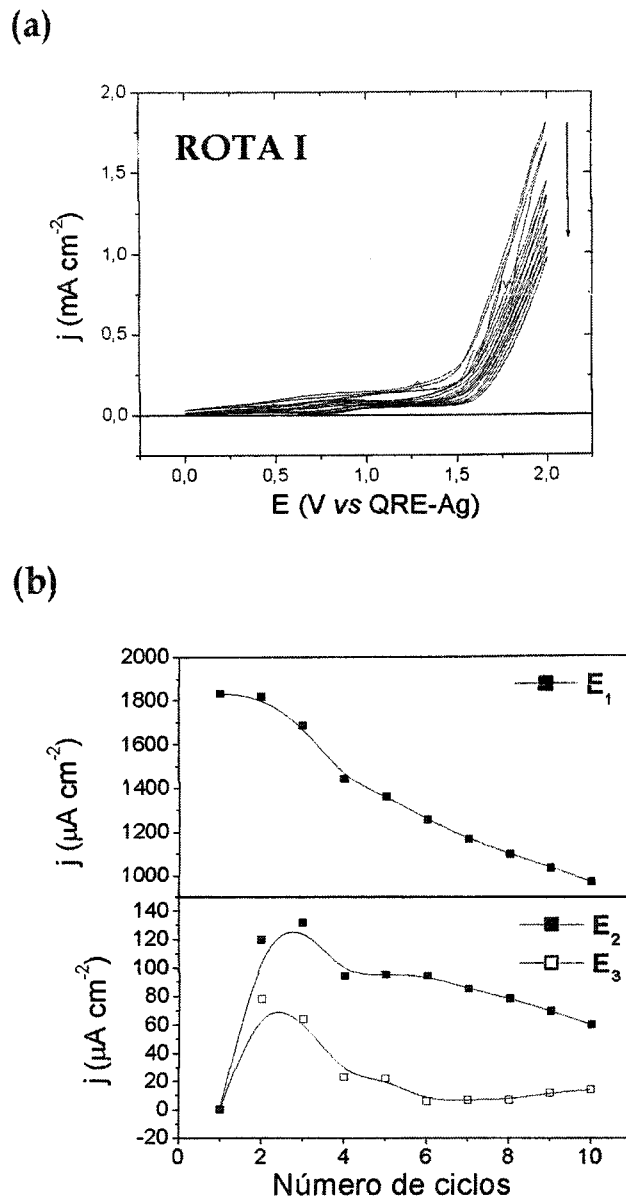


Figura 4.5: (a) Voltamogramas cíclicos do eletrodo de ITO em meio de ACN, TBAClO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e bifênila ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, síntese realizada pela Rota I. (b) Variações de j_{oxid} e j_{red} a um valor fixo de potencial versus número de ciclo de varredura de potenciais obtidos a partir das curvas voltamétricas correspondentes em $E_1 = +2,0 \text{ V}$, $E_2 = +0,87 \text{ V}$ e em $E_3 = +0,70 \text{ V vs QRE-Ag}$.

O efeito da água residual no meio de síntese durante a formação de filmes de PPP sintetizados eletroquimicamente em meio de nitrometano (NM) ou DCM foi investigado por Aeiyaç e Lacaze⁶. Nenhum filme de PPP foi obtido sobre a superfície do eletrodo ao realizar a síntese a partir do benzeno em meio de DCM ou NM contendo uma concentração de aproximadamente 10^{-2} mol L⁻¹ de água residual. Além do ataque nucleofílico da água sobre o radical-cátion do benzeno, os autores consideraram uma segunda hipótese ao se utilizar eletrodos de Pt. Pode ocorrer a oxidação da água na superfície da Pt levando à formação de óxidos de Pt, o que torna a superfície do eletrodo básica e inibe assim a adsorção do polímero. Na literatura, um filme de PPP com propriedades eletroativas foi eletrossintetizado em meio de DCM somente quando a concentração de água residual no solvente foi inferior a 10^{-3} mol L⁻¹, conseguida após tratamento do solvente com peneira molecular ativada (4 Å)⁶.

Em nossos estudos, mesmo com a queda dos valores de densidade de corrente com os ciclos sucessivos, houve a formação de um filme de PPP fino, compacto e com coloração marrom clara sobre ITO, ao final de 10 ciclos de varredura.

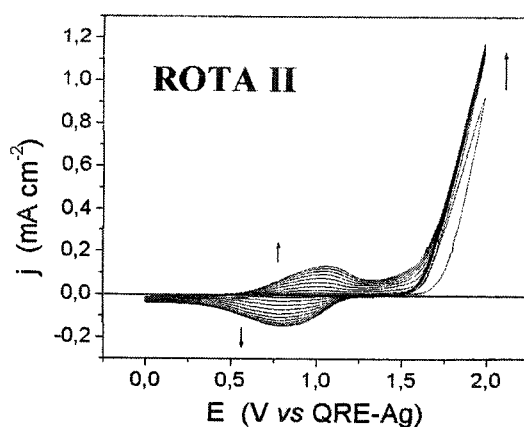
Ainda na Figura 4.5a, observa-se um par redox de baixa definição na região de +0,87 e +0,70 V *vs* QRE-Ag, E₂ e E₃, respectivamente. A densidade de corrente deste par redox aumenta até um ponto máximo na segunda varredura de potenciais e depois decai até o quarto ciclo, como mostra a Figura 4.5b. Durante o

processo de síntese, observou-se uma transição electrocrômica do filme de marrom-claro, correspondente ao estado neutro do polímero (PPP), em torno de 0,0 V *vs* QRE-Ag, para azul, correspondente ao estado dopado do PPP, em potenciais próximos a +2,0 V *vs* QRE-Ag.

Na Figura 4.6a, observa-se, nos voltamogramas durante a polimerização da bifenila pela Rota II, um aumento da densidade de corrente com os ciclos sucessivos na região de +2,0 V *vs* QRE-Ag. Os valores de densidade de corrente observados foram menores do que os obtidos para o mesmo processo de oxidação ($E_1 = +2,0$ V *vs* QRE-Ag) pela Rota I, Figura 4.5a. Em contrapartida, quando a Rota II foi empregada, foi observado um aumento da densidade de corrente no potencial E_1 , Figura 4.6b, que pode ser atribuído à ausência de água residual no meio, favorecendo a reação de polimerização e, conseqüentemente, o espessamento do filme de PPP.

Ainda na Figura 4.6a, observa-se um par redox bem definido na região de +1,0 e +0,80 V *vs* QRE-Ag (E_2 e E_3). Com as varreduras sucessivas, os valores de densidade de corrente nos valores de potenciais E_2 e E_3 aumentam na mesma proporção, tanto na varredura anódica quanto catódica, Figura 4.6b. Durante o processo de síntese, observou-se uma transição electrocrômica do filme de PPP de marrom-claro, correspondente ao estado neutro do polímero, em torno de 0,0 V *vs* QRE-Ag, para azul, correspondente ao estado dopado do PPP, em potenciais próximos a +2,0 V *vs* QRE-Ag.

(a)



(b)

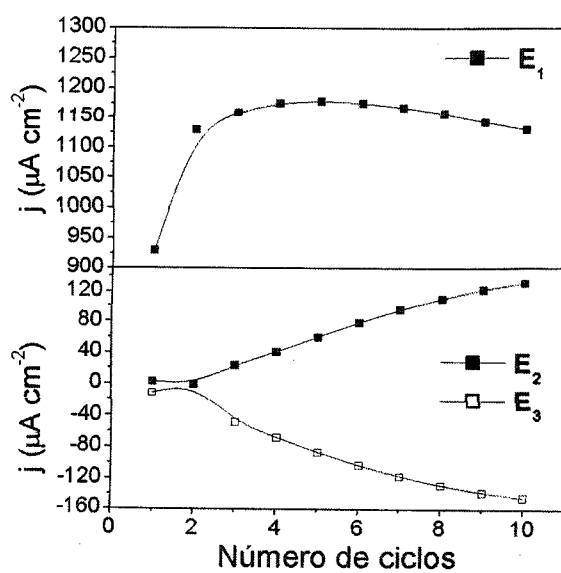


Figura 4.6: (a) Voltamogramas cíclicos do eletrodo de ITO em meio de ACN, TBAClO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e bifenila ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) a 25°C e $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, síntese realizada pela Rota II. (b) Variações de j_{oxid} e j_{red} a um valor fixo de potencial versus número de ciclo de varredura de potenciais obtidos a partir das curvas voltamétricas correspondentes em $E_1 = +2,0 \text{ V}$, $E_2 = +1,0 \text{ V}$ e $E_3 = +0,8 \text{ V vs QRE-Ag}$.

A análise dos voltamogramas cíclicos obtidos durante a preparação dos filmes de PPP pela Rota I e II, Figura 4.5a e 4.6a, ainda nos fornecem algumas

informações adicionais. O voltamograma de síntese do PPP pela Rota I apresenta uma inclinação na região de 0,0 a +1,5 V *vs* QRE-Ag, fugindo do zero de corrente, não observada nos voltamogramas durante a preparação do filme de PPP pela Rota II.

Ainda na análise das Figuras 4.5a e 4.6a, pode-se observar que o potencial de oxidação da bifênica é de +1,56 V *vs* QRE-Ag na Rota I e de +1,75 V *vs* QRE-Ag na Rota II. Esta diferença de potencial de cerca de 200 mV pode ser atribuída à formação de um complexo- π entre o monômero e a água residual presente no meio de síntese (Rota I). Um baixo potencial de oxidação também foi relatado na literatura para o benzeno quando uma microemulsão de benzeno e H₂SO₄ foi utilizada como meio de síntese para o PPP^{8,9}. Segundo os autores isto se deve à forte interação entre o próton, proveniente do ácido, e o benzeno, formando um complexo- π menos estável do que o monômero neutro (benzeno) e que por isso, oxida-se mais facilmente.

Os voltamogramas cíclicos de formação do copolímero *p*-fenileno-pirrol (CPPI), na razão molar 1:1, obtidos pela Rota I, são mostrados na Figura 4.7a. Os valores de densidade de corrente para cada processo redox definido nestes voltamogramas foram obtidos em função do número de ciclos de varredura e são apresentados na Figura 4.7b.

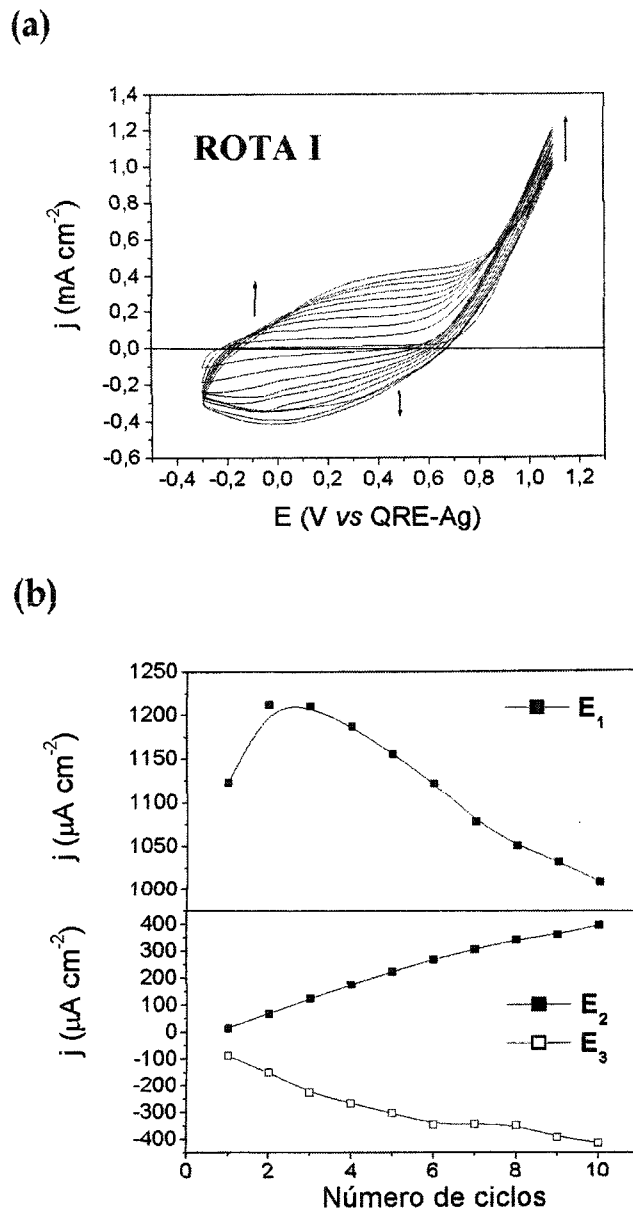


Figura 4.7: (a) Voltamogramas cíclicos do eletrodo de ITO em meio de ACN, TBAClO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e bifênila ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) e pirrol ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) a 25°C e $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, síntese realizada pela Rota I. (b) Variações de j_{oxid} e j_{red} para um valor fixo de potencial versus número de ciclo de varredura de potenciais obtidos a partir das curvas voltamétricas correspondentes em $E_1 = +1,1 \text{ V}$, $E_2 = +0,4 \text{ V}$ e $E_3 = +0,0 \text{ V vs QRE-Ag}$.

Na Figura 4.7a, observa-se o processo de oxidação da bifênila no potencial $+1,1 \text{ V vs QRE-Ag}$ (E_1), que tem os seus valores de densidade de corrente

aumentados até o 3º ciclo de varredura de potenciais, quando decaem até o 10º ciclo, Figura 4.7b, e se observa um comportamento semelhante ao observado para o filme de PPP eletrossintetizado pela Rota I, Figura 4.5b. Este comportamento pode indicar uma oxidação preferencial do pirrol nos estágios iniciais de formação do filme para, em seguida, haver o acoplamento com a bifenila neutra.

A partir do 4º ciclo de varredura de potenciais, ocorre uma diminuição da densidade de corrente no processo em +1,1 V *vs* QRE-Ag pela influência, desfavorável da água residual sobre a formação do filme de PPP em ACN, conforme discutido para a Figura 4.5b.

Ainda na Figura 4.7a, há a definição de um par redox largo na região de +0,4 e +0,0 V *vs* QRE-Ag (E_2 e E_3), cujos valores de densidade de corrente anódica e catódica aumentam na mesma proporção com os ciclos sucessivos, Figura 4.7b, confirmando o efeito da presença da água residual no processo de oxidação do pirrol e, conseqüentemente, do filme de CPPI.

O aumento da densidade de corrente nos ciclos iniciais do processo de formação do filme de CPPI pela Rota I pode ser atribuído à influência favorável que a água residual exerce na polimerização do PPI. Sabe-se que a presença de uma pequena quantidade de água no meio de síntese do PPI tem um papel favorável no processo de formação do PPI em meio de ACN^{10,11,12,13} levando a uma melhora de suas propriedades, tais como aderência ao eletrodo, qualidade superficial, bem como de sua morfologia^{12,13}. Downard e Fletcher¹⁰ observaram que a presença de cerca de 0,1 mol L⁻¹ de água em meio de ACN durante a

polimerização eletroquímica do pirrol promovia um aumento na velocidade de nucleação do polipirrol e favorecia a formação de filmes de boa qualidade superficial. Esse efeito foi explicado pela diminuição da solubilidade dos oligômeros formados na interface eletrodo/solução em presença de água. Sendo menos solúveis, há a adsorção rápida dessas espécies oligoméricas na superfície do eletrodo e o conseqüente crescimento do filme sobre o substrato. Para concentrações acima de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, os autores propuseram que os processos de nucleação e de crescimento de núcleos sobre a superfície do eletrodo competem com o processo de formação de produtos solúveis (oligômeros) levando à formação de filmes de baixa qualidade.

A Figura 4.8a mostra os voltamogramas cíclicos obtidos durante a polimerização do par de co-monômeros bifenila-pirrol (1:1) pela Rota II. Na região de potenciais em $+1,1 \text{ V vs QRE-Ag (E}_1)$, observa-se no 1º ciclo de varredura um aumento mais pronunciado no valor de densidade de corrente, sendo mais discreto com os ciclos sucessivos, Figura 4.8b, assumindo um comportamento semelhante ao observado ao filme de PPP eletrossintetizado pela Rota II, Figura 4.6b.

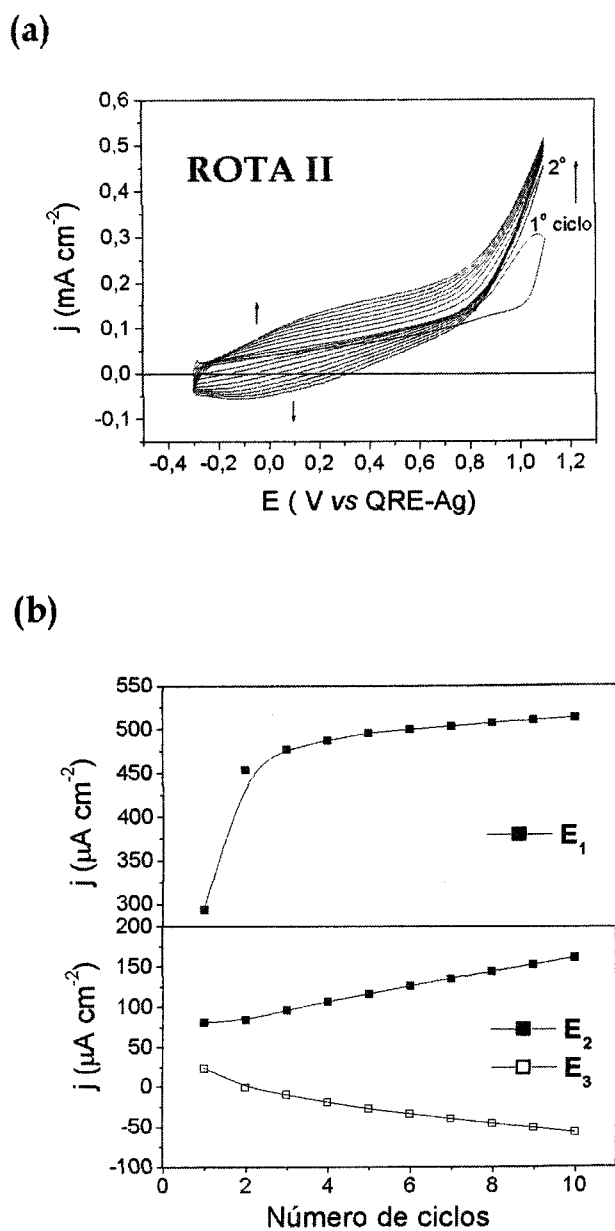


Figura 4.8: (a) Voltamogramas cíclicos do eletrodo de ITO em meio de ACN, TBAClO₄ (0,1 mol L⁻¹) e bifenila (0,01 mol L⁻¹) e pirrol (0,01 mol L⁻¹) a 25 °C e $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, síntese realizada pela Rota II. (b) Variações de j_{oxid} e j_{red} para um valor fixo de potencial versus número de ciclo de varredura de potenciais obtidos a partir das curvas voltamétricas correspondentes $E_1 = +1,1 \text{ V}$, $E_2 = +0,4 \text{ V}$ e $E_3 = +0,0 \text{ V vs QRE-Ag}$.

Ainda na Figura 4.8a, observa-se um par redox largo na mesma região observada para o CPPI eletrossintetizado pela Rota I, +0,4 e +0,0 V *vs* QRE-Ag (E_2 e E_3), cujos valores de densidade de corrente anódica e catódica aumentam na mesma proporção, Figura 4.8b.

Através dos voltamogramas do primeiro ciclo de varredura para o processo de formação do copolímero *p*-fenileno-pirrol (CPPI), na razão molar 1:1, Figuras 4.7a e 4.8a, foi possível obter o potencial de oxidação dos co-monômeros bifenilapirrol como sendo +0,78 V *vs* QRE-Ag, Rota I, e +0,81 V *vs* QRE-Ag, Rota II, o que mostra ser uma diferença desprezível, ao contrário do que foi observado para o processo de formação do PPP pelas Rotas I e II ($\Delta E = 200$ mV).

Durante a eletrossíntese do filme CPPI, foram também observadas transições electrocromicas. Em seu estado neutro, atingido em potencias próximos a -0,3 V *vs* QRE-Ag, o filme apresentou uma coloração cinza e que variava para azul, no estado dopado, em um potencial próximo a +1,1 V *vs* QRE-Ag.

Para a formação de filmes de CPPI, outras razões molares (2:1, 10:1, 10:3, 10:6 e 10:8 bifenila:pirrol) foram também estudadas, sendo que os voltamogramas sempre mostravam que o comportamento predominante era o característico do processo de formação do homopolímero do pirrol, mesmo quando a razão molar 10:1 bifenila:pirrol era a utilizada.

A seguir são apresentados os voltamogramas cíclicos de crescimento do copolímero de *p*-fenileno-3-metiltiofeno (CP3MET) obtidos pela Rota I e II, Figura 4.9 e 4.10 respectivamente.

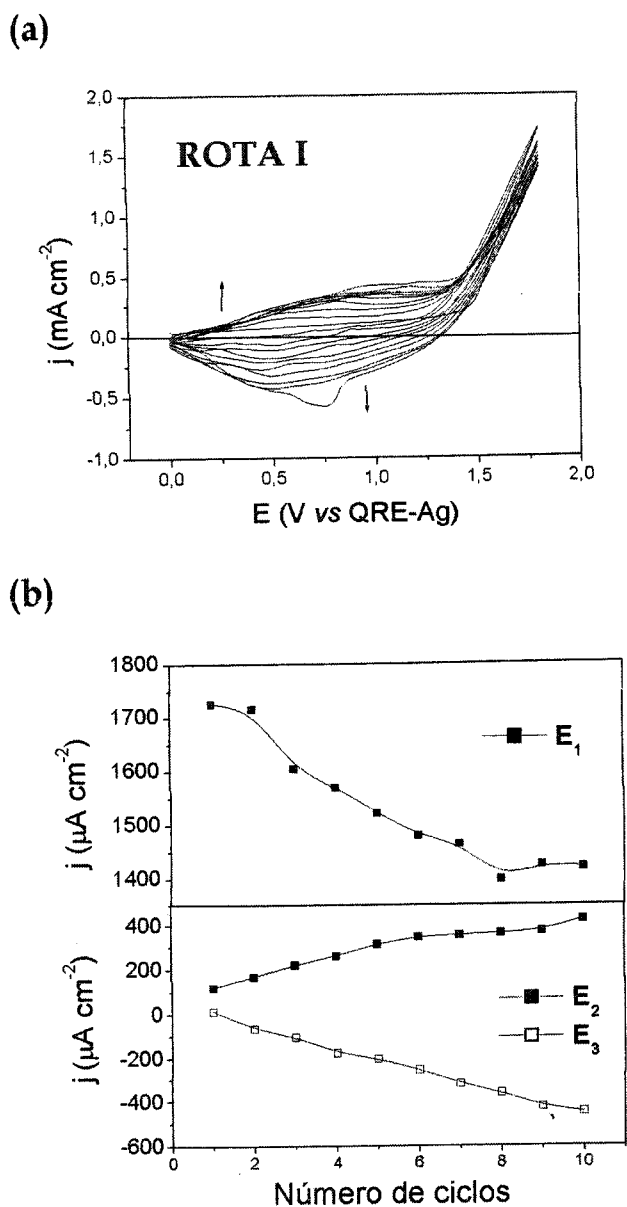


Figura 4.9: (a) Voltamogramas cíclicos do eletrodo de ITO em meio de ACN, TBAClO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e bifênila ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$) e 3-metiltiofeno ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) a 25°C e $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, síntese realizada pela Rota I. (b) Variações de j_{oxid} e j_{red} para um valor fixo de potencial versus número de ciclo de varredura de potenciais obtidos a partir das curvas voltamétricas correspondentes $E_1 = +1,8 \text{ V}$, $E_2 = +1,0 \text{ V}$ e $E_3 = +0,51 \text{ V vs QRE-Ag}$.

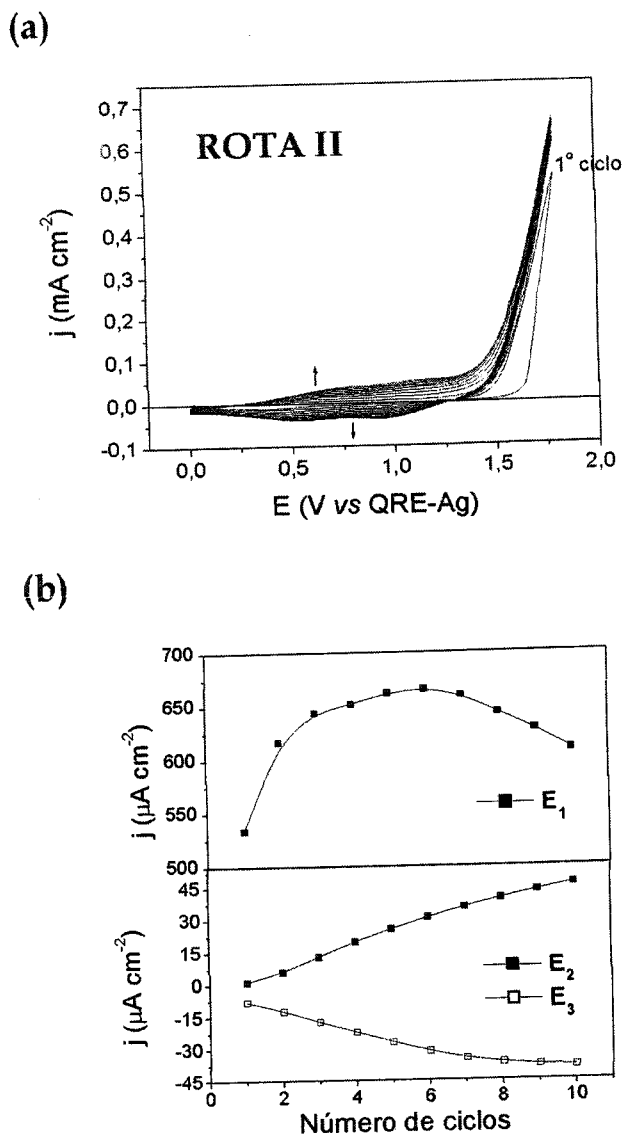


Figura 4.10: (a) Voltamogramas cíclicos do eletrodo de ITO em meio de ACN, TBAClO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e bifenila ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$) e 3-metiltiofeno ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) a 25°C e $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, síntese realizada pela Rota II. (b) Variações de j_{oxid} e j_{red} para um valor fixo de potencial versus número de ciclo de varredura de potenciais obtidos a partir das curvas voltamétricas correspondentes $E_1 = +1,8 \text{ V}$, $E_2 = +1,0 \text{ V}$ e $E_3 = +0,51 \text{ V vs QRE-Ag}$.

Na Figura 4.9a, observa-se os voltamogramas cíclicos de crescimento do filme de CP3MET pela Rota I. Um processo de oxidação foi observado em $+1,8 \text{ V vs}$

QRE-Ag (E_1), característico da oxidação dos co-monômeros bifenila-3-metiltofeno, no entanto, os valores de densidade de corrente para este processo decaíram continuamente com as ciclagens sucessivas até o 10º ciclo, como foi também observado para E_1 durante a formação do filme de PPP, Figura 4.5b.

Ainda na Figura 4.9a, observa-se um par redox alargado na região de +1,0 e +0,51 V *vs* QRE-Ag (E_2 e E_3), que é característico da resposta do filme de CP3MET. Com as ciclagens sucessivas, os valores de densidade de corrente deste par redox aumentaram continuamente, mostrando um espessamento do filme formado.

A Figura 4.10a apresenta os voltamogramas de crescimento do filme de CP3MET, eletrossintetizado pela Rota II. Nesta Figura, observa-se que os valores de densidade de corrente (para os potenciais em $E_1 = +1,8$ V, $E_2 = +1,0$ V e $E_3 = +0,51$ V *vs* QRE-Ag) são inferiores aos observados durante o preparo do filme de CP3MET eletrossintetizado pela Rota I, Figura 4.9a. Provavelmente, esta diminuição nos valores de densidade de corrente se deve à ausência de água residual no solvente. Barsch e Beck¹⁴ estudaram o processo de superoxidação anódica de filmes de politiofeno (PTIO) em ACN úmida e mostraram que uma quantidade de cerca 2 mMol L⁻¹ na ACN já é suficiente para promover a superoxidação do PTIO. Para concentrações superiores a esta (1-10 mol L⁻¹) pode ocorrer a quebra de ligações C-C da cadeia polimérica, além da formação de grupos -COOH terminais.

Ainda na Figura 4.10a, observa-se no primeiro ciclo de varredura de potenciais uma laçada no potencial de +1,2 V *vs* QRE-Ag, que é característico do

processo de nucleação do filme sobre a superfície do eletrodo¹⁴. Neste caso, a área eletroativa do eletrodo aumenta rapidamente com a oxidação do monômero, indicando que o valor de E_{final} , neste caso $+1,8\text{ V vs QRE-Ag}$, não é suficientemente alto para definir um pico anódico, mas é suficientemente alto promover o crescimento do filme, conforme pode-se observar pelo aumento da densidade de corrente em função dos números de ciclos para os processos redox (E_2 e E_3) do CP3MET, Figura 4.10b.

Os filmes de CP3MET obtidos pelas Rotas I e II também apresentaram mudança de coloração em função do potencial aplicado, conforme foi observado para os filmes de PPP e CPPI. A coloração do filme de CP3MET variou de marrom-avermelhado, no estado neutro, em torno de $0,0\text{ V vs QRE-Ag}$, para azul, no estado dopado, em potenciais próximos a $+1,8\text{ V vs QRE-Ag}$. Diferentemente do homopolímero, P3MET, o filme de CP3MET conservava a sua coloração azulada somente por poucos minutos após ser retirado da solução.

Apesar das semelhanças nas curvas voltamétricas durante o preparo dos filmes CP3MET pelas Rotas I e II, os filmes obtidos pela Rota II mostraram-se muito mais homogêneos e aderentes.

A Figura 4.11 apresenta as fotos dos filmes de homopolímeros (PPP, PPI e P3MET) e de copolímeros (CPPI e CP3MET) eletrodepositados sobre ITO, com 10 ciclos de varredura pela Rota II. Nessas fotos observa-se as suas características de homogeneidade, espessura e as suas diferentes cores sob o mesmo potencial final de varredura aplicado.

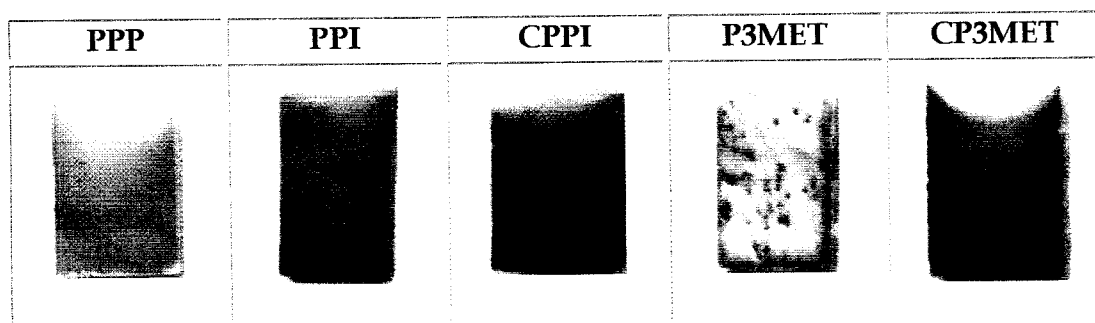


Figura 4.11: Fotos dos filmes de homopolímeros e copolímeros eletrossintetizados, com 10 ciclos de varredura sobre eletrodos de ITO.

Na Figura 4.11, pode-se observar que o filme de CPPI apresenta uma coloração mais escura e é visivelmente mais espesso do que o filme de PPI obtido com o mesmo número de ciclos. Uma diferença marcante pode ser observada ao comparar os filmes de P3MET e CP3MET: para o caso do homopolímero, o filme não foi depositado homogêneo sobre o substrato de ITO, ao contrário, o copolímero, era homogêneo e visivelmente mais espesso e aderente ao ITO.

Ao final desta etapa de estudos, pode-se concluir que a Rota II é um método eficiente quando é possível se alcançar um maior controle sobre a síntese, que realizada sob condições amenas, fornece filmes de PPP, CPPI e CP3MET visivelmente espessos, homogêneos e aderentes ao substrato ITO.

4.5 Caracterização voltamétrica dos filmes de homopolímeros e copolímeros

Neste item, apresentamos as respostas voltamétricas dos filmes de homopolímeros (PPP, PPI, P3MET) e de seus copolímeros (CPPI e CP3MET) em

uma solução de eletrólito de suporte livre de monômero. Estes filmes foram eletrossintetizados sobre eletrodos de ITO pelas Rotas I e II.

Sabe-se que a resposta eletroquímica dos filmes de PPP pode diferir de acordo com o método e as condições de síntese empregadas, que originam variações na estrutura, condutividade, comprimento da cadeia e na morfologia dos filmes formados¹⁵.

Na Figura 4.12a, a resposta eletroquímica do filme de PPP eletrossintetizado sobre ITO pela Rota I não mostra a definição de um par redox que possa caracterizar uma resposta eletroativa. Ao contrário, há uma diminuição da densidade de corrente com os ciclos sucessivos a partir de + 1,4 V *vs* QRE-Ag, devido a uma instabilidade do filme no meio e que pode provocar perda de material adsorvido para a solução.

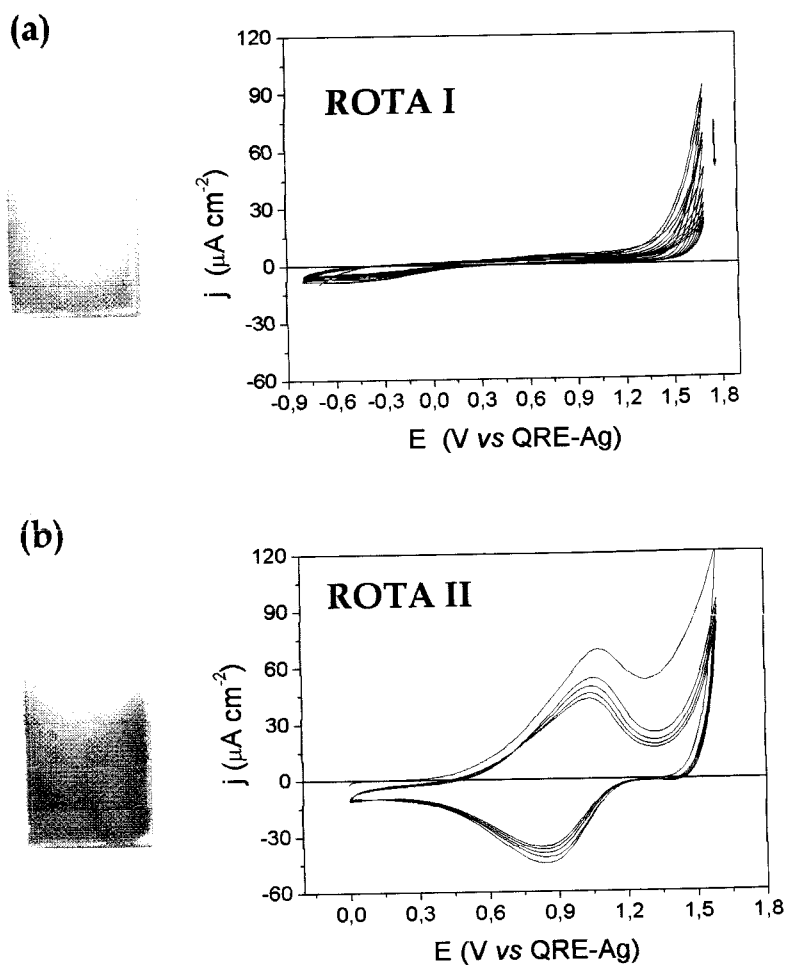


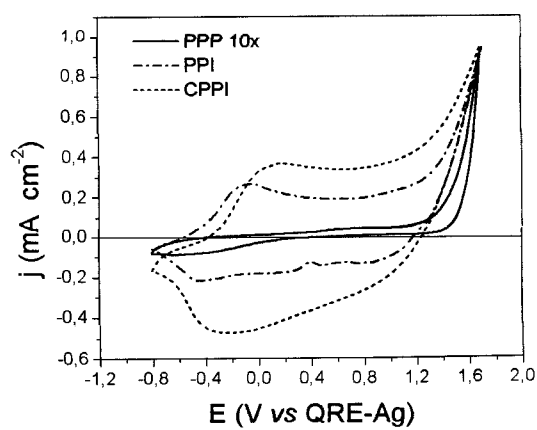
Figura 4.12: Fotos e respostas voltamétricas dos filmes de PPP eletrossintetizados sobre ITO pela Rotas: (a) I e (b) II obtidas em meio de ACN contendo TBAClO_4 ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) (livre de monômero) a $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Os dois filmes foram eletrossintetizados com 10 ciclos de varredura de potenciais.

Já na resposta eletroquímica do filme de PPP obtido pela Rota II, Figura 4.12b, evidencia-se o aparecimento de um par redox bem definido com valores de E_{oxi} e E_{red} em torno de +1,1 e +0,85 V *vs* QRE-Ag, respectivamente, e que são característicos do processo redox de um filme eletroativo depositado sobre a superfície do eletrodo.

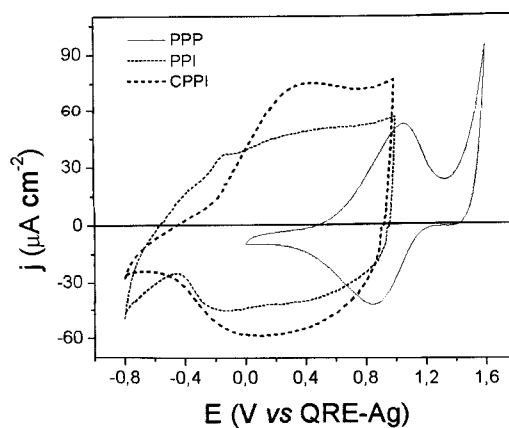
Para efeito de comparação, foram obtidas também as respostas voltamétricas dos filmes de polipirrol (PPI) eletrossintetizados sobre ITO pelas Rotas I e II. As respostas desses filmes foram comparadas às do filme de PPP e de seu copolímero, CPPI, e são mostradas na Figura 4.13.

Nas Figuras 4.13a e 4.13b, observa-se que, assim como nos voltamogramas de crescimento, sessão 4.3, o comportamento voltamétrico do filme de CPPI é bastante semelhante ao do homopolímero de pirrol (PPI). No entanto, o filme de CPPI obtido pela Rota II, quando comparado ao filmes obtidos pela Rota I, apresenta uma resposta de densidade de corrente melhor definida, Figura 4.13 b, porém, com menores valores, que pode ser atribuído à formação de um filme de CPPI com menor espessura.

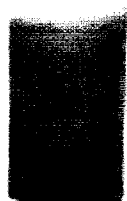
(a) ROTA I



(b) ROTA II



(c) Filmes obtidos pela ROTA II



PPI

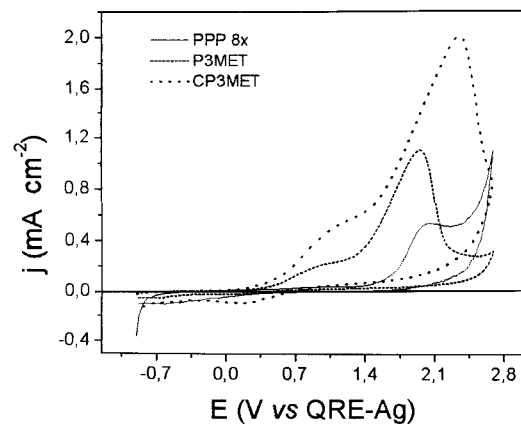


CPPI

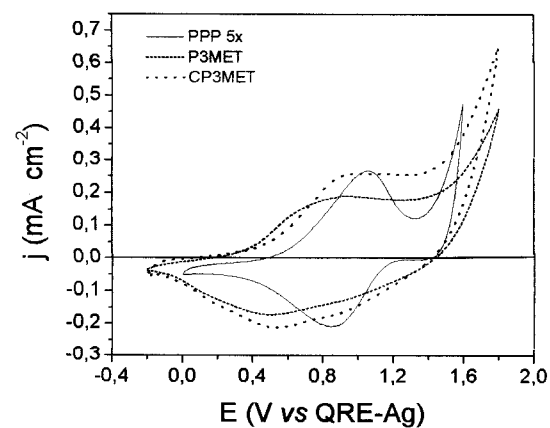
Figura 4.13: Respostas voltamétricas dos filmes de PPP, PPI e CPPI eletrossintetizados sobre ITO pela Rotas: (a) I e (b) II em meio de ACN contendo TBAClO_4 ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) (livre de monômero) a $V = 50 \text{ mV s}^{-1}$. (c) fotos dos filmes de PPI e CPPI eletrossintetizados sobre ITO pela Rota II.

Para os filmes de PPP, P3MET e CP3MET foram obtidas as respostas voltamétricas apresentadas na Figura 4.14.

(a) ROTA I



(b) ROTA II



(c) Filmes obtidos pela ROTA II

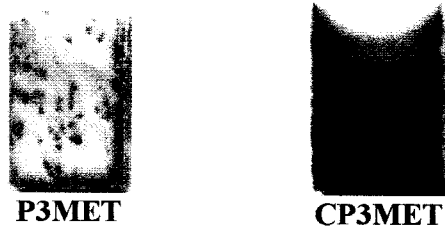


Figura 4.14: Respostas voltamétricas dos filmes de PPP, P3MET e CP3MET eletrossintetizados sobre ITO pela Rotas: (a) I e (b) II em meio de ACN contendo TBAClO₄ (0,01 mol L⁻¹) (livre de monômero) a $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. (c) fotos dos filmes de P3MET e CP3MET eletrossintetizados sobre ITO pela Rota II.

Nos voltamogramas apresentados na Figura 4.14a, pode-se observar a presença de dois processos de oxidação característicos dos filmes de P3MET obtidos pela Rota I, um ombro em cerca de +1,3 V *vs* QRE-Ag e um pico de oxidação em torno de +2,4 V *vs* QRE-Ag. A resposta voltamétrica do filme de CP3MET é similar à resposta do filme de P3MET, porém, com uma melhor definição e intensidade. Para os filmes sintetizados pela Rota II, Figura 4.14b, observou-se uma melhor definição do par redox na região de + 0,96 V *vs* QRE-Ag, na varredura anódica, e de +0,54 V *vs* QRE-Ag, na varredura catódica, conforme observado também no voltamograma do homopolímero de 3-metiltiofeno (P3MET). Na literatura, Latonen e colaboradores observaram que a resposta voltamétrica de filmes do copolímero 3-octiltiofeno-*p*-fenileno é semelhante à resposta do homopolímero do 3-octiltiofeno quando esses foram sintetizados pelas técnicas de voltametria cíclica ou cronopotenciometria¹⁶. Os filmes de PPP, CPPI e CP3MET foram caracterizados por espectroscopia UV-VIS-NIR e os resultados obtidos serão apresentados a seguir.

4.6 Espectroscopia na região do visível e do infravermelho próximo (UV-VIS-NIR) para os filmes poliméricos

Neste item, serão discutidas as propriedades ópticas dos filmes de PPP, CPPI e CP3MET eletrossintetizados sobre ITO sob diferentes condições. Primeiramente, foram estudados os filmes de PPP e CPPI eletrossintetizados a

partir da *p*-terfenila a 80 °C. Posteriormente, foi observada a influência do recuo do potencial anódico final durante a eletrossíntese dos filmes de PPP nas propriedades ópticas desses filmes. Finalmente, foram obtidos os espectros de UV-VIS-NIR dos filmes de PPP, CPPI e CP3MET eletrossintetizados após se atingir diferentes número de ciclos de varredura na presença ou não de água residual (Rotas I e II, respectivamente).

4.6.1 Espectros UV-VIS-NIR dos filmes de PPP e CPPI eletrossintetizados a partir da *p*-terfenila

A técnica de espectroscopia UV-VIS-NIR *in situ* ou *ex situ* tem sido extensivamente utilizada na caracterização de filmes poliméricos depositados eletroquimicamente. Nesta sessão, a técnica foi utilizada *ex situ* para caracterizar os filmes de PPP e CPPI eletrossintetizados sobre substratos ITO a partir da *p*-terfenila. A Figura 4.15 apresenta os espectros de absorção dos filmes e também do substrato ITO, onde se observa que, nesse último, não há nenhuma banda de absorção no intervalo de comprimento de onda estudado. Para efeito de comparação, é apresentado também o espectro do filme de PPI eletrossintetizado sobre ITO.

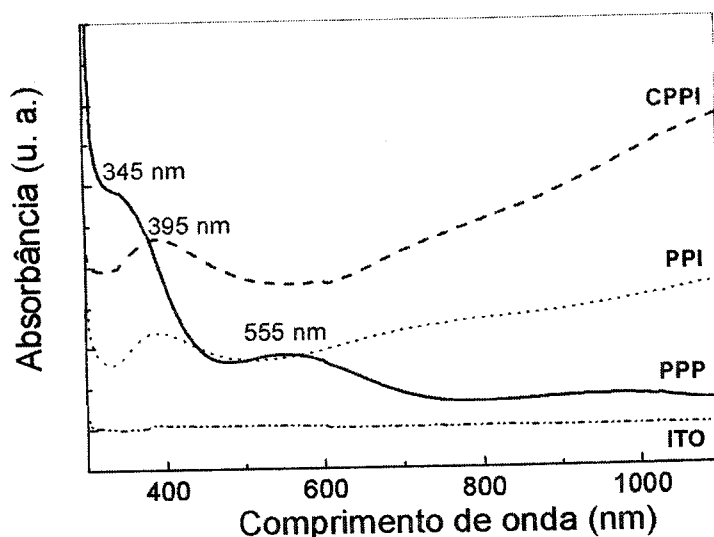


Figura 4.15: Espectros de absorção na região do UV-VIS-NIR dos filmes de PPP, PPI e CPPI sintetizados eletroquimicamente sobre eletrodos de vidro condutor, ITO, após dez ciclos de varredura.

O espectro de absorção do filme de PPP, Figura 4.15, apresenta um ombro em 345 nm, que é característico da transição eletrônica π - π^* do polímero^{1,5,7}. Na literatura, ao invés de um ombro, uma banda bem definida foi observada em 345 nm nos espectros de absorção de filmes de PPP no estado neutro¹⁷. Além disso, os espectros de filmes de PPP com um maior grau de conjugação de cadeia mostraram um deslocamento da banda em 345 nm para uma região de maior comprimento de onda^{1,18}. Desta forma, nossos resultados sugerem que o filme de PPP eletrossintetizado a partir da *p*-terfenila não se encontra em sua forma totalmente neutra e apresenta um baixo grau de conjugação de cadeia.

Goldenberg e Lacaze⁵ obtiveram espectros UV-VIS-NIR *in situ* de filmes de PPP submetidos a dopagem eletroquímica pela aplicação de diferentes valores de

potencial em meio de carbonato de propileno e LiAsF_6 . Nesse trabalho, observou-se que, após a dopagem do filme, o processo de absorção interbanda ($\pi-\pi^*$) que é característico do PPP em 345 nm passava a não ser mais observado e novas bandas de absorção surgiam na região entre 475 nm e 1000 nm. Essas foram atribuídas às transições eletrônicas entre a banda de valência e os estados polarônicos e bipolarônicos dentro da região do *gap* de energia do PPP.

No espectro UV-VIS-NIR do filme de PPP da Figura 4.15, pode ser observada uma banda em 555 nm então atribuída às transições eletrônicas do filme de PPP no seu estado *p*-dopado². O filme neste estado apresenta em sua resposta voltamétrica na solução livre de monômero um par redox na região de +0,8 V e +0,7 V *vs* QRE-Ag, conforme apresentamos na Figura 4.3b para um filme de PPP- BF_4^- . O processo de *p*-dopagem do filme de PPP se caracteriza pelo processo de retirada de elétrons e inserção de ânions da estrutura polimérica, que assegura a sua eletroneutralidade, conforme Figura 4.16². Ele pode ser um processo reversível que irá depender das condições de preparo do filme e em se tratando da resposta voltamétrica, do potencial anódico final atingido durante essa medida. Para filmes de PPP preparados a partir da eletropolimerização da bifenila e da *p*-terfenila em meio de diclorometano contendo Bu_4NBF_4 , Joëlle e Jaouad² obtiveram os potenciais de +1,2 V e +1,3 V *vs* Ag/Ag⁺, respectivamente, como os valores máximos de potenciais que podem ser aplicados ao filme de PPP para que se tenha ainda uma reversibilidade do processo de *p*-dopagem.

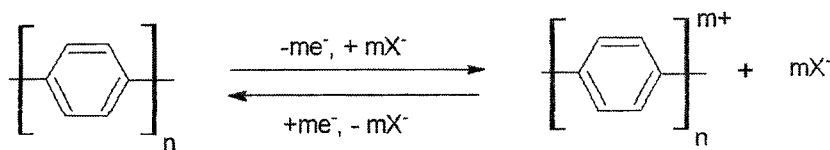


Figura 4.16 Esquema do processo de *p*-dopagem do filme de PPP².

Para melhor comparação, o espectro de absorção UV-VIS-NIR do filme de CPPI foi apresentado também na Figura 4.15, juntamente com o do homopolímero de PPI. Em ambos os espectros, observa-se uma banda da absorção em 395 nm, que é atribuída às transições π - π^* , conforme já discutido na literatura para filmes de PPI^{19,20,21}.

Patil e colaboradores²¹ obtiveram nos espectros UV-VIS-NIR de filmes de PPI eletrossintetizados em meio de ACN/ ClO_4^- , uma banda de absorção em 388 nm, que é característica do filme em seu estado neutro. Essa banda diminui de intensidade com o aumento da dopagem do filme de PPI. Para o filme de CPPI, ela foi observada em 395 nm e esse maior valor do comprimento de onda, que implica em uma menor energia, está relacionado à maior intensidade de ocorrência das transições eletrônicas π - π^* no copolímero (395nm) em relação ao homopolímero (388 nm).

Uma banda de absorção em cerca de 620 nm foi observada nos espectros dos filmes de PPI e pode ser atribuída à presença de pólarons na estrutura polimérica^{19,20,21}. Segundo a literatura^{19,20,21}, a intensidade desta banda nos espectros de filmes de PPI aumenta com o aumento do grau de dopagem do filme

até ela se tornar predominantemente maior sobre a banda da transição eletrônica $\pi-\pi^*$, que foi observada em 388 nm em nossos resultados. Esse comportamento foi observado no espectro de UV-VIS-NIR do filme de CPPI de forma muito mais acentuada do que para o filme de PPI. Nos espectros da Figura 4.15, observa-se uma absorção larga acima de 600 nm com maior intensidade do que a banda em 395 nm ($\pi-\pi^*$), principalmente para o filme de CPPI. Desta forma, pode-se concluir que o filme de CPPI encontra-se mais dopado do que o filme de PPI, possivelmente em razão da presença de água residual no meio de eletrossíntese do filme de CPPI.

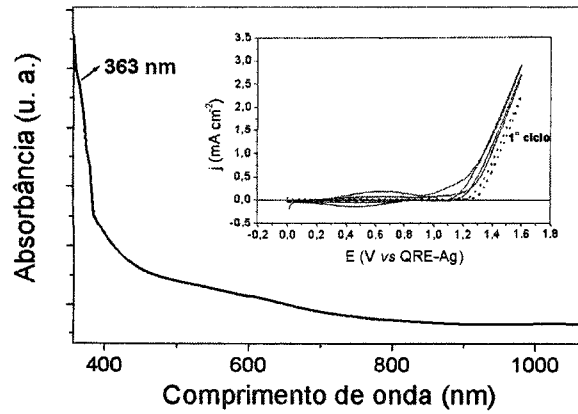
Zotti e Schiavon¹⁹ observaram uma banda de absorção larga nos espectros UV-VIS-NIR de filmes de PPI eletrossintetizados em meio de ACN contendo *p*-toluenosulfato de tetraetilamônio (TEATos) e que foi atribuída às transições eletrônicas de espécies do tipo bipólarons. Conforme discutido anteriormente, essa absorção larga, acima de 600 nm, foi observada por nós nos espectros dos filmes de PPI e CPPI.

Concluindo, observou-se que os filmes de PPP e CPPI eletrossintetizados a partir da *p*-terfenila em meio de ACN/TBAClO₄ apresentam as características ópticas de filmes em seu estado dopado. No caso do filme de PPP, há o aparecimento de uma banda em 555 nm no espectro UV-VIS-NIR, que é característica de um processo de *p*-dopagem. Já para o filme de CPPI observa-se uma absorção larga acima de 600 nm, que é característica das transições eletrônicas entre os estados de valência e estados bipolarônicos do filme.

4.6.2 Influência do recuo do potencial final nos espectros de absorção UV-VIS-NIR para filmes de PPP eletrossintetizados a partir da p-terfenila

Espectros de absorção UV-VIS-NIR foram obtidos para os filmes de PPP preparados sem e com o recuo do potencial anódico final aplicado ao eletrodo, Figura 4.17.

(a) SEM RECUO E_f



(b) COM RECUO E_f

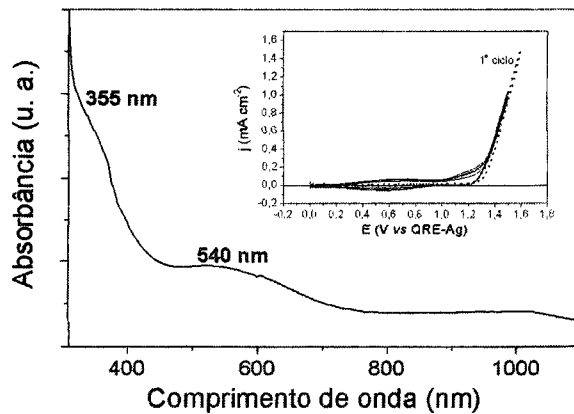


Figura 4.17: Espectros de absorção UV-VIS-NIR para os filmes de PPP eletrossintetizados sem e com recuo do potencial anódico final sobre, ITO, e os seus respectivos voltamogramas obtidos durante a eletrossíntese dos filmes.

O recuo do potencial anódico final de 1,6 V *vs* Ag-QRE para +1,5 V *vs* Ag-QRE durante a eletrossíntese do PPP foi adotado com o objetivo de se evitar o processo de degradação oxidativa do polímero quando um potencial altamente positivo é atingido. Os espectros de absorção dos filmes de PPP apresentaram um ombro na região de 355 nm e uma banda em 540 nm. Essa banda de absorção em 540 nm, característica da transição eletrônica do polímero em seu estado *p*-dopado, só foi observada para o filme de PPP sintetizado com o recuo do potencial anódico final, Figura 4.17b.

Como nosso interesse estava focalizado no preparo de filmes de PPP para uma possível utilização como camadas ativas em dispositivos emissores de luz, decidimos verificar se a presença da banda em 540 nm poderia estar relacionada a possíveis modificações nos espectros de emissão dos filmes. Para isso, foram realizadas medidas de fotoluminescência (PL) de um filme de PPP eletrossintetizado sobre ITO com recuo do E_{final} , Figura 4.18.

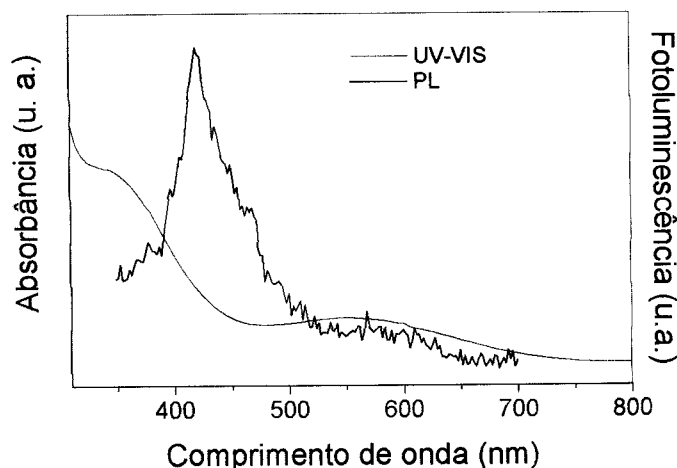


Figura 4.18: Espectros de UV-VIS-NIR e fotoluminescência para um filme de PPP eletrossintetizado em meio de ACN/TBAClO₄ (0,01 mol L⁻¹) a partir de *p*-terfenila (0,01 mol L⁻¹) com recurso de recuo do E_{final} . Excitação em 300 nm e filtros em 335 nm.

O espectro de PL do filme de PPP foi obtido com excitação em 300 nm, região onde se inicia a banda de absorção máxima do filme, que emitiu luz na região de 420 nm, correspondente à região do azul no espectro visível. A presença da banda de absorção em 540 nm para o filme de PPP pode levar a uma diminuição da eficiência de emissão do filme pela possibilidade de ocorrer um processo de auto-absorção do filme PPP, ou seja, parte da luz emitida em 420 nm pode ser absorvida pelo próprio PPP na região de 540 nm. Assim, para nossos objetivos, o filme de PPP sintetizado eletroquimicamente em seu estado neutro, ou seja, sem o uso de recuo de potencial final, mostrou-se o mais adequado, já que não apresentava a banda de absorção em 540 nm.

Conforme descrito anteriormente (sessão 4.3), para o preparo dos filmes de PPP e CPPI eletrossintetizados a partir da *p*-terfenila há a necessidade de aquecimento do meio de síntese para que ocorra a solubilização do monômero, o que pode influenciar as propriedades do polímero final. Desta forma, filmes de PPP, CPPI e CP3MET foram eletrossintetizados a partir da bifenila.

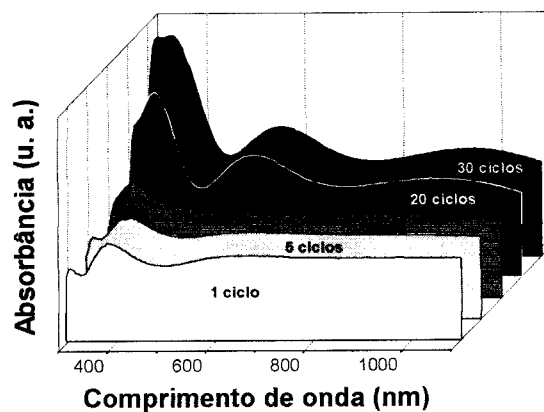
4.6.3 Espectros de UV-VIS-NIR dos filmes de PPP e copolímeros eletrossintetizados a partir da bifenila pelas Rotas I e II

Nesta sessão, será feita uma análise das propriedades ópticas dos filmes de PPP, CPPI e CP3MET eletrossintetizados a partir da bifenila em meio de

ACN/TBAClO₄ após atingir diferentes números de ciclos de varredura pelas Rotas I e II.

A Figura 4.19 apresenta os espectros de absorção UV-VIS-NIR dos filmes de PPP eletrossintetizados após atingir diferentes números de ciclos de varredura e, portanto, se alcançar diferentes espessuras, pelas Rotas I e II.

(a) ROTA I



(b) ROTA II

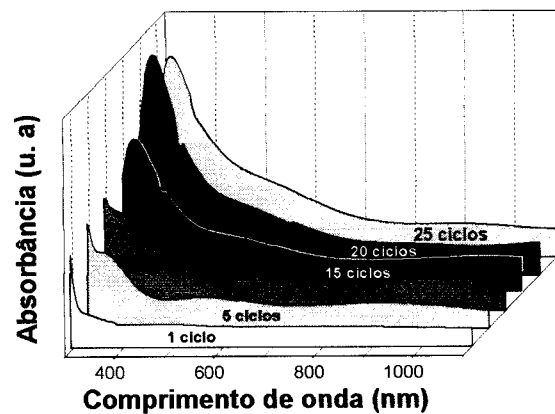


Figura 4.19: Espectros de absorção na região do UV-VIS-NIR para os filmes de PPP sintetizados eletroquimicamente sobre eletrodo de vidro condutor, ITO pelas Rotas: (a) I e: (b) II após atingir diferentes números de ciclo de varredura.

As bandas de absorção correspondentes às várias transições eletrônicas do PPP foram obtidas separadamente pela desconvolução das curvas obtidas a diferentes números de ciclos de varredura. A título de ilustração, um exemplo da desconvolução dos espectros UV-VIS-NIR é apresentado na Figura 4.20 para filmes de PPP eletrossintetizados após um ciclo de varredura pelas Rotas I e II.

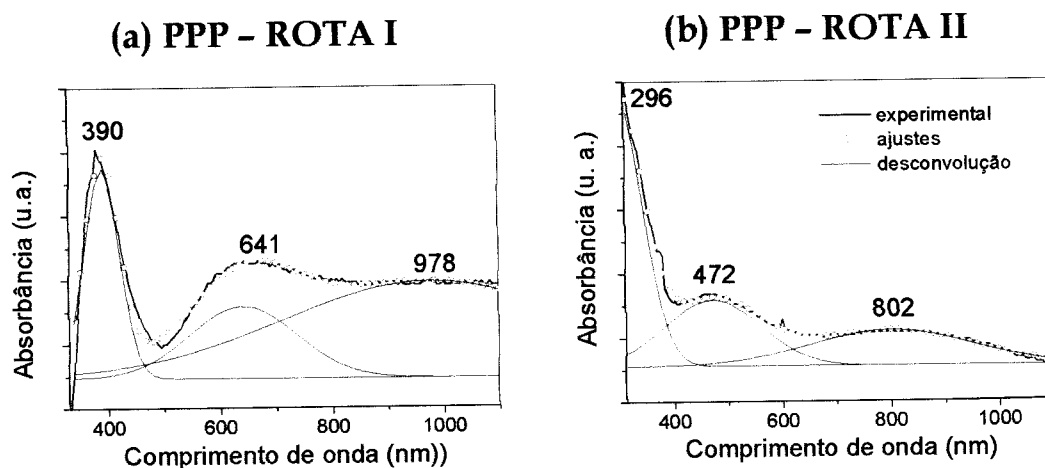


Figura 4.20: Desconvolução dos espectros de absorção dos filmes de PPP eletrossintetizados após 1 ciclo de varredura de potenciais pelas Rotas (a) I e (b) II.

A Tabela 4.1 mostra os valores das bandas de absorção dos espectros obtidos para os filmes de PPP eletrossintetizados pelas Rotas I e II.

Tabela 4.1: Valores do comprimento de onda das bandas de absorção no UV-VIS-NIR dos filmes de PPP eletrossintetizados sobre ITO pelas Rotas I e II.

Nº de ciclos	Rota I	Rota II
	Bandas de absorção (nm)	Bandas de absorção (nm)
01	390, 641, 978	296, 472, 802
05	387, 627, 807	317, 530, 873
10	348, 490, 878	294, 515, 969
15	---	327, 332, 1017
20	350, 550, 914	331, 375, 652
25	---	332, 375, 653
30	350, 567, 947	---

O espectro de absorção do filme de PPP eletrossintetizado pela Rota I apresenta uma banda de absorção em 390 nm, que é típica das transições eletrônicas $\pi-\pi^*$ dos filmes de PPP em seu estado neutro¹⁷. Com o aumento do número de ciclos, essa banda passa a apresentar uma melhor definição e se desloca para menores comprimentos de onda (Figura 4.21). Esse deslocamento pode estar associado à presença de estruturas poliméricas com um menor comprimento de cadeia, em particular para filmes de PPP eletrossintetizados em presença de água residual (Rota I)

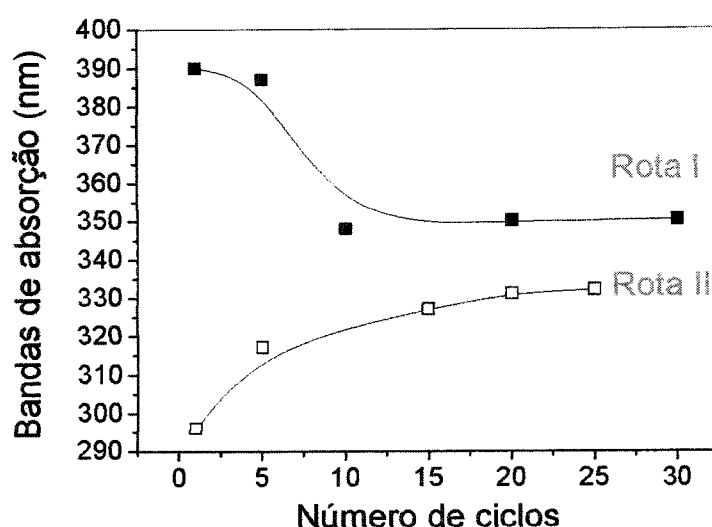


Figura 4.21: Deslocamento da banda de absorção $\pi-\pi^*$ em função do número de ciclos dos filmes de PPP eletrossintetizados pelas Rotas I e II.

Ao compararmos a variação da banda de absorção na região de 390 nm para os dois filmes, preparados pelas Rotas I e II, Figura 4.21, vemos que há um deslocamento para maiores comprimentos de onda na Rota II. Isso pode estar

associado a presença de um maior comprimento de segmento conjugado nos filmes preparados pela Rota II. Experimentalmente, evidenciamos que os filmes obtidos pela Rota I eram mais solúveis em dimetilformamida que os filmes obtidos pela Rota II, confirmando a hipótese de que os filmes-Rota I apresentam um menor comprimento de segmentos conjugados em sua cadeia polimérica .

Lee e colaboradores³ realizaram medidas UV-VIS-NIR *in situ* durante a eletrossíntese de filmes de PPP em meio de DCM/TBABF₄ a partir do uso dos monômeros bifenila ou *p*-terfenila. Eles observaram que antes de ser atingido o potencial de oxidação do monômero, nenhuma banda de absorção era observada no espectro UV-VIS-NIR, conforme o esperado. Contudo, após o potencial de oxidação do monômero, três bandas de absorção eram observadas no espectro em torno de 332, 405 e 775 nm. Segundo os autores, a banda em 332 nm podia ser atribuída à uma espécie dimérica, já que essa banda aumentava de intensidade após a oxidação do monômero e se deslocava para maiores comprimentos de onda com o aumento do número de ciclos atingidos durante a síntese. Esse mesmo comportamento foi observado por nós para os filmes de PPP eletrossintetizados pela Rota II.

Os autores³ observaram ainda deslocamentos nos valores da banda de absorção em 332 nm durante a varredura inversa, após o 1º ciclo, sugerindo que o acoplamento de radicais-cátions dos dímeros na região catódica de potenciais levava à formação de oligômeros de cadeias longas na interface eletrodo/solução. Desta forma, o deslocamento para maiores comprimentos de onda da banda em

332 nm pode ser de fato associado ao aumento da conjugação da cadeia de espécies oligoméricas e/ou da estrutura polimérica.

As bandas de absorção em 405 e 775 nm foram atribuídas na literatura³ às espécies do tipo radical-cátion em estruturas com maior tamanho de cadeia e formadas após a oxidação de oligômeros. Os deslocamentos das bandas de absorção para os filmes de PPP preparados pelas Rotas I e II são mostrados na Figura 4.22.

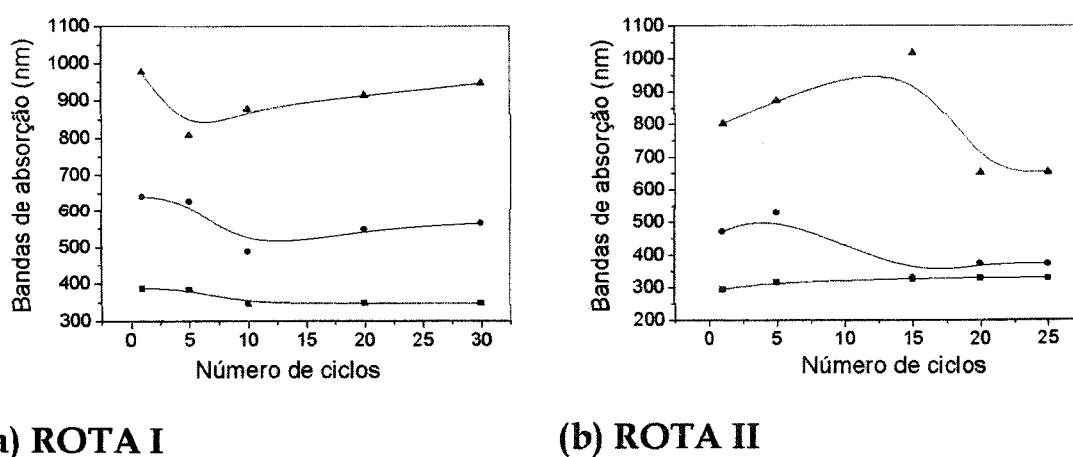
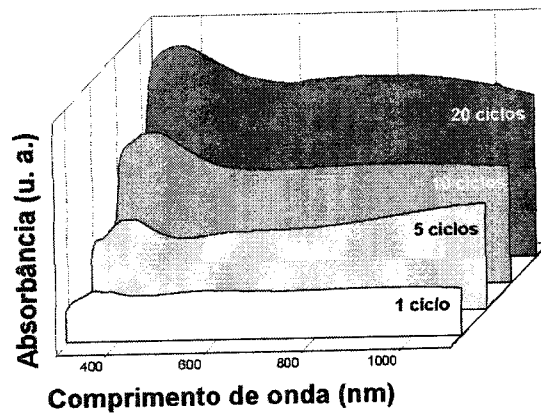


Figura 4.22: Deslocamento das bandas de absorção em função do número de ciclos dos filmes de PPP eletrossintetizados pelas Rotas I e II.

A Figura 4.23 mostra os espectros de absorção UV-VIS-NIR em função do número de ciclos de varredura para os filmes de CPPI eletrossintetizados pelas Rotas I e II.

(a) ROTA I



(b) ROTA II

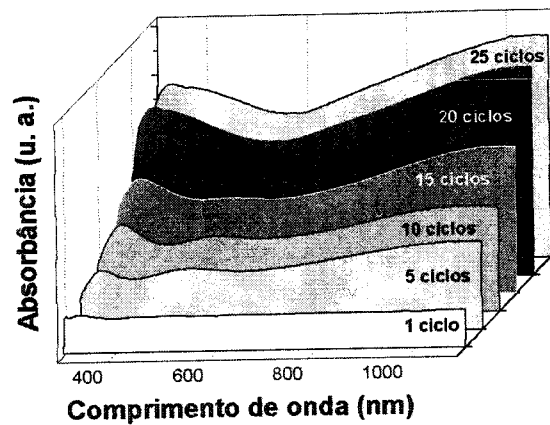


Figura 4.23: Espectros de absorção UV-VIS-NIR para os filmes de CPPI eletrossintetizados sobre ITO pelas Rotas: (a) I e: (b) II.

A Tabela 4.2 apresenta os valores das bandas de absorção obtidas pela desconvolução dos espectros apresentados na Figura 4.23. Um exemplo da desconvolução do espectro UV-VIS-NIR do filme de CPPI eletrossintetizado após 1 ciclo pela Rotas I é mostrado na Figura 4.24.

Tabela 4.2 : Valores do comprimento de onda das bandas de absorção na região do UV-VIS-NIR dos filmes de CPPI eletrossintetizados sobre ITO pelas Rotas I e II.

Nº de ciclos	Rota I Bandas de absorção (nm)	Rota II Bandas de absorção (nm)
01	368, 580, 943	Absorção do ITO
05	375, 638, 1092	336, 513, 1061
10	377, 859	346, 547, 1022
15	---	353, 537, 1064
20	389, 766	359, 1104
25	---	370, 1101

(a) CPPI - ROTA I

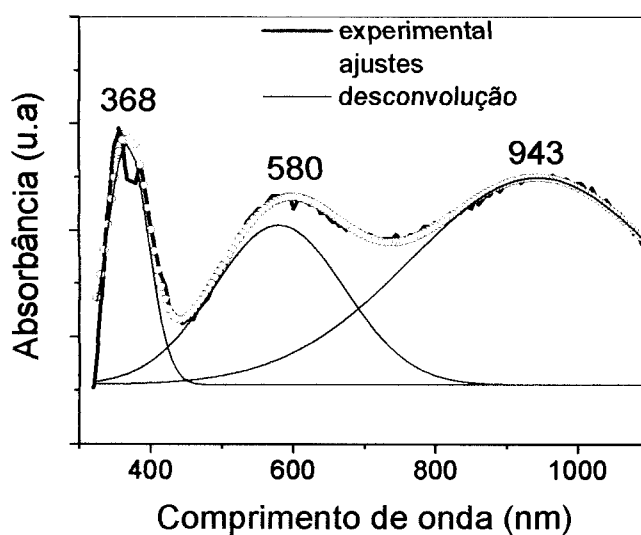


Figura 4.24: Desconvolução do espectro de absorção dos filmes de CPPI eletrossintetizados após 1 ciclo de varredura de potenciais pela Rota I.

Os espectros UV-VIS-NIR dos filmes de CPPI eletrossintetizados pela Rota I apresentaram uma banda de absorção na região de 368 nm, Figura 4.24, que pode ser atribuída às transições $\pi-\pi^*$ conforme já relatado na literatura para o

homopolímero, PPI^{19,20,21}. Com o aumento da espessura (número de ciclos), a banda em 368 nm se desloca para maiores comprimentos de onda sendo observada em 389 nm para o filme obtido após 20 ciclos de varredura, Figura 4.25. Este deslocamento sugere que há um aumento da conjugação com o aumento do número de ciclos para os filmes preparados por ambas as Rotas.

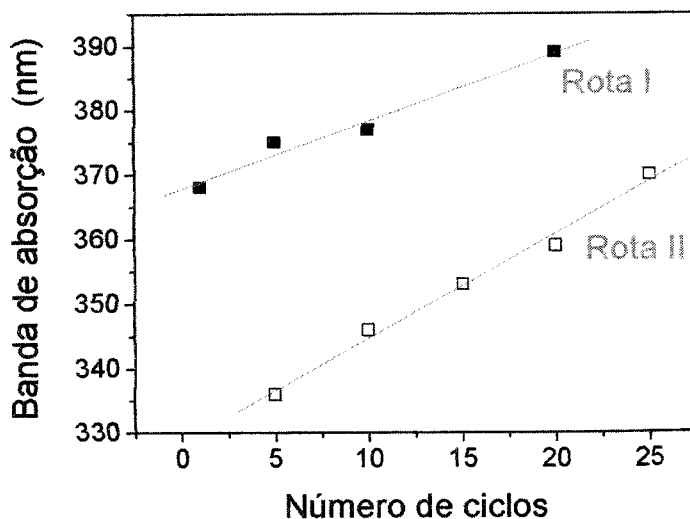
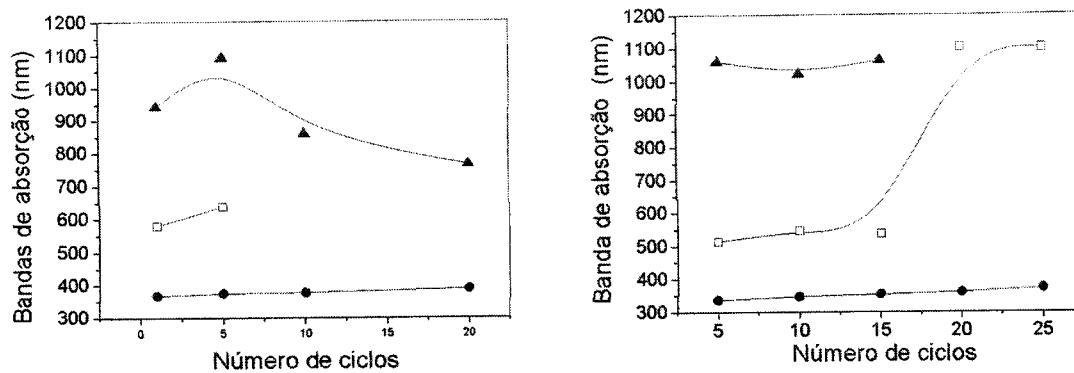


Figura 4.25: Deslocamento da banda de absorção π - π^* em função do número de ciclos dos filmes de CPPI eletrossintetizados pelas Rotas I e II.

Uma banda de absorção em cerca de 580 nm foi observada no espectro UV-VIS-NIR do filme de CPPI, eletrossintetizado após com 1 ciclo de varredura pela Rota I, Figura 4.24. Essa banda pode ser atribuída à presença de pólarons na estrutura do polímero^{19,20,21} e ela se desloca para maiores comprimentos de onda com o aumento do número de ciclos sendo observada somente para filmes de CPPI eletrossintetizados após 1 e 5 ciclos (Ver Figura 4.26).



(a) ROTA I

(b) ROTA II

Figura 4.26: Deslocamento das bandas de absorção em função do número de ciclos dos filmes de CPPI eletrossintetizados pelas Rotas I e II.

Ainda no espectro do filme de CPPI eletrossintetizado após um ciclo de varredura, observou-se o aparecimento de uma banda larga na região de 943 nm e que tem a sua intensidade aumentada e deslocada para menores comprimentos de onda com o aumento do número de ciclos, Figura 4.26a. Esta banda de absorção larga é característica dos filmes de PPI e pode ser atribuída à presença de bipólarons na estrutura do polímero.

O espectro do filme de CPPI eletrossintetizado pela Rota II após 1 ciclo de varredura apresentou somente uma banda de absorção abaixo de 290 nm, que é característica do substrato de ITO, já que o filme apresentava baixa espessura (< 20 nm). No entanto, o espectro UV-VIS-NIR do filme de CPPI eletrossintetizado pela Rota II após 5 ciclos mostrou uma banda característica da transição $\pi-\pi^*$ em um comprimento de onda (336 nm) menor do que o observado para um filme obtido pela Rota I (375 nm). Este deslocamento da absorção na região de 336 nm pode

estar associado ao fato da eletrossíntese do filmes ter sido realizada na ausência de água residual, que conforme relatado anteriormente, influencia favoravelmente o processo de formação do filme de PPI. Com o aumento do número de ciclos, a banda em 336 nm se deslocou para maiores comprimentos de onda (ver Figura 4.26b), provavelmente pelo ao aumento da conjugação do polímero formado a partir de reações de acoplamento entre os co-monômeros pirrol e bifenila.

Nos espectros UV-VIS-NIR dos filmes de CPPI eletrossintetizados pela Rota II foram também observadas uma banda em 600 nm, atribuída à presença de pólarons, e uma banda larga, acima de 1000 nm, atribuída à presença de bipólarons. Estas duas bandas se deslocam para maiores comprimentos de onda com o aumento do número de ciclos, Figura 4.26b, confirmando que há um aumento da conjugação do polímero com os ciclos sucessivos.

Os resultados obtidos mostram que a copolimerização dos monômeros bifenila e pirrol leva a um processo de síntese a condições mais brandas (mais baixos potenciais de oxidação) pela presença do pirrol. Além disso, foram obtidos polímeros com maiores comprimentos de segmentos conjugados de cadeia pelas duas Rotas (I e II) ao compararmos com os filmes de PPP eletrossintetizados pela Rota II, quando foram obtidos os melhores resultados. Os filmes de CPPI-Rotas I e II não se mostraram solúveis em nenhum solvente testado. Os filmes de CPPI-Rota II provavelmente apresentavam um maior comprimento de segmento de conjugação, já que nos espectros desses filmes a banda $\pi-\pi^*$ estava deslocada para um maior comprimento de onda. A presença nesses espectros da banda atribuída

às estruturas bipólarons na cadeia polimérica pode sugerir que os filmes de CPPI podem ser mais “condutores” quando eletrossintetizados na ausência de água residual no meio de síntese (Rota II).

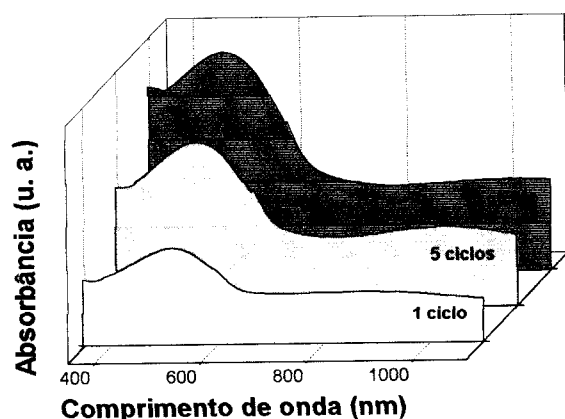
Filmes de CP3MET foram somente eletrossintetizados pela Rota II com poucas variações no número de ciclos de síntese (1, 5 e 10). Os espectros UV-VIS-NIR desses filmes são apresentados na Figura 4.27a. A Tabela 4.3 apresenta as bandas de absorção obtidas pela desconvolução dos espectros.

Tabela 4.3: Valores das bandas de absorção na região do UV-VIS-NIR para filmes de CP3MET eletrossintetizados sobre ITO pela Rota II.

Nº de ciclos	Rota II Bandas de absorção (nm)
01	501, 866
05	486, 948
10	478, 1008

A Figura 4.27b apresenta um exemplo da desconvolução do espectro do filme de CP3MET eletrossintetizado após 1 ciclo de varredura.

(a) CP3MET - ROTA II



(b) 1 ciclo

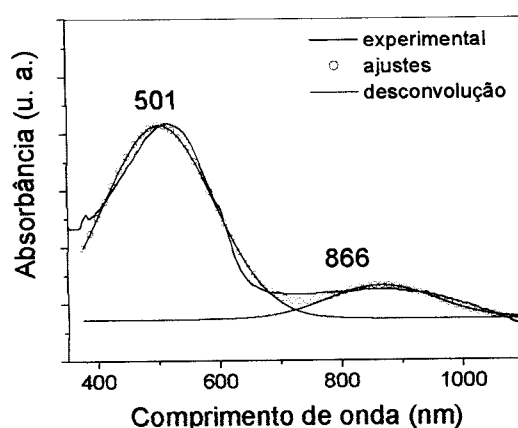


Figura 4.27: (a) Espectros de absorção UV-VIS-NIR dos filmes de CP3MET eletrosintetizados ITO pela Rota II. (b) Desconvolução do espectro de absorção do filme de CP3MET eletrosintetizado após 1 ciclo de varredura de potenciais.

O espectro de UV-VIS-NIR dos filmes de CP3MET mostra uma banda de mais alta absorção em 501 nm e que pode ser atribuída à transição interbanda $\pi-\pi^*$, característica do homopolímero, P3MET, no seu estado neutro²¹. Com o aumento do número de ciclos, esta banda se desloca para menores comprimentos de onda e

é observada em 478 nm para o filme de CP3MET obtido após 10 ciclos de varredura (ver Figura 4.28). Este deslocamento pode sugerir que houve a formação de polímeros com cadeias mais curtas com o aumento do número de ciclos de varredura.

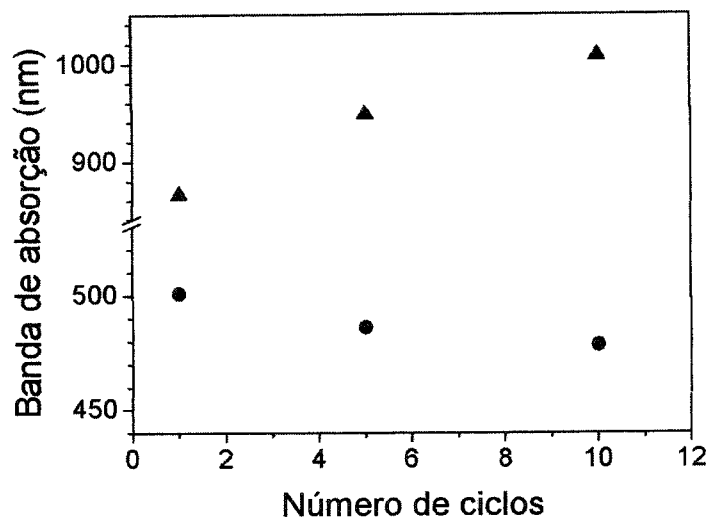


Figura 4.28: Deslocamento das bandas de absorção em função do número de ciclos dos filmes de CP3MET eletrossintetizados pela Rota II.

Ainda nos espectros UV-VIS-NIR dos filmes de CP3MET, observa-se uma banda de absorção larga acima de 866 nm e que pode ser atribuída à presença de espécies tipo pólarons e/ou bipólarons formadas durante a oxidação de oligômeros do P3MET²². Ao contrário do comportamento observado para a banda característica da transição π - π^* de filmes de P3MET (501 nm), essa banda larga na região de 866 nm se deslocou para maiores comprimentos de onda com o aumento da espessura do filme de CP3MET, Figura 4.28.

4.7 Espectrofotoluminescência (PL) dos filmes de PPP e CPPI

4.7.1 PL dos filmes de PPP e CPPI eletrossintetizados a partir da *p*-terfenila

Filmes de PPP e CPPI eletrossintetizados a partir da *p*-terfenila sobre eletrodo de ITO foram caracterizados por espectroscopia de fotoluminescência (PL) com excitação em 300 nm. A Figura 4.29 mostra os espectros de emissão de luz destes filmes, onde é possível se observar um pico de emissão na região de 423 nm (PPP) e de 425 nm (CPPI).

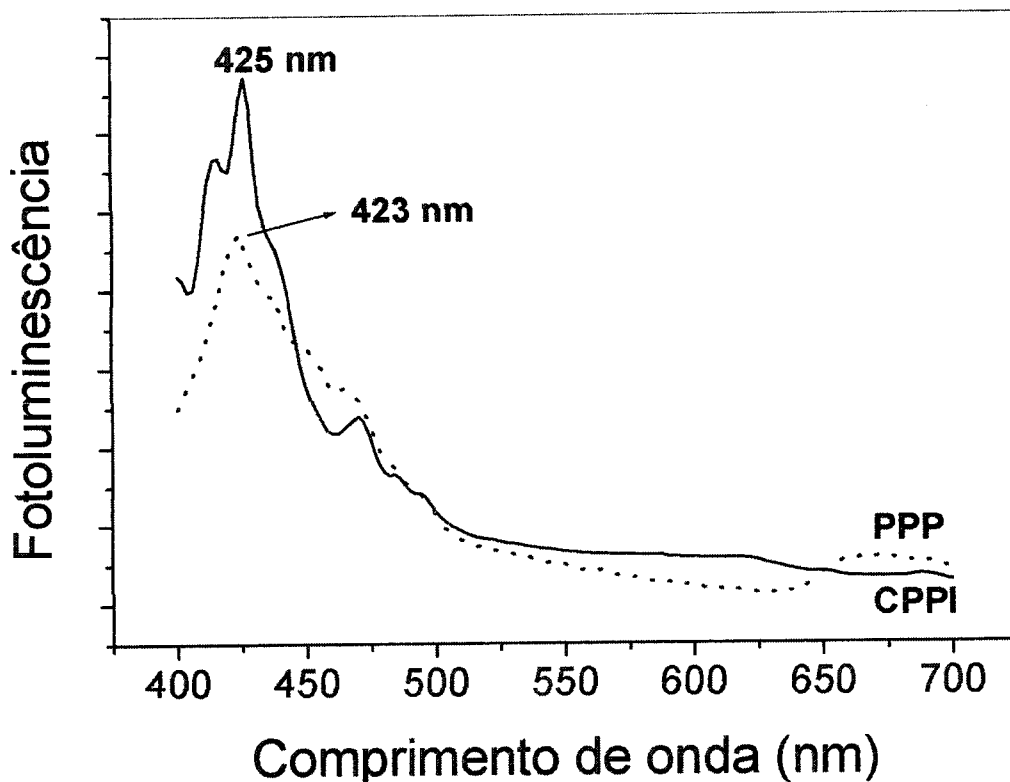


Figura 4.29: Espectros de fotoluminescência para os filmes de PPP e CPPI, sintetizados eletroquimicamente sobre eletrodo de ITO. Excitação em 300 nm e filtros em 335 nm para o PPP e 375 nm para o CPPI.

O espectro de PL do filme de PPP, Figura 4.29, mostra os processo de emissão característicos do PPP, conforme já relatado anteriormente^{23,24} em medidas realizadas com um dispositivo constituído por camada emissiva de PPP preparada a partir da rota do precursor solúvel e depositada sobre safira. Os autores^{23,24} utilizaram um laser de argônio com excitação em 351,1 nm e intensidade de cerca de 10 mW para a obtenção do espectro de PL do PPP e relataram que a sua eficiência quântica, definida como a razão entre fótons emitidos por elétrons injetados era de 0,01-0,05 % , ou seja, da mesma ordem de magnitude reportada para o PPV (poli-*p*-fenilenovinileno)^{25,26}.

Os resultados observados nos espectros de PL, Figura 4.29, foram ainda mais motivadores no que diz respeito ao filme de CPPI, já que o espectro do filme de CPPI também apresentou um pico de emissão no azul com as mesmas características do polímero emissor de luz (PPP)²⁷.

4.8 Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

4.8.1 Filmes de CPPI

A Figura 4.30 apresenta os espectros de FTIR obtidos para os filmes de PPP, PPI e CPPI (razão molar 1:1 co-monômeros bifenila:pirrol) na forma de pastilhas de

KBr. Todos os filmes foram sintetizados eletroquimicamente pela Rota II, conforme seção experimental.

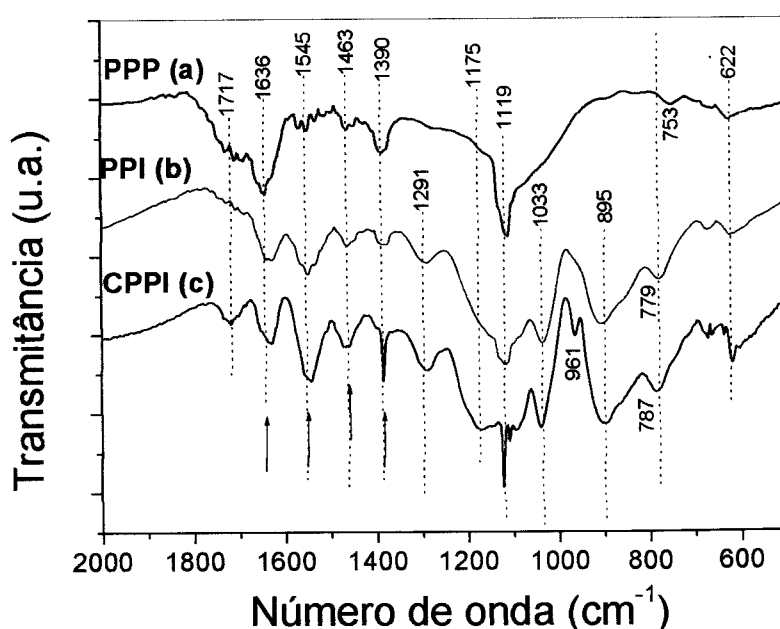


Figura 4.30: Espectros de FTIR dos filmes de PPP, PPI e CPPI.

Nos espectros da Figura 4.30, pode-se observar o aparecimento dos modos vibracionais comuns aos três polímeros estudados. As bandas em 1636, 1545, 1463, 1390 cm^{-1} (setas) podem ser atribuídas aos modos de vibração de compostos aromáticos com mais de cinco ou seis membros. Na literatura^{6,7}, uma banda na região de 1600 cm^{-1} foi observado para o PPP quando sintetizado quimicamente pelo método de Kovacic. Nesse caso, reações de entrecruzamento podem ter ocorrido durante o processo de polimerização e gerado espécies polinucleares. A banda na região de 1480 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento das ligações C-C do anel aromático de filmes de PPP por Lacaze¹ e à vibração das ligações C=C do anel

fenilênico do PPP por Miyashita e Kaneko²⁸. A banda na região de 1383 cm^{-1} foi atribuídas, por sua vez, às vibrações das ligações C-C do anel fenilênico do PPP¹ que, em nossos estudos, apareceu em 1390 cm^{-1} e mostrou uma melhor definição nos espectros do filme de CPPI.

De forma similar à banda em 1390 cm^{-1} , a banda em 1119 cm^{-1} foi também observada nos espectros dos três filmes analisados (PPP, PPI e CPPI). A banda 1119 cm^{-1} tem uma melhor definição no espectro do filme de CPPI e ele é atribuído na literatura à deformação fora do plano do átomo de hidrogênio pertencente a uma estrutura aromática²⁹ com cinco ou seis membros.

Outras bandas foram observadas sendo comuns somente para os filmes PPI e CPPI: $1291, 1033, 895\text{ cm}^{-1}$. As bandas em $1717, 1175$ e 961 cm^{-1} foram observadas somente para o espectro do filme de CPPI e não para os dos filmes de PPP.

A banda em 753 cm^{-1} observada para o filme de PPP pode ser atribuída ao modo vibracional dos quatro hidrogênios adjacentes presentes nos anéis bifenilas do PPP. Esta banda se desloca para um maior número de onda para os filmes de PPI (779 cm^{-1}) e de CPPI (787 cm^{-1}), já que eles apresentam em suas estruturas, ao invés de quatro, somente dois hidrogênios adjacentes no pirrol.

4.8.2 Filmes de CP3MET

A Figura 4.31 apresenta os espectros de FTIR dos filmes de PPP, P3MET e CP3MET (obtido a uma razão molar 5:1 bifenila:3-metiltiofeno) na forma de

pastilhas de KBr. Todos os filmes foram sintetizados eletroquimicamente pela Rota II, conforme seção experimental.

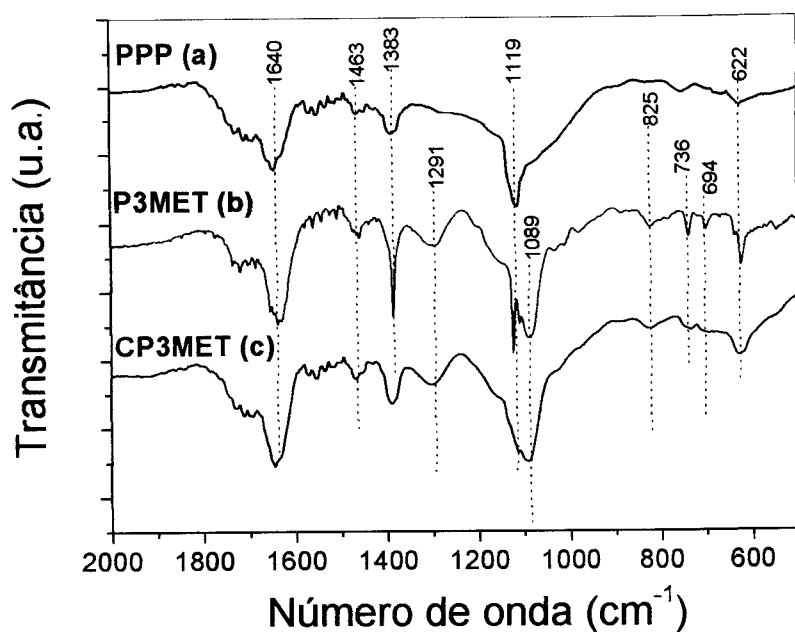


Figura 4.31: Espectros de FTIR dos filmes de PPP, P3MET e CP3MET.

Assim como observado na Figura 4.30 para os filmes de PPP, PPI e CPPI, nos espectros da Figura 4.31 observa-se o aparecimento dos modos vibracionais comuns às três estruturas aromáticas dos filmes de PPP, P3MET e CP3MET. As bandas em 1640, 1463 e 1383 cm^{-1} , que são comuns aos três espectros, podem ser atribuídas às vibrações de compostos aromáticos com mais de cinco ou seis membros.

No espectro FTIR do filme de P3MET, observa-se uma boa definição da banda em 1383 cm^{-1} , que pode ser atribuída ao estiramento das ligações C=C de uma estrutura aromática de cinco membros. No entanto, no espectro do filme de

CP3MET, essa banda torna-se mais alargado e o mesmo comportamento é observado para a banda na região de 1119 cm^{-1} que se apresenta como uma banda larga em 1089 cm^{-1} . Essa banda em 1089 cm^{-1} tem sido atribuída na literatura à deformação da estrutura aromática de cinco membros do tiofeno³⁰.

Os espectros de FTIR obtidos para os filmes de PPP, CPPI e CP3MET apresentaram as características dos espectros dos homopolímeros (PPP e PPI e PPP e P3MET, respectivamente). Contudo, com características mais acentuadas para os espectros dos homopolímeros de PPI e P3MET mesmo para o caso do espectro do CP3MET quando uma razão molar de 5:1 bifenila:3-metiltiofeno foi utilizada.

4.9 Micro-espectroscopia Raman

4.9.1 Filmes de CPPI

A Figura 4.32 mostra os espectros de espalhamento Raman obtidos com excitação em 633 nm para os filmes de PPP, PPI e CPPI (razão molar 1:1 bifenila:pirrol).

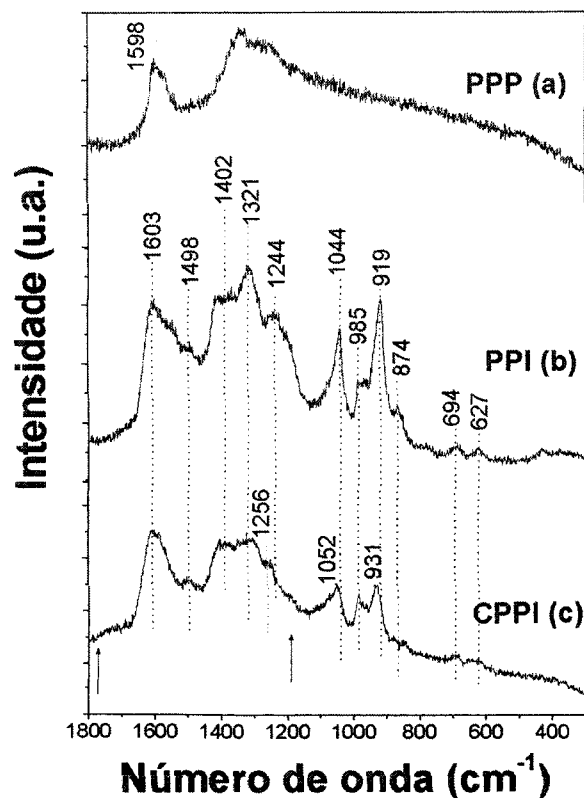


Figura 4.32: Espectros Raman para os filmes de PPP, PPI e CPPI, sintetizados eletroquimicamente sobre ITO. Laser de excitação em 633 nm.

Na Figura 4.32, observa-se que o espectro do filme de PPP apresenta um pico em 1598 cm^{-1} atribuído ao estiramento das ligações C=C do anel fenilênico^{1,31}. Observa-se também um forte sinal de fluorescência¹ abaixo de 1300 cm^{-1} que mascara os sinais característicos do filme de PPP e é geralmente observado nos espectros Raman obtidos sob excitação no visível. Froyer e colaboradores³² observaram também um sinal de fluorescência nos espectros de filmes de PPP quando um laser de excitação no azul foi utilizado.

Os espectros de espalhamento Raman dos filmes de PPI, PPP e CPPI da Figura 4.32 são semelhantes na região entre 1800 e 1200 cm^{-1} (setas) sendo a atribuição dos picos Raman para estes filmes apresentada na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Atribuição dos picos nos espectros Raman dos filmes de PPI e CPPI eletrossintetizados sobre ITO. Os espectros destes filmes foram mostrados na Figura 4.32.

Pico (cm^{-1}) valores observados	Pico (cm^{-1}) valores da literatura	Atribuições	Referências
PP2			
1603*	1560-1630	Estiramento da ligação C=C	33-36
1388* e 1321*	1386-1328	Estiramento do anel	34,35
1039	1040	Deformação da ligação C-H no plano	36
907	900-890	Vibração do anel	29
CPPI			
983 e 934	940 e 990	Deformação do anel associada ao bipolaron e ao polaron - PPI	34
	932	Estiramento simétrico do dopante ClO_4^- - PPI	33

*Picos Raman comuns aos espectros dos filmes de PPI e CPPI.

Os espectros dos filmes de PPI e CPPI apresentaram picos em 1603, 1402 e 1321 cm^{-1} que são comuns aos dois espectros. O pico definido em 1603 cm^{-1} pode ser atribuído ao estiramento das ligações C=C do esqueleto polimérico^{33,34,35,36}. Liu³⁵ estudou as características espectroscópicas de filmes de PPI eletrossintetizados a um potencial constante sobre eletrodos de Au em dois meios, não-aquoso (ACN) e aquoso, ambos contendo LiClO_4 . Os filmes de PPI

eletrossintetizados em meio de ACN/LiClO₄ apresentaram os maiores valores de condutividade e uma maior intensidade para o pico Raman em 1600 cm⁻¹, característico do estiramento C=C do polímero, ou seja, filmes de PPI eletrossintetizados em meio de ACN/LiClO₄ apresentam maior comprimento de segmento de conjugação em sua estrutura.

Na literatura³⁴, os picos em 1320 e 1380-1402 cm⁻¹ observados nos espectros de filmes de PPI têm sido atribuídos ao modo de estiramento do anel do pirrol. Chen e colaboradores³⁴ caracterizaram por espalhamento Raman filmes de PPI eletrossintetizados em meio de ACN e tetrafluorborato de tetrabutílamônio (TBATB) contendo 1 % em volume de água. Eles observaram que o pico na região 1320 cm⁻¹ tem a sua intensidade diminuída com o aumento da espessura do filme de PPI e que neste estudo variou entre 25 e 400 nm. Em nossos resultados, observa-se que o pico em 1321 cm⁻¹ é mais bem definido no espectro do filme de PPI e ele passa a ser observado como um ombro no espectro do filme de CPPI. Assim, podemos assumir que a diferença se deve à maior espessura do filme de CPPI quando comparada à espessura do filme de PPI eletrossintetizado pela Rota II, como pode ser evidenciado na Figura 4.13.

Chen e seus colaboradores³⁴ observaram que os espectros de filmes de PPI com cerca de 25 nm de espessura e eletrossintetizados em meio de ACN/TBATB contendo 1 % em volume de água, mostravam picos em 940 e 990 cm⁻¹, atribuídos à presença de espécies bipolaron e polaron, respectivamente. Em nossos resultados, estes picos estão bem definidos no espectro do filme de CPPI em 934 e 983 cm⁻¹.

4.9.2 Filme de CP3MET

A Figura 4.33 mostra os espectros Raman dos filmes de PPP, P3MET e CP3MET obtidos com excitação em 633 nm.

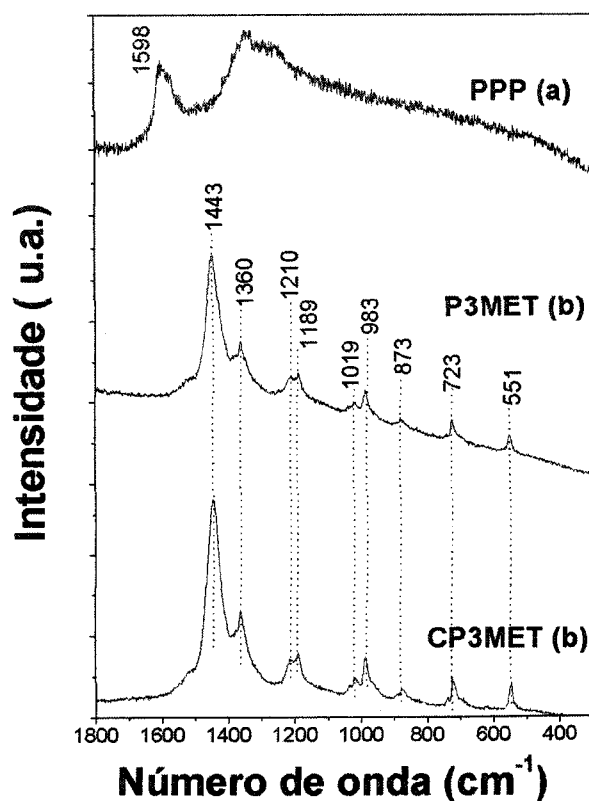


Figura 4.33: Espectros Raman obtidos para filmes de PPP, P3MET e CP3MET, sintetizados eletroquimicamente sobre ITO. Laser de excitação em 633 nm.

O filme de CP3MET analisado aqui por espalhamento Raman foi eletrossintetizado pela Rota II, sendo a razão molar dos co-monômeros de 5:1 bifenila:3-metiltiofeno. Foram testadas razões molares inferiores a esta, mas que não resultaram na formação de filmes homogêneos e aderentes ao substrato,

conforme já discutido na sessão 4.3. Desta forma, diferentemente dos espectros dos filmes de PPI e CPPI, os espectros dos filmes de P3MET e CP3MET mostraram o mesmo perfil em toda a região espectral analisada. As atribuições dos picos Raman para os filmes de P3MET e CP3MET são apresentadas na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Atribuição dos picos dos espectros Raman dos filmes de P3MET e CP3MET eletrossintetizados sobre ITO, cujos espectros foram mostrados na Figura 4.33.

Pico (cm ⁻¹) valores observados	Pico (cm ⁻¹) valores da literatura	Atribuições	Referências
P3MET			
1443	1445	Estiramento C=C do anel	37,38
1360	1352	Estiramento C-C do anel	37,38
1189	1182	Deformação angular C-H	37,38
983	983	Estiramento CH ₃ - Anel	37,38
873	872	Estiramento C-S do anel	37,38
723	718	Deformação C-S-C do anel	37,38
551	548	Deformação angular do anel no plano	37,38

Casado e colaboradores³⁹ obtiveram espectros Raman de filmes de co-oligômeros de tiofeno e *p*-fenileno e observaram o aparecimento de um pico em 1598 cm⁻¹, que é característico do filme de PPP em seu estado neutro, juntamente com os picos característicos do politiofeno (PTIO). Nesse estudo, os autores observaram ainda que, para os co-oligômeros dopados, o pico em 1598 cm⁻¹ do PPP se deslocava para um menor número de onda, 1591 cm⁻¹, indicando a presença

de portadores de carga nesses materiais. Ainda nos espectros dos filmes de P3MET e CP3MET, um pico mais intenso aparece em 1443 cm^{-1} , e pode ser atribuído à vibração simétrica em fase de anéis de tiofeno⁴⁰ e associado ao PTIO em seu estado neutro.

4.9.3 Análise morfológica dos filmes poliméricos por microscopia óptica

4.9.3.1 Filmes de PPP

A Figura 4.34 apresenta uma seqüência de imagens obtidas por microscopia óptica dos filmes de PPP eletrossintetizados pela Rota II sobre substratos de ITO após 1, 5 e 10 ciclos de varredura de potenciais.

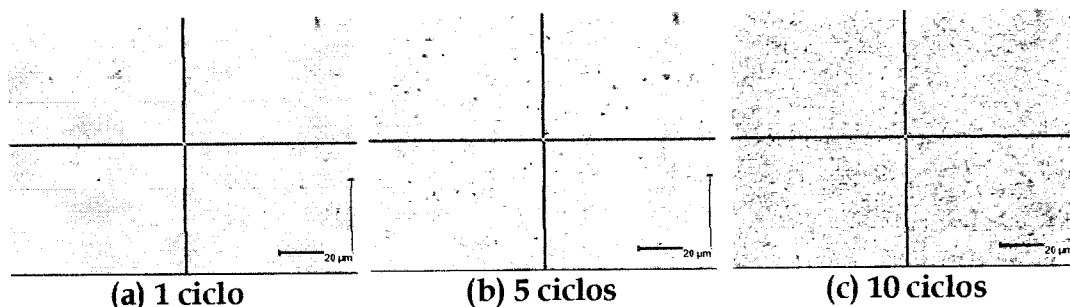


Figura 4.34: Imagens de microscopia óptica (aumento de $50 \times 20\ \mu\text{m}$) obtidas para filmes de PPP eletrossintetizados com 1, 5 e 10 ciclos de varredura sobre substratos de ITO.

Na Figura 4.34a, são observados alguns pontos azuis e amarelos correspondentes às áreas do substrato de ITO não recobertas por um filme de PPP após apenas 1 ciclo de varredura. Áreas não recobertas pelo filme de PPP são também visualizadas após 5 ciclos de varredura, como mostrado na Figura 4.34b (áreas azuladas na imagem). Para os filmes de PPP eletrossintetizados após 10

ciclos de varredura, toda a superfície do substrato se mostra recoberta por um filme, Figura 4.34c.

4.9.3.2 Filme de CPPI

A Figura 4.35 apresenta a imagem óptica (a), o espectro Raman (b) e o mapeamento Raman do filme de CPPI eletrossintetizado pela Rota II após 10 ciclos de varredura.

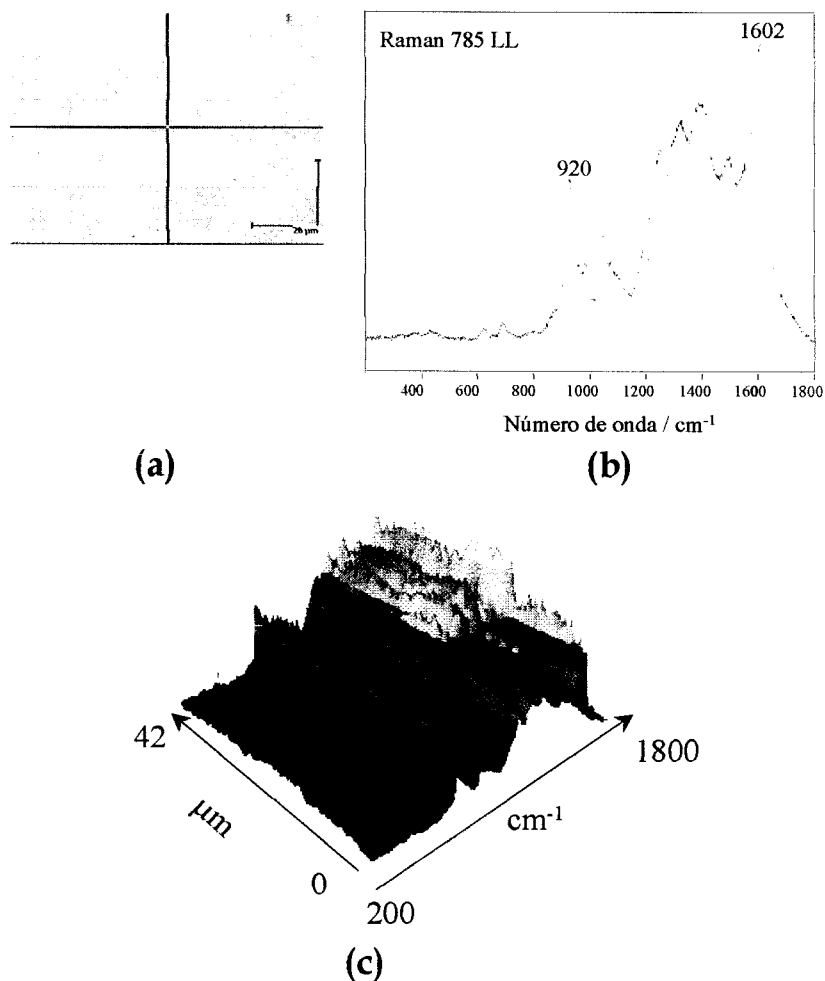


Figura 4.35: Filmes de CPPI eletrossintetizados após 10 ciclos de varredura sobre um substrato de ITO. (a) Imagens de microscopia óptica com aumento de 50 x 20 μm, (b) Espectro de espalhamento Raman e (c) Mapeamento Raman obtido com passo de 3 μm ao longo de 42 μm. Laser de excitação em 785 nm.

Pela imagem óptica da Figura 4.35a, observamos que houve a deposição de um filme homogêneo de CPPI sobre o substrato de ITO. Ao compararmos esta imagem com a imagem do filme de PPP, Figura 4.34c, sendo ambas de filmes obtidos após 10 ciclos de varredura, observa-se que houve a formação de um filme de CPPI mais compacto sobre o substrato, já que a imagem do filme de PPP mostra um aspecto globular.

A Figura 4.35b mostra o espectro do filme de CPPI, sendo as atribuições de picos desse espectro apresentadas previamente na Tabela 4.4. A versatilidade da técnica de micro-espectroscopia Raman foi também explorada para o estudo de mapeamento em linha, quando vários espectros foram coletados ao longo de uma linha de 42 μm , conforme descrito na sessão 3.4.6. Ao colocar a intensidade de todos os espectros coletados no mapeamento em um único gráfico em três dimensões, obtém-se uma imagem “química” da superfície do filme, como mostra a Figura 4.35c, sendo as diferentes cores relacionadas às intensidades do sinal. Para o caso do filme de CPPI, observa-se na Figura 4.35c a homogeneidade do filme expressa pela continuidade dos espectros no mapeamento.

4.9.3.3 Filmes de CP3MET

A Figura 4.36 apresenta a imagem óptica (a), o espectro Raman (b) e o mapeamento Raman do filme de CP3MET eletrossintetizado pela Rota II após 10 ciclos de varredura.

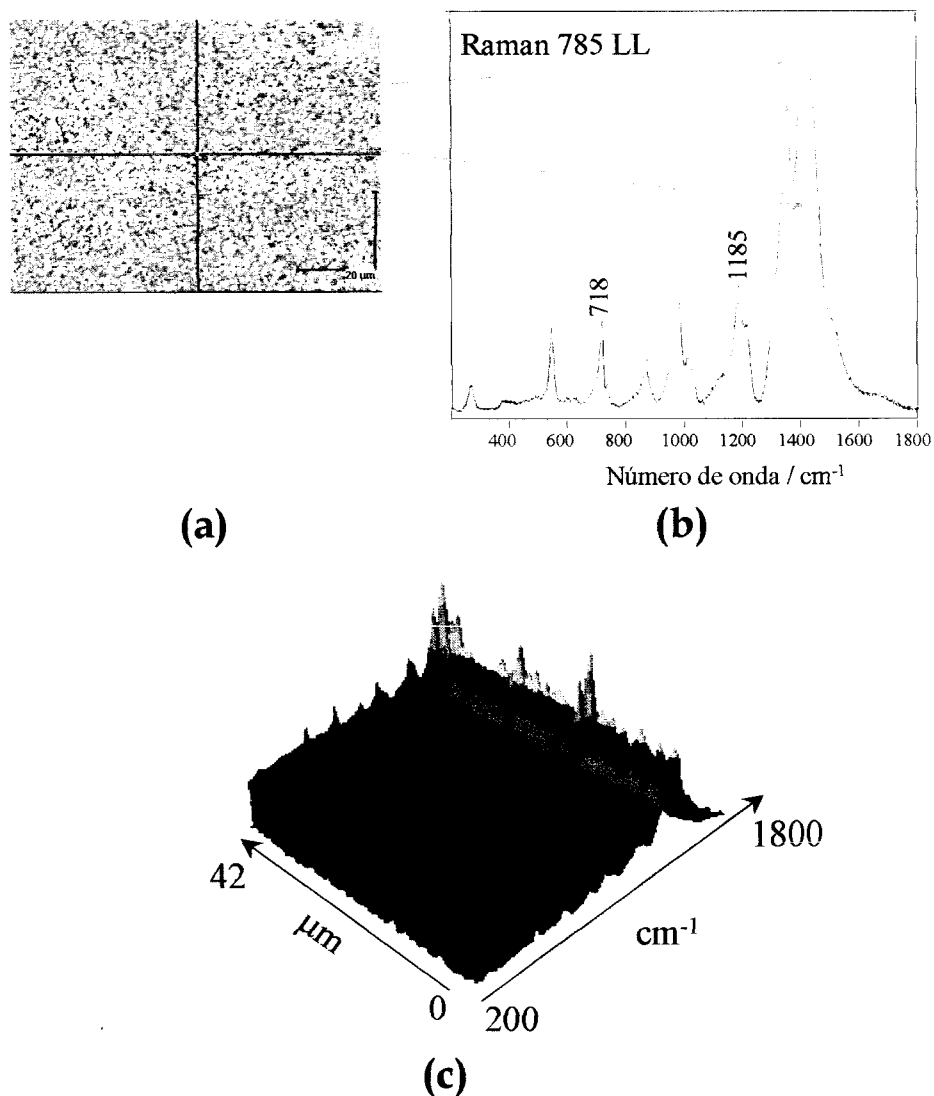


Figura 4.36: Filmes de CP3MET eletrossintetizados após 10 ciclos de varredura sobre substrato de ITO. (a) Imagens de microscopia óptica obtidas com aumento de 50 x (20 µm), (b) espectros de espalhamento Raman e (c) Mapeamento Raman obtidos com passo de 3 µm ao longo de 42 µm. Laser de excitação em 785 nm.

A imagem óptica do filme de CP3MET, apresentada na Figura 4.36a, mostra também que 10 ciclos de varredura foram suficientes para o recobrimento do substrato com um filme homogêneo. Diferentemente do que foi observado para o filme de CPPI, o filme de CP3MET apresenta o mesmo aspecto globular do filme PPP, conforme Figura 4.34c.

Na imagem óptica do filme de CPPI (Figura 4.36a), são observadas regiões com diferentes colorações, avermelhadas e azuladas, sobre as quais foram obtidos os espectros Raman, como mostra a Figura 4.31b. Embora opticamente distintas essas regiões não apresentaram diferenças em suas composições químicas dentro da resolução do equipamento, que é de cerca de $1 \mu\text{m}^2$, pois os seus espectros são idênticos.

4.10 Caracterização Morfológica dos Filmes Poliméricos

4.10.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Em uma etapa inicial, a morfologia dos filmes de PPP eletrossintetizados a partir da *p*-terfenila foi estudada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Uma das micrografias obtidas para esse filme é mostrada na Figura 4.37. Observa-se que há três tipos de morfologias em diferentes regiões do filme: globular, que compreende a maior parte do filme, fibrilar, mostrada nas áreas mais claras da Figura 4.37, e uma mais compacta, mostrada na região mais escura da Figura 4.37, constituída por plaquetas.

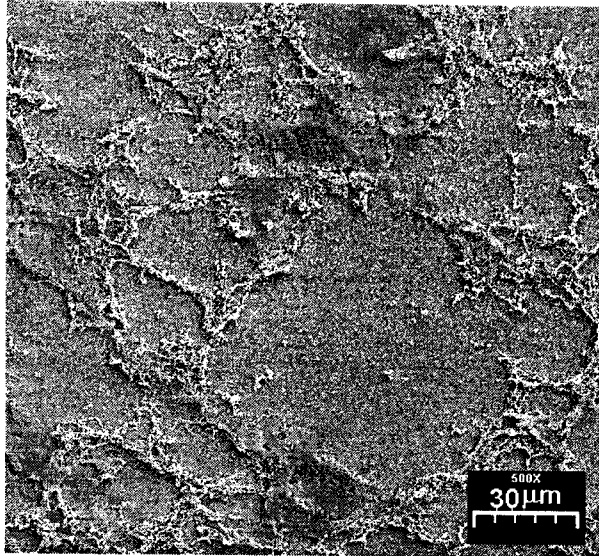
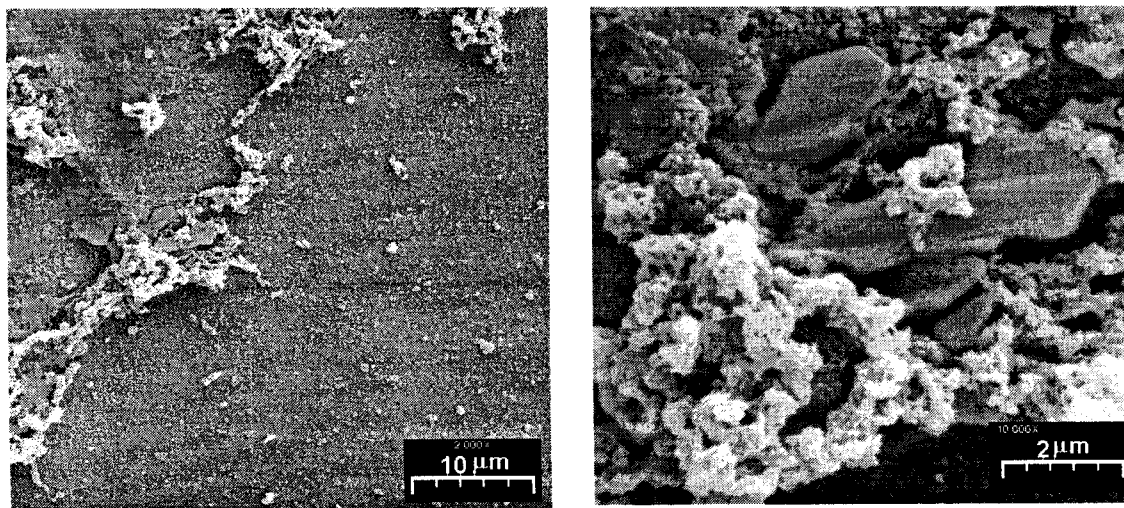


Figura 4.37: Micrografia do filme de PPP sintetizado eletroquimicamente em meio de ACN/TBAClO₄ (0,01 mol L⁻¹) e *p*-terfenila (0,02 mol L⁻¹) a 80 °C e $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, com um aumento de 500 vezes.

Os filmes de PPP eletrossintetizados em meio de ACN/TBAClO₄ a partir da *p*-terfenila a 80 °C, com e sem recuo do potencial anódico final, mostraram as mesmas morfologias observadas na Figura 4.37. Elas podem ser melhor visualizadas nas Figura 4.38a, obtida com um aumento de 2.000 vezes, e na Figura 4.38b, obtida com um aumento de 10.000 vezes, onde é possível se ver com maiores detalhes as morfologias fibrilar e de plaquetas.



(a) 2.000 x

(b) 10.000 x

Figura 4.38: Micrografias de um filme de PPP sintetizado eletroquimicamente em meio de ACN/TBAClO₄ (0,01 mol L⁻¹) e *p*-terfenila (0,02 mol L⁻¹) a 80 °C e $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ com um aumento de a) 2000 vezes e b) 10.000 vezes.

Alguns dispositivos preparados com os filmes de PPP eletrossintetizados a partir da *p*-terfenila para realizarmos medidas de corrente *vs* tensão. Os dispositivos fabricados apresentaram problemas como curto-circuito, provavelmente pela baixa espessura ou pelo tipo de morfologia dos filmes de PPP eletrossintetizados a partir da *p*-terfenila, que não pareceu viável a aplicação em PLEDs. Assim, passamos a estudar os filmes de PPP eletrossintetizados a partir da bifenila e não da *p*-terfenila, já que esta solubiliza facilmente em meio de ACN, sem haver a necessidade de aquecimento da solução, que pode levar a diferentes tipos de morfologia para um mesmo filme como vimos nas microscopias anteriores. A existência de regiões com alta rugosidade, como se observou nas regiões fibrilares e de plaquetas, para os filmes de PPP podem atuar como armadilhas para as cargas injetadas em dispositivos construídos à base de filmes de PPP eletrossintetizados,

levando ao aniquilamento do processo de emissão de luz. Desta forma, nosso enfoque foi no estudo da morfologia dos filmes de PPP eletrossintetizados a partir da bifenila, de CPPI e de CP3MET, eletrossintetizados a partir dos co-monômeros bifenila-pirrol e bifenila-3-metil tiofeno, respectivamente.

4.10.2 Microscopia de força atômica (AFM)

O controle da morfologia de filmes poliméricos eletroluminescentes tem sido estudado por diferentes grupos^{28,41,42} com o principal intuito de se melhor compreender como a morfologia pode influenciar o transporte de carga, as propriedades ópticas dos filmes e o desempenho dos dispositivos⁴¹. Neste contexto, o estudo da síntese de filmes de PPP e de derivados por técnicas eletroquímicas é de grande interesse, pois o uso dessas técnicas torna possível a obtenção de filmes com uma espessura controlável, conforme descreveremos a seguir.

4.10.2.1 Análise da morfologia dos filmes de PPP e CPPI eletrossintetizados a partir da bifenila, Rota I, sobre eletrodos de ITO de diferentes procedências

O tipo de eletrodo de trabalho e o método de eletrossíntese são de fundamental importância para a qualidade final do filme polimérico formado. Assim, analisamos aqui como variavam a espessura e a rugosidade de filmes de PPP e CPPI, eletrossintetizados a partir da bifenila pela Rota I, quando depositados sobre eletrodos de ITO de duas procedências: Delta Co. (EUA) e Asahi Glass Co. (Japão). A Tabela 4.6 apresenta algumas das propriedades dos substratos.

Tabela 4.6: Propriedades e procedências do substrato de ITO utilizado na eletrossíntese dos filmes de PPP e CPPI em ACN/TBAClO₄ pela Rota I.

Procedência do ITO	Tipo do vidro	Resistência da Lâmina Ω/\square	Absorção no UV-VIS-NIR
Delta Co. (EUA)	Na ₂ O/SiO ₂ /CaO (soda lime)	8-12	240 nm
Asahi Glass Co. (Japão)	AS(B)/SiO ₂ /ITO	≤ 10	240 nm

A Figura 4.39 apresenta as imagens de AFM no modo contato dos substratos de ITO das diferentes procedências em uma área varrida de 10 μm^2 . Embora com uma morfologia similar, o substrato ITO-Delta apresentou um maior valor de rugosidade, conforme se observa na Figura 4.39.

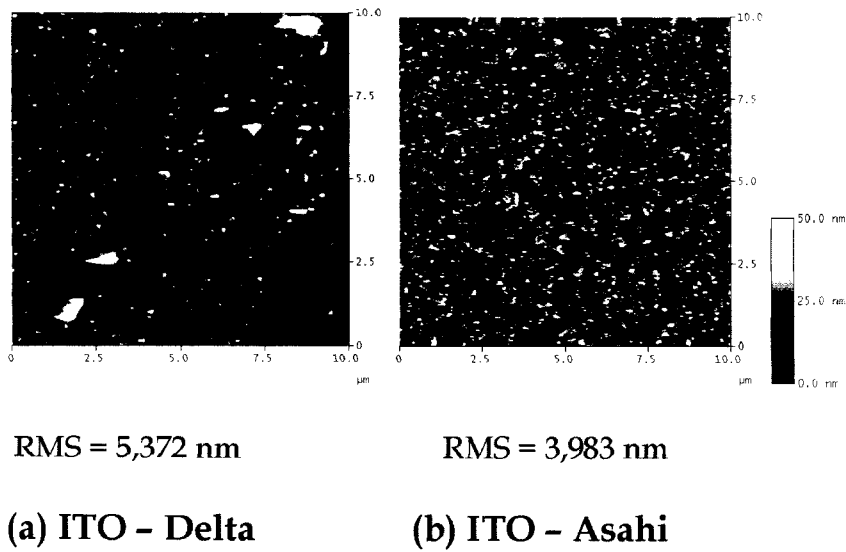


Figura 4.39: Imagens de AFM dos substratos ITO procedentes de: (a) Delta e (b) Asahi.

Após a análise dos dois substratos-base, a eletrossíntese de filmes de PPP foi realizada em meio de ACN/TBACIO₄ (0,01 mol L⁻¹) contendo bifenila (0,1 mol L⁻¹) pela Rota I. Em ambos os substratos ITO filmes de PPP de relativamente boa qualidade só foram obtidos após 20 ciclos de varredura de potenciais. Os valores de espessura e de rugosidade dos filmes obtidos estão apresentados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7: Valores de espessura e de rugosidade (obtidos por AFM conforme sessão 3.4.5) dos filmes de PPP eletrossintetizados sobre substratos de ITO pela Rota I.

PPP - 20 ciclos de varredura		
	Espessura	Rugosidade
ITO - Delta	49 nm	17 nm
ITO - Asahi	55 nm	52 nm

Após 20 ciclos de varredura, os filmes de PPP passavam a apresentar uma coloração marrom clara preferencialmente nas bordas dos substratos, conforme já discutido anteriormente. Filmes de baixa qualidade foram obtidos pela Rota I devido à presença de água residual no meio de síntese. Para os dois substratos ITO utilizados, os voltamogramas cíclicos obtidos durante o preparo dos filmes de PPP eram semelhantes. Contudo, a caracterização por AFM mostra que o filme de PPP eletrossintetizado sobre ITO-Asahi (52 nm) era mais rugoso do que o filme sobre ITO-Delta (17 nm), embora apresentassem valores similares de espessura (49 e 55 nm).

Filmes de CPPI foram também eletrossintetizados em meio de ACN/TBACIO₄ (0,01 mol L⁻¹) contendo co-mônômeros bifenila (0,1 mol L⁻¹) e pirrol (0,01 mol L⁻¹) pela Rota I sobre os dois substratos ITO. Os valores de espessura e de rugosidade relativa de cada filme após 10 ciclos de varredura estão apresentados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8: Valores de espessura e de rugosidade relativa dos filmes de PPP eletrossintetizados sobre substratos de ITO.

CPPI - 10 ciclos de varredura		
	Espessura	Rugosidade
ITO - Delta	623 nm	22 nm
ITO - Asahi	1043 nm	384 nm

Para a eletrossíntese dos filmes de CPPI, 10 ciclos de varredura foram suficientes para se obter um filme espesso com coloração esverdeada, característica

do PPI mesmo a uma proporção 10:1 bifenila:pirrol. A rugosidade obtida para o filme CPPI eletrossintetizado sobre ITO-Asahi (384 nm) mostrou-se consideravelmente maior do que a obtida para o filme sobre ITO-Delta (22 nm). Como nosso interesse era o preparo de filmes de PPP e de CPPI para utilização como camadas ativas em dispositivos emissores de luz, os altos valores de rugosidade obtidos filmes quando eletrossintetizados sobre o substrato ITO-Asahi fez com que o uso desses substratos fosse descartado. O substrato de ITO-Delta mostrou-se o mais adequado, já que a rugosidade dos filmes eletrossintetizados sobre ele era menor.

4.10.2.2 Análise da morfologia dos filmes de PPP e CPPI eletrossintetizados a partir da bifenila, Rotas I e II, sobre ITO-Delta

Definido o melhor substrato para a eletrossíntese dos filmes de PPP e CPPI com menores valores de rugosidade, partimos para o estudo da influência da utilização das Rotas I e II nas propriedades dos filmes formados. A Tabela 4.9 apresenta os valores de espessura e de rugosidade relativa dos filmes de PPP em função do número de ciclos de síntese.

Os filmes de PPP eletrossintetizados em meio de ACN/TBAClO₄ pelas Rotas I e II mostraram-se mais espessos com o aumento do número de ciclos da eletrossíntese, Tabela 4.9. Contudo, esse aumento da espessura foi mais acentuado para os filmes de PPP eletrossintetizados pela Rota II, que exibiram menores

valores de rugosidade quando comparados aos filmes obtidos pela Rota I. A síntese dos filmes pela Rota II também possibilitou com que fossem obtidos valores muito mais baixos de rugosidade quando comparados aos valores (relativamente altos) de espessura.

Tabela 4.9: Valores de espessura e de rugosidade em função do número de ciclos de crescimento para filmes de PPP eletrossintetizados pelas Rotas I e II.

Nº ciclos	Rota I		Rota II	
	Espessura do filme	Rugosidade relativa	Espessura do filme	Rugosidade
05	6 nm	14 nm	160 nm	12 nm
10	15 nm	22 nm	210 nm	45 nm
15	---	---	320 nm	77 nm
20	49 nm	17 nm	347 nm	52 nm
25	---	---	455 nm	70 nm
30	106 nm	26 nm	---	---

Ao contrário do que foi observado nas micrografias (MEV) dos filmes de PPP eletrossintetizados a partir da *p*-terfenila em meio de ACN/TBAClO₄, onde foram observados três tipos diferentes de morfologia em um mesmo filme, (sessão 4.9.1), para os filmes eletrossintetizados a partir da bifenila pelas Rotas I e II foi observada somente uma morfologia compacta do tipo globular, conforme mostra a Figura 4.40. Nessa figura, observa-se imagens de AFM para os filmes de PPP eletrossintetizados após 20 ciclos de varredura pelas Rotas I e II.

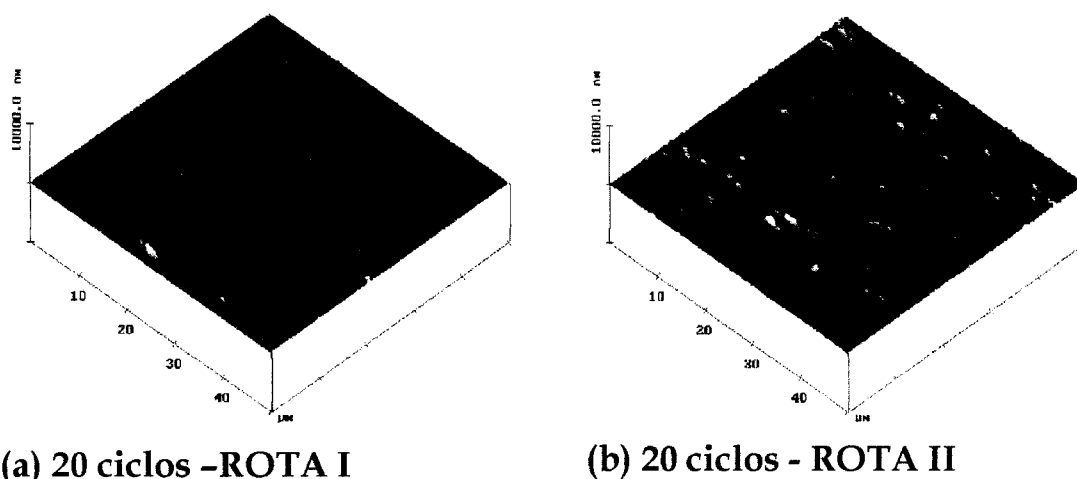


Figura 4.40: Imagens de AFM de filmes de PPP eletrossintetizados após 20 ciclos de varredura sobre ITO pelas Rotas (a) I e (b) II.

Várias texturas morfológicas têm sido observadas em filmes poliméricos com o controle das suas espessuras após variar o número de ciclos da eletrossíntese⁴². Recentemente, Mani e Phani⁴² observaram que filmes de PPP apresentam uma morfologia cristalina, portanto, com alto grau de ordenamento, e emitem luz no azul (442 nm) quando excitados em 340 nm (PL). No entanto, com o aumento do número de ciclos durante a eletrossíntese dos filmes, ou seja, das suas espessuras, os autores observaram que a cristalinidade destes filmes desaparecia e a morfologia resultante (amorfa, desordenada) não permitia que ocorresse a emissão de luz após a excitação dos filmes.

Filmes de CPPI foram também eletrossintetizados sobre eletrodos ITO-Delta a partir dos co-monômeros bifenila e pirrol (razão molar 1:1) em meio de ACN/TBAClO₄ pelas Rotas I e II. Os valores de espessura e de rugosidade em função do número de ciclos de síntese são apresentados na Tabela 4.10.

Tabela 4.10: Valores de espessura e de rugosidade relativa em função do número de ciclos de crescimento para filmes de CPPI eletrossintetizados pelas Rotas I e II.

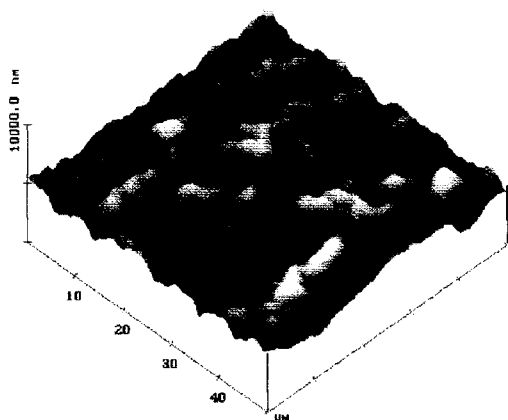
Nº ciclos	Rota I		Rota II	
	Espessura do filme	Rugosidade	Espessura do filme	Rugosidade
05	117 nm	53 nm	27 nm	19 nm
10	623 nm	376 nm	70 nm	19 nm
15	---	---	90 nm	24 nm
20	1,7 µm	549 nm	140 nm	24 nm
25	---	---	200 nm	19 nm

O filme de CPPI eletrossintetizado pela Rota I apresentou um alto valor de espessura (117 nm) e rugosidade (53 nm) com apenas 5 ciclos de varredura, Tabela 4.10. Com o aumento do número de ciclos estes valores foram ainda maiores chegando a 1,7 µm de espessura e 549 nm de rugosidade para o filme eletrossintetizado após 20 ciclos de varredura. Por outro lado, a Tabela 4.10 mostra que filmes de CPPI eletrossintetizados pela Rota II foram obtidos sob um maior controle das espessuras e dos valores de rugosidade com o aumento do número de ciclos da eletrossíntese.

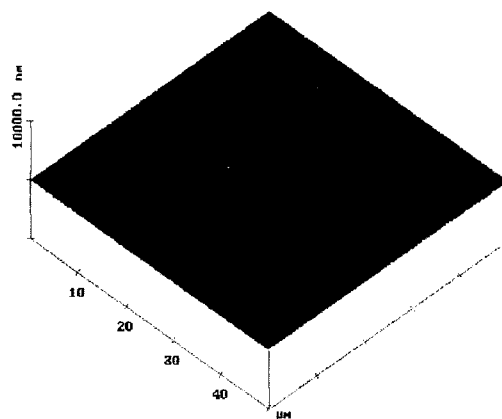
Diferentemente do comportamento observado para os filmes de PPP, os filmes de CPPI eletrossintetizados pela Rota I apresentaram uma morfologia que variava com o aumento do número de ciclos, passando de uma morfologia globular (com um maior grau de ordenamento) após 5 ciclos, para fibrilar após 10 ciclos ou mais. Na literatura⁴³ há um relato semelhante em estudos sobre a morfologia de filmes de polianilina eletrossintetizados, sendo que os filmes mais

esessos implicaram em filmes com uma estrutura mais desordenada. Filmes mais finos de polianilina exibiam uma morfologia cristalina, do tipo globular, e mais espessos, uma morfologia fibrilar.

A Figura 4.41 mostra as imagens de AFM de filmes de CPPI eletrossintetizado após 20 ciclos de varredura pelas Rotas I e II. O filme obtido pela Rota I apresentou uma morfologia fibrilar, atingindo 1,7 μm de espessura e 549 nm de rugosidade, Figura 4.41a. O uso da Rota II mostrou que é possível controlar a morfologia dos filmes de CPPI, que se manteve bastante compacta para obtidos a diferentes números de ciclos, conforme mostra a Figura 4.41b, para um filme obtido após 20 ciclos de varredura.



(a) 20 ciclos -ROTA I



(b) 20 ciclos - ROTA II

Figura 4.41: Imagens de AFM para filmes de CPPI eletrossintetizados com 20 ciclos de varredura sobre ITO pelas Rotas (a) I e (b) II.

A Figura 4.42 apresenta a variação da espessura e da rugosidade de filmes de PPP e CPPI eletrossintetizados pela Rota II em função do número de ciclos de varredura.

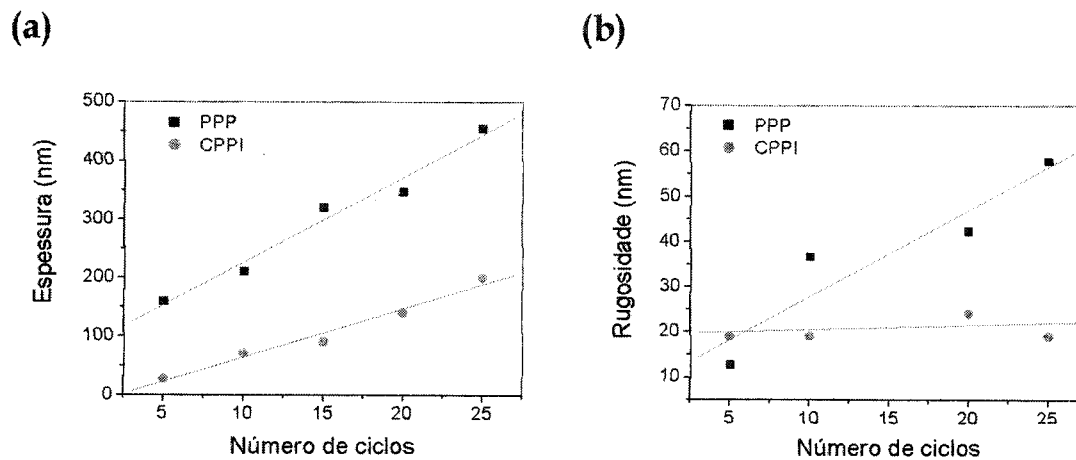


Figura 4.42: (a) Valores de espessura e (b) de rugosidade relativa em função do número de ciclos para filmes de PPP e CPPI eletrossintetizados pela Rota II.

Nos gráficos da Figura 4.42, pode-se observar um comportamento linear da espessura em função do número de ciclos para os filmes de PPP e CPPI. Quando a Rota II foi empregada foi possível se ter um maior controle da qualidade dos filmes e sobre a reprodutibilidade das medidas. Assim, essa rota é a mais viável para a eletrossíntese de filmes de PPP e de derivados que se destinam à aplicação como camadas ativas de dispositivos emissores de luz, por exemplo.

4.10.2.3 Análise morfológica dos filmes de CP3MET eletrossintetizados a partir da bifenila, pela Rota II, sobre ITO-Delta

Filmes de CP3MET foram eletrossintetizados somente pela Rota II sobre substrato ITO-Delta. Após se atingir 10 de ciclos de varredura. Filmes de CP3MET eletrossintetizados após 15 ciclos de varredura foram também preparados, porém, os seus altos valores de espessura impossibilitaram as análises por AFM, já que eles se desprendiam facilmente da superfície do substrato. A Tabela 4.11 apresenta os valores de espessura e de rugosidade de filmes de CP3MET obtidos após 5 e 10 ciclos de varredura.

Tabela 4.11: Valores de espessura e de rugosidade relativa em função do número de ciclos de crescimento dos filmes de CP3MET eletrossintetizados pela Rota II.

Nº ciclos	Rota II	
	Espessura do filme	Rugosidade
05	156 nm	89 nm
10	550 nm	149 nm

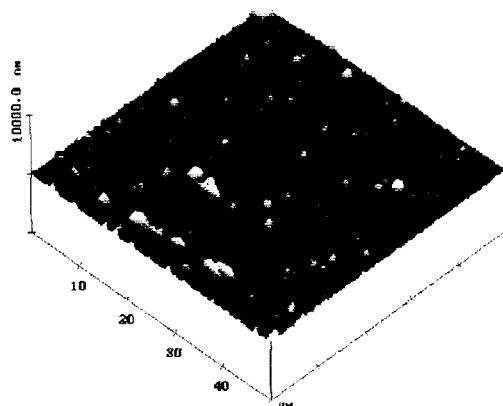


Figura 4.43: Imagem de AFM para um filme de CP3MET eletrossintetizado após 10 ciclos de varredura de potenciais sobre de ITO pela Rota II.

Na Figura 4.43, observa-se a morfologia dos filmes de CP3MET eletrossintetizado após 5 e 10 ciclos de varredura pela Rota II, era globular.

4.11 Referências Bibliográficas

- ¹ LACAZE P.C., AEIYACH S., LACROIX J.C. *Poly(p-phenylenes): preparation techniques and properties* IN: Handbook of organic conductive molecules and polymers conductive polymer: synthesis and electrical properties. v.2, ch.6, p.205-270, New York, John Wiley & Sons, 1997.
- ² JOËLLE R-B, JAOUAD T.H. *Anodic oxidation of biphenyl and p-terphenyl in dry CH₂Cl₂ + 0,2 M Bu₄NBF₄. Towards poly(p-phenylene) possessing stable and reversible p- and n-doping processes*, J. Electroanal. Chem., v.408, p.247-256, 1996.
- ³ LEE H.J., CUI S.Y., S.M. PARK *Electrochemistry of conductive polymers XXV- Electrochemical preparation and characterization of poly(p-phenylenes) from biphenyl and p-terphenyl*, J. Electrochem. Soc., v.148, n.10, p.139-145, 2001.
- ⁴ PISAREVSKAYA E.Y., LEVI M.D. *Electrosynthesis and redox behavior of polyparaphenylene in nonaqueous media*, Élektrokhimiya, v.27, n.4, p.496-504, 1991.
- ⁵ GOLDENBERG L.M., LACAZE P.C. *Anodic synthesis of poly(p-phenylene)*, Synth. Met., v.58, p.271-293, 1993.
- ⁶ AEIYACH S., LACAZE P.C. *Electropolymerization of benzene and biphenyl in organic media: influence of different parameters (solvent, water, acidity, salt) on the formation of polyparaphenylene films (PPP)*, J. of Polym. Sci.: Part A: Polymer Chemistry, v.27, p.515-526, 1989.
- ⁷ SOUBIRAN P., AEIYACH S., AARON J.J., DELAMAR M., LACAZE P.C. *Electrosynthesis and spectroscopic characterization of poly-para-phenylene films prepared by oxidation of benzene in liquid sulfur dioxide*, J. Electroanal. Chem., v.251, p.89-102, 1988.

-
- ⁸ GOLDBERGER L.M., AEIYACH S., LACAZE P.C. *Electropolymerization of benzene in a 2-phase benzene acid and superacid media*, J. Electroanal. Chem., v.327, n.1-2, p.173-184, 1992.
- ⁹ GOLDBERGER L.M., AEIYACH S., LACAZE P.C. *Electropolymerization of benzene in a 2-phase strong proton acid benzene system*, Synth Met., v.51, n.1-3 p.343-348, 1992.
- ¹⁰ DOWNARD A.J., PLETCHER D. *The influence of water on the electrodeposition of polypyrrole in acetonitrile*, J. Electroanal. Chem., v.206, p.139-145, 1986.
- ¹¹ ZOTTI G., SCHIAVON G., BERLIN A., PAGANI G. *The role of water in the electrochemical polymerization of pyrroles*, Electrochim. Acta, v.34, n.6, p.881-884, 1989.
- ¹² RODRIGUEZ J., GRANDE H-J., OTERO T.F. *Polypyrroles: from basic research to technological applications* IN: Handbook of organic conductive Molecules and polymers - conductive polymers: synthesis and electrical properties, v.2., ch.10, p.415-468, New York, John Wiley & Sons Ltd., 1997.
- ¹³ GRANDE H., OTERO T.F., RODRÍGUEZ J. *Optimization of electrical and redox properties of electrogenerated polypyrroles* IN: Electrical and optical polymer systems, ch.2, p.17-46, New York, Marcel Dekker, 1998.
- ¹⁴ BARSH U., BECK F. *Anodic overoxidation of polythiophenes in wet acetonitrile electrolytes*, Electrochim. Acta, v.41, n.12, p.1761-1771, 1996.
- ¹⁵ KVARNSTRÖM C., IVASKA A. *Characterization and applications of poly(p-phenylene) and poly(p-phenylenevinylene)* IN: Handbook of organic conductive molecules and polymers. - Conductive polymer: Synthesis and electrical properties, v. 2. ch. 9, p.487-515, New York, John Wiley & Sons, 1997.
- ¹⁶ LATONEN R-M., KVARNSTRÖM C., IVASKA A. *Electrochemical synthesis of a copolymer of poly(3-octylthiophene) and poly(paraphenylene)* Electrochim. Acta, v.44, p.1933-1943, 1999.
- ¹⁷ BRÉDAS J.L., CHANCE R.R., SILBEY R., NICOLAS G., DURAND P. *Valence effective hamiltonian study of the electronic structure of poly(para-phenylene) and poly(p-phenylene sulfide)*, J.Chem. Phys., v.77, n.1, p. 371-378, 1982.
- ¹⁸ ELSENBÄUMER R.L., SHAKLETTE L.W. *Phenylene-based conducting polymers*, IN: Handbook of conducting polymers, v.1, ch.7, p.214-263, New York, Marcel Dekker Inc., 1986.

-
19. ZOTTI G., SCHIAVON G. *Spectroelectrochemical determination of polarons in polypyrrole and polyaniline*, Synth. Met., v.30, p.151-158, 1989.
20. STREET G.B., CLARKE T.C., KROUNBI M., KANAZAWA K., LEE V., PFLUGER P., SCOTT J.C., WEISER G. *Preparation and characterization of neutral and oxidized polypyrrole films*, Mol. Cryst. Liq. Cryst., v.83, p.253-264, 1982.
21. PATIL A.O., HEEGER A.J., WUDL F. *Optical properties of conducting polymers*, Chem. Rev., v.88, p.183-200, 1988.
22. HOIER S.N., PARK S-M *Electrochemistry of conductive polymers. XIV. In situ spectroelectrochemical and kinetic studies on poly(3-methylthiophene) growth* J. Electrochem. Soc., v.140, n.9, p.2454-2463, 1993.
23. GREM G., LEDITZKY G., ULLRICH B., LEISING G. *Realization of a blue-light-emitting device using poly(p-phenylene)*, Adv. Mat., v.4, n.1, p.36-37, 1992.
24. GREM G., LEDITZKY G., ULLRICH B., LEISING G. *Blue electroluminescent device based on a conjugated polymer*, Synth. Met., v.51, p.383-389, 1992.
25. BURROUGHES J.H., BRADLEY D.D.C., BROWN A.R., MARKS R.N., MACKAY K., FRIEND R.H., BURNS P.L., HOLMES A.B., *Light-emitting diodes based on conjugated polymers*, Nature, v.347, p.539, 1990.
26. BRAUN D., HEEGER A.J. *Visible-light emission from semiconducting polymer diodes*, Appl. Phys. Lett., v.58, n.18, p.1982-1984, 1991.
27. EIRAS C., FOSCHINI M., FARIA R.M., GONÇALVES D. *Electrosynthesis and optical properties of poly(p-phenylene) and poly(p-phenylene-pyrrole) films* Mol. Cryst. Liq. Cryst., v.374, p.493-496, 2002.
28. MIYASHITA K., KANEKO M. *Vacuum-deposited poly(p-phenylene) thin-film and its structure, morphology and electronic-properties*, Synth. Met., v.68, n.2, p.161-1615, 1995.
29. COLTHUP N.B., DALY, L.H., WIBERLEY S.E. *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*, Academic Press, 1964.
30. CHRISTENSEN P.A., HAMNETT A., HILLMAN A.R. *An situ infrared study of polythiophene growth*, J. Electroanal. Chem., v.242, p.47-62, 1988.

-
- ³¹ FURUKAWA Y., TASUMI M. *Vibrational spectroscopy of intact an doped conjugated polymers and their models*, IN: Modern Polymer Spectroscopy, New York, Wiley-VCH, 1999.
- ³² FROYER G., PELOUS Y., MAURICE F., PETIT M.A., DIGUA A., FAUVARQUE J.F. *Optical studies on poly(para-phenylene) thin-film prepared by electroreduction*, Synth Met., v.21, n.2, p. 241-247, 1987.
- ³³ LIU Y.-C., HWANG B.-J. *Identification of oxidized polypyrrole on Raman spectrum*, Synth. Met., v.113, p.203-207, 2000.
- ³⁴ CHEN F., SHI G., FU M., QU L., HONG X. *Raman spectroscopy evidence of thickness dependence of the doping level of electrochemically deposited polypyrrole film*, Synth. Met., v.132, p.125-132, 2003.
- ³⁵ LIU Y.-C. *Characteristics of the ring stretching of oxidized polypyrrole on the surface-enhanced Raman spectrum*, J. Solid. State Electrochem., v. 6, p.490-493, 2002.
- ³⁶ LIU Y.-C., HWANG B.-J., SANTHANAM R. *In situ cyclic voltammetry-surface enhanced Raman spectroscopy: studies on the doping-undoping of polypyrrole film* Thin Solid Films, v.374, p.85-91, 2000.
- ³⁷ SHI G., XU J., FU M. *Raman spectroscopy and electrochemical studies on the doping level changes of polythiophene films during their electrochemical growth processes*, J. Phys. Chem. B, v.106, p.288-292, 2002.
- ³⁸ CHEN F., SHI G., ZHANG J., FU M. *Raman spectroscopy on the structural changes of electrosynthesized polythiophene films during the heating and cooling growth processes*, Thin Solid Films, v.424, p.283-290, 2003.
- ³⁹ CASADO J., HERNÁNDEZ V., HOTTA S., NAVARRETE L.J.T. *Spectroelectrochemical Raman study of a new series of thiophene/phenylene co-oligomers*, Synth. Met., v.119, p.305-306, 2001.
- ⁴⁰ BONGINI A., BARBARELLA G., ZAMBIANCHI M., HERNÁNDEZ V., LÓPEZ NAVARRETE J.T. *Raman spectra and conformational properties of hexyl- and methylsulphanyl-substituted oligothiophenes*, Synth. Met., v.108, p.27-31, 2000.
- ⁴¹ BRADLEY, D.D.C., GRELL M., GRICE A., TAJBAKHSI A.R., O'BRIEN D.F., BLEYER A. *Polymer light emission: control of properties through chemical structure and morphology*, Optical Materials v.9, p.1-11, 1998.

⁴² MANI A, PHANI K.L.N. *Spherulitic morphology of electrochemically-deposited polyparaphenylene (PPP) films*, J. Electroanal. Chem., v.513, p.126-132, 2001.

⁴³ RANDOLPH C.M., DESILVESTO J. *Morphology of electropolymerized aniline films modified by para-phenylenediamine*, J. Electrochem. Anal. Chem., v.262, p. 289-295, 1989.

5 Capítulo : Conclusões

Na otimização das condições de preparo eletroquímico dos filmes de PPP, a ACN mostrou-se o solvente mais adequado, por suas características que favorecem tanto as reações de oxidação (um caráter polar e uma alta constante dielétrica) quanto a formação de filmes de PPP aderentes ao substrato (alta acidez e baixa nucleofilicidade). Já o monômero mais adequado à formação de filmes de PPP, foi inicialmente a *p*-terfenila, pois a sua estrutura com maior conjugação permite com que seja aplicado ao eletrodo de trabalho um potencial menos positivo do que o necessário para a oxidação da bifenila, evitando assim a degradação oxidativa do filme polimérico formado. Além disso, os voltamogramas durante o preparo dos filmes de PPP a partir da *p*-terfenila em meio de ACN/TBAClO₄ mostraram que os valores da densidade de corrente dos processos redox do filme aumentavam com as ciclagens sucessivas, pelo aumento da quantidade de espécies eletroativas formadas na superfície do eletrodo.

O ânion ClO₄⁻ mostrou-se o mais adequado à formação de filmes de PPP aderentes ao eletrodo de Pt. Porém, a resposta voltamétrica destes filmes na solução livre de monômero mostrou-se ser típica de filmes eletroinativos devido pela formação de um filme compacto e de baixa espessura na superfície da Pt. Filmes de PPP foram obtidos em meio de ACN/BF₄⁻ mas, apesar da relativa

facilidade de obtenção destes filmes, quando comparados aos filmes de PPP obtidos em meio de ACN/ ClO_4^- , eles se desprendiam facilmente do eletrodo de Pt.

Após este estudo preliminar, definiu-se como sendo a condição mais adequada ao preparo de filmes eletroquímicos de PPP, o uso da *p*-terfenila em meio de ACN/TBAClO₄.

Posteriormente, filmes do co-poli(*p*-fenileno-pirrol) (CPPI) foram eletrosintetizados a partir dos co-monômeros *p*-terfenila e pirrol em meio de ACN/TBAClO₄, condição predefinida para a eletrossíntese do PPP. Foi utilizada uma razão molar de 2:1 *p*-terfenila:pirrol, sendo que, os voltamogramas durante o preparo dos filmes de CPPI mostraram que a densidade de corrente aumentava pronunciadamente com as varreduras sucessivas pela presença do pirrol no meio de síntese. As respostas voltamétricas dos filmes de CPPI em uma solução livre de monômero apresentaram um comportamento típico de filmes eletroativos do homopolímero, PPI.

Os resultados obtidos com a síntese do PPP mostraram que houve uma melhora significativa com o procedimento de copolimerização eletroquímica dos co-monômeros *p*-terfenila e pirrol, resultando em filmes de boa qualidade superficial e aderência. Contudo, este método apresentou como desvantagem, tanto para a síntese do homopolímero, PPP, quanto do CPPI, a necessidade de aquecimento do meio reacional. Desta forma, como a bifenila solubiliza facilmente em temperatura ambiente em ACN voltou-se a empregá-la na síntese dos filmes de PPP e CPPI.

Após a realização de várias sínteses, identificou-se que a umidade presente no eletrólito de suporte, monômero e solvente (ACN) prejudicava a qualidade dos filmes poliméricos e a reprodutibilidade das medidas eletroquímicas. Desta forma, a utilização de uma segunda rota de síntese nos permitiu alcançar um maior controle da umidade do meio de preparação dos filmes de PPP, CPPI quando foram obtidos filmes mais homogêneos, espessos e uniformes.

O maior controle reacional proporcionado pela Rota II nos motivou a realizar a eletrossíntese de um segundo derivado do PPP, o co-poli(*p*-fenileno-3-metiltofeno) (CP3MET). No entanto, para efeito de comparação, procedeu-se com a síntese dos filmes de PPP, CPPI e CP3MET pelas Rotas I e II.

Os voltamogramas cíclicos durante o processo de formação dos filmes de PPP eletrosintetizados pela Rota II mostraram maiores valores de densidade de corrente se comparados aos filmes obtidos pela Rota I. Comportamento contrário foi observado nos voltamogramas dos filmes de CPPI e CP3MET quando maiores valores de densidade de corrente foram observados para filmes eletrosintetizados pela Rota I, onde existia a presença de água residual no meio de síntese. Para o caso dos filmes de PPI e CPPI, sabe-se que a água residual pode promover o aumento da velocidade de nucleação e crescimento de núcleos nos estágios iniciais de formação do filme.

O potencial de oxidação da bifênica foi de +1,56 V *vs* QRE-Ag na Rota I e de +1,75 V *vs* QRE-Ag na Rota II. Contudo, para os pares de co-monômeros bifênica-

pirrol e bifenila-3-metiltiofeno não foi observada uma variação significativa nos valores do potencial de oxidação entre as Rotas I e II.

O procedimento de copolimerização eletroquímica a partir do uso dos comônmeros bifenila-3-metiltiofeno favorece a obtenção de filmes poliméricos espessos e uniformes se comparados aos filmes dos homopolímeros (PPP e P3MET) eletrossintetizados sob as mesmas condições.

A caracterização voltamétrica na solução livre de monômero dos filmes de PPP eletrossintetizados pelas Rotas I e II mostrou diferenças marcantes nas respostas dos dois tipos de filmes. Um comportamento tipicamente eletroativo foi observado somente para os filmes de PPP eletrossintetizados pela Rota II. Já para o caso dos filmes de CPPI eletrossintetizados pelas Rotas I e II, as suas respostas voltamétricas eram semelhantes às do filme de homopolímero, PPI. No entanto, para o filme eletrossintetizado pela Rota II foram obtidos menores valores de densidade de corrente provavelmente pela menor espessura desse filme se quando comparada à espessura do filme obtido pela Rota I (630 nm). Para os filmes de CP3MET, as suas respostas voltamétricas eram semelhantes às do homopolímero, P3MET. Contudo, houve uma melhor definição da resposta redox dos filmes eletrossintetizados pela Rota II, tanto para os filmes de P3MET, quanto de CP3MET.

Definidas as melhores condições de síntese dos filmes de PPP, CPPI e CP3MET, fez-se a caracterização destes filmes pelo uso de diferentes técnicas. Espectros UV-VIS-NIR de filmes de PPP eletrossintetizados pela Rota I e II foram

obtidos e se observou que a Rota II favorece a formação de filmes de PPP com um maior comprimento de conjugação quando comparado ao filme de PPP eletrossintetizado pela Rota I. Já os espectros dos filmes de CPPI mostraram que a copolimerização dos co-monômeros bifenila e pirrol conduz a um polímero com um maior comprimento de conjugação quando comparado ao homopolímero, PPP, eletrossintetizado pela Rota I, e ainda maiores, se eletrossintetizado pela Rota II. Esse resultado foi comprovado já que os filmes do copolímero não eram solúveis em dimetilformamida (DMF), ao contrário do observado para os filmes de PPP eletrossintetizados pelas duas rotas. Nos espectros UV-VIS-NIR dos filmes de CPPI, verificou-se a presença da banda atribuída às estruturas bipólarons na cadeia polimérica (absorção na região de 1000 nm), que pode sugerir que estes filmes são mais condutores se eletrossintetizados pela Rota II (pela ausência de água residual no meio de síntese). Para filmes de CP3MET, os seus espectros UV-VIS-NIR sugerem que há formação de polímeros com cadeias curtas a medida em que se aumenta o número de ciclos da eletrossíntese. No entanto, este comprimento de conjugação seria ainda maior do que para os filmes de PPP, pois os filmes de CP3MET também se mostraram insolúveis nos solventes testados, incluindo DMF.

Espectros de PL foram obtidos somente em uma etapa inicial do trabalho quando os filmes de PPP e CPPI eram ainda eletrossintetizados a partir da *p*-terfenila em meio de ACN/TBACIO₄. No entanto, os resultados observados foram bastante motivadores, já que o espectro de PL do filme de CPPI apresentou um pico de emissão no azul de forma similar ao observado para o polímero emissor de

luz, PPP, mostrando assim a possibilidade desse polímero poder ser utilizado como camada ativa em PLEDs.

A técnica de espectroscopia no infravermelho (FTIR) foi utilizada para a análise da estrutura química dos filmes dos copolímeros (CPPI e CP3MET) eletrossintetizados pela Rota II. O espectro FTIR dos filmes de CPPI e CP3MET mostraram as vibrações características de seus homopolímeros (PPP/PPI e PPP/P3MET) sendo que no espectro dos filmes de CPPI houve uma melhor definição dos picos em 1390 e 1119 cm^{-1} sugerindo um polímero com maior conjugação de cadeia.

Espectros de espalhamento Raman foram também obtidos com o objetivo de se elucidar a estrutura química dos copolímeros eletrosintetizados pela Rota II. Os resultados obtidos confirmaram a presença das unidades de ambos os homopolímeros, PPP/PPI, para o caso do filme de CPPI, e PPP/P3MET, para o caso do filme de CP3MET. Em especial, nos espectros de espalhamento Raman dos filmes de CPPI destaca-se o aparecimento dos picos em 983 e 934 cm^{-1} que são atribuídos, na literatura, à deformação do anel de pirrol pela presença de espécies bipolaron e polaron, respectivamente, o que pode novamente sugerir a formação de um filme condutor de CPPI.

A análise morfológica realizada por microscopia óptica dos filmes de PPP, eletrosintetizados pela Rota II, mostrou que para o caso deste homopolímero, 10 ciclos de varredura são suficientes para o total recobrimento da superfície do substrato ITO com um filme de aspecto globular. No caso do filme de CPPI, a

microscopia óptica mostrou a formação de um filme mais compacto após 10 ciclos de varredura da eletrossíntese. Por outro lado, filmes de CP3MET, obtidos também após 10 ciclos, mostraram aspecto globular de forma semelhante ao observado para o filme de PPP. O mapeamento Raman foi utilizado para a análise das superfícies dos filmes de CPPI e CP3MET eletrosintetizados sobre ITO. Neste caso, os filmes de CPPI também apresentaram melhores características de homogeneidade.

Finalmente, procedeu-se com a análise morfológica dos filmes de PPP e CPPI eletrosintetizados pelas Rotas I e II por de medidas de AFM. A utilização da Rota II favoreceu um aumento mais acentuado da espessura dos filmes de PPP, além de ter possibilitado um maior controle sobre a espessura e a rugosidade. Nesse caso, para os filmes de CPPI, a utilização da Rota II foi ainda mais vantajosa pois, além de permitir um maior controle da espessura e da rugosidade, possibilitou também um maior controle sobre o tipo de morfologia dos filmes que se mostraram compactos e globulares após diferentes número de ciclos utilizados na eletrossíntese, resultado que não foi verificado para filmes preparados pela Rota I. Os filmes de CP3MET mostraram-se bastante espessos e rugosos mesmo após apenas os 10 ciclos de varredura, e filmes obtidos após 15 ciclos não puderam ser analisados por AFM devido aos seus altos valores de espessura.

Ao final deste trabalho, podemos concluir que o processo de copolimerização eletroquímica de filmes de CPPI e CP3MET mostrou-se extremamente útil para a obtenção de derivados de PPP sob condições amenas e

bem controladas, além disso os filmes de CPPI e CP3MET obtidos apresentaram boa aderência e qualidade superficial.

6 *Considerações Finais*

*Agradeço aos meus verdadeiros amigos:
pessoas incomparáveis,
que fazem coisas inexplicáveis e
e fizeram de minha vida uma sucessão
de momentos inesquecíveis.*

Muito Obrigada!

Carla Eiras

