

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

Elaine C.R. Maia^{1*} (PG), Danielly C. Bento¹(PG), Thiago N.M.Cervantes¹(PG), Henrique de Santana¹ (PQ).

¹Depto. de Química, Universidade Estadual de Londrina, 86051-990, Londrina, PR, Brasil

Palavras Chave: Raman, Poli (3-alquiltiofenos), 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, LiClO₄ ou Et₄NBF₄. 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 ClO₄⁻ ou BF₄⁻ ao longo da matriz polimérica. Isto se deve, provavelmente, a menor homogeneidade na espessura e concentração do filme em Et₄NBF₄/ACN, resultando em uma concentração do material em áreas distintas, o que dificulta o transporte de cargas. Nos valores obtidos para R_{TC}, observa-se também que a mudança de eletrólito altera significativamente esses valores. No filme CP3(MT-OT), o processo de difusão-migração do íon ClO₄⁻ apresentou maior eficiência que no ânion BF₄⁻. Observou-se para os filmes em LiClO₄/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 lateral¹. Nos espectros de PL pode ser observado que o CP3(MT-OT) em Et₄NBF₄/ACN apresentou intensidade de emissão superior aos outros polímeros. Para melhor compreensão os espectros PL foram deconvoluídos, e para o CP3(MT-OT) em

LiClO₄/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 P3OT². 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⁻¹.

Conclusões

Comprovou-se que a natureza do eletrólito influenciou nas propriedades elétrica e óptica do material formado. Por meio dos valores de R_{TC} 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 Et₄NBF₄/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 Et₄NBF₄/ACN, sendo que em LiClO₄/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.

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

²Maia, 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.