UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

GRUPO DE POLÍMEROS BERNHARD GROSS

SÍNTESE E DETERMINAÇÃO DA AFINIDADE ELETRÔNICA, POTENCIAL DE IONIZAÇÃO E ENERGIA DE BANDA PROIBIDA DE POLÍMEROS ELETROLUMINESCENTES

Mauricio Foschini

Dissertação apresentada à Área de Física Aplicada, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Física Aplicada.

Orientadora: **Profa. Dra. Débora Gonçalves**

USP/IFSC/SBI

8-2-001590

São Carlos
2004

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

IFSC - SBI
CLASS.....
CUTTER.....
TOMBO.....

Foschini, Mauricio

"Síntese e determinação da afinidade eletrônica, potencial de ionização e energia de banda proibida de polímeros eletroluminescentes"
Mauricio Foschini – São Carlos, 2004

Dissertação (Mestrado) – Área de Física da Universidade de São Paulo, 2004 - Páginas: 72

Orientadora: Profa. Dra. Débora Gonçalves

1. Potencial de Ionização, afinidade eletrônica, energia de *gap*, poli(p-fenileno), polipirrol, poli(3-metiltiofeno), voltametria cíclica.

I. Título

UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO
Instituto de Física de São Carlos

Av. Trabalhador São-carlense, 400
Caixa Postal 369
13560-970 - São Carlos - SP - Brasil

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE MAURICIO FOSCHINI APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 26-03-2004.

COMISSÃO JULGADORA:

Profa. Dra. Débora Gonçalves (Orientadora e Presidente) - IFSC/USP

Prof. Dr. Sérgio Mergulhão – UFSCar

Prof. Dr. Tito José Bonagamba – IFSC/USP

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA
INFORMAÇÃO

DEDICATÓRIA

Dedico essa dissertação a minha *esposa Milene* aos meus *pais Leonardo e Marly* pelo apoio e compreensão em todos os momentos desse trabalho.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho não seria o mesmo sem o apoio da CAPES e de algumas pessoas, tornando estes dois anos mais fáceis e fundamentais para um bom futuro.

- A Profa. Débora Gonçalves pela orientação e confiança que depositou no meu trabalho. Hoje, 2 anos após o inicio do projeto, a vejo como uma excelente profissional e uma grande amiga, aconselhando na vida profissional e pessoal. Obrigado!

- Ao amigo Prof. Rodrigo Fernando Bianchi pelas valiosas discussões científicas que muito contribuíram à minha formação profissional.

- A amiga Carla Eiras e ao amigo Prof. Paulo Barbritas Miranda pelas valiosas discussões cientificas e a adorável convivência no grupo de polímeros.

- Aos amigos Edivaldo Leal de Queiroz, Valtencir Zucolotto (Xuxa), Rodrigo Marques de Oliveira (Guidoval), Maria Letícia Vega, Vicente Galber, Miguel Gustavo Xavier, Lucas Fugikaua Santos e Françoise Toledo Reis pela amizade e o ótimo convívio no local de trabalho e pessoal.

- A secretária e amiga Rosangela e aos técnicos e amigos Débora, Berto, Níbio e Ademir do grupo de polímeros, proporcionando um ótimo local de trabalho.

- Aos amigos do Grupo de Polímeros: Clarissa, Cristina, David, Felipe, Maristela, Silmar, Fernando, Juliana, Ângelo, Thiago Cazati e Thiago pelo excelente ambiente de trabalho.

- Aos professores do Grupo de Polímeros: Mariangela, Osvaldo (Chu), Paulo e Roberto (Faria) pelo excelente ambiente de trabalho.

- As famílias Foschini, Gustavo, Regina; a minha esposa Milene e aos meus pais Leonardo e Marly pelo carinho e amor oferecidos durante a minha existencia.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS vi
LISTA DE TABELAS ix
ACRÔNIMOS x
RESUMO xi
ABSTRACT xii
1 APRESENTAÇÃO 1
2 INTRODUÇÃO 2
2.1 Motivação Histórica 2
2.2 Poli(*p*-fenileno) (PPP) - síntese e caracterização. 5
2.3 Técnicas eletroquímicas: voltametria cíclica (VC) e cronoamperometria (CR). 9
2.4 Medidas de potencial de ionização (PI) e afinidade eletrônica (AE) em polímeros 11
2.5 Objetivos 22
3 PARTE EXPERIMENTAL 23
3.1 Medidas eletroquímicas 23
3.2 Espectroscopia na região do UV-VIS 26
3.3 Limpeza dos Eletrodos 26
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 27
4.1 SÍNTESE DOS HOMOPOLÍMEROS E COPOLÍMEROS 27
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS HOMOPOLÍMEROS E COPOLÍMEROS 47
5 CONCLUSÕES 56
5.1 Referências Bibliográficas 58

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Desenvolvimento na eficiência dos PLEDs, OLEDs e LEDs *vs* tempo[3,4,5]. 4
Figura 2: Estrutura química do PPP e do poli(9,9-dioctilfluoreno). 6
Figura 3: Mecanismo de oxidação do benzeno até a formação do PPP....7
Figura 4: Estrutura química do polipirrol e do poli(3-metiltiofeno)....8
Figura 5: Potencial aplicado pela técnica de cronoamperometria e um tipo de a resposta de corrente obtido. 9
Figura 6: Potencial aplicado pela técnica de VC e um tipo de voltamograma. .10
Figura 7: Montagem experimental para obtenção da resposta voltamétrica de um eletrodo....11
Figura 8: Orbital molecular do metano[11]. 12
Figura 9: a) Estrutura planar de um polímero conjugado, b) Bandas de ligação σ e π do etileno [11]. 12
Figura 10: Poli(acetileno): a) Dimerização da cadeia polimérica; b) Estrutura de banda antes e após a dimerização. 13
Figura 11: Esquema simplificado de pólarons e bipólarons no PPP dopado tipo-*p*....15
Figura 12: Níveis de energia de pólaron, bipólaron e éxciton singleto para um grupo de polímeros de estado não-degenerado e a recombinação de um éxciton singleto emitindo luz. 16
Figura 13: Esquema simplificado de um LED e de seus níveis de energia. 16
Figura 14: Relação entre as medidas obtidas por eletroquímica de PI e E_a. a) Níveis de energia *vs* densidade de estados e b) acúmulo de carga *vs* potencial de oxidação e redução [20, 20, 21]. 18
Figura 15: Níveis de energia para um polímero: a) no vácuo e b) em contato com uma solução química [18]. 19
Figura 16: Indicação dos pontos de máximo, de inflexão e início das curvas: a) Ilustração do espectro de UV-VIS; b) Ilustração do voltamograma. 22
Figura 17: Caixa-seca....24
Figura 18: Célula eletroquímica de um compartimento e uma saída para três eletrodos. 25
Figura 19: Voltamograma cíclico do eletrodo de ITO em meio de uma solução de 0,1 mol L^{-1} de terfenila, 0,01 mol L^{-1} de $TBAClO_4$ em ACN a v = 50 mV s^{-1}. 28
Figura 20: Resposta voltamétrica do eletrodo ITO em meio de uma solução 0,01 mol L^{-1} de $TBAClO_4$ em ACN a v = 50 mV s^{-1}....31
Figura 21: Voltamograma cíclico do eletrodo de ITO em meio de uma solução 0,1 mol L^{-1} de bifenila, 0,01 mol L^{-1} de $TBAClO_4$ em ACN a v = 50 mV s^{-1}, sem tratamento de secagem. 32
Figura 22: Voltamograma cíclico do eletrodo de ITO em meio de uma solução 0,1 mol L^{-1} de bifenila, 0,01 mol L^{-1} de $TBAClO_4$ em ACN a v = 50 mV s^{-1}, com o tratamento de secagem. 33

Figura 23: Transiente I *vs* t para um eletrodo de ITO em meio de uma solução 0,1 mol L^{-1} de bifenila, 0,01 mol L^{-1} de $TBAClO_4$ em ACN a E = 1,6 V *vs* QRE-Ag e t = 480 s, com o processo de tratamento de secagem.....34
Figura 24: Voltamograma cíclico do eletrodo de ITO em meio de uma solução 0,1 mol L^{-1} de 3-metiltiofeno, 0,01 mol L^{-1} de $TBAClO_4$ em ACN a v = 50 mV s^{-1}, sem o tratamento de secagem. 35
Figura 25: Voltamograma cíclico do eletrodo de ITO em meio de uma solução 0,1 mol L^{-1} de 3-metiltiofeno, 0,01 mol L^{-1} de $TBAClO_4$ em ACN a v = 50 mV s^{-1}, com o tratamento de secagem. 36
Figura 26: Voltamograma cíclico do eletrodo de ITO em meio de uma solução 0,1 mol L^{-1} de bifenila, 0,05 mol L^{-1} de 3-metiltiofeno, 0,01 mol L^{-1} de $TBAClO_4$ em ACN a v = 50 mV s^{-1}, sem o tratamento de secagem. 37
Figura 27: Voltamograma cíclico do eletrodo de ITO em meio de uma solução 0,1 mol L^{-1} de bifenila, 0,05 mol L^{-1} de 3-metiltiofeno, 0,01 mol L^{-1} de $TBAClO_4$ em ACN a v = 50 mV s^{-1}, com o tratamento de secagem. 38
Figura 28: Voltamograma cíclico do eletrodo de ITO em meio de uma solução de 0,1 mol L^{-1} de pirrol, 0,01 mol L^{-1} de $TBAClO_4$ em ACN a v = 50 mV s^{-1}, sem o tratamento de secagem. 39
Figura 29: Voltamograma cíclico do eletrodo de ITO em meio de uma solução de 0,1 mol L^{-1} de pirrol, 0,01 mol L^{-1} de $TBAClO_4$ em ACN a v = 50 mV s^{-1}, com o tratamento de secagem. 40
Figura 30: Voltamograma cíclico do eletrodo de ITO em meio de uma solução de 0,1 mol L^{-1} de bifenila, 0,01 mol L^{-1} de pirrol, 0,01 mol L^{-1} de $TBAClO_4$ em ACN a v = 50 mV s^{-1}, (a) sem e (b) com o tratamento de secagem. 41
Figura 31: Resposta de corrente em função do tempo para cada ciclo voltamétrico a 50 mV s^{-1} de síntese do filme de PPP: a) sem e b) com o tratamento de secagem. 43
Figura 32: Variação da carga Q *vs* número de ciclos para o filme de PPP sintetizado sem e com o tratamento de secagem.....44
Figura 33: Variação da carga Q *vs* número de ciclos para os filmes de: a) PPI e b) P3MET sintetizados sem e com o tratamento de secagem.....45
Figura 34: Variação da carga Q *vs* número de ciclos para os filmes de: a) CPPI e b) CP3MET sintetizados sem e com o tratamento de secagem. 46
Figura 35: Resposta eletroquímica de um filme de PPP em ITO a 50 mV s^{-1} em uma solução de ACN contendo $TBAClO_4$ 0,01 mol L^{-1} e sintetizado por VC sem o tratamento de secagem. 48
Figura 36: Resposta eletroquímica de um filme de PPP em ITO a 50 mV s^{-1} em uma solução de ACN contendo $TBAClO_4$ 0,01 mol L^{-1} e que foi sintetizado com o tratamento de secagem por (a) VC e (b) CR. 49
Figura 37: Resposta eletroquímica dos filmes de PPP, PPI e CPPI em ITO a 50 mV s^{-1} em uma solução de ACN contendo $TBAClO_4$ 0,01 mol L^{-1} e sintetizados (a) sem (b) com o tratamento de secagem.....49
Figura 38: Resposta eletroquímica dos filmes de PPP, P3MET e CP3MET em ITO a 50 mV s^{-1} em uma solução de ACN contendo $TBAClO_4$ 0,01 mol L^{-1} e sintetizados (a) sem (b) com o tratamento de secagem.....50

Figura 39: Varreduras (a) catódica e (b) anódica de um filme PPP em ITO a 50 mV s^{-1} em meio de uma solução de ACN e $TBAClO_4$ 0,01 mol L^{-1} e que foi sintetizado por VC sem o tratamento da solução. 51
Figura 40: Espectro de absorção no UV-VIS para os filmes de PPP, PPI, P3MET, CPPI e CP3MET sintetizados sem o tratamento de secagem.....54
Figura 41: Espectro de absorção no UV-VIS para os filmes de PPP, PPI, P3MET, CPPI e CP3MET sintetizados com o tratamento de secagem.....54

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Concentração dos monômeros, eletrólito de suporte e as técnicas usadas na síntese dos filmes de PPP, PPI, P3MET, CPPI e CP3MET.....30
Tabela 2: Carga total (Q) determinada na síntese dos filmes de PPP, PPI, P3MET, CPPI e CP3MET.....42
Tabela 3: Valores de E_{oxi}, e E_{red}, obtidos através da técnica de VC em regiões de potenciais anódico e catódico para os filmes de PPP, PPI, P3MET, CPPI e CP3MET e os seus respectivos valores de PI , AE e E_{gapE}. 52
Tabela 4: Comparação entre os valores de E_{gapO} e E_{gapE} e os correspondentes desvios entre as medidas.....55

ACRÔNIMOS

-	Carga negativa
+	Carga positiva
ACN	Acetonitrila
AE	Afinidade eletrônica
CE	Contra-eletrodo
CP3MET	Copolímeros de poli(*p*-fenileno) e poli(3-metiltiofeno)
CPPI	Copolímeros de poli(*p*-fenileno) e polipirrol
e^-	Elétron
E'_{oxi}	Potencial de oxidação inicial
E'_{red}	Potencial de redução inicial
E_f	Potencial final
E_g	Energia de *gap*
E_{gapE}	Energia de gap eletrônico
E_{gapO}	Energia de gap óptico
E_i	Potencial inicial
EL	Eletroluminescência
E_{max}	Potencial máximo aplicado
E_{min}	Potencial mínimo aplicado
E_{oxi}	Potencial de oxidação
ER	Eletrodo de referência
E_{red}	Potencial de redução
ET	Eletrodo de trabalho
HOMO	*Highest occupied molecular orbital*
ITO	Lâmina de vidro com óxido de estanho dopado com índio
KMP	Método de sonda Kelvin
LEDs	Dispositivos emissores de luz
LUMO	*Lowest unoccupied molecular orbital*
NMP	N-metilpirrolidona
NV	Nível do vácuo
OLEDs	Dispositivos emissores de luz de oligômeros orgânicos
P3MET	Poli(3-metiltiofeno)
PF	Poli(fluoreno)
PI	Potencial de ionização
PLEDs	Dispositivos de polímeros emissores de luz
PPI	Polipirrol
PPP	Poli(*p*-fenileno)
PPV	Poli(*p*-fenileno vinileno)
QRE-Ag	Eletrodo de quase referência de prata
UPS	Espectroscopia de foto-emissão por Ultravioleta
VC	Voltametria cíclica

RESUMO

Nesta dissertação realizamos a síntese eletroquímica e a caracterização eletroquímica e óptica de polímeros conjugados eletroluminescentes no azul, como o poli(*p*-fenileno) (PPP) e alguns copolímeros. Filmes de PPP, poli(pirrol) (PPI), poli(3-metiltiofeno) (P3MET) e os copolímeros, copoli(*p*-fenileno-pirrol) (CPPI) e copoli(*p*-fenileno-3-metiltiofeno) (CP3MET), foram preparados por voltametria cíclica (VC) e cronoamperometria (CR) em eletrodos de óxido de estanho dopado com índio sobre vidro (ITO) em uma solução não-aquosa de acetonitrila e perclorato de tetrabutilamônio contendo os monômeros a diferentes concentrações. Durante a síntese eletroquímica dos filmes de PPP, PPI, P3MET, CPPI e CP3MET, foi usado $CaCl_2$ como agente secante em uma caixa-seca para reduzir a umidade do ar. Um tratamento de secagem permitiu um melhor controle sobre o crescimento dos filmes e a presença de umidade na síntese eletroquímica foi correlacionada às diferentes respostas eletroquímicas dos filmes. Os valores de potencial de ionização (PI) e de afinidade eletrônica (AE) foram calculados através da medida dos potenciais no início das curvas voltamétricas direta e inversa, quando foram obtidos os potenciais de oxidação e redução (E_{oxd}' e E_{red}'). Os valores de energia de *gap* eletrônico (E_{gapE}) para esses filmes foram também obtidos por medidas eletroquímicas. Através dos espectros de absorção no UV-VIS, foi possível se calcular a energia de *gap* óptico (E_{gapO}) para os diferentes filmes poliméricos.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA

ABSTRACT

In this work we describe the electrochemical and optical aspects of a series of electrochemically synthesized blue-electroluminescent conjugated polymers. The materials employed here comprised poly(p-phenylene) (PPP), poly(pyrrole) (PPI), poly(3-methylthiophene) (P3MET), poly(p-phenylene-pyrrole) (CPPI) copolymer and poly(p-phenylene-3methylthiophene) (CP3MET) copolymer. The films were electrochemically synthesized and deposited onto indium-tin-oxide covered glass (ITO) electrodes. The latter was carried out using either cyclic voltammetry (VC) or cronoamperometry (CR) in a acetonitrile non-aqueous medium containing tetrabutilammonium perclorate and different concentration of the respective monomers. As a further film quality control, the synthesis was carried out within a glove box containing a $CaCl_2$ salt, which acted as drying agent. The latter procedure allowed us to correlate the amount of moisture present within the glove box with the electrochemical properties of the films. The ionization potential (PI) and the electronic affinity (AE) were calculated using the oxidation and reduction on-set potentials of the films (E_{oxd}' e E_{red}'). The electronic gap (E_{gapE}) and the optical gap energies were calculated using electrochemical and UV-VIS. spectroscopy respectively.

1 APRESENTAÇÃO

Nessa dissertação, a **INTRODUÇÃO** abrange um breve histórico sobre o desenvolvimento de polímeros conjugados com propriedades condutoras e semicondutoras e sobre a motivação dos estudos na literatura sobre novas rotas e métodos de síntese de polímeros, dentre eles, o poli(*p*-fenileno) (PPP), um polímero eletroluminescente. A parte de caracterização desses polímeros será apresentada enfocando principalmente as medidas eletroquímicas do potencial de ionização (PI) e da afinidade eletrônica (AE) em comparação com outras técnicas de medida e com resultados de energia de *gap* (E_{gap}) óptico e eletrônico. Na **PARTE EXPERIMENTAL,** serão descritos os equipamentos usados neste trabalho, o preparo e os cuidados necessários para a preparação da solução usada na síntese eletroquímica dos polímeros aqui estudados, a limpeza necessária para as vidrarias, célula eletroquímica e eletrodos. No capítulo **RESULTADOS,** serão apresentados os resultados das sínteses eletroquímicas dos homopolímeros e copolímeros controlando ou não a umidade do meio de polimerização. Após, serão discutidas as respostas voltamétricas de cada polímero e os seus respectivos valores do PI e AE. Para estes polímeros, serão apresentados os espectros na região do UV-VIS, quando foram obtidos os valores de E_g comparando-se com os valores obtidos de PI e AE pela técnica de voltametria cíclica. No capítulo **CONCLUSÕES,** finaliza-se o trabalho, mostrando as vantagens e desvantagens dos métodos de medida apresentados sendo feita uma avaliação crítica de alguns trabalhos publicados na literatura sobre medidas e valores PI e E_a obtidos por eletroquímica.

2 INTRODUÇÃO

2.1 Motivação Histórica

Após Hermann Staudinger ter concebido o termo macromoléculas na década de 1920[1], é que os polímeros passaram também a ser mais estudados na categoria de macromoléculas, o que até então era desconhecido. Inicialmente, o interesse em materiais poliméricos era por suas propriedades isolantes, porém, com a descoberta de propriedades condutoras em alguns polímeros conjugados, houve uma busca nos meios científicos por novos materiais.

A descoberta dos polímeros condutores ocorreu em meados dos anos 70, através da síntese do poliacetileno. O poliacetileno sintetizado se apresentava na forma de um pó insolúvel, mas após um erro na rota catalítica de Ziegler-Natta no grupo de Hideki Shirakawa no Japão, foi obtido um polímero na forma de um filme com brilho parecido com o de um metal[2]. Shirakawa guardou este polímero e após alguns anos, mostrou ao professor Alan G. MacDiarmid, que o convidou para trabalhar com ele na Universidade da Pensilvania[3]. Em 1976, MacDiarmid, Shirakawa e Alan J. Heeger trabalharam juntos, descobrindo muitas das propriedades dos polímeros condutores. Os primeiros artigos científicos sobre essa nova área foram publicados entre os anos de 1978 e 1981, lançando a base das pesquisas envolvendo polímeros eletronicamente ativos[1].

No início da década de 1980, outros polímeros condutores foram sintetizados e estudados, surgindo uma nova linha de pesquisa a partir do uso do poliacetileno em diodos e transistores, e que abriu perspectivas para a utilização desses materiais como elementos ativos em dispositivos opto-eletrônicos. Porém,

a dificuldade de se obter filmes finos e homogêneos, a baixa mobilidade dos portadores eletrônicos e a instabilidade de dispositivos a partir do poliacetileno impossibilitaram as aplicações comerciais[3]. Embora dispositivos de polímeros tivessem sido fabricados e caracterizados na década de 1980, foi a descoberta de dispositivos emissores de luz (LEDs) com o poli(*p*-fenileno vinileno) (PPV) por R. Friend e colegas na Universidade de Cambridge em 1990 que estimulou o interesse da comunidade científica em materiais poliméricos eletronicamente ativos.

A partir do primeiro trabalho sobre dispositivos de polímeros emissores de luz (PLEDs) em 1990, houve um grande investimento na área de síntese química de polímeros conjugados e um significativo esforço nas áreas de Ciência dos Materiais, Física e Engenharia para a compreensão de muitas das propriedades físicas e químicas dos filmes poliméricos eletroluminescentes. Com isso, surgiram os derivados do poli(*p*-fenileno) (PPP), quando se obteve uma eletroluminescência (EL) com emissão de luz em praticamente todo o espectro de luz visível. A busca por uma melhor intensidade de luminescência e um alto tempo de vida de dispositivos já chegou hoje perto das condições que são necessárias para a utilização comercial em maior escala de polímeros em LEDs.

Esta evolução pode ser observada na Figura 1 através da melhora na eficiência de luminescência dos materiais em função do tempo, mostrando assim o desenvolvimento dos PLEDs de compostos inorgânicos (LEDs) e orgânicos (OLEDs) (os OLEDs são preparados a partir de compostos oligoméricos e não poliméricos).

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

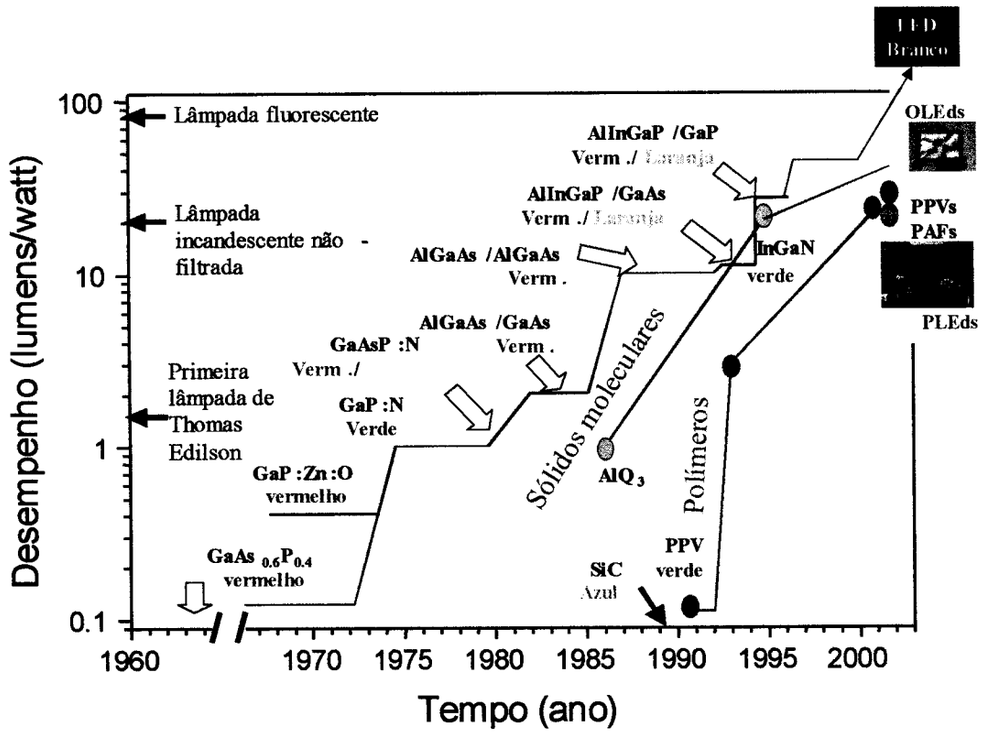


Figura 1: Desenvolvimento na eficiência dos PLEDs, OLEDs e LEDs *vs* tempo[3,4,5].

No ano de 2002, os LEDs inorgânicos que emitiam luz branca atingiram um desempenho com valores acima de 100 lumens/watt[5]. Contudo, os PLEDs e OLEDs são ainda insubstituíveis devido às favoráveis propriedades mecânicas e de flexibilidade dos polímeros, que os torna importantes para a aplicação em dispositivos flexíveis. 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, para se reproduzir imagens coloridas. Como o comprimento de onda é crescente do azul para o vermelho e a energia decrescente, a energia na região do azul é maior do que na região do verde e vermelho, assim, necessita-se de um material ativo em LEDs com um grande valor de energia de *gap* (E_g).

A limitação na eficiência de EL para a aplicação com os polímeros em dispositivos emissores de luz azul é de se obter uma estrutura de dispositivo que permita a operação a baixas voltagens e com um alto brilho. Porém, para esses dispositivos, há uma dificuldade em particular que é a de se obter um largo *gap* óptico necessário para a emissão no azul, já que a injeção de portadores de carga é dificultada pela grande barreira de energia entre os eletrodos do dispositivo emissor de luz. Desta forma, além se buscar novos polímeros eletroluminescentes, muito tem sido feito para se alcançar melhores propriedades para os LEDs de polímeros como, pode-se citar, o uso de camadas transportadoras de carga, de técnicas de encapsulamento dos dispositivos e de diferentes injetores de carga. No tocante às técnicas de caracterização de LEDs e de polímeros luminescentes, elas são as mais variadas e quanto mais se conhece sobre esses materiais, mais se pode melhorar as suas propriedades.

2.2 Poli(*p*-fenileno) (PPP) - síntese e caracterização.

Dentre os materiais poliméricos eletroluminescentes, o poli(*p*-fenileno) (PPP) se destaca por suas propriedades ópticas, especialmente por sua emissão de luz em um baixo comprimento de onda na região do azul por volta de 420 nm. Há também outros materiais que emitem em baixos comprimentos de onda, tais como os poli(fluoreno)s (PF), poli(9,9-dioctilfluoreno)[6], como na Figura 2, e copolímeros, estudados sempre objetivando um aumento da EL dos PLEDs.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA

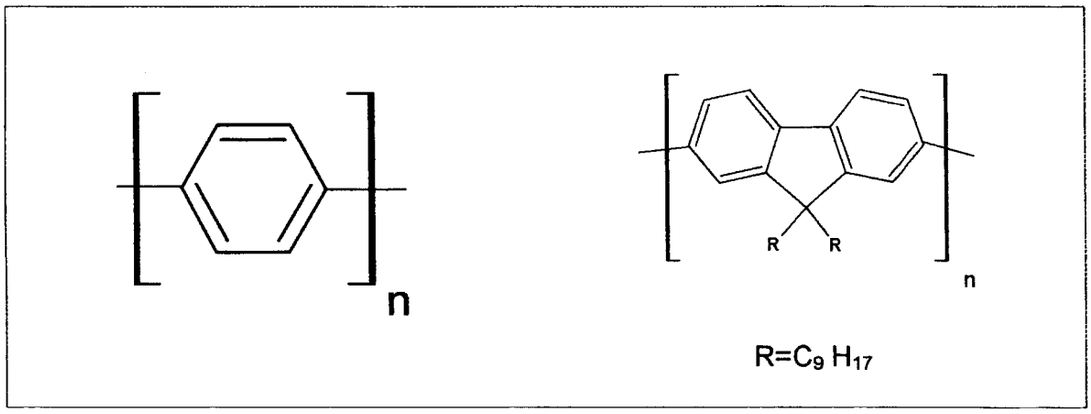


Figura 1: Estrutura química do PPP e do poli(9,9-dioctilfluoreno).

A primeira eletrossíntese do PPP foi descrita em 1966 usando duas fases líquidas da mistura HF e bifenila[7], mas como o HF é um ácido que oferece perigo para o trabalho experimental, procurou-se outras rotas de sínteses, como a síntese química e/ou outras soluções para a síntese eletroquímica.

A síntese química do PPP pode ser realizada através da oxidação direta do benzeno[8] em um sistema de oxidação catalítica, geralmente usando a reação de Kovacic[9]. Porém, por ser o PPP obtido nessa síntese na forma de um pó praticamente insolúvel, ele não é facilmente processável em solução. Uma melhoria interessante no método de Kovacic foi proposta de Arnautov[8], que sintetizou o PPP com determinadas massas moleculares usando um solvente iônico controlando a temperatura e das quantidades de benzeno adicionadas à solução durante o período de um dia. Com a diminuição da massa molecular, o PPP se tornou mais solúvel, mas não ainda em solventes mais convencionais. Assim, o uso de técnicas eletroquímicas no preparo direto de filmes de PPP e de seus derivados em diferentes substratos aponta como uma alternativa de síntese, já que não há necessidade de se dissolver o polímero em um solvente para

preparar o filme polimérico. Além disto, métodos eletroquímicos de síntese de polímeros possibilitam o controle da espessura, estrutura química e da morfologia dos filmes monitorando de parâmetros tais como, temperatura, densidade de carga, concentração, umidade, corrente ou potenciais aplicados aos eletrodos.

A síntese eletroquímica do PPP pode ser feita a partir da oxidação do benzeno ou de um derivado, como a bifenila e a terfenila, constituindo várias formas possíveis de se obter o PPP. Uma delas é pelo uso do benzeno como monômero. A oxidação do benzeno ocorre preferencialmente em eletrólitos de elevada acidez e em solventes não-aquosos como o HF/SbF_5 [8]. O seu mecanismo de oxidação se dá pela perda de um elétron do anel aromático com a conseqüente formação de cátions radicais, que sofrem reações de acoplamento (Figura 3). Para a ocorrência desse tipo de mecanismo, o eletrólito de suporte e o solvente têm um papel muito importante.

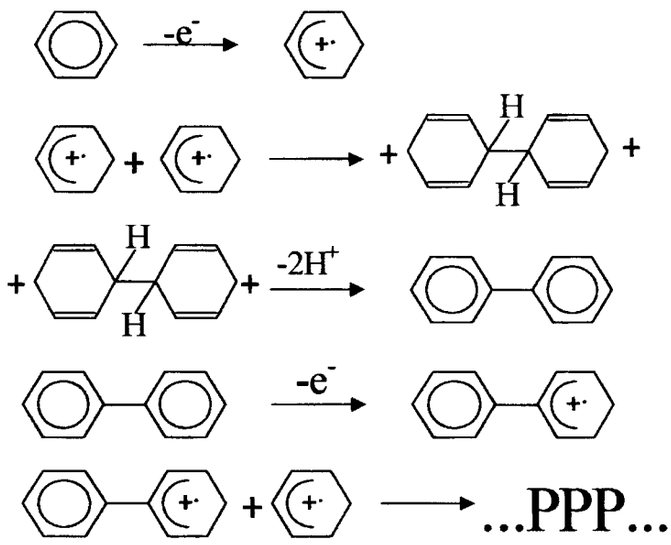


Figura 3: Mecanismo de oxidação do benzeno até a formação do PPP.

A rota de síntese eletroquímica do PPP a partir da oxidação da bifenila é parecida com a do benzeno, porém ela envolve a perda de um elétron no anel de aromático da bifenila com a próxima seqüência da síntese através do benzeno.

Foi observado que para a síntese eletroquímica do PPP a partir da bifenila, o filme obtido na sua forma neutra era solúvel em N-metilpirrolidona (NMP), sugerindo a presença de oligômeros com baixa massa molecular[8] ou a formação de um polímero com ligações –meta substituídas.

Desta forma, nosso interesse foi de se obter novos polímeros emissores na região do azul propondo novas técnicas para a síntese eletroquímica do PPP, como por copolimerização, visando facilitar o preparo dos filmes e alcançar uma eletroluminescência com boa eficiência e boas propriedades mecânicas. Dentre os polímeros que há possibilidade de sintetizar nas mesmas condições do PPP e com boa propriedades elétricas já conhecidas, estão o polipirrol (PPI) e o poli(3-metiltiofeno) (P3MET) cujo a estrutura esquematizada na Figura 4, obtendo o poli(*p*-fenileno-pirrol) CPPI e o poli(p-fenileno-3-metiltiofeno) (CP3MET).

Polipirrol Poli(3-metiltiofeno)

Figura 4: Estrutura química do polipirrol e do poli(3-metiltiofeno)

2.3 Técnicas eletroquímicas: voltametria cíclica (VC) e cronoamperometria (CR).

As técnicas eletroquímicas usadas neste trabalho foram a voltametria cíclica (VC) e a cronoamperometria (CR).

A cronoamperometria[10,11] consiste na aplicação de um salto de potenciais (ou de um potencial fixo) em um eletrodo de trabalho ao longo de um tempo t, sendo medida a resposta da corrente em função do tempo. A resposta de corrente assim obtida é limitada pela difusão das espécies em solução e na interface eletrodo/solução para a superfície do eletrodo, como mostra a

Figura 5. Durante a síntese de polímeros por cronoamperometria ocorre a oxidação e redução do monômero e de oligômeros a um potencial fixo.

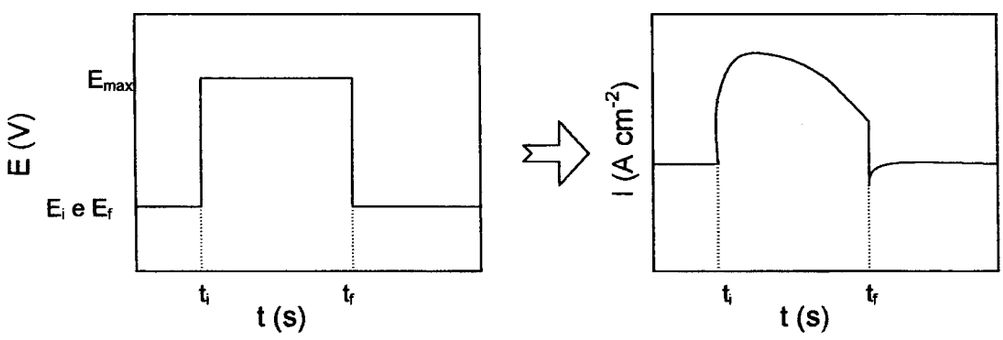


Figura 5: Potencial aplicado pela técnica de cronoamperometria e um tipo de a resposta de corrente obtido.

A técnica de voltametria cíclica (VC)[10,11] consiste na aplicação de uma rampa de potenciais a um eletrodo de trabalho. O potencial é variado continuamente com o tempo e leva à ocorrência de reações de oxidação e redução de espécies eletroativas no conjunto solução, substrato e filme. Esta

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

variação da resposta das espécies eletroativas entre um contra-eletrodo (CE) e um eletrodo de trabalho (ET) produzem uma variação na corrente, que pode ser medida em função do potencial aplicado, que é o chamado voltamograma cíclico de potenciais. O potencial aplicado cresce e decresce linearmente a partir de um potencial inicial (Ei), a uma velocidade de varredura (V), aumenta até atingir um potencial máximo estabelecido (E_{max}), depois decresce até um potencial mínimo (E_{min}), quando atinge um valor de potencial final (E_f) como mostra a Figura 6.

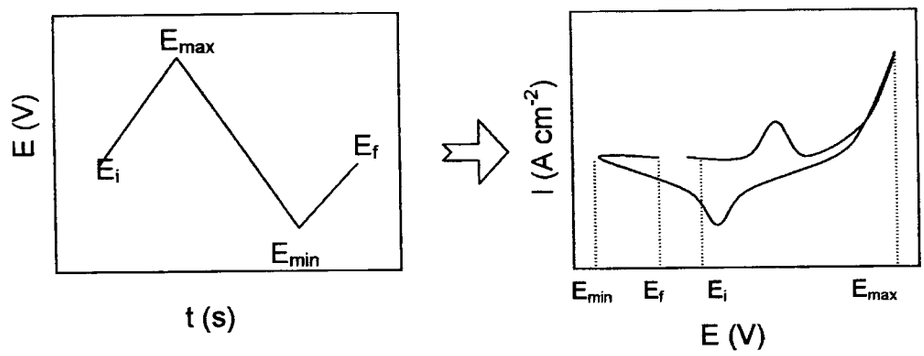


Figura 6: Potencial aplicado pela técnica de VC e um tipo de voltamograma.

Algumas vezes pode ser conveniente variar os valores de E_{max} e E_{min} entre os ciclos sucessivos e assim se evitar processos como os de superoxidação do polímero. Esse artifício tem sido utilizado principalmente para a síntese da polianilina.

A voltametria cíclica serve tanto para a síntese, quanto para a caracterização dos filmes poliméricos. O voltamograma usado para a caracterização de materiais depositados na superfície de um eletrodo é também chamado de resposta eletroquímica, como mostra a montagem experimental na Figura 7. Para a síntese de um polímero é acrescentado à solução de trabalho o

monômero. Para a caracterização, a solução é livre de monômero e o ET já contém um filme de polímero pré-depositado em sua superfície. A resposta eletroquímica pode ser obtida em potenciais positivos e negativos, em curvas anódica e catódica, e que fornecem a região onde ocorrem as reações de oxidação e a redução dos filmes poliméricos, com as características intrínsecas destes materiais.

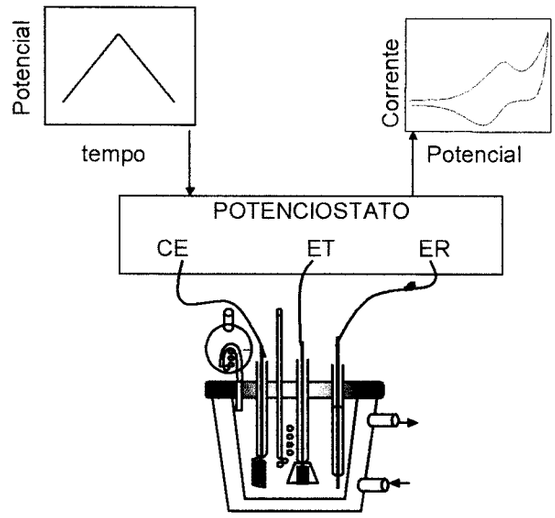


Figura 7: Montagem experimental para obtenção da resposta voltamétrica de um eletrodo.

2.4 Medidas de potencial de ionização (PI) e afinidade eletrônica (AE) em polímeros

Para uma estrutura química simples como a do metano, temos os orbitais sp^3 como mostra a Figura 8. As propriedades semicondutoras ou de condução em materiais orgânicos geralmente se deve à presença da extensão do orbital π formada pela combinação entre a hibridização $sp^2 + p_z$.

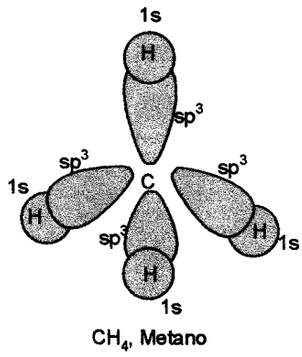


Figura 8: Orbital molecular do metano[12].

Sabemos que a ligação entre os átomos de carbono é a do tipo ligação σ, porém, a fraca interação van der Waals[13] entre os planos dos orbitais p_z, como mostra a Figura 9(a), ou seja, a extensão dos orbitais π, é quem origina as características condutoras e semicondutoras dos polímeros, dando a origem ao orbital molecular π-ligante (π), e ao orbital molecular π-antiligante (π^*)[14], também chamados de banda de valência π e banda de condução π^*, como mostra a Figura 9(b) mostra as mandas de ligação σ e π do etileno.

a) b)

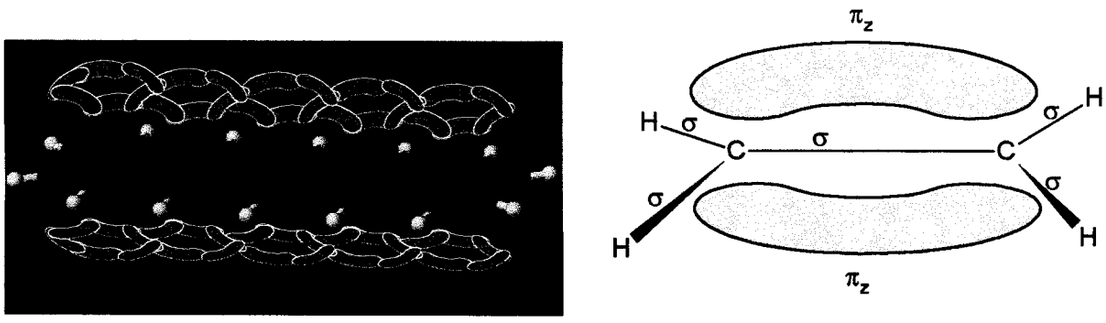


Figura 9: a) Estrutura planar de um polímero conjugado, b) Bandas de ligação σ e π do etileno [12].

A deslocalização dos orbitais acima e abaixo da cadeia polimérica permitirá uma mobilidade de carga na extensão dessa cadeia, porém, para um polímero conjugado, há diferenças na distância entre as ligações dos átomos de carbono. Ou seja, para as duplas ligações entre os carbonos da cadeia polimérica, a distância é menor do que os carbonos com ligações simples, variando conforme a Figura 10 (a) para o poli(acetileno). Esta variação entre as distâncias promove a distorção de Peierls[13] (Figura 10(b)) a abertura na estrutura de banda após a dimerização.

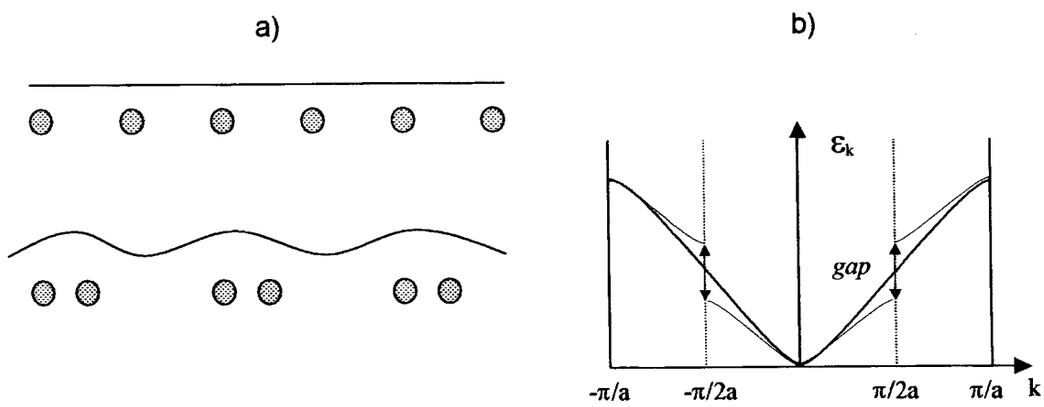


Figura 10: Poli(acetileno): a) Dimerização da cadeia polimérica; b) Estrutura de banda antes e após a dimerização.

A distorção de Peierls faz com que os orbitais ocupados π e os orbitais vazios π^* se expandam originando orbitais moleculares análogos às conhecidas bandas de condução e de valência encontradas em semicondutores, também chamadas de LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital)* e HOMO (*highest occupied molecular orbital*).

A energia requerida para retirar um elétron (e^-) do HOMO e levá-lo a uma distância infinita no vácuo é chamada de potencial de ionização (PI), e a energia requerida para trazer o e^- de uma distância infinita no vácuo até o LUMO é chamada de afinidade eletrônica (AE). A energia representada pelo infinito no vácuo é chamada de nível no vácuo (NV). Assim, a diferença entre os valores de PI e AE é diferença de energia entre HOMO e LUMO, denominada de energia de *gap*, E_g.

Um polímero conjugado pode ser dopado tipo-p e tipo-n sendo que a injeção de buracos ou e^- em sua cadeia gera, para o caso do PPP, cinco tipos de conformação, que variam de um estado neutro (Figura 11 a)) para uma conformação de pólarons ($p^{+ \text{ ou } -}$) (Figura 11 b) ou de bipólarons[8] ($bp^{2+ \text{ ou } 2-}$) (Figura 11 c)).

Para o PPP, obtido tanto na forma de um filme ou de pó, a dopagem mais favorecida é a do tipo-p representada na Figura 11.

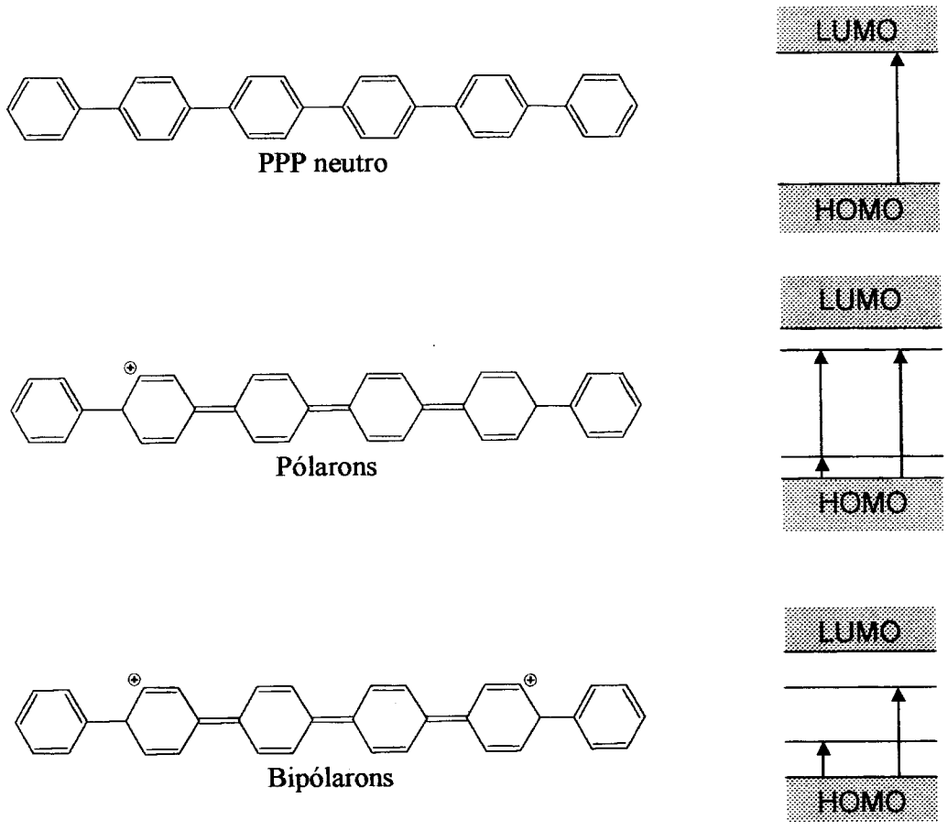


Figura 11: Esquema simplificado de pólarons e bipólarons no PPP dopado tipo-*p*.

De um modo geral, os estados pólaron e bipólaron, tanto para a dopagem tipo-*p* quanto tipo-*n*, têm duas antibandas com um *gap* de energia entre HOMO e LUMO dos polímeros e estas produzem dois estados de energia simetricamente deslocados do estado fundamental, como mostra a Figura 12. O pólaron tem *spin* eletrônico[3] igual a ½ e a combinação de p^+ com p^- é chamado de éxciton singleto[13,14], sendo que a emissão de luz ocorre pela recombinação dos éxcitons.

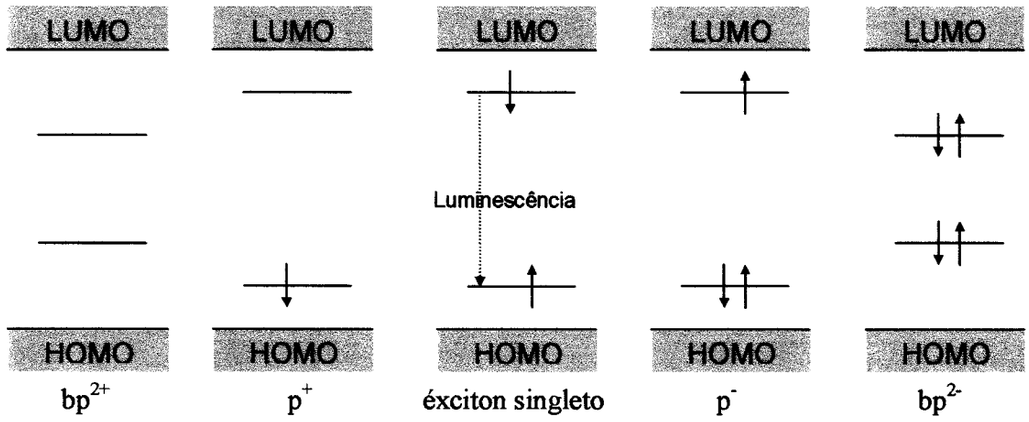


Figura 12: Níveis de energia de pólaron, bipólaron e éxciton singleto para um grupo de polímeros de estado não-degenerado e a recombinação de um éxciton singleto emitindo luz.

De um modo geral os PLEDs podem ser construídos depositando-se uma fina camada (da ordem de 0,5 μm) de um polímero eletroluminescente entre dois eletrodos, um transparente para a saída da luz do dispositivo e com um valor de função trabalho próximo ao HOMO do polímero e o outro, com um valor de função trabalho próximo[15] ao LUMO do polímero, como representado na Figura 13 para um dispositivo do tipo sanduíche.

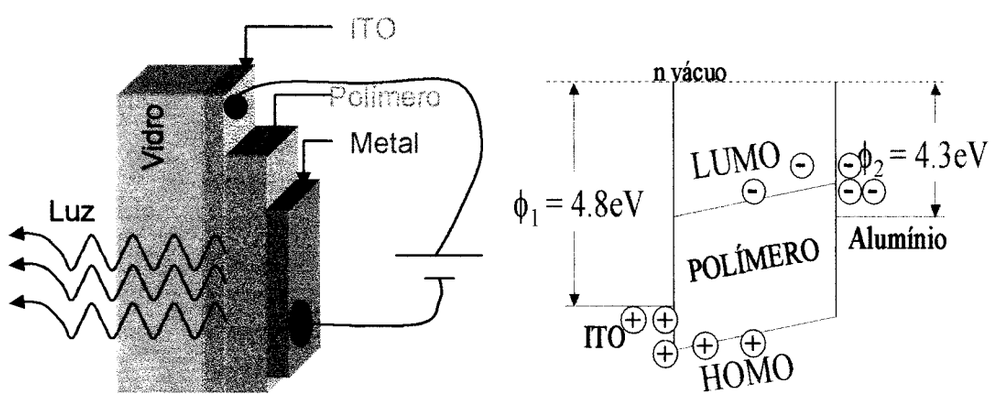


Figura 13: Esquema simplificado de um LED e de seus níveis de energia.

Como a barreira formada entre os eletrodos nos PLEDs é devido à diferença nos valores de função trabalho dos metais dos eletrodos e HOMO e LUMO, como visto na Figura 13, a determinação das alturas de barreiras de energia é altamente importante para se entender os mecanismos de funcionamento e se buscar o aumento da eficiência em dispositivos[6].

Os métodos mais conhecidos para a determinação de PI e AE são:

1. Espectroscopia de foto-emissão por Ultravioleta (UPS)[**]
2. Método de sonda Kelvin (KMP) [16]
3. Medidas I *vs* V em dispositivos[17]
4. Voltametria cíclica (VC)

Pela técnica de UPS, obtém-se diretamente os valores de PI e AE, porém, o seu custo é elevado, já que requer ultra-alto-vácuo na câmara do equipamento e uma fonte de luz na região do ultravioleta. Para a técnica de KMP, além de ser necessária a utilização de uma superfície uniforme do material em estudo, para então se determinar os valores de PI e AE, ela exige ultra-alto-vácuo em sua câmara, mas também são obtidos diretamente os valores de PI e AE. Para as medidas I *vs* V, são necessários cálculos a partir de resultados experimentais e uso de um modelo de condutividade, e os valores obtidos de PI e AE, a partir desses resultados, só serão confiáveis se o modelo de condutividade for muito próximo ao sistema real de condutividade do dispositivo, ou seja, é um método indireto a partir de um modelo teórico. Para se obter os valores de PI e AE através de eletroquímica, utiliza-se a técnica de voltametria cíclica (VC), que consiste na

---

[**] http://www.lasurface.com/w_ups/AUPS_Novis.htm

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

aplicação de uma rampa de potenciais entre um eletrodo de trabalho (ET) e um contra-eletrodo (CE). Para a obtenção dos valores de IP e AE de polímeros, o filme polimérico é imerso em uma solução livre de monômero para assim se obter a sua resposta de corrente em função do potencial aplicado (voltamograma). Através do voltamograma nas regiões de potenciais catódicos e anódicos, determina-se o potencial de oxidação e redução (E_{oxi} e E_{red}) do filme polimérico no ponto (*onset*) onde ocorre o aumento da corrente na varredura direta e o aumento da corrente na varredura inversa[6] na forma de acumulo de carga em função do potencial aplicado,determinando-se assim os valores de E_{oxi}' e E_{red}' como esquematizado na Figura 14(a). Este aumento de corrente nas varreduras direta e inversa caracteriza o início de acúmulo de carga positiva (+) ou negativa (-). Ou seja, nenhuma carga é acrescentada ou retirada do polímero até que um potencial correspondente a este nível de energia seja atingido e esta troca de carga está diretamente relacionada ao máximo da densidade de estado ocupado[18] (HOMO) e o mínimo da densidade de estado desocupado (LUMO), como esquematizado na Figura 14(b).

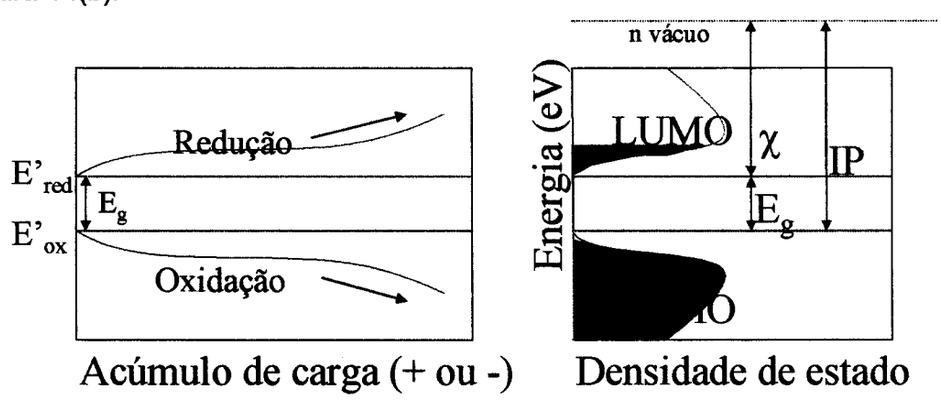


Figura 14: Relação entre as medidas obtidas por eletroquímica de PI e E_a. a) Níveis de energia *vs* densidade de estados e b) acúmulo de carga *vs* potencial de oxidação e redução [19, 20, 21].

Como as medidas são feitas em solução e não no nível do vácuo, deve-se corrigir os valores encontrados de E_{oxi}' e E_{red}' para se determinar os valores de PI e AE. Para os cálculos necessários, deve-se corrigir o valor de energia requerida para retirar um elétron (e^-) do material e levá-lo a uma distância infinita em solução e depois, levá-lo a uma distância infinita no vácuo (nível no vácuo (NV))[22]. Esta correção é feita através do eletrodo de referência[6]. Com isso, os resultados de PI e AE são obtidos diretamente através da correção do NV e dos potenciais medidos em solução. Para esta correção, deve-se verificar o tipo de eletrodo de referência. Para cada tipo de eletrodo de referência e solução usada, haverá um valor de correção a ser acrescentado para se obter os valores de PI e AE. O fio de Ag é conhecido como eletrodo de quase-referência (QRE-Ag), devido a este não ser totalmente inerte em relação ao eletrodo de hidrogênio. Para o eletrodo de referência QRE-Ag, foi feita a correção considerando-se que o nível de Fermi para um hidrocarboneto aromático sobre a superfície do eletrodo em contato com uma solução se mantém constante[23]. A partir desta análises, obteve-se que somente as moléculas superficiais no eletrodo sofrem variação em contato com a solução, como esquematizado na Figura 15.

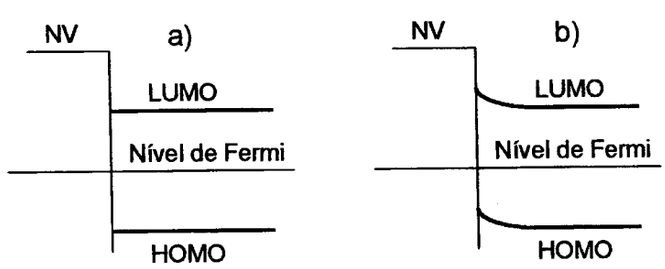


Figura 15: Níveis de energia para um polímero: a) no vácuo e b) em contato com uma solução química [24].

Após estas análises, determina-se a energia de Fermi para o polímero sobre o eletrodo e assim, a interação entre o eletrodo e a solução, quando se obtém uma correção do eletrodo QRE-Ag de 4,48 eV[23]. Esta correção deve ser feita também para o eletrodo de calomelano saturado (ECS)[19], que não foi usado neste trabalho. Através dessa correção e da obtenção dos valores de E_{oxi}' e E_{red}', calcula-se diretamente o PI e a AE como descrito nas equações (1) e (2).

$$PI = (E_{oxi}' + 4{,}48)\ eV \qquad (1)$$

$$AE = (E_{red}' + 4{,}48)\ eV \qquad (2)$$

É importante salientar, porém, que dois filmes poliméricos devem ser usados, um para as medidas em potenciais anódicos e outro, em potenciais catódicos, evitando assim a modificação química do material (como degradação).

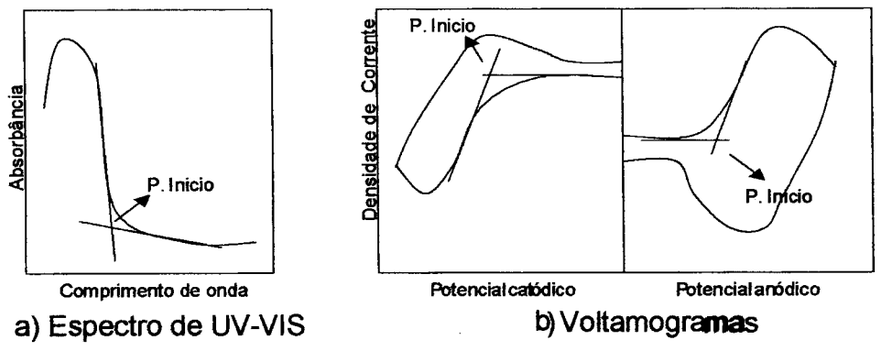
Através da diferença entre os valores de PI e AE, calcula-se a energia de *gap* eletrônico (E_{gapE}), assim chamada quando a excitação do estado fundamental ocorre pela injeção de buracos ou elétrons no nível π^* ou π. A combinação e^-/buraco nos níveis LUMO e HOMO é chamado de éxciton. Após a injeção de buracos ou elétrons, obtém-se um estado anti-simétrico com spin S=1[14], também chamado de tripleto (éxciton tripleto) e ou o estado simétrico do par e^-/buraco com spin S=0[14], chamado de singleto (éxciton singleto), porém somente o éxciton singleto contribui na luminescência, possibilitando um rendimento máximo de apenas 25% de luminescência. Temos também a energia de *gap* óptico (E_{gapO}), cujo valor é aquele necessário para promover um e^- de um estado eletrônico fundamental (HOMO) para um estado excitado (LUMO) pela absorção de luz,

formando o estado simétrico do par e^-/buraco com spin S=0, chamado de singleto (éxciton singleto) que poderá alcançar a luminescência de 100%.

Um éxciton é um par eletron/buraco e pode ser do tipo Frenkel[13] se o elétron e o buraco estiverem em uma unidade molecular ou de Mott-Wannier, se o elétron e o buraco tiverem as suas posições se estendendo até outras unidades moleculares. Devido ao tipo de orbital molecular presente nos polímeros (ligação carbono-carbono), os éxcitons são confinados em pequenas regiões (éxciton de Frenkel).

Uma descrição completa sobre os éxciton de Frenkel é obtida através do tipo de formação que pode ser através da excitação eletrônica injetando buraco ou e^- nos níveis HOMO ou LUMO, ou pela excitação óptica promovendo o e^- de um estado eletrônico fundamental para o estado excitado através da absorção de luz, dando origem aos éxcitons singleto e tripleto. Os éxcitons singleto e tripleto não têm a mesma energia e nem o mesmo tamanho[13]. A diferença entre os éxcitons singleto e tripleto foi determinada para o PPV[13], para o qual se obteve um valor de energia do éxciton tripleto 0,65 eV maior do que do éxciton singleto.

Para se comparar os valores de E_{gapO} e E_{gapE}, é estipulado o ponto onde aumenta a intensidade de absorção no espectro UV-VIS para assim se determinar E_{gapO}. Este ponto está relacionado ao valor obtido de E_{gapE} como mostra a Figura 16, ou seja, está sendo determinado o menor valor da energia de *gap* e os valores correspondentes ao PI e AE.



a) Espectro de UV-VIS b) Voltamogramas

Figura 16: Indicação dos pontos de máximo, de inflexão e início das curvas: a) Ilustração do espectro de UV-VIS; b) Ilustração do voltamograma.

O método eletroquímico de determinação dos valores de PI e AE por voltametria cíclica tem as suas vantagens e desvantagens, como qualquer outro método. Uma desvantagem é que ao se aplicar um potencial positivo ou negativo, geralmente, para o polímero em solução, ele poderá se degradar antes que sejam obtidos os valores de IP e AE. Contudo, estas medidas são realizadas diretamente para o filme polimérico, sem haver necessidade de se construir um dispositivo, como deve ser feito para as medidas I *vs* V. Além disso, a técnica voltamétrica é de relativamente baixo custo e os sistemas de medida são de fácil montagem experimental, sendo que possível ser usada como uma técnica de rotina para a determinação dos valores de PI e AE em laboratório.

2.5 Objetivos

Pretendeu-se neste trabalho sintetizar eletroquimicamente filmes dos homopolímeros: poli(*p*-fenileno) (PPP), polipirrol (PPI), poli(3-metiltiofeno)

(P3MET) e dos copolímeros: poli(*p*-fenileno-pirrol) (CPPI) e poli(p-fenileno-3-metiltiofeno) (CP3MET). Os mômeros utilizados foram bifenila, pirrol e 3-metiltiofeno em solução de acetonitrila (ACN) e como eletrólito de suporte, o perclorato de tetrabutilamônio ($TBAClO_4$). As caracterizações dos polímeros foram realizadas por voltametria cíclica (VC) e espectroscopia na região do UV-VIS. Pelas respostas eletroquímicas dos filmes, foram obtidos seus valores do potencial de ionização (PI) e afinidade eletrônica (AE). Através dos valores de PI e AE, procedeu-se com o cálculo da energia de *gap* (E_{gap}) dos filmes poliméricos. Os valores de E_{gap} foram então comparados aos obtidos nos espectros de absorção na região do UV-VIS.

3 PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo, serão apresentados os principais equipamentos e métodos de medida utilizados na síntese dos polímeros, tais como VC e cronoamperometria (CR), e a parte de caracterização dos polímeros por VC, e espectroscopia de absorção no UV-VIS do grupo de polímeros Bernhard Gross do Instituto de física de São Carlos.

3.1 Medidas eletroquímicas

Para a síntese e a caracterização eletroquímica dos filmes poliméricos foi usado um potenciostato-galvanostato EG&G PAR 283 interfaciado a um microcomputador por uma placa de aquisição GPIB (*National Instruments Corporation*), usando o programa de aquisição de dados M270.

Uma caixa-seca (*glove box*) foi construída para se controlar a atmosfera externa da célula eletroquímica e assim se ter um maior controle da umidade durante a síntese dos polímeros. Esta caixa seca de material plástico comercial foi adaptada às medidas, o que possibilitou a entrada na caixa de três fios a serem ligados ao potenciostato, uma entrada para o borbulhador de nitrogênio super-seco, um entrada de nitrogênio para a atmosfera da caixa seca, dois medidores de umidade, um analógico e o outro digital, e um escape de gás para equilibrar a pressão com a atmosfera externa, como mostra a Figura 17. Também foi usado um recipiente dentro da caixa-seca contendo $CaCl_2$ como agente secante.

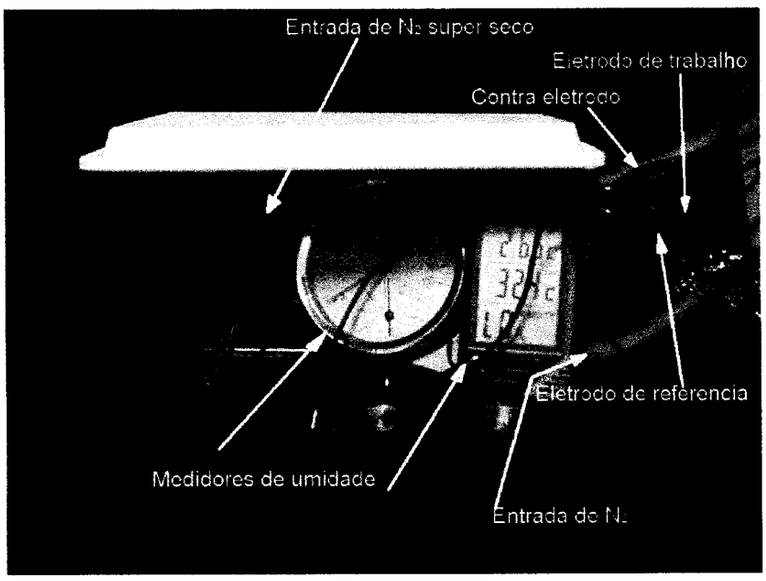


Figura 17: Caixa-seca

A célula eletroquímica usada possuía uma entrada para três eletrodos, um eletrodo de trabalho (ET), um contra-eletrodo (CE) e um eletrodo de referência (ER), e permitia a variação da temperatura da solução de trabalho e o controle atmosférico em contato com a solução, como mostra a Figura 18.

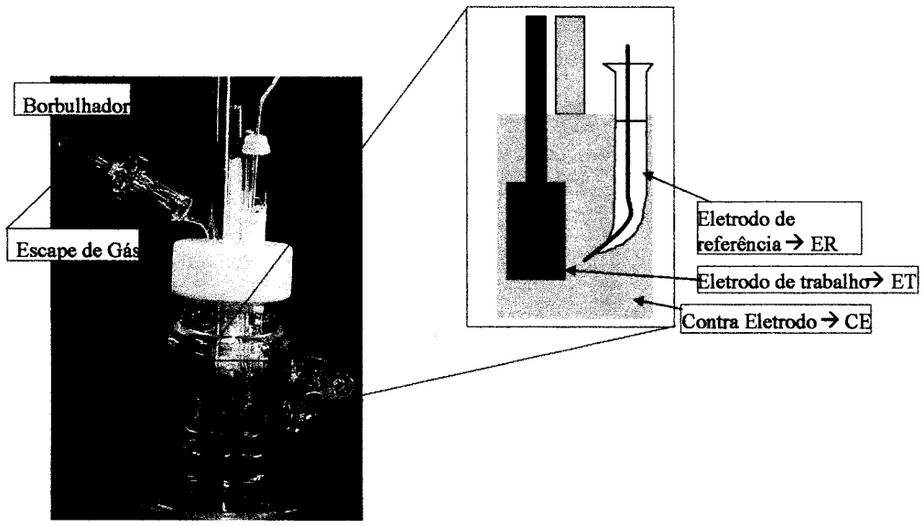


Figura 18: Célula eletroquímica de um compartimento e uma saída para três eletrodos.

O eletrodo de referência usado, tanto para a síntese e quanto para a caracterização eletroquímica dos polímeros, foi um fio de Ag mergulhado no solvente (acetronitrila, ACN) com o eletrólito de suporte e acondicionado em um tubo de vidro, sendo denominado de eletrodo de quase-referência de Ag (QRE-Ag). O contra-eletrodo usado foi uma placa de Pt com área total de aproximadamente 4 cm^2. Inicialmente o eletrodo de trabalho usado foi um tarugo de Pt e, após realizar as primeiras sínteses, foram lâminas de vidro com uma camada de óxido de estanho dopado com índio (ITO). O eletrodo ITO era relativamente transparente e com ótimas propriedades condutoras com uma resistividade menor do que 10 $\Omega\ cm^{-2}$.

3.2 Espectroscopia na região do UV-VIS

Para as medidas de absorção na região do UV-VIS até o infravermelho próximo, no intervalo de 190 nm até 1100 nm, utilizou-se um espectrofotômetro HITACHI U-2001 interfaciado a um microcomputador.

3.3 Limpeza dos Eletrodos

A limpeza dos eletrodos é fundamental para se ter um controle sobre a deposição dos polímeros e das propriedades de superfície. Assim, a decapagem da Pt, usada como CE e ET, foi feita por polimento; para o substrato ITO, procedeu-se com um tratamento químico pelo método RCA[3,25] de hidrofilização modificado.

Para os eletrodos de Pt e o eletrodo de referencia (QRE-Ag), a limpeza foi feita com uma solução sulfonítrica (H_2SO_4:HNO_3 1:1 v/v) e água ultrapura do sistema MilliQ. No caso da Pt, foi feito, antes da limpeza, um polimento físico utilizando-se soluções de alumina de diferentes granulações (0,05; 0,10 e 0,30 μm). Usou-se, inicialmente, a solução com granulação de 0,30 μm e terminado este processo, lavou-se com água ultrapura, repetindo para a granulação de 0,10 μm e após, de 0,05 μm.

As lâminas de ITO foram hidrofilizadas pelo método RCA de hidrofilização[3,25] seguindo as seguintes etapas:

Lavagem com detergente e água ultrapura;

Enxágüe com água ultrapura;

Lavagem por 10 minutos em acetona mergulhada no ultra-som;

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

Lavagem por 10 minutos com álcool isopropílico em ultra-som;

Método RCA: Preparou-se uma solução em temperatura ambiente de H_2O:NH_4OH:H_2O_2 (5:1:1 v/v) onde os eletrodos ITO foram mergulhados e aqueceu-se essa solução lentamente até 80 °C por aproximadamente 30 minutos. Em seguida, os eletrodos foram lavados com água ultrapura e secos com jatos de N_2. A segunda parte do método RCA, que consiste na hidrofilização das lâminas em solução ácida de H_2O:HCl:H_2O_2 (6:1:1 v/v) e a terceira, que consiste no mergulho dos substratos em HF concentrado por poucos segundos para a remoção dos óxidos, não foram utilizadas.

A limpeza da célula eletroquímica e das vidrarias foi feita com detergente e água destilada e depois acetona, água destilada, solução sulfonítrica (H_2SO_4:HNO_3 1:1 v/v) e água ultrapura do sistema MilliQ.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 SÍNTESE DOS HOMOPOLÍMEROS E COPOLÍMEROS

As técnicas de cronoamperometria e voltametria cíclica (VC) foram utilizadas para a síntese dos filmes de poli(*p*-fenileno) (PPP); para o polipirrol (PPI), poli(3-metiltiofeno) (P3MET), copoli(*p*-fenileno-pirrol) (CPPI) e copoli(p-fenileno-3-metiltiofeno) (CP3MET) foi utilizada apenas a VC.

Nosso objetivo inicial foi sintetizar o PPP sobre um eletrodo de Pt pelo uso da bifenila como monômero e o perclorato de tetrabutilamônio ($TBAClO_4$) como eletrólito de suporte em meio de acetonitrila (ACN). Os resultados obtidos, porém, foram insatisfatórios, já que não houve a formação de um filme polimérico sobre a

superfície do eletrodo. Em seguida, fizemos a eletrodeposição de um filme de PPP sobre Pt por VC em meio de 0,1 mol L^{-1} de terfenila, 0,01 mol L^{-1} de $TBAClO_4$ em ACN a 80 °C e a uma velocidade de varredura (v) de 50 mV s^{-1} entre um intervalo de potencial ΔE de 0,0 a 1,8 V *vs* QRE-Ag, como mostra o voltamograma na Figura 19. Esse filme, porém, não se mostrou uniforme e se desprendeu facilmente da superfície do eletrodo. Além disso, pela relativamente alta temperatura de síntese, ocorreu uma certa evaporação do solvente, ACN.

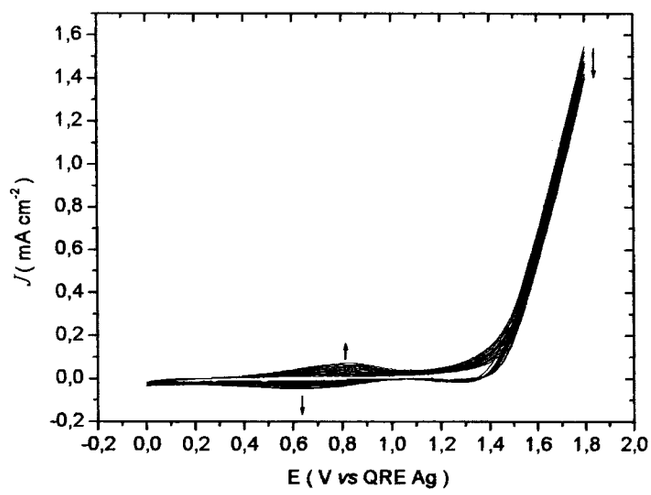


Figura 19: Voltamograma cíclico do eletrodo de ITO em meio de uma solução de 0,1 mol L^{-1} de terfenila, 0,01 mol L^{-1} de $TBAClO_4$ em ACN a v = 50 mV s^{-1}.

Assim, retornamos ao experimento inicial e buscamos melhorar os métodos de preparo dos filmes de PPP a partir da bifenila. Após repetirmos a síntese várias vezes, observamos que a variação da umidade atmosférica (em épocas de chuva e em dias mais quentes) afetava diretamente a reprodutibilidade das medidas e a qualidade dos filmes. Desta forma, para realizar a síntese dos filmes de PPP, PPI, P3MET, CPPI e CP3MET, procedemos com o tratamento de

secagem do solvente e dos monômeros para assim aumentarmos a eficiência de síntese e controlarmos os parâmetros experimentais. Utilizamos os dois processos de realização das sínteses eletroquímicas, sem e com o tratamento de secagem.

Conforme discutido na parte experimental, o eletrólito de suporte, $TBAClO_4$, e o monômero, bifenila, foram pesados, levados a um dessecador e secos sob vácuo em um intervalo mínimo de duas horas antes do preparo das soluções. Adicionamos ao solvente ACN peneira molecular ativada para diminuir a presença de água. O pirrol foi tratado por destilação a vácuo com Zn em pó. Para o preparo das soluções com tratamento de secagem foi tomado o devido cuidado para se evitar a umidade da atmosfera.

Para a síntese dos filmes de PPP, PPI, P3MET, CPPI e CP3MET foram variadas a concentração de monômero e a técnica eletroquímica de síntese, conforme Tabela 1. Para todas as sínteses foi usado 0,01 mol L^{-1} de $TBAClO_4$ como eletrólito de suporte.

Tabela 1: Concentração dos monômeros, e técnicas usadas na síntese dos filmes de PPP, PPI, P3MET, CPPI e CP3MET.

Polímero	Tratam. Secagem	Monômeros		Técnica
PPP	Não	Bifenila (0,1 mol L^{-1})	----	VC
PPP	Sim	Bifenila (0,1 mol L^{-1})	----	VC
PPP	Sim	Bifenila (0,1 mol L^{-1})	----	CR
PPI	Não	---	Pirrol (0,1 mol L^{-1})	VC
PPI	Sim	---	Pirrol (0,1 mol L^{-1})	VC
P3MET	Não	----	3-metiltiofeno (0,1 mol L^{-1})	VC
P3MET	Sim	----	3-metiltiofeno (0,1 mol L^{-1})	VC
CPPI	Não	Bifenila (0,1 mol L^{-1})	Pirrol (0,01 mol L^{-1})	VC
CPPI	Sim	Bifenila (0,1 mol L^{-1})	Pirrol (0,01 mol L^{-1})	VC
CP3MET	Não	Bifenila (0,1 mol L^{-1})	3-metiltiofeno (0,05 mol L^{-1})	VC
CP3MET	Sim	Bifenila (0,1 mol L^{-1})	3-metiltiofeno (0,05 mol L^{-1})	VC

A resposta voltamétrica do substrato ITO na solução de eletrólito de suporte livre de monômero foi obtida para diferenciarmos os pontos de inflexão da densidade de corrente do eletrodo base com os dos filmes poliméricos. Essas respostas voltamétricas foram obtidas em meio de uma solução de ACN contendo 0,01 mol L^{-1} de $TBAClO_4$ a uma velocidade de varredura apropriada (v) de 50 mV s^{-1} nos intervalos de potenciais ΔE de 0,0 a 1,6 V *vs* QRE-Ag (Figura 20 a) e 0,0 a 2,0 V *vs* QRE-Ag (Figura 20 b).

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

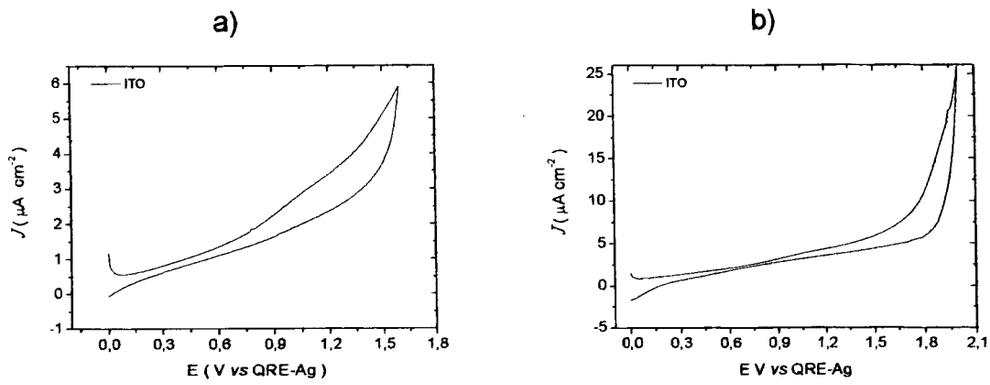


Figura 20: Resposta voltamétrica do eletrodo ITO em meio de uma solução 0,01 mol L^{-1} de $TBAClO_4$ em ACN a v = 50 mV s^{-1}.

Na Figura 20, pode-se observar que houve um aumento da densidade de corrente com o aumento do potencial final aplicado, porém, ela é muito menor do que as densidades de corrente nos voltamogramas referentes aos polímeros nas próximas figuras.

Para a síntese eletroquímica do filme de PPP por VC sem o tratamento de secagem, usou-se as condições descritas na Tabela 1 a um intervalo de potenciais ΔE de 0,0 a 2,0 V *vs* QRE-Ag (Figura 21).

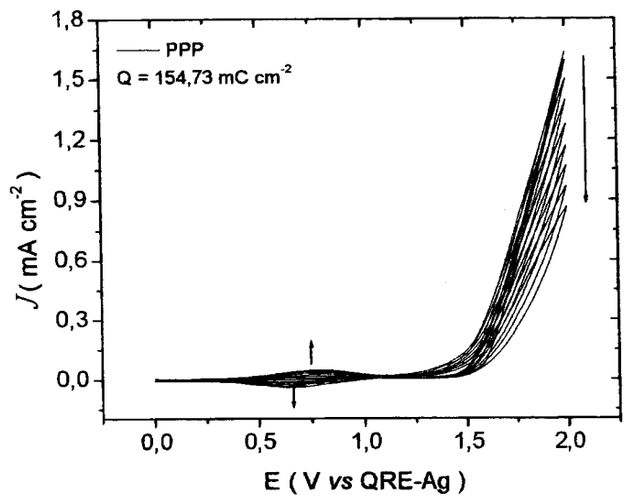


Figura 21: Voltamograma cíclico do eletrodo de ITO em meio de uma solução 0,1 mol L^{-1} de bifenila, 0,01 mol L^{-1} de $TBAClO_4$ em ACN a v = 50 mV s^{-1}, sem tratamento de secagem.

Na Figura 21, observa-se que houve uma drástica diminuição na densidade de corrente com os ciclos sucessivos durante a polimerização da bifenila devido a um bloqueio da superfície do eletrodo e que dificultou o processo de síntese a cada ciclo. Também se observa nessa figura o par redox característico do processo de polimerização da bifenila em torno de 0,8 e 0,7 V *vs* QRE-Ag, correspondente aos processos de oxidação (E_{oxi}) e redução (E_{red}) de oligômeros na interface eletrodo/solução e/ou de espécies poliméricas adsorvidas. Durante o processo de síntese, houve uma modificação na cor do filme depositado com os ciclos sucessivos de marrom-claro, correspondente ao estado neutro do polímero em torno de 0,0 V *vs* QRE-Ag, e azul, correspondente ao PPP dopado em torno de 2,0 V *vs* QRE-Ag.

Pela síntese eletroquímica do filme de PPP com o processo de tratamento de secagem por VC e CR como descrito na Tabela 1, obteve-se o voltamograma no intervalo de potenciais ΔE de 0,0 a 2,0 V *vs* QRE-Ag da Figura 22. Na Figura 23 observa-se a resposta de corrente em função do tempo após a aplicação de um potencial E de 1,6 V *vs* QRE-Ag em um tempo t de 480 s.

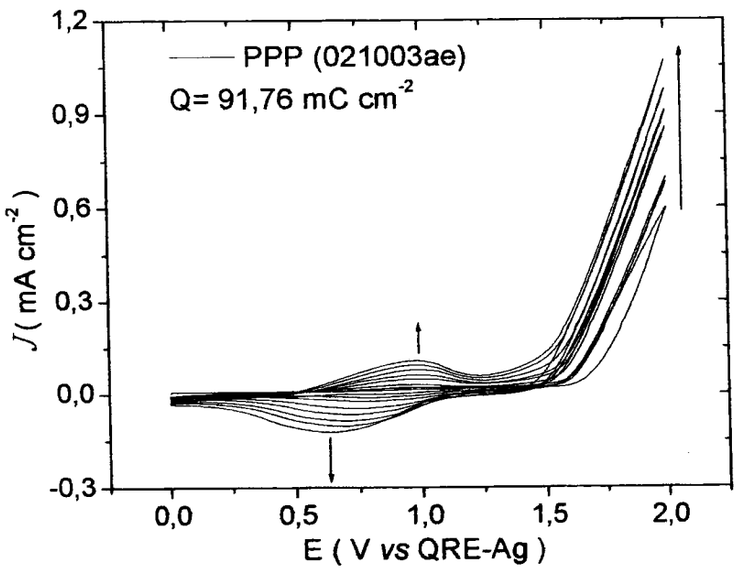


Figura 22: Voltamograma cíclico do eletrodo de ITO em meio de uma solução 0,1 mol L^{-1} de bifenila, 0,01 mol L^{-1} de $TBAClO_4$ em ACN a v = 50 mV s^{-1}, com o tratamento de secagem.

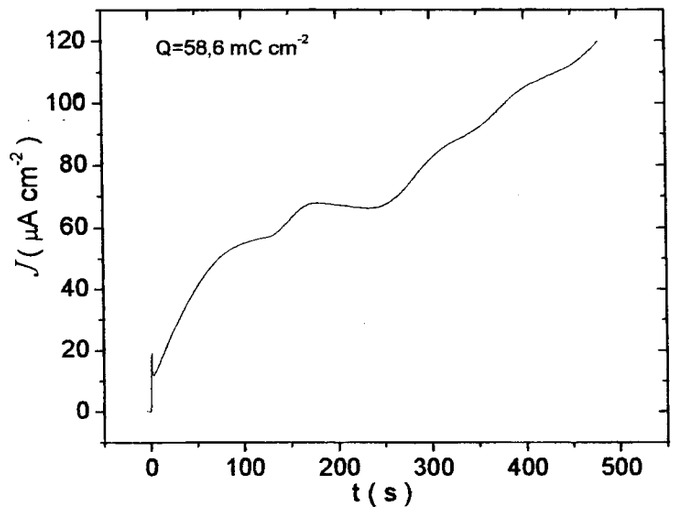


Figura 23: Transiente I *vs* t para um eletrodo de ITO em meio de uma solução 0,1 mol L^{-1} de bifenila, 0,01 mol L^{-1} de $TBAClO_4$ em ACN a E = 1,6 V *vs* QRE-Ag e t = 480 s, com o processo de tratamento de secagem.

Nas Figura 22 e Figura 23, pode-se observar que houve um aumento na densidade de corrente com os ciclos sucessivos e com o tempo de síntese durante a polimerização da bifenila com o tratamento de secagem. Observa-se que a cada ciclo, no voltamograma, ou a cada instante Δt, no cronoamperograma, a carga aumenta em função do tempo, prevendo assim o aumento na espessura do filme. Na Figura 22 se observa também uma melhor definição e intensidade de corrente para o par redox. Similares mudanças de cor do em função do potencial aplicado foram observados para os filmes preparados sem e com o tratamento de secagem. Já o experimento da Figura 23, só foi possível observar uma coloração azulada no filme se o potencial de 1,6 V *vs* QRE-Ag era mantido constante. Nessa figura, onde se observa a variação da densidade de corrente durante a síntese do filme de PPP por CR, ocorre a oxidação do monômero no início do transiente, a

difusão do monômero oxidado para a superfície do eletrodo, a nucleação de oligômeros na interface eletrodo/solução e sobreposição de núcleos. O aumento da corrente com o tempo de síntese em curvas cronoamperométricas está relacionado a um aumento da área eletroativa do eletrodo modificado com um filme polimérico, conforme tem sido estudado em mecanismos de formação de filmes de poli(3-metiltiofeno)[26], polipirrol[27] e polianilina[28].

Para a síntese do filme de P3MET por VC sem o tratamento de secagem como descrito na Tabela 1, usou-se intervalo de potencial ΔE de 0,0 a 1,67 V *vs* QRE-Ag. (Figura 24), embora seja mais comum utilizar a técnica de CR para a síntese do P3MET.

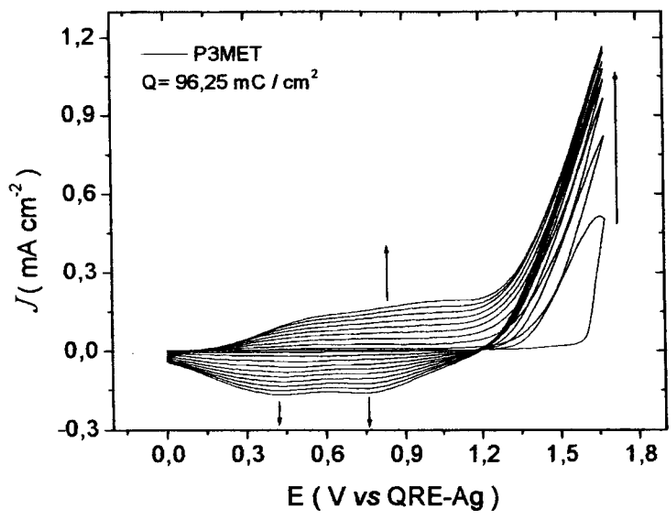


Figura 24: Voltamograma cíclico do eletrodo de ITO em meio de uma solução 0,1 mol L^{-1} de 3-metiltiofeno, 0,01 mol L^{-1} de $TBAClO_4$ em ACN a v = 50 mV s^{-1}, sem o tratamento de secagem.

Na Figura 24, pode-se observar o aumento da densidade de corrente com os ciclos sucessivos e o par redox característico do processo de formação do

polímero. A coloração do material depositado variou com o potencial aplicado de marrom/vermelho, no estado neutro em torno de 0,0 V *vs* QRE-Ag, para o azul, no estado dopado em potenciais próximos a 1,67 V *vs* QRE-Ag. Ao fixar ao eletrodo de trabalho um potencial positivo, o filme ficava azul e permanecia com essa coloração mesmo após retirá-lo da solução, sendo então esse estado, estável.

Para a síntese do filme de P3MET com o tratamento de secagem obteve-se voltamograma da Figura 25 no intervalo de potenciais ΔE de 0,0 a 1,67 V *vs* QRE-Ag.

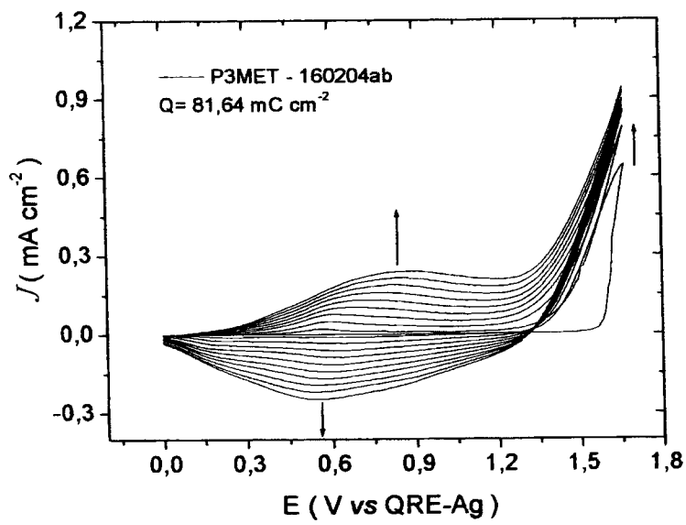


Figura 25: Voltamograma cíclico do eletrodo de ITO em meio de uma solução 0,1 mol L^{-1} de 3-metiltiofeno, 0,01 mol L^{-1} de $TBAClO_4$ em ACN a v = 50 mV s^{-1}, com o tratamento de secagem.

Na Figura 25, pode-se observar que ocorre um aumento na densidade de corrente com os ciclos sucessivos pelo espessamento do filme. O par redox característico do processo de formação do filme se mostra com melhor definição

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

do que foi observado no voltamograma sem o tratamento de secagem. A coloração do material depositado variou de marrom/vermelho, no estado neutro em torno de 0,0 V *vs* QRE-Ag, para azul, no estado dopado em potenciais próximos a 1,67 V *vs* QRE-Ag. Da mesma forma, o filme conservava a sua coloração azulada sob potenciais positivos após retirá-lo da solução.

Para a síntese dos copolímeros foram usados dois monômeros, como descrito na Tabela 1. O voltamograma obtido durante a síntese do filme do CP3MET sem o processo de tratamento de secagem no intervalo de potenciais ΔE de 0,0 a 1,8 V *vs* QRE-Ag pode ser observado na Figura 26.

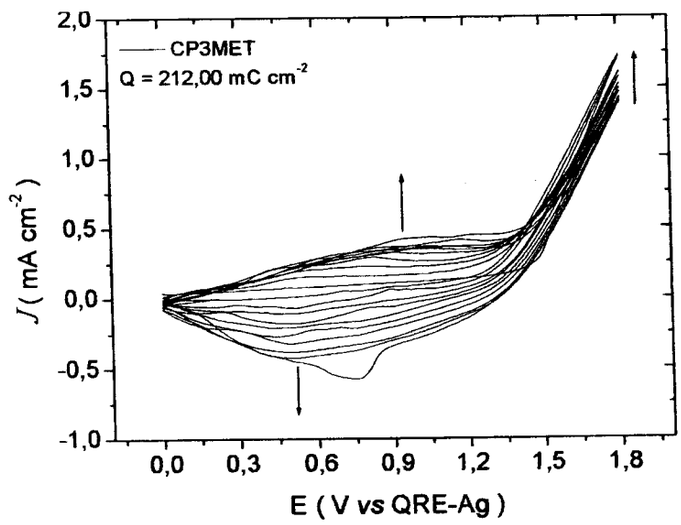


Figura 26: Voltamograma cíclico do eletrodo de ITO em meio de uma solução 0,1 mol L^{-1} de bifenila, 0,05 mol L^{-1} de 3-metiltiofeno, 0,01 mol L^{-1} de TBAClO$_4$ em ACN a v = 50 mV s^{-1}, sem o tratamento de secagem.

Na Figura 26, observa-se um aumento na densidade de corrente a cada ciclo e também um par redox largo característico do processo de formação do filme de P3MET. Através da técnica de voltametria cíclica não foi possível distinguir os processos de polimerização dos dois monômeros, já que o par redox

observado na Figura 8 é uma superposição dos dois processos individuais. Para este filme, houve uma mudança de cor em função do potencial aplicado, conforme descrito anteriormente, mas a sua forma azulada se manteve somente por poucos minutos ao retirá-lo da solução. A coloração variou de vermelho, com tom um pouco marrom, no estado neutro em torno de 0,0 V *vs* QRE-Ag, para o azul, no estado dopado em um potencial próximo de 1,8 V *vs* QRE-Ag. Apesar das poucas diferenças nos resultados voltamétricos para os filmes de P3MET e de seu copolímero com PPP (CP3MET), os últimos eram muito mais homogêneos.

Para o filme de CP3MET preparado por VC com o processo de tratamento de secagem, obteve-se o voltamograma da Figura 27 no intervalo de potenciais ΔE de 0,0 a 1,8 V *vs* QRE-Ag.

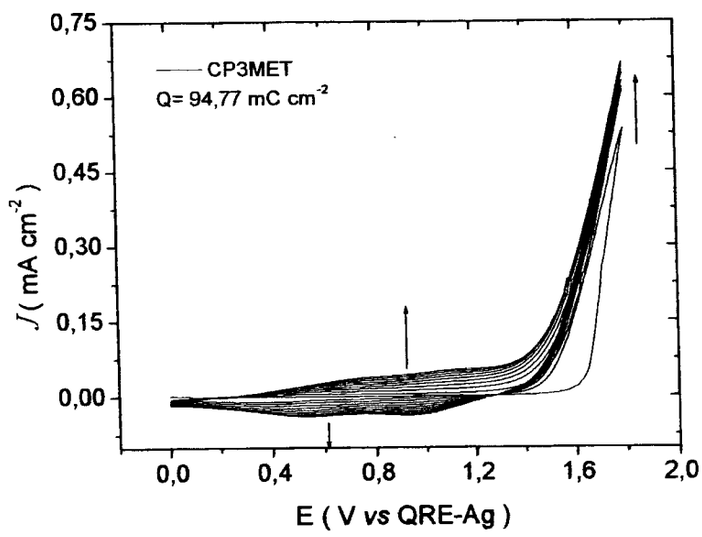


Figura 27: Voltamograma cíclico do eletrodo de ITO em meio de uma solução 0,1 mol L^{-1} de bifenila, 0,05 mol L^{-1} de 3-metiltiofeno, 0,01 mol L^{-1} de $TBAClO_4$ em ACN a v = 50 mV s^{-1}, com o tratamento de secagem.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

Na Figura 27, observa-se um aumento na densidade de corrente, de forma similar ao do voltamograma cíclico sem o tratamento de secagem, e também um par redox largo característico do processo de formação do filme de P3MET. Para este voltamograma, não foi possível distinguir o processo de formação do PPP e P3MET. Para o CP3MET preparado com o tratamento de secagem, observou-se também uma mudança de cor em função da dopagem, mas a cor azulada se manteve somente por poucos minutos, de forma similar ao filme sintetizado sem o tratamento de secagem. Os filmes eram também mais homogêneos do que os dos homopolímeros.

Para a síntese do PPI pelo método de VC sem o processo de tratamento da solução usou-se intervalo de potencial ΔE de 0,0 a 1,0 V *vs* QRE-Ag (Figura 28).

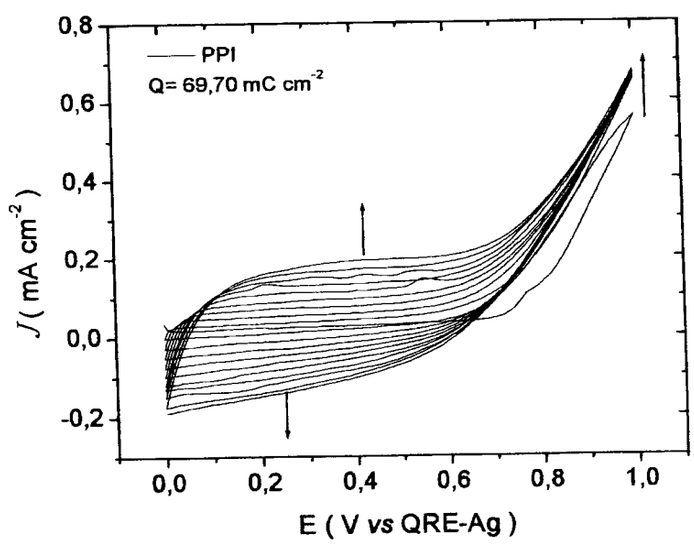


Figura 28: Voltamograma cíclico do eletrodo de ITO em meio de uma solução de 0,1 mol L^{-1} de pirrol, 0,01 mol L^{-1} de $TBAClO_4$ em ACN a v = 50 mV s^{-1}, sem o tratamento de secagem.

Na Figura 28, observa-se um aumento na densidade de corrente com os ciclos sucessivos e assim como com outros polímeros, para o PPI também houve uma mudança de cor em função da dopagem do filme de PPI de cinza, no estado neutro em torno de 0,0 V *vs* QRE-Ag, para azul, no estado dopado em um potencial próximo de 1,0 V *vs* QRE-Ag.

Para a síntese do filme de PPI com o processo de tratamento da solução por VC usou-se intervalo de potencial ΔE de 0,0 a 1,0 V *vs* QRE-Ag e obteve-se o voltamograma da Figura 29.

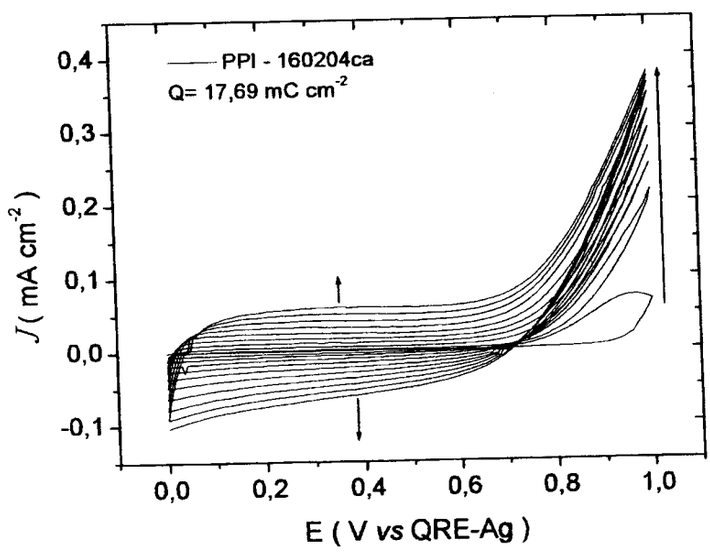


Figura 29: Voltamograma cíclico do eletrodo de ITO em meio de uma solução de 0,1 mol L^{-1} de pirrol, 0,01 mol L^{-1} de $TBAClO_4$ em ACN a v = 50 mV s^{-1}, com o tratamento de secagem.

Pela Figura 29, observa-se que o processo de polimerização eletroquímica do pirrol sem o tratamento de secagem é similar ao processo com o

tratamento de secagem. Além disso, as mudanças de cor dos filmes em função da dopagem do filme eram idênticas. A diferença entre eles era de aderência, pois os filmes de PPI preparados com tratamento de secagem mostraram-se muito mais aderentes.

Para a síntese do filme de CPPI foram usados dois monômeros, como descrito na Tabela 1. Para o filme de CPPI preparado por VC sem o processo de tratamento de secagem obteve-se o voltamograma da Figura 30 (a), e com o processo de tratamento de secagem, da Figura 30 (b).

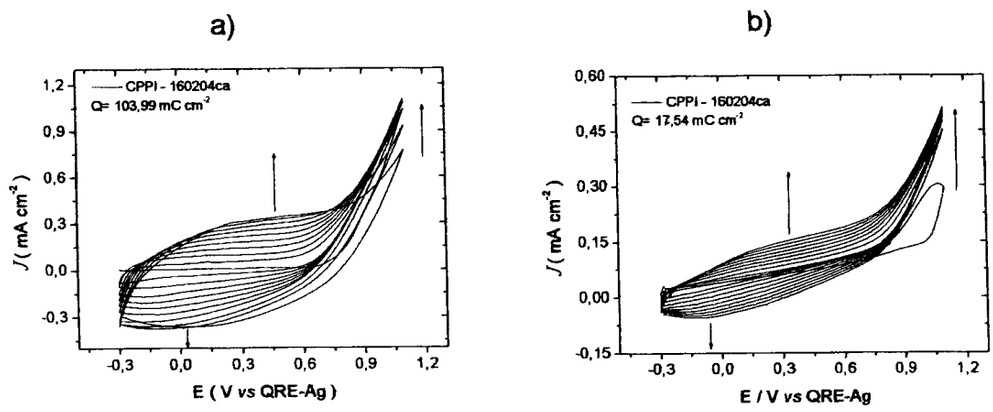


Figura 30: Voltamograma cíclico do eletrodo de ITO em meio de uma solução de 0,1 mol L^{-1} de bifenila, 0,01 mol L^{-1} de pirrol, 0,01 mol L^{-1} de $TBAClO_4$ em ACN a v = 50 mV s^{-1}, (a) sem e (b) com o tratamento de secagem.

Nas Figura 30 (a) e (b), pode-se observar o aumento na corrente com os ciclos sucessivos para o crescimento dos filmes de copolímero, indicando a continuidade do processo de síntese. Observa-se também um aumento da densidade de corrente que é típico do processo de polimerização do pirrol. Para o filme de CPPI, observa-se também uma mudança de cor em função da dopagem

do filme de cinza, no estado neutro em torno do potencial –0,3 V *vs* QRE Ag, para o azul, no estado dopado em um potencial próximo de 1,1 V *vs* QRE-Ag.

Para todos os polímeros sintetizados aqui por VC e CR, sem e com tratamento de secagem, foram determinados os valores de carga (Q) final total correspondente aos 10 primeiros ciclos.

Tabela 2: Carga total (Q) determinada na síntese dos filmes de PPP, PPI, P3MET, CPPI e CP3MET.

Polímero	Tratam. Secagem	Técnicas	Carga / mC cm^{-2}
PPP	Não	VC	154,7
PPP	Sim	VC	91,8
PPP	Sim	CR	58,6
PPI	Não	VC	69,7
PPI	Sim	VC	17,7
P3MET	Não	VC	96,2
P3MET	Sim	VC	81,6
CPPI	Não	VC	104,0
CPPI	Sim	VC	17,5
CP3MET	Não	VC	212,0
CP3MET	Sim	VC	94,8

Através da Tabela 2, pode-se observar que os valores de carga (Q) para as sínteses realizadas com e sem o tratamento de secagem são muito diferentes, mas, em média, os valores de Q para os filmes obtidos com o tratamento de secagem são menores do que os obtidos sem o tratamento.

Para os filmes de PPP, P3MET e PPI se observa uma mesma tendência de diminuição nos valores de Q por cada ciclo sendo obtidas as cargas correspondentes conforme Figura 31.

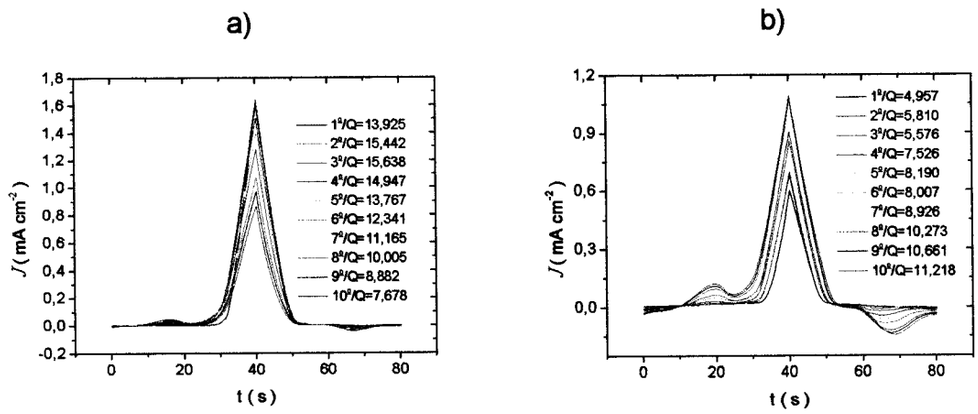


Figura 31: Resposta de corrente em função do tempo para cada ciclo voltamétrico a 50 mV s^{-1} de síntese do filme de PPP: a) sem e b) com o tratamento de secagem.

Através dos valores de carga calculados para cada ciclo, foi feito o gráfico carga *vs* número de ciclos para o PPP sintetizado sem e com o tratamento de secagem (Figura 32).

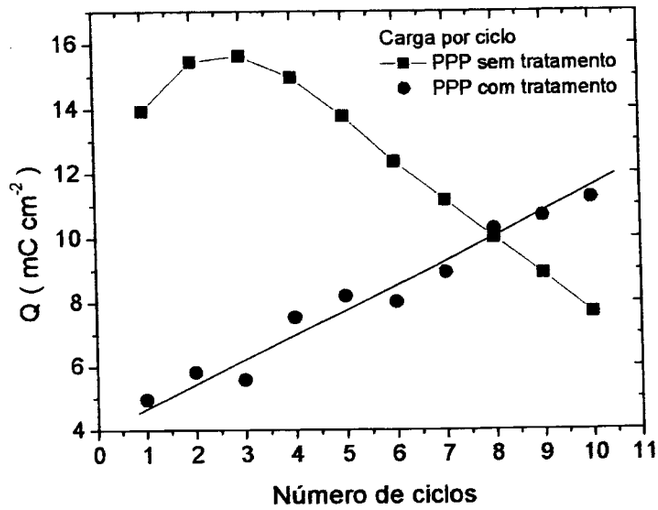


Figura 32: Variação da carga Q *vs* número de ciclos para o filme de PPP sintetizado sem e com o tratamento de secagem.

Como se observa na Figura 32, a presença de umidade fez com que o processo de formação do filme de PPP fosse mais difícil a cada ciclo e que a carga diminuísse com o aumento do número de ciclos. Uma das possibilidades, não estudada aqui, é de que o mecanismo de formação e crescimento de núcleos pudesse diferir para a síntese do PPP realizada com e sem o tratamento de secagem. Outra possibilidade é que essa carga total se referir não somente aos produtos adsorvidos, mas também, aos materiais formados na interface eletrodo/solução e que, por não atingirem certo tamanho, acabam indo para o seio da solução. Visualmente, percebemos que ao final da polimerização sem o tratamento de secagem, a solução ficava levemente amarelada. Podemos considerar também que a presença de água no meio pode promover reações de

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

hidrólise, degradação do material adsorvido e valores mais baixos de massa molecular dos polímeros, o que não determinamos aqui.

As medidas de Q *vs* número de ciclos foram também obtidas para os filmes PPI, P3MET, CPPI e CP3MET (Figura 33 (a) e (b)).

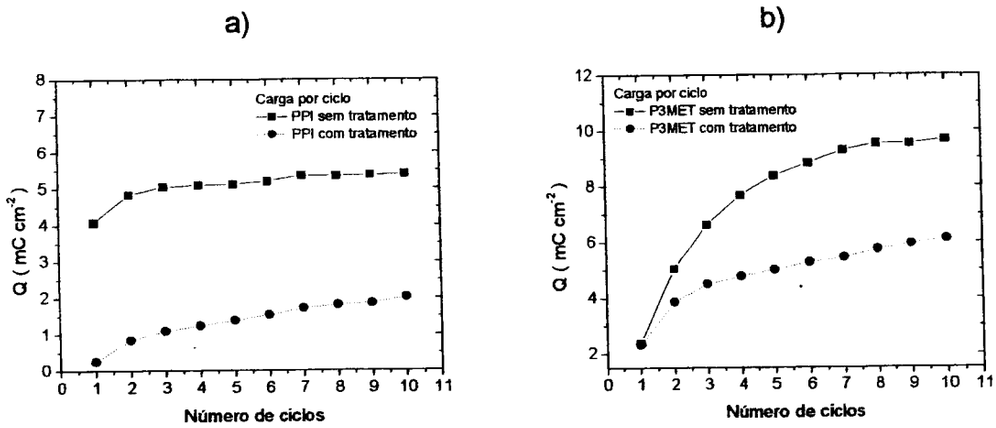


Figura 33: Variação da carga Q *vs* número de ciclos para os filmes de: a) PPI e b) P3MET sintetizados sem e com o tratamento de secagem.

Como se observa na Figura 33, a síntese dos filmes de PPI e P3MET realizada com o tratamento de umidade originou valores maiores de carga e provavelmente, filmes mais espessos.

Para os filmes CPPI e CP3MET foram obtidos os valores de Q com o número de ciclos conforme a Figura 34 (a) e (b).

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

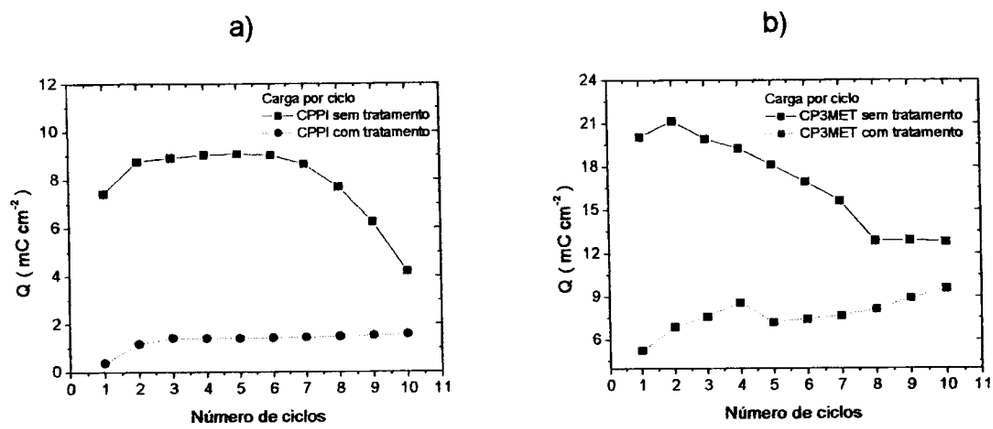


Figura 34: Variação da carga Q *vs* número de ciclos para os filmes de: a) CPPI e b) CP3MET sintetizados sem e com o tratamento de secagem.

Na Figura 34 observa-se um aumento da carga com o número de ciclos para a síntese dos copolímeros realizada sem o tratamento de secagem. Porém, após cerca de 5 ciclos, os valores de carga passam a diminuir de forma similar ao observado na Figura 32 para o PPP, o que caracteriza a mistura de tendência observada nas Figura 32 e Figura 33 para os homopolímeros.

O filme de PPP sintetizado com e sem o tratamento de secagem mostrou-se solúvel em 1-metil-2-pirrolidona (NMP) em sua forma neutra, o que pode sugerir que esse material adsorvido apresenta uma baixa massa molecular ou uma estrutura com ligações -meta substituídas[8]. Diferentemente, os filmes de PPI, P3MET e copolímeros não são solúveis em NMP e dimetilformida (DMF), mesmo após aquecimento em ultra-som.

Os resultados obtidos mostraram que, independentemente da solução utilizada, com e sem umidade, é essencial se realizar um tratamento de secagem da solução, sais e monômeros. Para haver um maior controle sobre a síntese de

polímeros em meio não-aquoso, uma determinada quantidade de água pode ser adicionada ao meio, como já foi em estudos sobre a super-oxidação anódica de filmes de politiofeno[29]. Isso pode garantir que haja um maior controle sobre o processo de formação dos filmes poliméricos, de suas espessuras e até mesmo de suas propriedades morfológicas.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS HOMOPOLÍMEROS E COPOLÍMEROS

Neste item apresentamos as respostas voltamétricas dos filmes de homopolímeros e copolímeros na solução de eletrólito de suporte livre de monômero e os resultados das medidas de potencial de ionização (PI), de afinidade eletrônica (AE) e de energia de banda proibida (E*gap*).

Na Figura 35 observa-se a resposta eletroquímica do filme de PPP em meio de uma solução de ACN e $TBAClO_4$ 0,01 mol L^{-1} no intervalo de potencial ΔE de –0,8 a 1,7 V *vs* QRE-Ag a 50 mV s^{-1} e que foi sintetizado pela técnica de VC sem o tratamento de secagem.

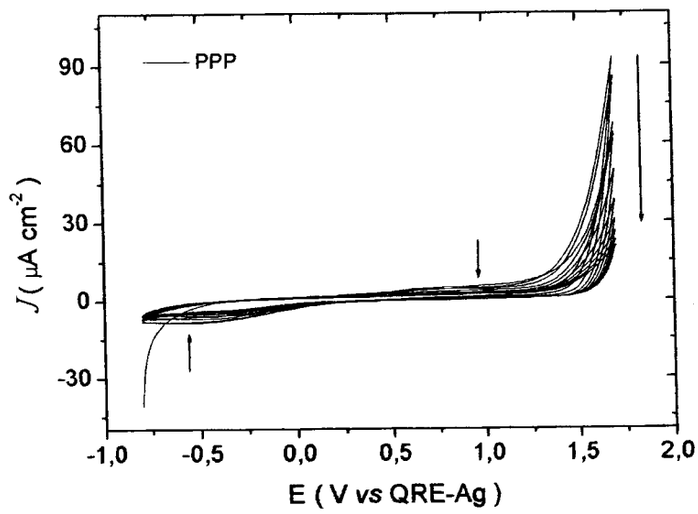


Figura 35: Resposta eletroquímica de um filme de PPP em ITO a 50 mV s^{-1} em uma solução de ACN contendo $TBAClO_4$ 0,01 mol L^{-1} e sintetizado por VC sem o tratamento de secagem.

No voltamograma da Figura 35 não se define um par redox que possa caracterizar uma resposta eletroativa e estável do filme, mas, ao contrário, observa-se uma diminuição da densidade de corrente com os ciclos sucessivos a partir de 1,4 V *vs* QRE-Ag.

Para o PPP sintetizado através das técnicas de VC e CR com o tratamento de secagem, foram obtidas as respostas das Figura 36 a) e b).

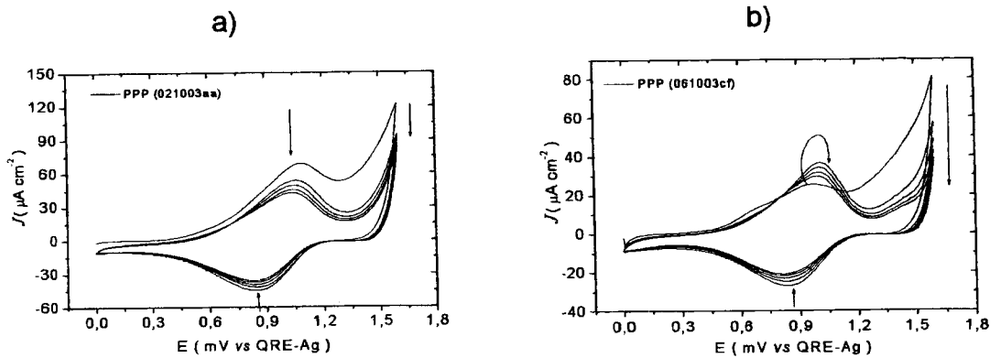


Figura 36: Resposta eletroquímica de um filme de PPP em ITO a 50 mV s^{-1} em uma solução de ACN contendo $TBAClO_4$ 0,01 mol L^{-1} e que foi sintetizado com o tratamento de secagem por (a) VC e (b) CR.

Observa-se em ambas as respostas da Figura 36, que há o aparecimento um par redox bem definido com valores de E_{oxi} e E_{red} em torno de 1,10 e 0,85 V *vs* QRE-Ag, respectivamente, e que são característicos dos filmes de PPP em ACN.

Foram também obtidas as respostas voltamétricas dos filmes de PPI e CPPI e elas são apresentadas nas Figura 37 (a) e (b), quando comparamos com as respostas dos homopolímeros.

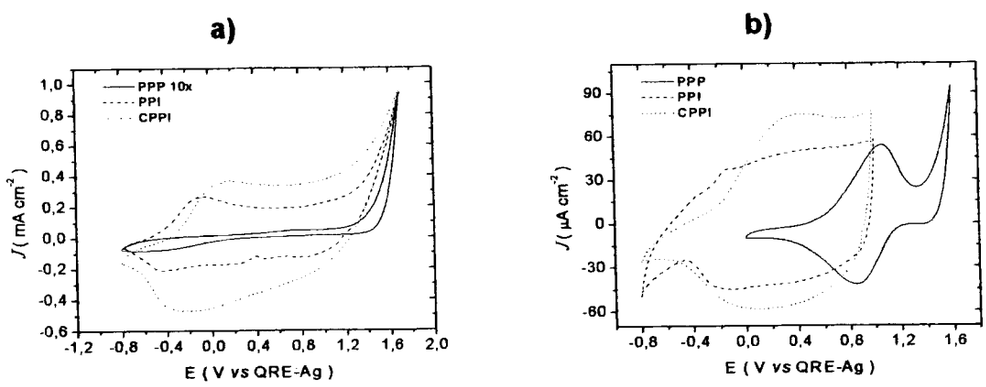


Figura 37: Resposta eletroquímica dos filmes de PPP, PPI e CPPI em ITO a 50 mV s^{-1} em uma solução de ACN contendo $TBAClO_4$ 0,01 mol L^{-1} e sintetizados (a) sem (b) com o tratamento de secagem.

Na Figura 37, observa-se que a resposta eletroquímica do filme de CPPI é similar à resposta do filme de PPI, porém, sendo a síntese realizada com o tratamento de secagem, esses filmes adquirem uma resposta mais bem definida.

Para os filmes de PPP, P3MET e CP3MET foram obtidas as respostas voltamétricas apresentas na Figura 38 a) e b).

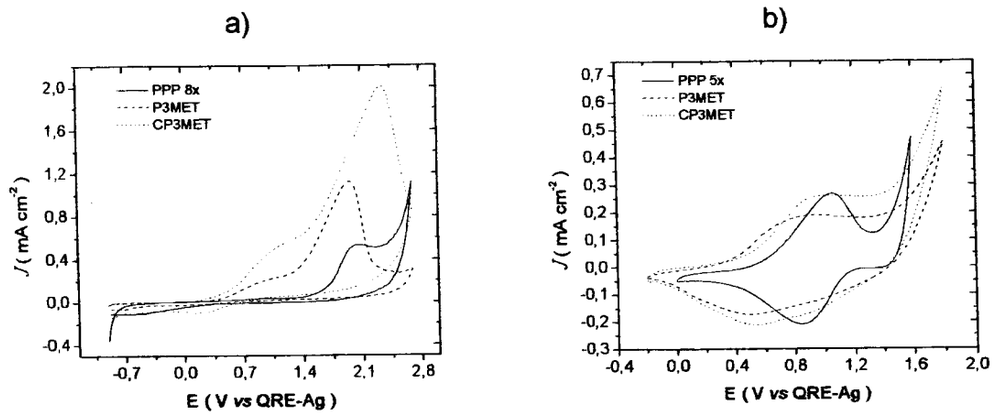


Figura 38: Resposta eletroquímica dos filmes de PPP, P3MET e CP3MET em ITO a 50 mV s^{-1} em uma solução de ACN contendo $TBAClO_4$ 0,01 mol L^{-1} e sintetizados (a) sem (b) com o tratamento de secagem.

Nos voltamogramas apresentados nas Figura 38 a) e b), pode-se observar que o par redox característico dos filmes de P3MET, sintetizados com ou sem o tratamento de secagem, aparece no voltamograma do filme de CP3MET. Porém, para os filmes sintetizados sem a presença de umidade há uma melhor definição das suas respostas eletroativas.

As medidas para se determinar os valores de PI e AE dos diferentes filmes foram feitas em uma solução de ACN com $TBAClO_4$ 0,01 mol L^{-1} a 50 mV s^{-1}. As Figura 39 a) e b) mostram as respostas catódica e anódica do filme de PPP sintetizado por VC sem o tratamento de secagem. Os valores de E_{red}'e E_{oxi}', que

são necessários para o cálculo dos valores de AE e PI, foram obtidos a partir dessas curvas voltamétricas nas direções inversa e direta, respectivamente.

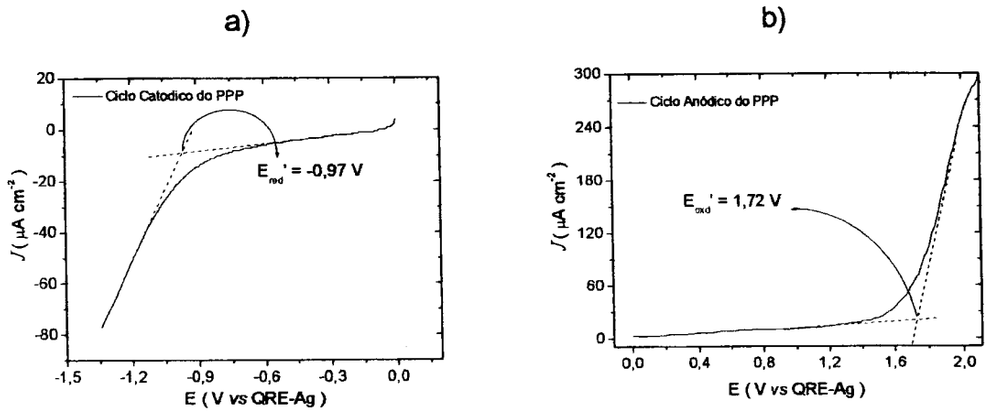


Figura 39: Varreduras (a) catódica e (b) anódica de um filme PPP em ITO a 50 mV s^{-1} em meio de uma solução de ACN e $TBAClO_4$ 0,01 mol L^{-1} e que foi sintetizado por VC sem o tratamento da solução.

Foram obtidas da mesma forma as respostas nas varreduras inversa e direta para um filme de PPP sintetizado sem o tratamento da solução por VC e CR, e para os filmes de PPI, P3MET e copolímeros sintetizados com e sem o tratamento de secagem, conforme Tabela 3. A partir dos valores de E_{oxi}' e E_{red}' os valores do PI e AE foram calculados diretamente fazendo a correção do eletrodo de referência da solução para o vácuo e através da diferença do PI e AE.

IFSC USP SEÇÃO DE BIBLIOTECA

Tabela 3: Valores de $E_{oxi'}$ e $E_{red'}$ obtidos através da técnica de VC em regiões de potenciais anódico e catódico para os filmes de PPP, PPI, P3MET, CPPI e CP3MET e os seus respectivos valores de PI , AE e E_{gapE}.

Polímero	Trat. secagem	Técn. Síntese	$E_{oxi'}$ / V vs QRE Ag.	PI / eV	$E_{red'}$ / V *vs* QRE Ag	AE / eV	E_{gapE} / eV
PPP	Não	CV	1,72	6,24	-0,97	3,55	2,69
PPP	Sim	CR	0,60	5,12	~	~	~
PPP	Sim	CV	0,60	5,12	-1,68	2,84	2,28
PPI	Não	CV	-0,44	4,08	~	~	~
PPI	Sim	CV	-0,22	4,30	-2,36	2,16	2,14
P3MET	Não	CV	0,41	4,93	-0,98	3,54	1,39
P3MET	Sim	CV	0,37	4,89	-1,15	3,37	1,52
CPPI	Não	CV	-0,31	4,21	~	~	~
CPPI	Sim	CV	-0,18	4,34	-2,40	2,12	2,22
CP3MET	Não	CV	0,48	5,00	-1,29	3,23	1,77
CP3MET	Sim	CV	0,49	5,01	-1,44	3,08	1,93

Na Tabela 3, observa-se que valor de PI para o filme de PPP sintetizado sem o tratamento de secagem é aproximadamente 1,0 eV maior do que os valores obtidos para os dois filmes de PP sintetizados com o tratamento da solução. Assim, pode-se considerar que os filmes de PPP obtidos sem o tratamento de secagem são comparativamente inviáveis para aplicação em dispositivos eletroluminescentes. Como a função trabalho do eletrodo ITO é em torno de 4,8~5,0 eV, há uma grande barreira de energia que impede a injeção de buracos para esse caso. Ao contrário, parece viável fabricar um dispositivo com ITO, como injetor de buracos, Ca, como injetor de elétrons, e o filme de PPP obtido com o tratamento de secagem como camada ativa. Como o Ca tem uma função trabalho de 2,9 eV, isso facilita a injeção de elétrons, já que a AE do filme de PPP sintetizado com o tratamento de secagem é de aproximadamente 2,8 eV.

Os valores de PI e AE dos filmes de PPI, CPPI, P3MET e CP3MET apresentaram poucas alterações após o tratamento de secagem e, basicamente, o que se observou que os valores obtidos para os filmes de CP3MET e CPPI são bem próximos aos valores dos homopolímeros, P3MET e PPI.

Para as medidas dos valores de E_{oxi}' na varredura direta (anódica), as respostas de corrente durante os ciclos consecutivos eram estáveis, o que mostra que os filmes poliméricos não sofreram processos de degradação nessa região de potenciais e que os valores de E_{oxi} são menores do que o potencial necessário para a degradação oxidativa dos filmes. Porém, na determinação dos valores de E_{red}' na varredura inversa (catódica), observou-se uma pequena variação da corrente em cada ciclo da resposta voltamétrica, o que implica em uma certa instabilidade química dos filmes nessa região de potenciais. Os valores de E_{red}' foram obtidos para o primeiro ciclo voltamétrico, mas mesmo assim, enquanto que para alguns filmes não foi possível obter valores confiáveis de E_{red}' para outros, esses valores eram obtidos com certa confiabilidade.

Para se verificar a coerência destes valores, foram feitas medidas de espectroscopia de absorção na região do UV-VIS, e obtidos os espectros das Figura 40 e Figura 41 para os polímeros sem e com o tratamento de secagem.

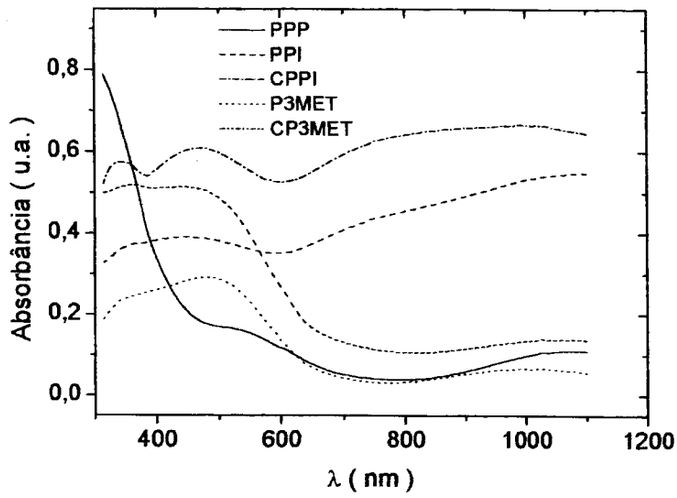


Figura 40: Espectro de absorção no UV-VIS para os filmes de PPP, PPI, P3MET, CPPI e CP3MET sintetizados sem o tratamento de secagem.

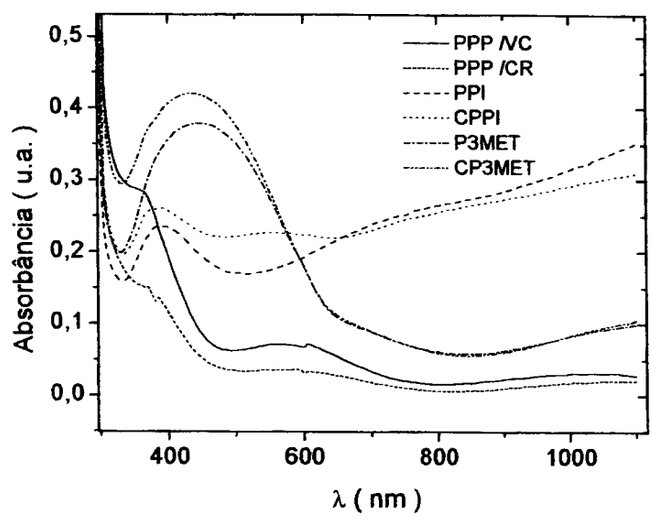


Figura 41: Espectro de absorção no UV-VIS para os filmes de PPP, PPI, P3MET, CPPI e CP3MET sintetizados com o tratamento de secagem.

Através das Figura 40 e Figura 41, foram obtidos os valores de E_{gapO} para cada filme a partir da banda de absorção correspondente à transição eletrônica

dos polímeros neutros. Na Tabela 4 comparamos os valores de E_{gapO} e E_{gapE} e verificamos os desvios entre as medidas ópticas e eletroquímicas.

Tabela 4: Comparação entre os valores de E_{gapO} e E_{gapE} e os correspondentes desvios entre as medidas.

Polímero	Técnica	Trat. Secagem	E_{gapO} / eV	E_{gapE} / eV	Desvio (%)
PPP	VC	Não	2,80	2,69	4
PPP	CR	Sim	2,74	~	~
PPP	VC	Sim	2,76	2,28	19
PPI	VC	Não	2,72	~	~
PPI	VC	Sim	2,36	2,14	10
P3MET	VC	Não	1,89	1,39	31
P3MET	VC	Sim	1,95	1,52	25
CPPI	VC	Não	2,73	~	~
CPPI	VC	Sim	2,33	2,22	5
CP3MET	VC	Não	1,87	1,77	6
CP3MET	VC	Sim	1,95	1,93	1

Na Tabela 4, pode-se observar que obtivemos um desvio de valores para as medidas ópticas e eletroquímicas em certos polímeros. Isso se explica, em parte, pela dificuldade de se obter valores de AE mais precisos para polímeros que sofreram possivelmente processos de degradação durante as medidas.

Para os polímeros mais estáveis em regiões catódicas de potenciais, os valores de E_{gapO} e E_{gapE} são comparáveis podendo ser determinada a diferença entre as energias para a formação dos éxcitons singleto e tripleto. No entanto, apesar do filme de PPP apresentar uma resposta voltamétrica estável e reprodutível para se determinar a AE, não foi possível se obter a diferença entre os éxcitons singleto e tripleto para variedade de condições experimentais utilizadas. Para se determinar esta diferença é necessário realizar medidas

sempre sob as mesmas condições experimentais e repetidas vezes. Essas medidas devem ser realizadas sob tratamento de secagem, com o mesmo lote de substrato e as condições de síntese (concentrações, intervalos de potenciais, velocidades de varredura).

5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos com a síntese do PPP mostraram uma melhora significativa da etapa de polimerização eletroquímica a partir da bifenila, em ambiente de umidade controlada (com tratamento de secagem). A polimerização a partir da terfenila também resultou em filmes de razoável qualidade. Contudo, este método apresentou como desvantagem à necessidade de aquecimento do meio reacional, dificultando o controle da solução usada. Através de várias sínteses, identificamos que a umidade no eletrólito de suporte, monômero e ACN prejudicava a formação dos filmes. Desta forma, após o tratamento dos reagentes, foram obtidos filmes de PPP e derivados mais homogêneos e uniformes.

Os filmes de PPP, poli(pirrol) (PPI), poli(3-metiltiofeno) (P3MET) e os copolímeros, poli(*p*-fenileno-pirrol) (CPPI) e poli(*p*-fenileno-3-metiltiofeno) (CP3MET), foram sintetizados com e sem o tratamento de secagem e obtivemos filmes poliméricos com diversos valores de carga total final. Foi possível estabelecer um controle na umidade, obtendo-se a reprodutibilidade desejada, sendo possível estimar o valor da carga por ciclo voltamétrico.

A caracterização dos filmes obtidos sem e com o tratamento de secagem foi feita por espectroscopia de absorção na região UV-VIS e voltametria cíclica

(VC) em meio de uma solução de eletrólito livre de monômero. A partir da resposta eletroquímica dos filmes foi possível verificar as diferenças entre os filmes de PPP sintetizados com e sem o tratamento da solução. Foram calculados também os valores de potencial de ionização (PI) e afinidade eletrônica (AE) dos filmes pelos valores de potenciais do início da oxidação e da redução (E_{oxi}'e E_{red}') nas respostas eletroquímicas em potenciais anódico e catódico, respectivamente. Os valores de E_{oxi}' foram facilmente obtidos, porém, os valores de E_{red}' para alguns destes polímeros eram de certa forma imprecisos pela possibilidade de ocorrência de degradação dos polímeros. O valor obtido do PI para o filme de PPP sintetizado sem o tratamento foi muito maior do que os valores da função trabalho do ITO, já para o filme sintetizado através do tratamento de secagem, o valor de PI obtido foi próximo ao valor da função trabalho do ITO, parecendo viável a utilização deste polímero em PLEDs.

Para os polímeros mais estáveis em regiões catódicas de potenciais foi possível se obter valores de E_{gapE} que puderam ser comparados aos valores da E_{gapO}. A comparação permitiu verificar as coerências entre os valores de PI e AE, além da possibilidade de diferenciar os valores das energias de formação dos éxcitons singleto e tripleto. No entanto, não foi possível obter esta diferença devido a variedade de condições experimentais utilizadas.

5.1 Referências Bibliográficas

1. Heeger A.J., Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials, *Synthetic Metals*, v125, p.23-42, 2002.
2. Shirakawa H., The discovery of polyacetylene film, The dawning of an era of conducting polymers, *Synthetic Metals*, v125, p.03-10, 2002.
3. Bianchi R.F., *Estudos das propriedades eletrônicas e ópticas de filmes e dispositivos poliméricos*, Tese de Doutorado, IFSC, USP, 2002.
4. Shaw J.M.; Seidler P.F., *IBM J. Res. & Dev.*, v45, n1, 2001.
5. Kohmoto K., Development of white LEDs in Japan, *Resumo do 2º CIE Simpósio Especializado em Medida de LED*, 2002
6. Janietz S.; Bradley D.D.C.; Grell M.; Giebeler C.; Inbasekaran M.; Woo E.P., Electrochemical determination of the ionization potential and electron affinity of poly(9,9-dioctylfluorene), *Applied Physics Letters*, v73, n17, p2453-2455, 1998
7. Goldenberg L.M.; Lacaze P.C.; Anodic synthesis of poly(p-phenylene); *Synthetic Metals*, n 58, p 271-293, 1993.
8. Lacaze P.C.; Aeiyach S.; Lacroix J.C.; Poly(*p*-phenylenes): *Preparation Techniques and Properties; Handbook of organic conductive molecules and polymers*, Conductive Polymers: Synthesis and electrical Properties, John Wiley & Sons Ltd, v2, 1997
9. Kovacic P.; Jones M.B.; Dehydro Coupling of Aromatic Nuclei by Catalyst-Oxidant Systems: Poly(*p*-phenylene); *Chemical Revil*, v.87, p357-379, 1987.
10. Denaro A.R., *Fundamentos de eletroquímica*, São Paulo, Ed. Bliicher Ltda, 1974.
11. Greef R., *Instrumental Methods In Electrochemistry*, New York, Ed. John Wiley & Sons; 1985.
12. Pope M.; Swenberg C. E.; *Electronic Processes in Organic Cristals and Polymers*; Oxford University Press, 1999.
13. Greenham N.C.; Friend R.H.; Semiconductor Device Physics of Conjugated Polymers, Solid State Physics, *ed Henry Ehrenreich and Frans Spaepen*, vol 49, 1995.
14. P. W. Atkins; *Physical Chemistry*; Oxford, ed.4, 1992.
15. Parker I. D.; Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diodes; *J. Appl. Physics*, v75, n3, p 1656-1666, 1994.
16. Baikie I. D.; Estrup P. J.; Low cost PC based scanning Kelvin probe, *Review of scientific Instruments*, v69, n11, p3902-3907, 1998.
17. Roman L.S.; Hümmelgen I.A.; Nart F.C.; Péres L.O.; Sá E.L.; Determination of electroaffinity and ionization potential of conjugated polymers via Fowler-Nordheim Tunneling measurements: Theoretical formulation and application to poly(p-phenylene vinylene), *J. Chem. Phys.* V105, n23, p10614-10620, 1996.
18. Hummel R. E.; *Electronic Properties of Materials*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, ed.2, 1992.

19. Liano J.; Eriksson L. A.; First principles eletrochemistry: Electrons and protons reacting as independent ions; *Journal of Chemical Physics*, v117, n22, 2002.
20. Eckhardt H.; Shacklette L. W.; Jen K. Y.; Elsenbaumer R. L.; The electronic and electrochemical properties of poly(phenylene vinylenes) and poly(thienylene vinylenes): An experimental and theoretical study; *Journal of Chemical Physics*; v91, n2, p1303-1315, 1989.
21. Micaroni L.; Nart F.C.; Hümmelgen I.A.; Considerations about the electrochemical estimation of the ionization potential of conducting polymers; *Journal Solid State Electrochem*, n7, p55-59, 2002.
22. Ishii H.; Sugiyama K.; Ito E.; Seki K. ; Energy Level Aligment and Interfacial Electronic Structures at Organic/metal and Organic/Organic Interfaces; *Advanced Materials*, v11, n8, p605-625, 1999.
23. Lohmann F.; Fermi-Neveau und Flachbandpotential von Molekülkristallen aromatischer Kohlenwasserstoffe; *Z. Naturforschg*, 22a, p 843-844, 1967.
24. Pleskov Y. V.; Gurevich Y.Y.; *Semiconductor Photoelectrochemistry*; Consultants Bureau, 1986.
25. Kim J.S.; Granström M.; Friend R.H.; Johansson N.; Salaneck W.R.; Daik R.; Feast W.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; *Journal of Applied Physics*, v. 84, n.12, p6859-6870, 1998.
26. Gonçalves D.; Irene E.A.; The protective nature of dodecanethiol self-assembled monolayers deposited on Au for the electropolymerization of 3-methylthiophene; *Electroanalysis*, v15, n7, p652-658, 2003.
27. Mandić Z.; Ljerka D.; Kovačiček F.; The influence of counter-ions on nucleation and growth of electrochemically synthesized polyaniline film; *Electrochimica Acta*.; v 42, n 9, p 1389-1402, 1997.
28. Hawang B.J.; Santhanam R.; Lin Y.L.; Nucleation and growth mechanism of electroformation of polypyrrole on a heat-treated gold/highly oriented pyrolytic graphite; *Electrochimica Acta*; v46, p 2843-2853, 2001.
29. Barsch U.; Beck F.; Anodic overoxidation of polythiophenes in wet acetonitrile electrolytes; *Electrochimica Acta*, v 41, n 11/12, p1761-1771, 1996.

"Já ancorado na Antártida, ouvi ruídos que pareciam de frituras. Pensei: será que até aqui existem chineses fritando pastéis? Eram cristais de água doce congelada que faziam aquele som quando entravam em contato com a água salgada. O efeito visual era belíssimo.

Pensei em fotografas, mas falei para mim mesmo:

-'Calma, você terá muito tempo para isso...'

Nos 367 dias que se seguiram, o fenômeno não se repetiu. Algumas oportunidades são únicas."

Amyr Klink