

## A Influência dos eletrólitos nas propriedades elétrica e óptica dos filmes derivados do 3-alkiltiofeno sintetizados eletroquimicamente.

Elaine C.R. Maia<sup>1\*</sup> (PG), Danielly C. Bento<sup>1</sup>(PG), Thiago N.M.Cervantes<sup>1</sup>(PG), Henrique de Santana<sup>1</sup> (PQ).

<sup>1</sup>Depto. de Química, Universidade Estadual de Londrina, 86051-990, Londrina, PR, Brasil

Palavras Chave: Raman, Poli (3-alkiltiofenos), Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, Fotoluminescência

### Introdução

O objetivo deste estudo foi comparar as propriedades elétricas entre os homopolímeros poli(3-metiltiofeno) (P3MT) e poli(3-octiltiofeno) (P3OT) e do copolímero entre eles CP3(MT-OT), sintetizados eletroquimicamente em solvente acetonitrila (ACN) e eletrólitos, LiClO<sub>4</sub> ou Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>. A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) foi utilizada para o estudo das propriedades elétricas do CP3(MT-OT) em relação aos seus homopolímeros, através da voltametria cíclica (VC) e espectrofotometria UV-Vis foi possível obter o potencial de ionização ( $I_p$ ), afinidade eletrônica ( $E.A.$ ) e gap energy ( $E_g$ ) podendo assim verificar a influência da natureza do eletrólito nas propriedades dos polímeros. Por meio das espectroscopias de fotoluminescência (PL) e Raman, os segmentos aromáticos, cátion radical e dicátion foram caracterizados buscando interpretar os comportamentos elétrico e óptico.

### Resultados e Discussão

Nos experimentos de EIS, o efeito observado em altas frequências foi da incorporação dos ânions à matriz polimérica e a extensão e forma dos diâmetros dos semicírculos dos diagramas de Nyquist foram relacionadas ao acúmulo dos ânions ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> ou BF<sub>4</sub><sup>-</sup> ao longo da matriz polimérica. Isto se deve, provavelmente, a menor homogeneidade na espessura e concentração do filme em Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/ACN, resultando em uma concentração do material em áreas distintas, o que dificulta o transporte de cargas. Nos valores obtidos para R<sub>TC</sub>, observa-se também que a mudança de eletrólito altera significativamente esses valores. No filme CP3(MT-OT), o processo de difusão-migração do íon ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> apresentou maior eficiência que no ânion BF<sub>4</sub><sup>-</sup>. Observou-se para os filmes em LiClO<sub>4</sub>/ACN a diminuição nos valores de  $E.A.$  e o deslocamento dos valores de  $E_g$  para o azul. Este efeito pode estar associado à presença de um acoplamento preferencial entre anéis tiofênico, ou seja, na mesma posição em relação a sua cadeia lateral<sup>1</sup>. Nos espectros de PL pode ser observado que o CP3(MT-OT) em Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/ACN apresentou intensidade de emissão superior aos outros polímeros. Para melhor compreensão os espectros PL foram deconvoluídos, e para o CP3(MT-OT) em

LiClO<sub>4</sub>/ACN foram verificadas quatro contribuições com intensidades relativas próximas. Estas apresentaram grandes deslocamentos em relação a dos homopolímeros, de 505/576 para P3MT, de 514/574 para o P3OT<sup>2</sup>. Estas discrepâncias nas contribuições observadas em relação aos segmentos aromático e quinônico do copolímero, em relação aos homopolímeros, sugerem que não houve a formação de blends, mas a formação de copolímero. Para o espectro PL do CP3(MT-OT) as bandas características das formas aromática e quinônica do P3OT apresentaram-se intensas e deslocadas de 601 para 676 nm. As outras bandas em 642 e 761 nm, referem-se às menores contribuições de P3MT. Para o Raman em todos os filmes foram encontradas frequências, com diferente intensidade e deslocamento, características dos segmentos aromático, dicátion e cátion radical do anel tiofênico, na região entre 1400-1500 cm<sup>-1</sup>.

### Conclusões

Comprovou-se que a natureza do eletrólito influenciou nas propriedades elétrica e óptica do material formado. Por meio dos valores de R<sub>TC</sub> e espectros RAMAN foi possível relacionar a menor resistividade com a estabilização dos segmentos cátion radical e dicátion na matriz polimérica. O CP3(MT-OT) sintetizado em Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/ACN apresentou um intenso sinal PL, devido ao deslocamento dos valores de  $E_g$  para o azul e a diminuição dos valores de  $E.A.$  Nos espectros PL foi possível identificar os segmentos quinônico e aromático na matriz dos filmes em Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/ACN, sendo que em LiClO<sub>4</sub>/ACN, não foi possível fazer esta mesma associação. Isso se deve a discrepância entre as bandas observadas nos espectros PL desses filmes em relação aos seus homopolímeros, nesse caso confirmando a formação de copolímeros. Desta maneira foi verificado que a natureza do eletrólito interfere nas propriedades elétrica e óptica do material

### Agradecimentos

CAPES, Fundação Araucária e CNPq.

<sup>1</sup>Perepichka, I. F.; Perepichka, D. F.; Meng, H.; Wudl, F. *Advanced Material* **2005**, *17*,2305.

<sup>2</sup>Maia, EC.R.; Bento, D.C.; Laureto, E.; Zaia, D.A.M.; Therézio, E. M.; Moore, G.J. ; De Santana, H. *Journal of the Serbian Chemical Society* **2013**, *78*, 507-521.